Physique des décharges nanosecondes diffuses générées sous champs électriques extrêmes

Alexandra Brisset

▶ **To cite this version:**

Alexandra Brisset. Physique des décharges nanosecondes diffuses générées sous champs électriques extrêmes. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2019. Français. NNT : 2019SACLS456 . tel-02466313

HAL Id: tel-02466313
https://theses.hal.science/tel-02466313

Submitted on 4 Feb 2020

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.

NNT : 2019SACLS456

Physique des décharges nanosecondes diffuses générées sous champs électriques extrêmes

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
préparée à l'Université Paris-Sud

École doctorale n°572 Ondes et Matière (EDOM)
Spécialité de doctorat: Physique des plasmas

Thèse présentée et soutenue à Orsay, le 5 décembre 2019, par

Alexandra Brisset

Composition du Jury :

Françoise Massines Pr, PROMES Perpignan	Présidente
Zdenko Machala Pr, Université Comenius Bratislava Slovaquie	Rapporteur
Stéphane Pellerin Pr, GREMI Orléans	Rapporteur
Svetlana Starikovskaia DR, LPP Polytechnique	Examinateur
Sedina Tsikata CR, ICARE Orléans	Examinateur
Christophe Laux Pr, CentraleSupélec, EM2C	Examinateur
Pierre Tardiveau MC, LPGP Paris-Sud	Directeur de thèse
Lionel Magne CR, LPGP Paris-Sud	Invité

Thèse de doctorat

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

Table des matières

1 État de l'art **11**

1.1 Plasmas hors-équilibre 11

1.1.1 Notion de hors-équilibre et efficacité énergétique 11

1.1.2 Réactivité dans un plasma d'air hors-équilibre thermique 18

1.2 Décharges dans l'air à pression atmosphérique 26

1.2.1 Décharges couronnes et streamers 27

1.2.2 Décharges diffuses dans l'air à pression atmosphérique 31

2 Dispositif de génération de la décharge **44**

2.1 Caractéristiques générales du réacteur monopointe modèle adapté à la haute tension 44

2.1.1 Une géométrie axisymétrique modèle 44

2.1.2 Une géométrie coaxiale adaptée à la haute tension 45

2.1.3 Une atmosphère contrôlée 46

2.2 Console de préparation du gaz 48

2.3 Electrodes 50

2.4 Alimentation électrique 52

2.5 Diagnostics électriques 54

2.5.1 Sonde de tension 54

2.5.2 Sonde de courant 57

2.5.3 Synchronisation 59

2.6 Outil numérique de modélisation électrostatique et fluide dans la géométrie complexe du réacteur avec le logiciel COMSOL 60

2.6.1 Choix de la géométrie 61

2.6.2 Choix du maillage pour la modélisation électrostatique 61

2.6.3 Choix de la théorie électrostatique à utiliser 63

2.6.4 Profil axial du champ électrostatique à 85 kV 63

2.6.5 Choix du maillage pour la modélisation fluide 63

2.6.6 Choix de la théorie fluide à modéliser 65

2.7 Outil numérique de modélisation 2D électrodynamique d'une décharge haute tension . . . 67
2.8 Mesures optiques classiques . . . 69
2.8.1 Imagerie rapide . . . 70
2.8.2 Spectroscopie d'émission optique . . . 72
2.8.3 Mesures de densités absolues d'espèces par SEO . . . 79
2.8.4 Mesure du champ électrique réduit par SEO par une méthode de rapport de raies . . . 80
2.9 Mesures Laser . . . 87
2.9.1 Mesure du champ électrique réduit par génération d'un champ laser de seconde harmonique . . . 87
2.9.2 Mesure de la densité et de la température électronique par diffusion Thomson . . . 94
2.9.3 Mesure des températures ro-vibrationnelles et densités de $N_2(X)$ par spectroscopie Raman spontanée . . . 100
2.9.4 Technique d'imagerie Schlieren synthétique . . . 108
2.10 Détection de rayons X . . . 115
2.11 Diagnostic chimique d'analyse d'ozone . . . 116

3 Mécanismes de développement et de propagation de la décharge 120
3.1 Transition vers une décharge diffuse sous champs extrêmes . . . 121
3.1.1 Description de la phase lumineuse de la décharge dans un cas de référence (85 kV - 2 ns de temps de montée - gap de 18 mm) . . . 121
3.1.2 Distinction des différents régimes de décharge . . . 127
3.1.3 Mesure du spectre d'émission pour l'identification d'espèces et comme outil de diagnostic . . . 136
3.2 Mesures de champs électriques par spectroscopie d'émission optique (SEO) et génération d'un champ de seconde harmonique (EFISH) . . . 141
3.2.1 Distribution spatio-temporelle du champ réduit obtenu expérimentalement par SEO . . . 142
3.2.2 Autres effets dévoilés par l'utilisation du modèle cinétique stationnaire . 150

3.2.3 Comparaison des résultats de champ par SEO avec un modèle numérique 153
3.2.4 Effets de l'amplitude de tension sur la distribution de champ par SEO . . 156
3.2.5 Distribution du champ réduit axial mesuré par EFISH 157
3.3 Mesures de densité et de température électroniques 163
3.3.1 Estimation de la densité électronique par conductivité électrique 164
3.3.2 Estimation de la densité électronique par effet Stark à la pointe 166
3.3.3 Mesures spatio-temporelles des densités et températures électroniques par diffusion Thomson 173
3.3.4 Densité d'énergie 176
3.4 Électrons germes et rayons X 177
3.4.1 Effets possible de la présence de rayons X sur la propagation de la décharge 178
3.4.2 Mesure de détection de rayons X 181
3.5 Conclusion partielle 184

4 Réactivité chimique 187
4.1 Mesure de la température du gaz par spectroscopie d'émission optique (SEO) et spectroscopie Raman spontanée (SRS) 188
4.1.1 Validité de la méthode de mesure de T_{gaz} par SEO 188
4.1.2 Mesures de T_{gaz} par SEO et par SRS 193
4.2 Quantification en absolue d'espèces azotées ($N_2(C)$ et $N_2(B)$) 199
4.3 Quelques remarques sur la concentration d'ozone et d'oxygène atomique 206
4.3.1 Problématique 206
4.3.2 Brève analyse de la méthode d'estimation de la concentration de $O(^3P)$ à partir de la concentration de O_3 206
4.3.3 Mise en évidence de l'influence de l'extension spatiale de la décharge . . . 212
4.3.4 Estimation de la concentration de $O(^3P)$ par mesure de la concentration de O_3 213
4.4 Conclusion partielle 217

5 Cinétique chimique et mécanismes de relaxation en post-décharge 218
5.1 Évolution temporelle des températures rotationnelles et vibrationnelles de $N_2(X)$ sur l'axe 221

5.1.1 Dans l'air sec à très haute tension 221
5.1.2 Effet de la vapeur d'eau 223
5.1.3 Effet de l'amplitude de tension 227
5.1.4 Effet des caractéristiques de l'impulsion de tension 230
5.1.5 Distribution radiale de $N_2(X)$ 230
5.2 Profils temporels de densité et de pression 232
5.3 Mesures de pression et de température par imagerie Schlieren synthétique (BOS : Background Oriented Schlieren) 236
5.4 Énergie par molécule 238
5.5 Conclusion partielle 239

Remerciements

Cette thèse a été réalisée au Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas à Orsay. Je remercie le soutient constant de mon directeur de thèse, *Pierre Tardiveau*. Il savait m'orienter dans la bonne direction en quelques phrases voir quelques mots et m'a toujours encouragée et soutenue pour présenter ces travaux au reste de la communauté plasma. Je remercie également l'ensemble des autres membres du laboratoire ; *Stéphane Pasquiers, Lionel Magne, Emmanuel Marode, Pascal Jeanney, Blandine Bournonville, Joao Santos-Sousa, Gérard Bauville, Kristaq Gazeli, Michel Fleury, Michel Pascanu, Marc Bisson, Nicolas Dessaints* et tous les autres qui m'ont toujours aidée avec enthousiasme et rapidité et ont ainsi énormément facilité le déroulement de la thèse.

Lors de collaborations effectuées dans d'autres laboratoires, j'ai pu retrouver cette belle qualité de travail et la volonté de faire avancer la recherche sans barrières. Aussi je tiens à adresser de vifs remerciements à *Jean-Michel Pouvesle* et *Eric Robert* du GREMI à Orléans, *Armelle Cessou, Florestan Guichard, Frédéric Grisch, Florian Lespinasse* et *Alexandre Poux* du laboratoire CORIA à Rouen, *Svetlana Starikovskaia* et *Tat-Loon Chng* du laboratoire LPP à Palaiseau, *Igor Adamovich* de l'Université de Ohio aux États-Unis, *Ana Sobota* de l'Université Technologique d'Eindhoven, et *Gabi-Daniel Stancu* du laboratoire EM2C à Orsay.

J'adresse des remerciements très particuliers à ma mère qui m'a accompagnée sans faille durant ces trois années et à mon frère qui à aussi pris plaisir à discuter avec moi de ces travaux

pourtant complexes. Cette période de travail intense a également été largement adoucie et enrichie par l'affection de mon conjoint, *Laurent Invernizzi*.

Enfin, c'était un honneur d'avoir dans mon jury des personnes aussi talentueuses et reconnues que *Françoise Massines, Svetlana Starikovskaia, Sedina Tsikata, Stéphane Pellerin, Zdenko Machala, Christophe Laux* et *Lionel Magne*.

Cette thèse a été possible grâce au financement ANR EXFIDIS 13-BS09-0014 et grâce à la bourse de l'école doctorale EDOM.

Introduction

Les plasmas froids à haute pression sont très étudiés depuis des décennies du point de vue fondamental, pour comprendre en détails les mécanismes de développement des décharges qui les créent et les processus cinétiques induits, et du point de vue applicatif car ils permettent de créer de fortes concentrations d'espèces très réactives avec un coup énergétique relativement faible. Leur caractéristique majeure est de créer et de maintenir un hors-équilibre entre les électrons accélérés dans le champ électrique et les espèces lourdes maintenus à basse température. Les transferts d'énergie entre ces deux populations favorisent l'activation d'une chimie hors-équilibre spécifique et le contrôle du chauffage selon les conditions de génération du plasma. De nombreuses applications peuvent bénéficier de ces propriétés. Dans le domaine du traitement de gaz par exemple, les techniques traditionnelles d'adsorption ou encore d'oxydation catalytique se révèlent moins efficaces ou moins rentables lorsque les concentrations de polluants sont faibles dans le gaz à traiter. Il a été alors démontré que les plasmas froids pouvaient représenter une alternative intéressante a priori plus efficace. Un autre exemple est celui du déclenchement de combustion et de la stabilisation de flammes dans le secteur automobile et l'aéronautique. Un plasma hors-équilibre apporte de grandes densités de radicaux favorisant la combustion à des coûts énergétiques réduits et permet de stabiliser des combustions dans des mélanges pauvres en combustible.

En raison de la diversité des applications des plasmas froids, de très nombreux régimes de décharges existent. Ils dépendent, entre autres, du mode d'excitation du plasma, de la géométrie des électrodes, de la pression ou encore de la nature du gaz. Nous allons nous concentrer dans

ce travail sur les plasmas générés dans l'air, à pression atmosphérique, par l'application d'une différence de potentiel entre deux électrodes conductrices et dans une géométrie axi-symétrique. Ces conditions de génération sont simples par rapport à d'autres types de décharge, basse pression ou préionisées par exemple, qui nécessitent soit un système de mise sous vide soit un dispositif de préionisation. Elles sont donc a priori bien adaptées à beaucoup d'applications industrielles. L'inconvénient majeur reste qu'à pression atmosphérique, les collisions électrons / neutres deviennent sont très fréquentes et conduisent, d'une manière générale, à un développement instable et inhomogène de la décharge.

Le régime de décharge le plus courant dans ces conditions est le régime streamer. Dans les premiers instants, une charge d'espace très localisée se développe et se propage à des vitesses typiquement de l'ordre de 0.1-1 $mm.ns^{-1}$ selon les conditions d'excitation. Elle laisse derrière elle un canal de plasma quasi-neutre. L'émission lumineuse de la décharge montre alors, sous excitation continue, le développement d'un fin filament de quelques centaines de micromètres de diamètre, ou éventuellement une ramification de ces filaments lorsque la tension appliquée est impulsionnelle.

Depuis une à deux décennies, des générateurs impulsionnels très haute tension, de l'ordre de quelques centaines de kilovolts, avec des temps de montée en tension de l'ordre de la nanoseconde ont été développés et ont permis de mettre en évidence de nouveaux types de décharges dans l'air à pression atmosphérique. Ces décharges sont diffuses au sens de l'extension spatiale de la décharge qui peut s'étendre sur des échelles centimétriques. Ces décharges sont très intéressantes car elles combinent à la fois un important volume plasmagène, diffus, et des champs électriques très élevés. Elles soulèvent de nombreux questionnements. Comment expliquer les effets de la très haute tension sur le développement de ces décharges ? Ont-elles des caractéristiques similaires à celles des streamers ou de nouveaux mécanismes physico-chimiques doivent-ils être pris en compte ? Quelle est la répartition des espèces dans ce volume ? L'une des questions les plus importantes est peut-être de savoir si la très haute tension induit non seulement des densités d'espèces plus importantes que dans d'autres types de décharges mais surtout si elle forme des électrons plus énergétiques et donc une chimie spécifique des hautes énergies.

Dans un premier chapitre, qui constitue l'état de l'art, nous reviendrons sur les notions de hors-équilibre thermique et hors-équilibre de champ qui interviendront tout au long du manuscrit. Puis nous décrirons brièvement la réactivité chimique dans un plasma d'air hors-équilibre thermique à pression atmosphérique. Enfin, nous décrirons certains modes actuels de génération de décharges dites "diffuses". En particulier, nous présenterons les études sur les décharges générées par l'application de fortes surtensions. Elles déterminent les conditions expérimentales qui produisent ce type de décharge et suggèrent également que les champs électriques gouvernant leur développement sont très élevés.

Dans un deuxième chapitre, nous allons nous intéresser aux mécanismes de développement de ces décharges. Nous allons présenter ces différents régimes par l'étude de l'émission lumineuse de la décharge et des signaux électriques. En particulier nous déterminerons l'influence de la tension sur les vitesses de propagation et les profils d'intensité lumineuse. Puis nous mesurerons la distribution spatio-temporelle du champ électrique. Nous utiliserons tout d'abord une méthode basée sur la spectroscopie d'émission. Puis, grâce à l'application récente aux plasmas froids d'un diagnostic laser de meilleure résolution spatio-temporelle, nous affinerons l'étude de la distribution de champ électrique réduit. Étant donné les champs mesurés, nous nous attendons à des températures électroniques élevées. La mesure de la température et des densités électroniques est difficile dans des plasmas aussi transitoires et inhomogènes (bien que diffus). Nous présentons donc des premiers résultats obtenus par diffusion Thomson et par l'étude de l'élargissement Stark. Enfin, pour tenter de comprendre la distribution de champ et l'extension spatiale de la décharge et en s'appuyant sur les travaux précédents, nous nous intéresserons à la présence de rayons X.

Dans un troisième chapitre, nous allons nous intéresser à la chimie que produit ce type de décharge. Un paramètre essentiel intervenant dans les processus chimiques est la température du gaz. Nous commencerons donc par étudier la validité d'une méthode spectroscopique de mesure de température que nous appliquerons ensuite pour déterminer une cartographie spatio-temporelle de la température durant la phase lumineuse de la décharge. Ce chauffage se produit sur des échelles temporelles très courtes, quelques dizaines de nanosecondes. Il s'explique par différents processus, l'un des plus importants étant lié à la dissociation de l'oxygène moléculaire

par le quenching des états excités de l'azote moléculaire. Ces derniers sont très énergétiques et interviennent dans de nombreux autres processus chimiques. Nous mesurerons donc la densité absolue des certains de ces états. Enfin, dans l'air, une première approche très courante pour étudier la chimie d'une décharge est l'étude de la production d'ozone qui constitue un pan très important de l'industrie des plasmas froids. Nous aborderons donc cette étude pour estimer le potentiel de conversion chimique de la décharge très haute tension par rapport à d'autres types décharges (photo-déclenchée et DBD). Les mesures de la concentration d'ozone seront également utilisées pour estimer la concentration d'oxygène atomique.

Dans un dernier chapitre, nous aborderons la question de la relaxation de l'énergie stockée dans les modes vibrationnels de l'azote moléculaire. Pour cela, nous appliquerons le diagnostic de diffusion Raman spontanée qui nous permettra de mesurer les distributions ro-vibrationnelles. Ainsi, nous identifierons les mécanismes de relaxation et nous pourrons déterminer la température du gaz durant la post-décharge. Nous étudierons également l'effet de la vapeur d'eau, en particulier sur la température du gaz. En effet, la plupart des applications envisagées sont dans un air non contrôlé, pouvant entre autres contenir un certain pourcentage de vapeur d'eau. La présence de vapeur d'eau a déjà fait l'objet de nombreuses études qui ont montré qu'elle a une influence significative sur la décharge, notamment sur le chauffage.

Ce manuscrit a donc pour objectif de présenter des travaux expérimentaux qui enrichissent la discussion sur les spécificités des décharges très haute tension dans l'air, à pression atmosphérique. Ils abordent tout d'abord des mécanismes physiques de déclenchement de la décharge puis étudient comment l'énergie injectée participe à la réactivité chimique de la décharge. Enfin, ils s'intéressent aux mécanismes de relaxation énergétique en post-décharge. De nombreux diagnostics, souvent complémentaires, ont été utilisés afin de lier la succession des processus physico-chimiques au cours du développement temporel de la décharge depuis son déclenchement jusqu'à sa relaxation complète. L'objectif est ainsi d'obtenir une description globale de la décharge.

1 État de l'art

1.1 Plasmas hors-équilibre

1.1.1 Notion de hors-équilibre et efficacité énergétique

Les propriétés des plasmas froids sont liées de la notion de hors-équilibre. Deux hors-équilibres doivent être considérés : le hors-équilibre thermique (qui a donné son nom aux plasmas froids) et le hors-équilibre de champ (électrique). La plupart des régions de la décharge étudiée dans ce manuscrit sont hors-équilibre thermique et dans les premiers instants de la décharge, sont peut-être également hors-équilibre de champ. Dans ce premier paragraphe, nous allons donc décrire ces notions et discuter de certaines conséquences du hors-équilibre vis-à-vis du type de décharge étudié ici.

Habituellement, les plasmas de laboratoire sont générés par l'application d'un champ électromagnétique dans un gaz. Ce champ accélère des électrons pré-existants qui, s'ils gagnent suffisamment d'énergie, engendrent des phénomènes d'avalanches électroniques. Selon les conditions, le gaz est alors constitué d'une majorité de particules neutres ainsi que d'électrons et d'ions qui sont transportés par les champs électromagnétiques. L'énergie des électrons est alors transférée en grande partie aux particules lourdes via des collisions inélastiques. L'état d'équilibre ou de hors-équilibre du gaz dépend de l'efficacité du transfert d'énergie lors de ces collisions et du nombre de collisions entre les différents constituants du gaz, en particulier entre les électrons et les espèces lourdes et dépend aussi de l'efficacité des transferts énergétiques entre les modes internes de ces constituants. Les transferts cinétiques dus à des collisions entre les électrons et les particules lourdes sont très peu efficaces, car le rapport des masses est très faible. Cependant, il y a beaucoup de collisions et généralement, malgré un faible degré d'ionisation, ce sont les collisions entre les électrons et les ions qui déterminent les propriétés d'équilibre du gaz. Cela est dû à la nature de la collision : la section efficace entre deux particules chargées (électrons et ions) étant bien plus importante qu'avec les neutres. La fréquence de collision électrons-ions va être plus élevée pour des densités électroniques importantes (supérieures à $10^{17}\ cm^{-3}$). Ensuite, les ions transfèrent beaucoup plus efficacement leur énergie acquise aux neutres.

Dans ce cadre, si la fréquence de collision électron/ion est suffisamment élevée, il peut y avoir un équilibre entre l'ionisation et la recombinaison. Dans ce cas, tous les processus macroscopiques dont dépendent les distributions d'espèces sont en bilan-détaillé, i.e. les processus direct et inverse d'une réaction ont la même probabilité (on parle aussi de microréversibilité des processus collisionnels). C'est la définition de l'équilibre thermique, et chimique. Alors, les distributions de vitesses des différents constituants sont maxwelliennes et les populations des divers niveaux d'énergie des particules sont décrites par l'équation de Maxwell-Boltzmann : $N_j = \frac{g_j}{g_0} N_0 \times e^{\frac{-E_j}{k_B T}}$, où N_j, g_j et E_j sont respectivement la densité, la dégénérescence et l'énergie de l'état électronique j d'une particule, N_0 et g_0 la densité et la dégénérescence de son niveau fondamental et T la température du système qui décrit tous les niveaux d'énergie et tous les modes d'excitation.

Dans le cas où les processus radiatifs ne sont pas en bilan détaillés, il s'agit d'un équilibre thermodynamique local (LTE) i.e. quelque soit le champ électrique, un électron sera toujours en équilibre avec le champ et sa vitesse v_e sera proportionnelle au champ ($v_e = \mu E$ où μ_e est la mobilité électronique). La connaissance des seuls paramètres T et P permet de déterminer l'ensemble des propriétés du plasma (échelle temporelle, spatiale, ionisation, populations d'espèces etc.). L'énergie injectée dans les plasmas thermiques est en grande partie dépensée dans des processus de chauffage du gaz. Ces plasmas sont utiles aux applications de combustion, de soudure, de découpe de matériaux [1, 2, 3], de traitement de matériaux ou encore d'incinération de déchets [4].

Á l'inverse, lorsque les collisions électron/ion ne sont pas suffisamment fréquentes pour assurer ces équilibres, les électrons sont chauds tandis que les particules lourdes restent généralement proches de la température ambiante. On parle de plasmas hors-équilibre thermodynamique. L'intérêt de ce type de plasma est que les électrons initient une cinétique réactionnelle riche, dépendant de la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE). Ils transfèrent préférentiellement leur énergie à certains modes d'excitation des particules (électronique, vibrationnel, rotationnel). La décharge qui est étudiée dans ce manuscrit est hors-équilibre et au delà de l'étude fondamentale de la physique et de la chimie de cette décharge, une intention est d'utiliser ces propriétés de hors-équilibre thermodynamique pour des applications de dépollution ou de combustion notamment.

Le contrôle de la FDEE permettrait de réaliser une cinétique chimique spécifique adaptée à chaque application envisagée et donc d'améliorer considérablement l'efficacité énergétique des décharges. L'objectif général des recherches sur les plasmas hors-équilibres va en ce sens. La sélectivité peut être améliorée en adaptant, entre autres ; la nature du gaz [5], la distribution de champ via la géométrie des électrodes ou encore les caractéristiques de la tension (continue ou impulsionnelle, temps de montée, amplitude) [6]. Par exemple, dans [5], la production d'azote atomique et d'hélium métastable, dans un mélange He/N_2, a été optimisée en modifiant la FDEE en adaptant l'impulsion d'une décharge RF à couplage capacitif (en réglant le nombre d'harmoniques) et en adaptant la composition du gaz.

Dans les plasmas hors-équilibre thermodynamique, on tente de définir une température d'un mode donné (rotationnel par exemple) à partir de la distribution de population des niveaux d'énergie de ce mode. Une température peut être définie si les densités des différents niveaux d'énergie du mode décrivent une exponentielle. Si les niveaux d'énergie ne sont pas (tous) alignés, il devient nécessaire de détailler l'ensemble des processus radiatifs et collisionnels qui gouvernent les transferts énergétiques au sein du plasma.

Á pression atmosphérique où les fréquences de collision sont élevées, la situation est simplifiée puisque certains modes d'excitation sont à l'équilibre. Par exemple, les distributions de population rotationnelles sont à l'équilibre par des transfert rotation-translation (R-T) et il est possible de définir une unique température rotationnelle $T_r \simeq T_{trans}$ car ces transferts énergétiques sont très rapides [7]. Dans l'air, le nombre de collisions nécessaires pour atteindre la relaxation rotationnel-translationnel du diazote à 300 K est de 4 [7] et le temps moyen de collision est de 0.1 ns. Le temps de relaxation rotationnel du diazote dans ces conditions est donc de l'ordre de 0.4 ns ce qui est généralement court devant les variations temporelles d'évolution de la température. Cette situation est à l'origine d'un diagnostic spectroscopique très couramment utilisé de mesure de la température du gaz (T_{trans}) à partir de la température rotationnelle de l'état $N_2(C)$ [8]. Nous décrirons cette méthode et un traitement analytique nous permettra de quantifier l'écart maximum entre les températures rotationnelles de $N_2(X)$ et $N_2(C)$.

Les distributions vibrationnelles peuvent être plus complexes, selon l'importance des transferts électron-vibration (e-V), vibration-vibration (V-V), vibration-translation (V-T) ainsi que

d'autres mécanismes faisant intervenir des niveaux électroniques excités plus élevés.

Pour les décharges ns [9, 10, 11], il a été montré que la distribution vibrationnelle du niveau fondamental du diazote pouvait être décrite par une température de translation/rotation et deux températures vibrationnelles, l'une caractérisant les deux premiers niveaux vibrationnels, l'autre caractérisant l'ensemble des niveaux supérieurs.

Deux exemples de distribution ro-vibrationnelle hors-équilibre dans l'air ou l'azote, à haute et basse pression sont présentés en figure 1 qui correspondent à cette situation. Le premier exemple est tiré de [12], il s'agit de la distribution vibrationnelle du diazote dans une décharge nanoseconde pointe-pointe d'air à pression atmosphérique. Le spectre a été mesuré 150 ns après le déclenchement de la décharge et il apparait qu'à ces courts instants, le meilleur ajustement Boltzmannien ne permet pas de décrire correctement le peuplement des niveaux vibrationnels élevés. Le terme "ajustement" fait référence au processus de calcul des spectres synthétiques en fonction de différents paramètres et leur comparaison aux spectres expérimentaux. Ce terme sera utilisé dans la suite du manuscrit.

Le deuxième exemple (figure 1 b)) est le résultat d'une mesure de la population vibrationnelle relative des 6 premiers niveaux vibrationnels du diazote dans une décharge plan-plan à basse pression, 115 $Torr$. L'impulsion de tension dure 100 ns et la mesure est prise durant l'impulsion, à 50 ns. Les différents niveaux vibrationnels excités du diazote sont alignés selon deux droites différentes. Alors, à nouveau, la distribution vibrationnelle est hors-équilibre thermique et il est nécessaire de définir deux températures différentes pour correctement décrire la vibration : $T_{v01} = 1740 \pm 200K$ et $T_{v15} = 7290 \pm 350K$.

Plus généralement pour les plasmas froids, différentes distributions hors-équilibre peuvent être observées qui évoluent au cours de la décharge et de la post-décharge [9].

Dans l'air, lors de la phase d'excitation, une grande partie de l'énergie électronique est transférée aux niveaux vibrationnels des molécules d'azote et d'oxygène qui ensuite relaxent par des mécanismes vibration-vibration (V-V) et vibration-translation (V-T) notamment, comme dans le cas des deux exemples précédents. Également, les réactions d'excitation vibrationnelle par quenching ou pooling d'états métastables peuvent modifier la distribution vibrationnelle des molécules sur des échelles de temps un peu plus longues. Par exemple, dans une décharge

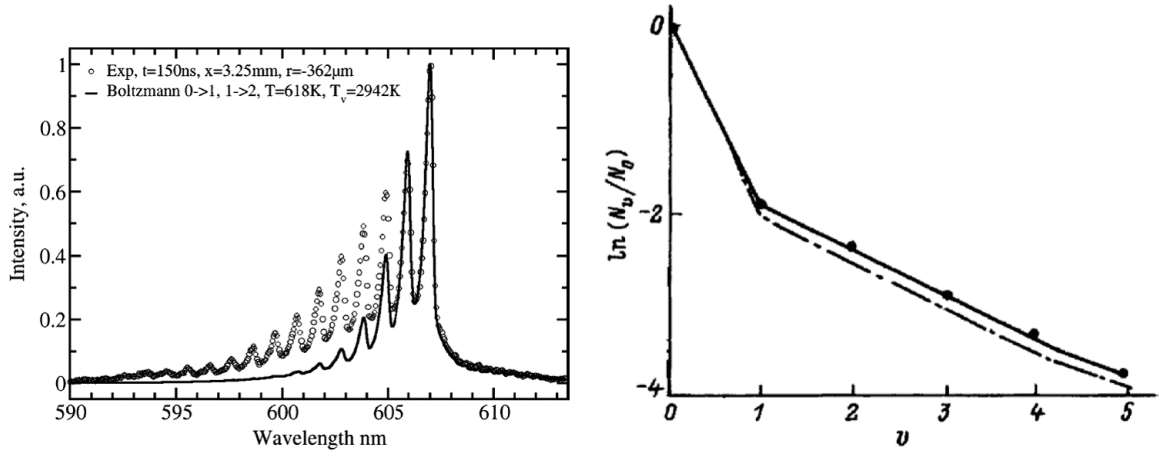


FIGURE 1 – a) Comparaison d'une distribution ro-vibrationnelle expérimentale du diazote et du meilleur ajustement théorique avec une distribution Boltzmanienne (une seule température vibrationnelle). La décharge est impulsionnelle, nanoseconde, de type pointe-pointe. L'acquisition est faite 150 ns après la décharge à 3.25 mm de l'anode. Tiré de [12]. b) Logarithme de la distribution de population vibrationnelle de N_2, normalisée par rapport au niveau vibrationnel fondamental (0). Distributions expérimentales et simulées, à 115 Torr et 50 ns après le début de la montée du courant. Tiré de [13].

d'azote basse pression (60 $Torr$) pulsée (200 ns), l'augmentation relative de la population des niveaux vibrationnels 1 à 3 de l'azote sur les quelques premières μs de la post décharge ont été expliqués par la réaction de pooling suivante : $N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X, v)$

[14]. Ainsi, il apparait que les distributions vibrationnelles dépendent de la FDEE et de la cinétique de la décharge qui est généralement très difficile à décrire.

En post-décharge, où il n'y a plus d'excitation électronique, les transferts V-V rétablissent progressivement un équilibre vibrationnel où la distribution de population N_j d'un niveau électronique j est Boltzmannienne et peut être décrite par une température décrivant la translation et la rotation (T_{trans}=T_r) et une température vibrationnelle (T_{vib}) : $N_j = \frac{g_j}{g_0} N_0 \times e^{-\frac{E_{jvib}}{k_B T_{vib}} - \frac{E_{jrot}}{k_B T_{rot}}}$.

Le plasma étant ainsi caractérisé par différentes températures, il est nécessaire de mesurer de nombreuses grandeurs (telles que les températures ro-vibrationnelles, électroniques, la pression) pour caractériser le hors-équilibre des espèces lourdes. L'étude de l'évolution des distributions ro-vibrationnelle des espèces majoritaires renseigne sur l'enchaînement des mécanismes

de transferts énergétiques et l'importance des différents modes de stockage d'énergie au sein du plasma.

Nous avons détaillé les distributions des niveaux d'énergie des espèces lourdes mais selon les conditions, la fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE) peut également prendre différentes formes. En particulier, quand le champ électrique varie fortement et est très élevé, les collisions inélastiques qui gouvernent les propriétés physico-chimiques de la décharge modifient significativement la région de haute énergie de la FDEE. C'est pourquoi il existe différentes fonctions standards où cette région de haute énergie est dépeuplée [15]. Les principales sont présentées en figure 2. Par exemple, la fonction Druyvestein est plus dépeuplée aux hautes énergies que la fonction Maxwellienne, ce qui signifie que les électrons de haute énergie ont servi à l'excitation des molécules du gaz notamment à l'excitation de hauts niveaux vibrationnels comme en figure 1 et par conséquent sont moins nombreux. Ces fonctions ne décrivent pas de manière vraiment satisfaisantes les décharges streamer où le champ varie rapidement dans le temps mais par simplification, la fonction maxwellienne a été acceptée comme une première approche dans le cas du canal qui suit le streamer [16].

La bi-Maxwellienne est caractérisée par une combinaison de deux fonctions de population Maxwelliennes de températures différentes, introduisant une surpopulation dans une gamme énergétique spécifique. Dans certaines conditions, elles sont observées dans les plasmas basse pression et en interaction avec une paroi [17, 18]. Parfois, ces fonctions sont utilisées pour évaluer les termes sources, les termes de collision inélastique ou encore la température électronique.

Généralement, l'approximation d'équilibre de champ local pour les électrons est admise ce qui permet de relier certaines grandeurs dépendant des électrons directement au champ électrique réduit, comme par exemple les constantes de réaction par collision électronique [19]. Or, en présence de champs électriques très intenses et très transitoires comme c'est le cas des décharges à pression atmosphérique, il faut également caractériser le hors-équilibre des électrons avec le champ électrique. Il n'est pas évident qu'ils soient instantanément en équilibre avec le champ, ils peuvent avoir une certaine inertie et il faut donc caractériser ce hors-équilibre.

Le problème de la relaxation spatiale et de la relaxation temporelle de la FDEE a notamment été étudié par Hoder *et al.* [19]. L'étude de la relaxation spatiale est une simulation Monte

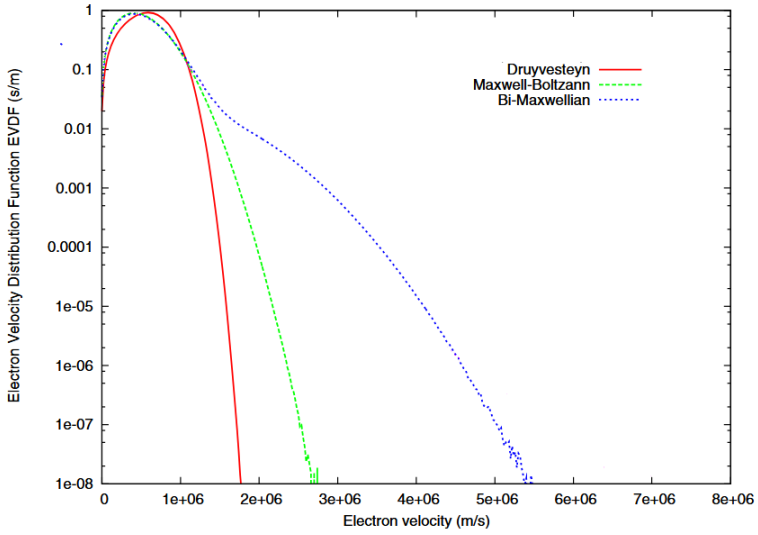


FIGURE 2 – Fonctions de distribution en énergie des électrons communes pour les plasmas de laboratoire : Druyvensteyn, Maxwellian et bi-Maxwellian. D'après [15].

Carlo d'un état stationnaire de type Townsend dans une géométrie de plans parallèles où un flux permanent d'électrons est issu de la cathode avec une distribution énergétique gaussienne, comme dans [20]. Alors, en un point de l'espace où la relaxation a eu lieu, se superposent des électrons qui n'ont pas été créés au même endroit et au même moment qui définissent la fonction de distribution électronique. Pour étudier la relaxation temporelle des électrons, ils ont résolu l'équation de Boltzmann pour les électrons avec l'approximation multi-termes. Ces deux simulations ont été menées dans l'air pour une large gamme de champs réduits : 100, 300, 1000 et 3500 Td. Les résultats pour ces champs sont présentés en figure 3. Sont tracées les composantes isotropes et anisotropes de la FDEE, normalisées par la densité électronique alors qu'elles ont relaxé spatialement et temporellement. Les temps et échelles spatiales de relaxation sont pour chaque champ respectivement 90, 10, 10 et 3 ps et 12, 8, 8 et 6 μm. Les temps et longueur de relaxation décroissent avec le champ entre 100 et 3500 Td. Il semblerait que la relaxation s'opère en des temps très courts et donc dans le cas de la décharge étudiée nous ferons l'hypothèse que les électrons sont à l'équilibre avec le champ, en première approximation.

Pour déterminer si les électrons sont à l'équilibre dans un plasma de décharge, il faut comparer ces temps et longueurs à ceux des évolutions typiques des différents paramètres du plasma. Il apparait que dans les plasmas d'air, les électrons sont à l'équilibre de champ local avec des champs aussi élevés que 3500 Td même pour des plasmas fortement transitoires.

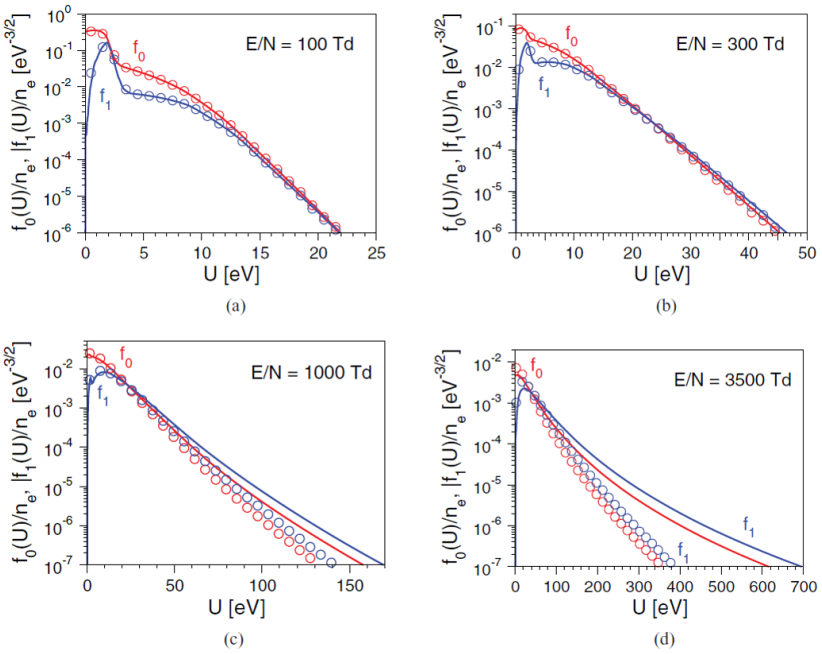


FIGURE 3 – Relaxation temporelle (ligne) et spatiale (cercles) des composantes isotrope (f_0) et anisotrope (f_1) de la FDEE pour différents champs électriques réduits (a) E/N = 100 Td. (b) E/N = 300 Td. (c) E/N = 1000 Td. (d) E/N = 3500 Td. Tiré de [19].

1.1.2 Réactivité dans un plasma d'air hors-équilibre thermique

Dans les plasmas hors-équilibre ($T_e > T_{trans}$), toute l'énergie est initialement convertie en énergie cinétique des électrons et peu de chaleur est produite. Ils sont aussi appelés plasmas non-thermique. L'énergie est donc bien plus efficacement dirigée vers la cinétique chimique à basse température. Si l'intensité des champs appliqués est suffisamment élevée, les électrons chauds de la région de haute énergie de la FDEE peuvent avoir des énergies de quelques dizaines d'eV et peuvent donc produire des états excités, des radicaux et des espèces chargées, indispensables à la formation d'une cinétique chimique riche et efficace. Dans ce paragraphe, nous décrivons une partie de la réactivité des plasmas d'air atmosphérique. Comme les processus d'excitation et de relaxation des états s'étendent sur des échelles de temps très variables, nous distinguerons la phase d'excitation durant la décharge et la phase de post-décharge.

Phase d'excitation Les premières réactions sont initiées par les collisions électroniques. Ils induisent des processus d'excitation, de dissociation ou d'ionisation dont les constantes de réaction k dépendent de l'énergie cinétique de l'électron incident ϵ et de la section efficace

d'excitation, de dissociation ou d'ionisation σ, selon :

$$k = \sqrt{\frac{2}{m_e}} \int_0^{\inf} \sqrt{\epsilon}\sigma(\epsilon) f(\epsilon) d\epsilon$$

m_e est la masse de l'électron et f est la FDEE, solution de l'équation de Boltzmann pour les électrons, qui ne dépend que du champ électrique réduit, de la nature du gaz et de la nature des collisions. Selon l'énergie cinétique moyenne des électrons, la fraction d'énergie des électrons dépensée dans chacun de ces processus diffère, elle est illustrée en figure 4.

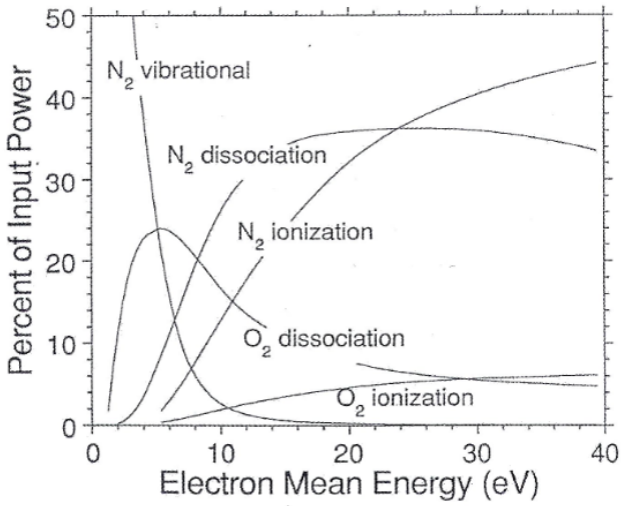


FIGURE 4 – Fraction d'énergie électronique dissipée dans différents processus d'excitation des molécules dans l'air en fonction de l'énergie moyenne électronique. Tiré de [21].

Dans l'air, cette phase d'excitation va produire principalement les espèces réactives suivantes : atomes d'azote ($N(^4S)$ et $N(^2D)$) et d'oxygène ($O(^1D)$ et $O(^3P)$), états radiatifs ($N_2(C)$, $N_2(B)$) et métastables ($O_2(^1\Delta)$, $N_2(A, a')$), molécules d'azote excitées vibrationnellement $N_2(v)$ et ions (N_2^+, O_2^+, O_2^-, N_4^+, O_4^+).

L'impact électronique est le principal mécanisme de production des ions diazote et dioxygène avec des seuils d'ionisation respectifs de 15.58 et 12.07 eV.

Les molécules N_2 et O_2 sont dissociées en deux étapes. Elles sont d'abord excitées sur des niveaux électroniques par impact électronique puis se dissocient au travers des réactions suivantes [22, 23] :

$$O_2(A^3\Sigma_u^+, C^3\Delta_u, c^1\Sigma_u^-) \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$$

$$O_2(B^3\Sigma_u^-) \rightarrow O(^1D) + O(^3P)$$

$$N_2^* \rightarrow N(^4S) + N(^2D)$$

Les états excités de N_2 ne sont pas précisées dans les références consultées. La concentration d'oxygène atomique après le passage d'un streamer dans l'air à pression atmosphérique est estimé de l'ordre de $10^{16} - 10^{17}\ cm^{-3}$ [24, 25]. Comme l'énergie moyenne typique des électrons dans les décharges hors-équilibre dans l'air est de 1-3 eV, une densité si élevée d'atomes d'oxygène s'explique par une énergie de dissociation relativement faible du dioxygène : environ 5 eV. Des taux de dissociation du dioxygène de 1 à quelques pourcents sont obtenus dans les streamers.

L'énergie de dissociation du diazote est beaucoup plus élevée, elle est d'environ 10 eV et des champs importants sont nécessaires pour le dissocier. Pour des champs réduits supérieurs à 150-200 Td, une part significative de l'énergie de la décharge contribue à la dissociation des molécules de diazote. Les principaux états excités à l'origine de la formation des atomes d'azote sont les états $N_2(b^1\Pi_u, c^1\Pi_u, o^1\Pi_u, e^1\Pi,\ b^1\Sigma_u^+, c^1\Sigma_u^+, e^1\Sigma_u^+)$, ainsi que d'autres états de haute énergie d'excitation ($>$12 eV) [26]. Les atomes $N(^2D)$ réagissent très rapidement avec le dioxygène pour former la molécule NO et un atome d'oxygène ($O(^1D)$ ou $O(^3P)$).

Pour des champs supérieurs à 400 Td, l'ionisation des molécules d'azote et d'oxygène consomme beaucoup d'énergie [27]. Les ions N_2^+ sont rapidement convertis en ions N_4^+ par la réaction à trois corps $N_2^+ + N_2 + M \rightarrow N_4^+ + M$. Dans le cas où $M = N_2$, l'énergie de liaison est préférentiellement transférée aux modes vibrationnels du diazote. Ces deux ions participent aussi à des réactions de transfert de charge avec le dioxygène :

$$N_4^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2 + N_2$$

$$N_2^+ + O_2 \rightarrow O_2^+ + N_2$$

L'énergie libérée est alors distribuée sur les modes vibrationnels du diazote et de l'ion O_2^+. Ces transferts d'énergie doivent être pris en compte dans les décharges à fort champ car elles ont un impact non négligeable sur le chauffage rapide (figure 5) [27].

L'addition de vapeur d'eau introduit tout un pan de nouvelles réactions et de nouvelles espèces, notamment les radicaux H et OH. Ces derniers sont produits par la dissociation de la

molécule d'eau qui nécessite une énergie de 5.1 eV. La dissociation peut être due à un impact électronique ou avec un état métastable du diazote $N_2(A)$, de l'oxygène $O(^1D)$ ou encore par recombinaison dissociative de l'ion H_3O^+ [28]. Le radical OH est connu pour être l'une des espèces les plus réactives dans les plasmas d'air, qui est par exemple utilisé pour la dépollution d'efluents gazeux, la combustion assistée [29] ou encore pour la décontamination. Sa distribution est souvent déterminée pour comprendre la cinétique chimique des plasmas d'air. Dans la décharge couronne nanoseconde étudiée dans ce travail, il a été montré que l'efficacité énergétique de production de OH était de l'ordre de 1-2 molécules pour 100 eV, ce qui est élevé par rapport à l'efficacité d'autres décharges, comme par exemple la décharge photo-déclenchée étudiée au LPGP [30] pour laquelle l'efficacité énergétique obtenue est de 0.2 molécules/100eV. Aussi, dans la décharge couronne, la concentration du radical OH augmente avec l'énergie injectée et sa distribution spatiale présente des maximas aux régions de densité et d'énergie électronique élevées [31]. Cependant, à très haute tension ($>65\ kV$) l'efficacité de la production de OH semble diminuer avec l'énergie spécifique. Dans [31], l'énergie spécifique est définie comme le rapport de l'énergie dissipée dans la décharge et du volume de décharge. Ainsi, une étude complète de la distribution des radicaux est nécessaire pour évaluer l'efficacité énergétique associée à une condition de fonctionnement d'une décharge.

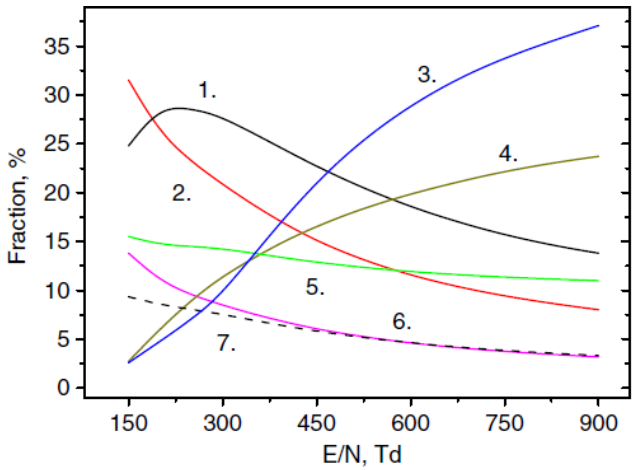
Durant la phase d'excitation, même dans les décharges non-thermiques, une partie significative de l'énergie participe au chauffage du gaz. On distinguera le chauffage chimique appelé chauffage rapide [24, 27, 32] qui est principalement dû des réactions de dissociation de l'oxygène par quenching des états excités du diazote, du chauffage ionique et du chauffage dû aux dissociation de N_2 et O_2 par les électrons [33, 34].

Á cause de la différence de masse entre les électrons et les espèces lourdes, les collisions élastiques avec les électrons génèrent très peu de chauffage. Cependant, dans des conditions de haute densité électronique et ionique, les collisions coulombiennes entre ions et électrons peuvent devenir importantes et ce chauffage direct n'est pas totalement négligeable. La fréquence de collision est alors suffisamment élevée pour que malgré la faible efficacité du transfert cinétique de chaque impact, les électrons confèrent leur énergie cinétique aux ions lourds. Ensuite, ces ions lourds partagent rapidement leur énergie avec les espèces neutres [33, 35]. Cette situation

de forte ionisation correspond à la phase de transition à l'arc où le milieu se thermalise grâce à ce transfert d'énergie ionique.

Pour des champs inférieurs à 200 Td [27, 32], les principaux mécanismes de chauffage rapides restent la dissociation de l'oxygène par impact électronique et par quenching dissociatif du dioxygène par les états électroniques excités du diazote ($N_2(B)$, $N_2(C)$) ainsi que le quenching des atomes $O(^1D)$ par les molécules d'azote. Pour des champs supérieurs à 400 Td, les réactions de dissociation des molécules d'azote par impact électronique et les processus impliquant les particules chargées deviennent dominantes. La contribution de ces différents processus de chauffage ont été simulés pour une décharge d'air à pression atmosphérique dans [27] et sont présentés en figure 5.

D'après ce même modèle numérique [27], dans l'air, moins de 40% de l'énergie est convertie en chauffage rapide pour des champs inférieurs à 1000 Td.



1) dissociation du dioxygène par quenching de $N_2(C^3\Pi_u)$,
2) dissociation du dioxygène par quenching de $N_2(B^3\Pi_g)$,
3) réactions impliquant les particules chargées,
4) dissociation de N_2 par impact électronique suivit du quenching des atomes $N(^2D)$,
5) quenching des atomes d'oxygène excités $O(^1D)$ par N_2,
6) dissociation du dioxygène par impact électronique,
7) dissociation du dioxygène par quenching de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$.

FIGURE 5 – Contribution des différents processus (1)-(7) au chauffage rapide en fonction du champ réduit calculé avec le modèle décrit dans [27], dans l'air à pression atmosphérique. Tiré de [27].

L'humidité accentue également le chauffage rapide. L'étude numérique de la cinétique d'une décharge dans l'air humide menée dans [36] a montré que, d'une part, une grande partie de l'énergie stockée dans les modes de vibration des molécules d'eau était rapidement relaxée par des transitions V-T rapides (40 ou 100 ns selon le mode vibration). Une deuxième source de chauffage rapide apportée par l'humidité sont les réactions exothermiques de formation du

radical OH.

Cinétique chimique des états excités Les radicaux et espèces excitées créés pendant la décharge induisent une réactivité par des mécanismes de production d'espèces secondaires ou de relaxation.

Les états excités $N_2(B)$ et $N_2(C)$ du diazote sont radiatifs :

$$N_2(C^3\Pi_g) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + h\nu$$

$$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu$$

$$N_2(B^2\Pi_u^+) \rightarrow N_2(X^2\Sigma_g^+) + h\nu$$

La première réaction correspond au second système positif du diazote qui émet des photons de longueurs d'onde comprises entre 260 et 550 nm. L'analyse de sa distribution rotationnelle est très utilisée pour estimer la température du gaz [16, 8]. La deuxième réaction correspond au premier système positif qui émet entre 470 et 2530 nm. Enfin, la troisième réaction correspond au premier système négatif émettant entre 300 et 590 nm. Peu d'énergie est dissipée par émission radiative. Pourtant, l'émission radiative est très importante. En particulier, la première réaction est souvent citée pour la photo-ionisation du dioxygène (et il en existe d'autres) qui est considérée pour expliquer la propagation des décharges de type streamer.

Les états excités du diazote se relaxent par quenching, notamment par quenching dissociatif sur le dioxygène :

$$N_2^* + O_2 \rightarrow N_2 + O(^3P) + O(^3P)$$

Dans l'air pur, le chemin cinétique principal de l'oxygène atomique est la formation d'ozone [37] :

$$O + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

Des réacteurs plasmas sont depuis longtemps dédiés à la production d'ozone pour la désinfection et le traitement de l'eau. En particulier, les DBD et les décharges couronnes sont efficaces pour produire l'oxygène atomique et l'ozone [38].

Si le gaz chauffe (>400 K), l'oxygène atomique participe à la production de NO_x :

$$N + O_2 \rightarrow NO + O$$

$$O + N_2 \rightarrow NO + N$$

$$O + NO + M \rightarrow NO_2 + M$$

$$2NO + O_2 \rightarrow 2NO_2$$

$$2NO + O_2 \rightarrow NO_2 + N + O_2$$

Dans le cadre de la dépollution d'effluents gazeux, en raison de la nocivité des NO_x, on tente de favoriser d'autres réactions, en particulier selon :

$$N + NO \rightarrow N_2 + O$$

Ces réactions seront favorisées dans le cas où la concentration de NO_x est importante dans le gaz à traiter.

Le cas des NO_x illustre les changements de la cinétique des plasmas d'air en fonction de la température. Si les hautes températures favorisent des espèces indésirables comme les NO_x, elles peuvent aussi représenter un avantage pour d'autres applications comme le déclenchement de combustion. Le contrôle de la température est donc un aspect important des les plasmas hors-équilibre.

La cinétique d'une décharge de type streamer d'environ 20 kV (durée de l'ipmuslion 1 μs) dans l'air humide a été étudiée dans [36]. Elle décrit la répartition de l'énergie dans différentes espèces de la décharge au court du temps ($N_2(v)$, $O_2(v)$, $O(^3P)$, $H_2O(v)$, $N_2(B)$ and $N_2(C)$), à deux pourcentages de vapeur d'eau (0.1 et 2%) (figure 6). D'après ce modèle, la répartition de l'énergie est légèrement modifiée par la présence de vapeur d'eau : avec 2% de vapeur d'eau, environ 70% de l'énergie de la décharge contribue à l'excitation vibrationnelle du diazote contre 90% dans l'air sec, 1% à celle du dioxygène, près de 3% à celle de la vapeur d'eau (figure 6).

D'autre part, dans l'air humide, les atomes d'hydrogène sont produits par collisions électroniques dissociatives, ils réagissent avec les atomes d'oxygène et l'oxygène moléculaire pour former les radicaux OH et HO_2 :

$$O + H + N_2 \rightarrow OH + N_2$$

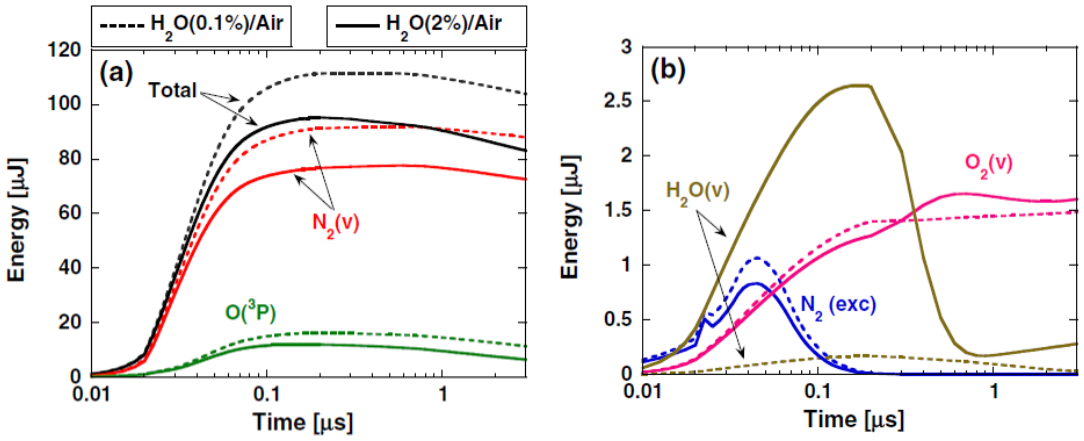


FIGURE 6 – Évolution temporelle simulée de l'énergie stockée dans différents produits de la décharge à 0.1% de vapeur d'eau (tiret) et 2% de vapeur d'eau (continu). $N_2(exc)$ fait référence à l'excitation électronique du diazote. Tiré de [36].

$$O_2 + H + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$$

OH est également formé à partir des réactions suivantes :

$$H_2O + e \rightarrow OH + H + e$$

$$H_3O^+ + e \rightarrow OH + H_2$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$$

$$O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + O_2(v)$$

Les réactions principales de formation du radical OH dépendent des propriétés de chaque décharge. Dans les décharges couronnes pulsées, les principales réactions de formation du radical OH sont la recombinaison de l'oxygène atomique et de l'hydrogène aux temps courts, puis la réaction de HO_2 avec l'oxygène atomique [31] : $O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + OH$.

Des termes de perte importants du radical OH sont celui de la collision avec l'oxygène atomique et celui de la réaction avec l'ozone :

$$O(^3P) + OH \rightarrow H + O_2(v)$$

$$O_3 + OH \rightarrow HO_2 + O_2$$

L'oxygène atomique qui participe aux chaînes de réaction de formation d'OH ne contribue plus à l'excitation vibrationnelle du diazote et du dioxygène par : $O(^1D) + M \rightarrow O(^3P) + M$. Cette perte est visible en figure 6.

Une autre perte importante des radicaux atomiques O et N est le processus de recombinaison :

$$O + O + M \rightarrow O_2 + M$$

$$N + N + M \rightarrow N_2 + M$$

L'ensemble de ces réactions contribue à créer un mélange d'espèces réactives dans la post-décharge qui vont pouvoir être utilisées pour différentes applications (ozoneur, dépollution, combustion assistée). Dans ce contexte, l'ajout d'un combustible ou d'un polluant viendrait modifier la réactivité de la post-décharge.

La cinétique chimique est fortement influencée par les propriétés du plasma, en particulier de la FDEE, dès les premiers instants de la décharge. L'importance relative des différentes réactions rappelées ci-dessus dépendra donc des caractéristiques spatio-temporelles de la décharge. Introduisons les principaux types de décharges dans l'air, à pression atmosphérique et leur propriétés.

1.2 Décharges dans l'air à pression atmosphérique

Un premier aspect des décharges à pression atmosphérique est leur caractère filamentaire. Il concerne directement des difficultés d'étude et des applications. Á basse pression, le développement des décharges est étendu spatialement et les décharges sont généralement plutôt homogènes. Effectivement, le libre parcours moyen des électrons l_{lpm} est proportionnel à 1/N, où N est la densité des espèces lourdes. Par exemple, à température ambiante, à 1 $Torr$ et à pression atmosphérique, le libre parcours moyen est de l'ordre de 0.3 mm et 0.4 μm, respectivement. Á pression atmosphérique, les décharges sont généralement filamentaires et la chimie décrite au paragraphe précédent est a priori plus concentrée dans ces fins filaments. Il existe aujourd'hui des réacteurs à pression atmosphérique qui résolvent au moins en partie ce problème ; par des systèmes de pré-ionisation, par la génération de régimes très particuliers de

décharge comme les décharges de type Townsend où le courant est très faible qui ont été particulièrement analysés par Massines et Gouda [39], ou bien simplement en générant des décharges constituées de multiples filaments interagissant, en moyenne, avec l'ensemble du gaz (comme certaines décharges à barrière diélectriques).

Mais il y a un deuxième aspect à prendre en compte. Il s'agit de la nature de la chimie qui dépend essentiellement (du gaz et) de l'énergie des électrons. Si l'on considère le bulk i.e. la région de la FDEE qui caractérise la majorité des électrons, le paramètre déterminant est le champ réduit E/N [24]. En effet, la fréquence de collision des électrons avec les neutres est plus élevée à plus haute pression, mais l'énergie moyenne acquise entre deux collisions (qui est liée au produit $E.l_{lpm}$ où E est le champ électrique) est plus faible. En revanche, la région de haute énergie de la fonction de distribution est faite des électrons ayant subit peu de collisions et à fort champ, comme l'énergie des électrons augmente, la probabilité de collision des électrons avec les neutres diminue, favorisant d'autant plus la région de haute énergie de la FDEE. Cela représente une piste d'étude pour les décharges à très fort champ, comme nous le verrons plus tard.

Dans ce paragraphe, nous nous concentrerons d'abord sur la description du streamer positif qui est l'une des décharges les plus étudiée et les mieux connues à pression atmosphérique. Puis nous décrirons quelques décharges dans l'air présentant des spécificités structurelles et physico-chimiques intéressantes, en particulier en terme d'homogénéité, d'extension spatiale, de densité d'espèces et surtout d'énergie électronique.

1.2.1 Décharges couronnes et streamers

Les décharges couronnes regroupent l'ensemble des décharges générées dans la région de fort champ d'une géométrie inhomogène, généralement de type pointe-plan ou fil-cylindre. Beaucoup de décharges sont donc de type couronne. En particulier, en fonction de la tension appliquée, de la distance inter-électrode et de la nature du gaz, les décharges pointe-plan peuvent être [40, 41] :

• un burst, c'est un paquet d'avalanches localisé au voisinage de l'électrode,

• des streamers, qui se propagent dans le gap et atteignent éventuellement la contre-électrode, le courant reste limité de quelques mA à quelques centaines de mA,

• un glow, en régime DC, qui est une décharge stationnaire confinée au voisinage de la pointe

et qui représente un état permanent constitué d'une succession de burst qui se superposent [21, 40],

• des arcs entravés pour lesquels l'ajout d'une résistance R très proche de la pointe permet de contrôler le courant et le temps de décharge RC [42, 43],

• des spark, ou étincelles, qui soutiennent de forts courants et sont proches de l'équilibre thermodynamique.

Notons que certains termes ne font pas référence aux mêmes types de décharges selon les auteurs. Par exemple, le terme glow est aussi utilisé pour caractériser certaines décharges NRP comme dans [44] représentant des décharges initiées par des streamers qui restent hors-équilibre mais qui supportent de forts courants et sont caractérisés par une émission lumineuse très intense.

Précisons que ces décharges couronnes peuvent être créées par des tensions continues ou impulsionnelles. Pour les décharges couronnes continues, le risque d'une transition vers une décharge thermique est élevé et il convient de prévoir des systèmes permettant d'éviter cette transition, comme dans le cas de l'arc entravé ou par l'introduction d'un matériau diélectrique dans le cas des décharges à barrière diélectrique que nous verrons ci-dessous. Pour les décharges couronnes pulsées, le courant est limité par la durée de l'impulsion, de la nanoseconde à quelques microsecondes en général. Elles permettent donc d'appliquer de fortes tensions et générer de forts courants en évitant la thermalisation. Grâce à ce principe, les décharges nanosecondes permettent d'appliquer des amplitudes de tension allant jusqu'à 100-200 kV pour des courants de plusieurs centaines d'ampères [45, 46]. En laboratoire, une géométrie des électrodes couramment utilisée est la géométrie pointe-plan. L'étude expérimentale est facilitée par le départ systématique de la décharge depuis la pointe et dans certaines conditions par l'axi-symétrie de la décharge [47, 48]. Cependant, cette géométrie génère des décharges très localisées et les applications industrielles nécessitant des volumes plasma conséquents préfèreront utiliser les géométries multi-pointes ou fil-cylindre qui sont plus homogènes et qui permettent de mettre en place un système de renouvellement du gaz plus adapté.

Les streamers sont initiés par de forts champs électriques géométriques, localisés au niveau

de la pointe, puis créent leur propre charge d'espace et se propagent grâce à elle dans des régions de faible champ externe. Le mécanisme de formation de la charge d'espace et de propagation du streamer positif (pointe au potentiel positif haute tension) sont illustrés par la figure 7 d'après [49].

Initialement, un électron présent dans l'espace inter-électrode, appelé électron germe, est accéléré par un champ électrique appliqué. S'il gagne suffisamment d'énergie, il peut générer une avalanche électronique par ionisation directe. Dans un champ uniforme l'augmentation du nombre d'électrons est exponentielle : $e^{\alpha x}$ où α est le premier coefficient de Townsend et x la la distance de parcourt de l'avalanche depuis l'électron germe. Les électrons se déplacent vers l'anode laissant derrière eux des ions positifs qui créent une distorsion du champ électrique si l'avalanche est suffisamment importante. Si le nombre d'électrons atteint environ 10^8, selon le critère de Meek et Rather [50], le champ de la charge d'espace devient du même ordre que le champ géométrique appliquée et un streamer se forme. Cette étape est illustrée par le cas b) de la figure 7. Y sont représentés les ions positifs au niveau de la formation de la première avalanche et les électrons devant la tête de streamer.

Les raisons de la propagation de cette charge d'espace sont encore discutées mais dans tous les cas la propagation d'un streamer positif nécessite la présence d'électrons libres devant la tête du streamer. Il existe toujours une densité homogène d'électrons disponibles qui sont issus des phénomènes de photo-ionisation ou de l'ionisation du gaz par des rayons cosmiques ou radioactifs générant une densité de l'ordre de $10^3 - 10^4\ cm^{-3}$. Les électrons peuvent aussi provenir des décharges précédentes, même à basse fréquence ($1\ Hz$) [51]. Pour certaines études, le gaz est volontairement pré-ionisé par des sources à rayons X ou UV par exemple avant le déclenchement de la décharge [52]. Mais, sans système de pré-ionisation, ces différentes sources d'électrons sont généralement insuffisantes pour expliquer la propagation du streamer. Une hypothèse est fondée sur le rôle de la photo-ionisation. Au sein de la charge d'espace, outre les ions positifs, il y a également des espèces excités, notamment du diazote. Ces espèces se désexcitent à des longueurs d'onde suffisamment énergétiques pour ioniser le dioxygène ($\simeq 100\ nm$). Une autre hypothèse est que le champ de charge d'espace est suffisant pour provoquer de nouvelles avalanches électroniques à son voisinage [48]. Dans les deux cas, ces avalanches laissent derrières elles des ions positifs et viennent neutraliser la tête de streamer, formant le canal de streamer où le champ est faible au centre (c-d). Ces mécanismes de propagation expliquent que le streamer

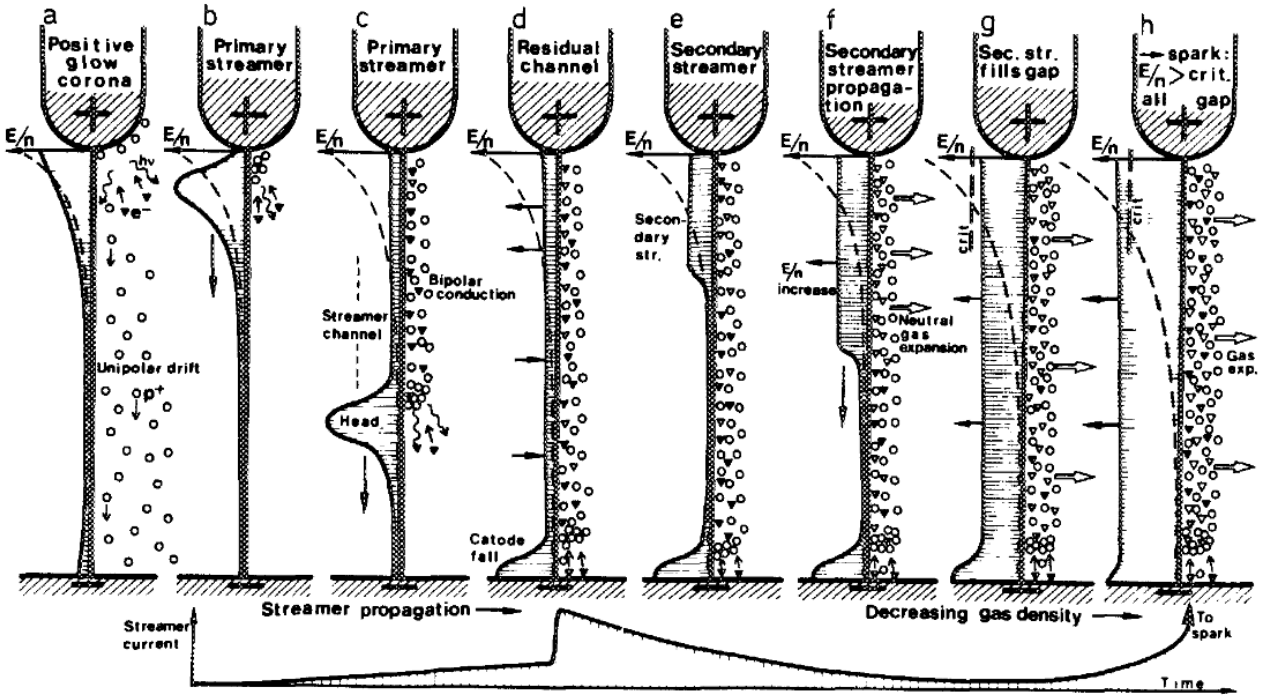


FIGURE 7 – Tiré de [49]. Sont présentés les mécanismes de développement d'un streamer primaire vers un streamer secondaire puis la transition de ce dernier vers une étincelle dans une géométrie pointe-plan (a) Décharge couronne de type glow. (b) et (c) formation et propagation du streamer primaire. (d) formation du canal. (e) et (f) streamer secondaire. (g) et (h) transition vers le streamer secondaire lorsque le streamer secondaire à traversé le gap. Le canal commence à chauffer, le gaz se dilate et le champ réduit augmente. Il peut dépasser le seuil d'ionization. De (a) à (h), la partie gauche de la figure représente le champ Laplacien et le champ réduit le long de l'axe et la partie gauche les densitées relatives d'électrons (triangle plein), ions négatifs (triangle creux), d'ions positifs (rond creux). La conductivité du canal est proportionnelle à la densité électronique. Le streamer secondaire a été représenté partant de la pointe, mais il peut également se développer depuis le gap. La graph du dessous représente l'évolution temporelle du courant correspondant à chaque étape dessinée au dessus.

se déplace avec des vitesses très supérieures aux vitesses de déplacement des ions.

Lorsque le streamer joint la cathode (d) le potentiel se redistribue très rapidement le long de l'axe de la décharge, c'est le phénomène du return stroke. Puis, un plateau de fort champ électrique se forme dans la région de la pointe. La formation de ce plateau a été expliquée par Marode *et al.* dans [24]. Après le return stroke, le courant est constant le long de l'axe et commence à décroitre du fait de l'attachement électronique, avec une constante de temps k. Les variations de densité électronique sont égales à $-\nu n_e$ où ν est la fréquence d'attachement et n_e la densité électronique. Puisque la dérivée du courant est nulle, il est possible de relier la ν et k selon :

$$\frac{1}{E}\frac{\partial E}{\partial t} = \nu(E) - k$$

Cette relation montre que le champ électrique augmente dans les régions où la fréquence d'attachement est supérieure à k et diminue dans le cas contraire. La figure 8 décrit l'évolution temporelle de la distribution de champ soumise à ces processus d'attachement électronique. La pente du champ électrique dans la région de transition est de plus en plus abrupte, indiquant la formation d'un front d'onde d'attachement. Ce plateau étant caractérisé par des champs bien plus élevés que dans le canal de streamer il est suffisant pour engendrer de la chimie.

Si la tension est maintenue suffisamment longtemps, le gaz va chauffer selon les mécanismes précédemment discutés. La densité du gaz va baisser et donc le champ réduit va augmenter à nouveau, amorçant une transition vers un arc et l'expansion hydrodynamique du gaz.

1.2.2 Décharges diffuses dans l'air à pression atmosphérique

L'inhomogénéité des décharges à pression atmosphérique pose des difficultés pour les études expérimentales (stabilité, résolution spatio-temporelle) et numériques (maillage complexe, temps de calcul) mais également des difficultés d'application industrielles puisque dans le cas du traitement de gaz par exemple, l'écoulement ne serait pas traité de manière homogène sur de petits volumes. Obtenir une décharge diffuse à pression atmosphérique présente donc de nombreux avantages. L'expression "décharge diffuse" qui est trouvée dans la littérature peut faire référence à différents types de décharges. Nous mentionnerons brièvement différentes décharges diffuses dans l'air, à pression atmosphérique et nous nous attarderons davantage sur les décharges diffuses haute-tension.

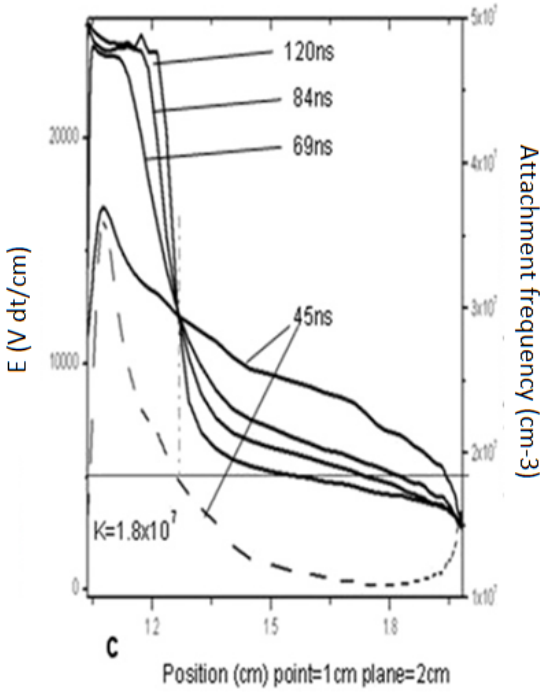


FIGURE 8 – Distribution de la fréquence d'attachement (pointillé) et de la distribution de champ (continu) d'un streamer positif dans les conditions de [24]. Tiré de [24].

Décharges photo-déclenchées Le principe des décharges photo-déclenchées est de forcer le recouvrement des avalanches en augmentant artificiellement et de la manière la plus uniforme possible la densité d'électrons germes avant le déclenchement de la décharge. Cela est réalisé par l'utilisation d'une source externe, typiquement une source de rayons X ou d'UV, créant une densité uniforme d'électrons de l'ordre de $10^7 - 10^8\ cm^{-3}$ en général [53].

Dans le cas d'une décharge photo-déclenchée comme dans [30], une tension supérieure à la tension d'auto-entretien est d'abord appliquée aux bornes des électrodes (le schéma de la décharge est présenté en figure 9). Puis les électrons germes sont injectés par les sources X ou UV. Les avalanches électroniques sont donc déclenchées par l'injection des électrons germes et non par l'application du champ électrique supérieur au champ de claquage, comme c'est le cas pour les autres types de décharges. En procédant ainsi, non seulement la densité d'électrons germes est plus uniforme et plus élevée que sans système de photo-déclenchement, mais cela évite également la perte d'électrons dans la zone cathodique, permettant un déclenchement homogène de la décharge dans l'espace.

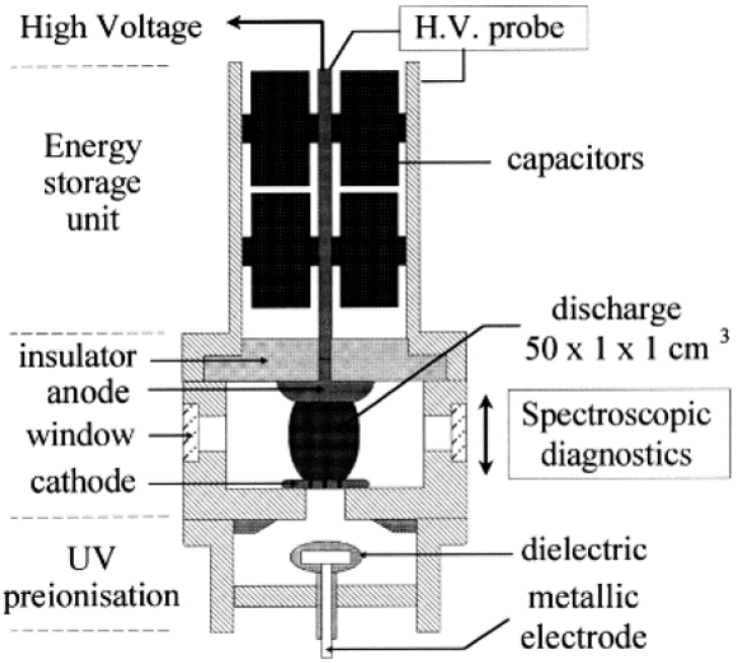


FIGURE 9 – Schéma d'une coupe du réacteur phot-déclenché. Tiré de [30].

L'étude de cette décharge porte principalement sur le traitement de gaz contenant de faibles proportions de NO ou des autres composés organiques volatiles (propene, propane, acetaldehyde, acetone)[54].

Une telle décharge volumique et homogène a permis de développer un modèle cinétique de la décharge et de la post-décharge. Il s'agit d'un modèle 0D auto-consistant couplant les équations de Boltzmann avec une approximation à deux termes de la FDEE et sous l'hypothèse d'équilibre de champ, le circuit électrique externe et la cinétique d'un mélange diazote/NO ou air/NO, par exemple. Les différents états excités d'une espèces sont regroupés dans des états effectifs afin de simplifier le schéma cinétique. La descirption complète du schéma cinétique peut être trouvée dans [53, 55].

Nous verrons que certains aspects de la cinétique de la décharge diffuse haute tension que nous étudions dans ce manuscrit et de la décharge photo-déclenchée peuvent être comparés. En particulier, nous déterminerons l'importance de certains mécanismes d'excitation d'états excités du diazote. Par ailleurs, une étude récente de la cinétique du radical OH dans la décharge diffuse haute tension a également pu être interprétée au regard de la cinétique de la décharge photo-

déclenchée [31].

Décharges micrométriques Certaines décharges micrométriques respectent des conditions de claquage homogène [56]. Elles sont alors appelées décharges "diffuses", bien qu'elles restent de taille micrométrique.

Les décharges micrométriques sont généralement des plasmas caractérisés par une densité électronique très élevée et des températures électroniques moyennes élevées mais qui restent hors-équilibre. La transition vers l'arc est évitée grâce à une meilleure évacuation de la chaleur due à la petite dimension de l'intervalle du gap interélectrodes. En effet, le rapport de la surface de plasma par rapport à la surface en contact avec les électrodes est considérablement réduit et la proximité des surfaces favorise le refroidissement du plasma par conductivité thermique. La taille micrométrique correspond à l'ordre de grandeur de la distance pour laquelle l'apport d'énergie des électrons est exactement compensé par les pertes thermiques au niveaux des surfaces métalliques des électrodes [57]. Cette distance l_{th} est appelée gaine d'équilibre thermique et est utilisée principalement dans le domaine des décharges d'arc :

$$l_{th} = \sqrt{\frac{\lambda_{th} m}{3 n_e m_e \nu k_B}}$$

où λ_{th} est la conductivité thermique, m la masse des espèces lourdes, n_e la densité électronique, m_e la masse des électrons, ν la fréquence de collision électron-lourd et k_B la constante de Boltzmann. Dans un plasma thermique entièrement dissocié à 10^4 K, l_{th} vaut 500 μm. Les micro-décharges peuvent donc, de leur côté, maintenir un régime hors-équilibre grâce à une évacuation efficace de l'énergie au niveau des électrodes et à la redistribution des charges en particulier dans la zone cathodique.

Un claquage homogène peut être expliqué par des conditions de déclenchement avec recouvrement d'avalanche dans l'ensemble du gap. Pour cela, la densité électronique doit à la fois être suffisante dans tout le gap pour que les avalanches se recouvrent, mais également rester inférieure au critère de Meek. Pour un gap de 200 μm, il a été estimé que la taille des avalanches électroniques atteignant ce critère de Meek auraient été supérieure au gap [56]. Les électrons sont donc captés à l'anode avant que le critère de Meek ne soit atteint. D'autre part, la densité d'électrons germes dans la zone cathodique est suffisante pour respecter le critère

de recouvrement des avalanches électroniques. La zone cathodique est la région au voisinage de la cathode où la polarité de l'électrode repousse les électrons (de même charge), créant une région en déficit d'électrons. Dans les conditions de [56], toutes les conditions de claquage homogène semblent respectées. Ce mode de déclenchement est différent de celui de la décharge photo-déclenchée car la décharge est déclenchée par l'application de la tension, sans système de pré(photo)-ionisation. Le schéma de génération de la microdécharge de [58] est présenté en figure 10. Une résistance parallèle est ajoutée pour dissiper un maximum de puissance dans la charge.

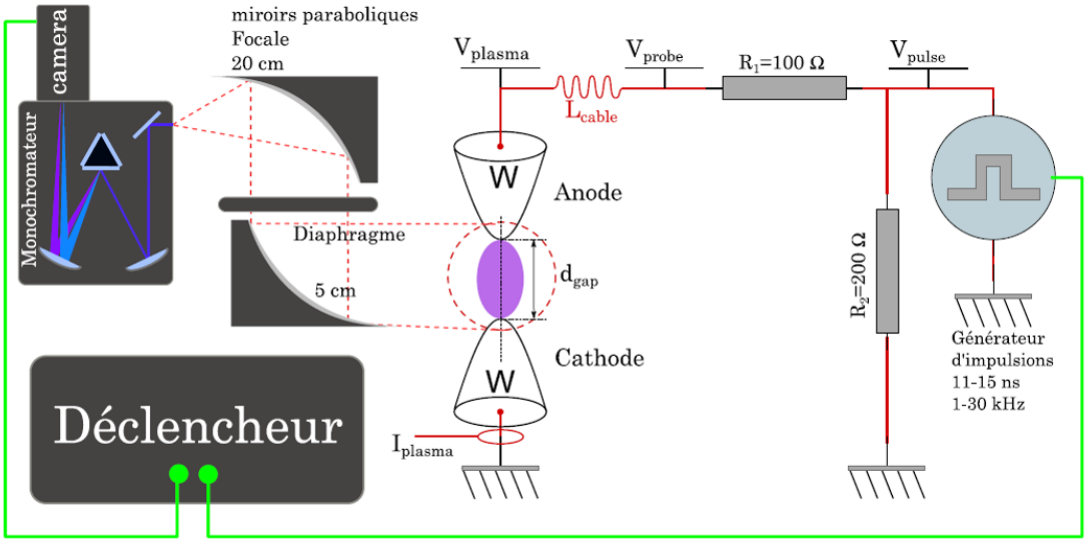


FIGURE 10 – Schéma du circuit de génération d'une microdécharge et banc de spectroscopie. Tiré de [58].

Ces décharges sont donc diffuses dans le sens où leur déclenchement est homogène dans l'espace. Cependant, elles transitent rapidement vers un état filamentaire et restent de taille micrométrique et ne permettent pas, a priori, de traiter d'importants volumes de gaz. L'introduction d'une troisième électrode peut pourtant initier un écoulement qui transporte les espèces chimiques produites par la micro-décharge. Il s'agit d'un phénomène de vent ionique qui permet de diriger un flux de gaz ou d'ions vers une cible dont les dimensions peuvent être plus étendues que celles de la décharge [58].

Décharges Nanosecondes Répétitives Pulsées (NRP) Les décharges NRP sont générées par des champs pulsés de 1 à 100 kHz. Utiliser une impulsion courte (typiquement quelques

dizaines de ns pour des tensions de l'ordre de quelques kV à quelques dizaines de kV) permet d'éviter la transition vers un arc électrique et la fréquence de répétition de ces décharges est choisie de sorte à obtenir une densité d'espèce énergétique (ou excitée) importante sans avoir à maintenir la tension en continu. L'efficacité énergétique de ces décharges est donc bien supérieure à celles de décharges thermiques ou continues. Par exemple, dans [59], dans l'air à pression atmosphérique, des décharges à l'équilibre à 2000 K ou hors-équilibre DC et NRP (100 kHz - 10 ns) ont été comparées. Les propriétés des décharges hors-équilibre ont permis d'augmenter de six ordres de grandeur la densité électronique par rapport à la décharge à l'équilibre, dépassant 10^{12} cm^{-3}. D'autre part la puissance moyenne de la décharge NRP (12 $W.cm^{-3}$), était 250 fois moins élevée que pour la décharge DC qui maintenait en continu la même densité électronique. Cette performance s'explique par le choix du délai interimpulsion. Après chaque impulsion de la décharge NRP, la densité électronique décroît en fonction du taux de recombinaison électronique. Le délai interimpulsion est alors choisi de telle sorte à ce que chaque nouvelle impulsion soit déclenchée au moment où la densité électronique a atteint la densité minimum souhaitée.

Une autre caractéristique des décharges NRP est le préchauffage du gaz. Avec ce préchauffage, la densité du gaz diminue et donc les champs réduits E/N induits sont élevés. Alors es mécanismes de chauffage rapide évoluent comme expliqué précedemment et la dissociation du dioxygène est intensifiée [60].

Outre ces aspects d'efficacité énergétique et de densité d'espèce excitée, des travaux récents ont montré que des mécanismes de transport de ces espèces augmentaient considérablement le volume actif (température, radicaux) de ces décharges, jusqu'à des échelles centimétriques [61, 62].

Dans [63], un spark dépose 245 mJ dans le gaz en moins d'une microseconde avec une configuration d'électrodes pointe-pointe espacées de 1 mm. Au bout de 100 μs, bien après la chute du courant et le développement de l'onde de choc, des images schlieren ont montré que le gaz chaud s'étend puis se développe sous la forme d'un tore, transportant chaleur et radicaux (comme OH). Ce tore s'accompagne de l'entrée de gaz frais au niveau des électrodes.Le développement d'un tel tore est illustré en figure 11.

D'autres études plus récentes ont montré que les décharges nanosecondes, soumises à des processus de chauffage rapide, peuvent générer le même type de circulation hydrodynamique

[60] et sont plus efficaces énergétiquement [64, 62]. Dans [62], il a été montré qu'il était possible d'optimiser encore l'efficacité énergétique et le volume actif de gaz en déposant l'énergie dans une succession d'impulsion nanosecondes dont le délai interimpulsion correspondait au temps d'expansion typique du tore.

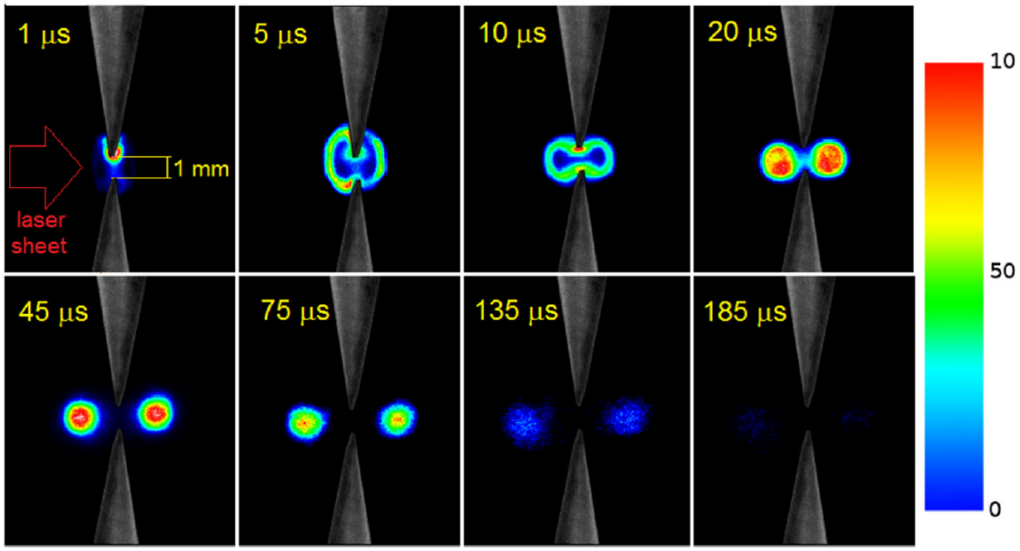


FIGURE 11 – Coupes du radical OH obtenues par PLIF à différents instants après application d'une impulsion unique de 30 kV (FWHM=10 ns) dans l'air ambiant. Le gap inter-électrodes est de 1 mm. Tiré de [65].

Ces décharges fonctionnent à fréquence relativement élevée, supérieure à 1 kHz et profitent d'un effet mémoire d'une impulsion à la suivante. Cela reste très différent des décharges très haute tension que nous allons aborder à la fin de ce chapitre où le régime diffus est atteint sur une impulsion unique à température ambiante. De plus, l'important volume actif de la décharge diffuse est généré dès les premiers instants de la décharge où le champ est élevé et il est possible que les densités et surtout la nature des espèces réactives présentes dans le volume des décharges NRP qui augmente au cours de la post-décharge par des mécanismes de transport soient différentes.

Décharges à Barrière Diélectriques (DBD) à haute pression Nous avons vu avec les décharges couronnes qu'une manière de limiter le courant dans les décharges d'air à pression atmosphérique, était d'ajouter des résistances dans le circuit [16]. Mais beaucoup d'énergie est alors dissipée dans le circuit externe. Les DBD utilisent une autre manière de limiter le courant

qui est d'introduire un matériau diélectrique entre les électrodes. Les DBD se développent en plusieurs phases. Elles sont initiées par un déclenchement de type Townsend i.e. des électrons germes génèrent des avalanches électroniques et la densité électronique augmente exponentiellement jusqu'à former des streamers. Lorsque les streamers arrivent à la surface du diélectrique, ils déposent leurs charges qui écrantent le champ appliqué et le streamer s'éteint [66].

Outre ces caractéritiques générales, le développement des DBD peut être très variable en fonction de la polarité, de la pression, de la nature du gaz où de la géométrie des électrodes. Classiquement, les DBD sont plan-plan ou fil-cylindre avec des gap de l'ordre du millimètre, mais il existe aussi des DBD surfaciques utilisées notamment pour le traitement de surface et la combustion assistée [67] ou les plasmas jets comme illustré en figure 12.

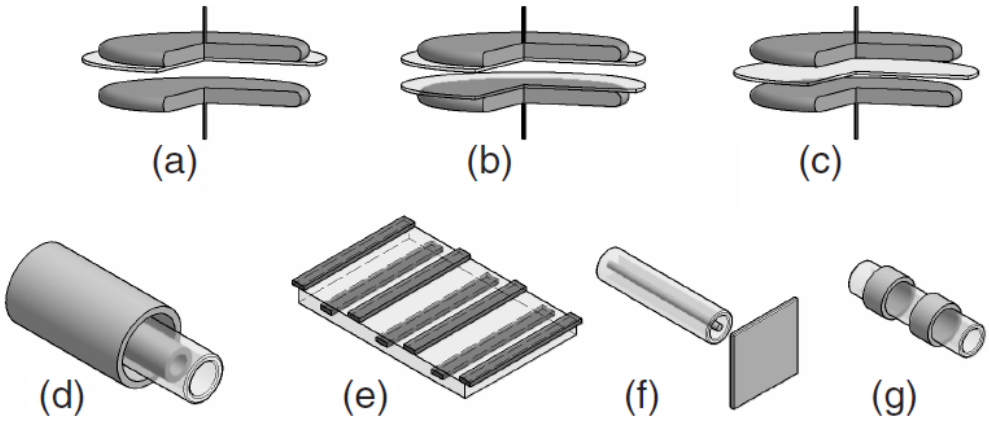


FIGURE 12 – Différentes géométries de DBD : (a–c) décharges plan-plan, (d) décharges fil-cylindre (ozoneurs) (e) décharges de surface, (f,g) plasma jets. Tiré de [41].

Les DBD sont des décharges très intéressantes pour réaliser notamment de la conversion chimique. Elles peuvent traiter de grands volumes avec une bonne efficacité énergétique [68]. La nature de la chimie induite par une décharge dépend de l'énergie que peuvent atteindre les électrons. A priori, les énergies typiques des électrons dans les DBD sont de l'ordre de 1-3 eV.

Néanmoins, des résultats expérimentaux et de modélisation dans une DBD surfacique dans l'air à pression atmosphérique ont montré que des champs très inhomogènes et élevés pouvaient aussi être présents dans ce type de décharge [69, 70]. Dans [70], une décharge surfacique dans un mélange N_2/O_2 (95/5) est générée avec une impulsion sinusoïdale de tension crête 20 kV à 50 Hz. Des valeurs de champ réduit de 700-1100 Td ont été mesurées par une méthode spec-

troscopique utilisant un rapport de raies d'espèces azotées [71, 38]. De telles valeurs de champ dans des DBD restent cependant marginales.

Ainsi, a priori, si l'objectif est de générer une chimie spécifique des hautes énergies, l'utilisation des décharges couronne de forts champs devrait générer des électrons de plus haute énergie. Introduisons quelques caractéristiques des décharges couronnes très haute tension.

Décharges couronnes très haute tension Un troisième type de décharge à pression atmosphérique peut être caractérisé de décharge diffuse. Il s'agit des décharges très haute tension avec des temps de montée en tension très courts (quelques nanosecondes), des gaps de quelques centimètres et des durées d'impulsion de 170-180 ns. Dans ces conditions, le développement de la décharge s'étend, devenant diffus, volumique et stabilisé sur l'axe inter-électrodes même pour un fonctionnement mono-impulsionnel [72, 46].

Un régime intermédiaire entre le streamer et le régime diffus (au sens d'un volume étendu) a été étudié par une équipe de l'Université Technologique d'Eindhoven en faisant varier le temps de montée en tension [73, 74, 75]. Dans [75], l'étude d'une décharge dans l'air à 100 $mbar$, de 20 kV avec un temps de montée de 20 ns, décrit ce type de développement intermédiaire. Les principales étapes de développement sont illustrées en figure 13. La décharge forme d'abord un nuage (inception cloud) autour de la pointe puis s'étend plus lentement sous la forme d'une sphère creuse (en terme d'émission lumineuse). Cette sphère est visible jusqu'à 200 ns dans les conditions de la figure 13. Après un temps de stagnation, des filaments se développent depuis la périphérie de ce nuage. La formation de cette sphère creuse suggère que la décharge est soumise à un fort écrantage du champ appliqué par la charge d'espace. D'autre part, la taille de cette sphère, mesurée à partir de l'émission lumineuse, est à peine plus petite que la valeur théorique prédite par la théorie des streamer. Dans l'ensemble, cette décharge basse pression et soumise à des surtensions modérées, peut être correctement décrite par la théorie du streamer.

Á pression atmosphérique et sous des tensions négatives beaucoup plus importantes, de 135 à 220 kV et environ 14 ns de temps de montée, Rep'ev et Danchenko ont identifié différents régimes de décharges [76, 46]. Ce sont des décharges pointe-plan de 10 cm pour lesquelles la forme et le rayon de courbure de la pointe ont été variés dans une large gamme, entre 2.4 μm et 3 cm,

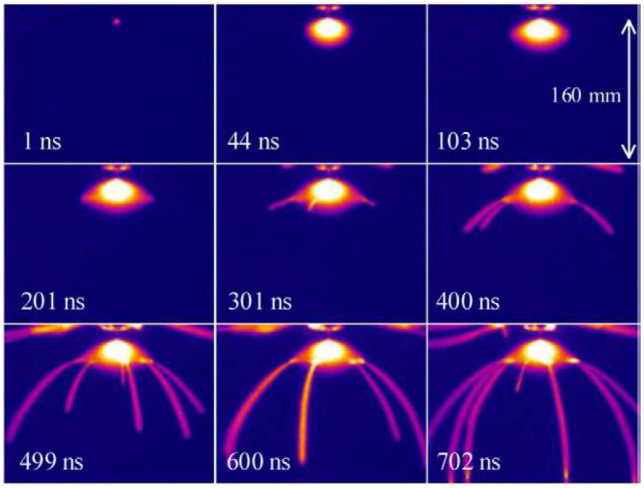


FIGURE 13 – Images intégrées temporellement d'une décharge à 100 $mbar$ dans l'air synthétique avec une amplitude de tension de 20 kV et un temps de montée de 20 ns à 1 Hz. Le temps indique le délai entre le début du courant de décharge et la fin de l'exposition pour chaque image. Chaque image correspond à une décharge différente générée dans les mêmes conditions. Tiré de [75].

comme illustré en figure 14. Sont alors identifié des régimes multi-filamentaires (a,d), diffus au sens de l'extension spatiale (c) ou intermédiaires (b). La dépendance significative du champ Laplacien en fonction de ces paramètres permet de sentir l'importance de ces paramètres sur le développement de la décharge, sans pour autant expliquer la physique de ces nouveaux régimes. D'autre part, pour des gaps plus courts, une transition du régime diffus vers le régime spark est observée montrant le rôle des processus de chauffage qui ont été discutés précédemment. On peut donc attendre une physique et une chimie propre à ces régimes, qu'il est intéressant d'étudier.

Pour des taux de montée en tension encore plus élevés (100 kV en 1 ns), toujours en géométrie pointe-plan, les travaux de Kostyrya *et al.* [72] étudient l'effet de la polarité de la tension et abordent les effets de la très haute tension sur l'énergie électronique. Les expériences ont été menées dans l'air à pression atmosphérique, pour différentes distances interélectrodes (2 à 6 cm), le rayon de courbure n'est pas précisé. Ils montrent un développement diffus de la décharge aussi bien en polarité positive que négative. Si la forme et la vitesse des décharges ne semble pas affectée par la polarité de la tension dans ces conditions, l'énergie de certains

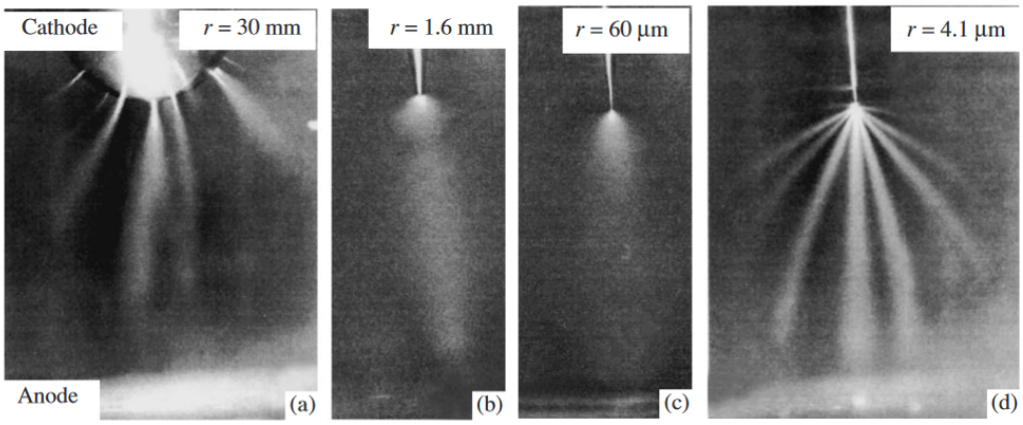


FIGURE 14 – Photographie des distributions lumineuses des décharges générées sous de très fortes surtensions négatives pour différents rayons de courbure (a) et (d) filamentaires, (b) intermédiaire, et (c) diffus. Tiré de [76].

électrons est suffisante en polarité négative pour atteindre le régime runaway et par interaction avec le gaz ou les surfaces produire les rayons X qui ont été détectés. Dans le cas de la polarité négative, ils émettent l'hypothèse qu'une avalanche d'électrons germes contribue à la formation d'électrons runaway et à deux types d'émission de rayons X : des rayons X durs émis au niveau des électrodes et des rayons X mous émis dans l'espace interélectrode sous l'effet des collisions. Aucune mesure convaincante de ces rayons X en polarité positive n'a encore été faite. Insistons ici sur l'intérêt de ce résultat du point de vue de la chimie. Par rapport aux décharges précédemment citées (DBD, NRP, microdécharges), aucune d'entre elles ne semble aussi bien combiner de grands volumes diffus, une importante population d'électrons de hautes énergies et une bonne efficacité énergétique. L'obtention d'une décharge combinant tous ces aspects, dans l'air, à pression atmosphérique constitue un sujet de recherche important.

Afin d'aller dans le sens de ces recherches et d'envisager des applications de conversion chimique notamment, Pierre Tardiveau a été à l'initiative d'un important projet de recherche (EXFIDIS) regroupant les laboratoires LPGP, GREMI, CORIA et LAPLACE pour tenter de comprendre la physico-chimie de cette décharge.

Dans [77], en configuration pointe-plan, des tensions positives de l'ordre de 85 kV sont appliquées en 2 ns. Le rayon de la pointe est de l'ordre de 100 μm. On retrouve la phénoménologie inhabituelle de décharge déjà observée par Kostyrya et Rep'ev. A de telles surtensions,

la décharge reste entièrement diffuse tout au long de la propagation et la continuité lumineuse est conservée entre la pointe et le front de la décharge (figure 15 a). Cette structure diffuse est comparée avec ce qui est obtenu classiquement à plus basse tension et avec un temps de montée en tension plus long : 45 kV en 5 ns (figures b). Dans ces conditions, la décharge est filamentaire dès de le début du développement de la décharge.

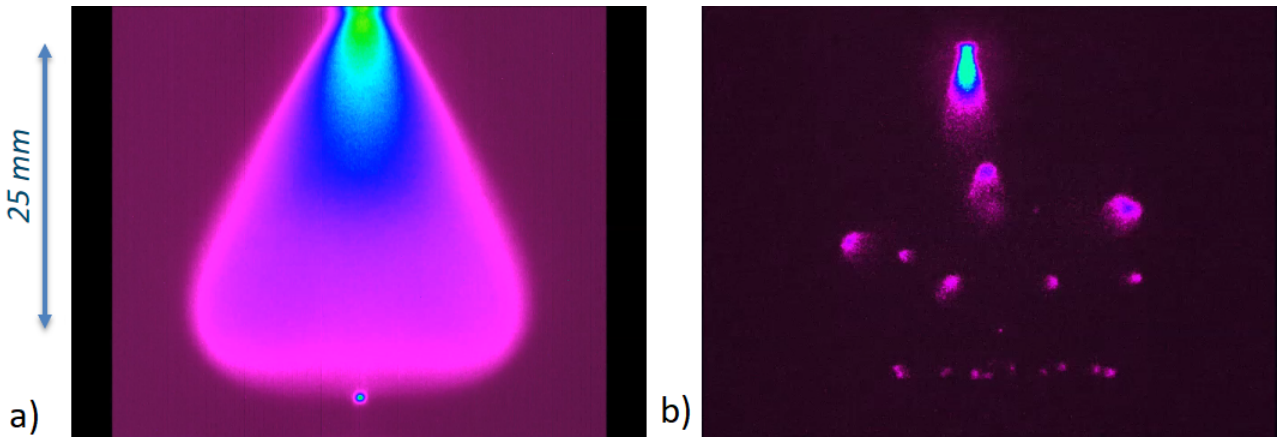


FIGURE 15 – Emission lumineuse intégrée spectralement de la décharge a) 85 kV appliqué en 2 ns b) 45 kV appliqués en 5 ns. L'émission est intégrée sur 200 ps à partir d'une ns après la jonction au plan.

Une analyse globale des résultats d'imagerie et des mesures de courant électrique ont montré que le développement de cette structure diffuse est conditionnée par le front de montée en tension [77]. Une hypothèse avait alors été suggérée selon laquelle le rôle du champ Laplacien par rapport au champ de charge d'espace pourrait être modifié dans ce type de décharge. Ce point sera en partie remis en question et discuté en détail à partir de mesures de champs électrique.

Ces études ont apporté un certain nombre de résultats, mais qui restent insuffisants pour comprendre ce nouveau régime de décharge dans l'air atmosphérique et pour en optimiser l'utilisation pour des applications. Ce manuscrit propose d'étudier plus en détail les processus de développement de cette décharge, puis d'aborder sa cinétique chimique et ses mécanismes de relaxation énergétiques.

L'application de très fortes surtensions et les résultats précédents suggèrent que les champs électriques sont élevés durant la phase de propagation et cela permet d'espérer que des électrons de haute énergie induisent une chimie différente de celle obtenue dans les autres décharges.

C'est pourquoi, dans le chapitre suivant, après avoir identifié les conditions correspondant aux différents régimes de décharges, nous mesurons par différentes méthodes la distribution de champ électrique à basse et à haute tension, puis nous apportons les premières mesures de densité et de température électroniques dans le régime diffus haute tension. Enfin, pour tenter de comprendre la distribution de champ et l'extension spatiale de la décharge, nous commentons la présence de rayons X en polarité positive.

2 Dispositif de génération de la décharge

L'étude expérimentale des décharges diffuses à pression atmosphérique menée dans ce travail est d'ordre fondamental. Elle s'attache à déterminer les particularités physiques d'une décharge soumise à des champs électriques appliqués extrêmes et les principaux paramètres influençant la décharge. Elle s'appuie sur un réacteur modèle dont la géométrie choisie, de type pointe-plan, est une géométrie simplifiée idéale pour ce type d'étude. L'objectif de ce chapitre est de donner une description détaillée de ce réacteur.

Le réacteur est conçu pour réaliser des décharges nanosecondes pulsées très haute tension à pression atmosphérique dans un flux d'air ou un autre mélange de gaz contrôlé. Il doit donc vérifier un certain nombre de fonctions spécifiques et est le produit de plusieurs années d'optimisation sur différents réacteurs précédemment développés au LPGP.

2.1 Caractéristiques générales du réacteur monopointe modèle adapté à la haute tension

2.1.1 Une géométrie axisymétrique modèle

Le réacteur monopointe a été conçu pour réaliser des études sur une décharge modèle, c'est-à-dire une décharge unique très stable dans le temps et l'espace permettant de déterminer des grandeurs physiques variées avec une relative simplicité : densités d'électrons, de neutres, d'espèces excitées radiatives et métastables, températures, champ électrique, photons UV-vis et X, onde de choc, entre autres.

La géométrie pointe-plan de symétrie cylindrique est une géométrie classique ayant deux avantages considérables dans le cas des décharges diffuses. Tout d'abord, la décharge est très stable : elle part toujours de la pointe et emprunte le plus court chemin jusqu'au plan. N'étant pas soumise à des effets de filamentation, chaque décharge est très reproductible et permet des mesures moyennées sur plusieurs décharges. D'autre part, la symétrie réduit à deux le nombre de dimensions à étudier, aussi bien expérimentalement que numériquement. En effet, une décharge pointe-plan est inhomogène à cause des champs forts près de la pointe et présente de très forts

gradients sur des échelles submillimétriques nécessitant de réaliser des cartographies spatio-temporelles très précises pour décrire correctement les phénomènes physiques. Cela nécessite du temps et génère une grande quantité de données. L'axisymétrie assure donc une réduction considérable du temps de mesure et de calcul. En outre, expérimentalement, il est fréquent de réaliser des mesures intégrées sur une ligne de visée. L'axisymétrie de la décharge permet alors de remonter aux quantités locales après correction par inversion de la transformation d'Abel.

A partir de cette géométrie de base, des paramètres déterminants, notamment pour la distribution du champ électrique, doivent être modulables. Il est ainsi possible d'ajuster la distance pointe-plan et d'intervertir la pointe et le plan pour pouvoir inverser la polarité de la tension. Une coupe annotée du réacteur monopointe peut être observée sur la figure 16.

2.1.2 Une géométrie coaxiale adaptée à la haute tension

La génération et la propagation des impulsions de tensions de l'ordre de 100 kV avec des fronts de montée de l'ordre de la nanoseconde est complexe. Elle est notamment susceptible d'induire de fortes perturbations électromagnétiques pouvant non seulement perturber la décharge elle-même mais également les appareils électroniques environnants. Un principe bien connu de protection contre les perturbations électromagnétiques est le principe de la cage de Faraday ou plus spécifiquement du blindage électromagnétique. La composante électrique du champ induit un courant au sein du conducteur réduisant le champ électromagnétique à l'intérieur du matériau.

Afin de transmettre l'impulsion de très haute tension, des câbles coaxiaux constitués d'une âme conductrice et d'un blindage tressé ont donc été utilisés de manière systématique. Le réacteur lui-même est construit sur cette idée de blindage à symétrie coaxiale. Il est structuré de la manière suivante : une décharge pointe-plan dans la prolongation du câble de haute tension coaxial et d'un shunt résistif relié à la masse et entourée dans une enceinte conductrice également reliée à la masse. La tresse du câble haute tension est aussi reliée à l'enceinte du réacteur pour assurer l'égalité des masses. Cette répartition coaxiale et entièrement blindée a prouvé une excellente efficacité de protection électromagnétique. En outre, cette répartition des masses assure une complète protection de l'utilisateur contre la haute tension. Si malgré tout

des parasites perturbent les appareils environnants en passant par des connexions câblées, une solution est de placer des anneaux de ferrite autour de câbles pour couper les hautes fréquences, caractéristique des parasites.

Un autre avantage de la conception d'un réacteur totalement coaxial est d'adapter au mieux les impédances, ce qui conserve les propriétés du signal de tension jusqu'à la pointe, améliore la qualité des signaux de courant mesurés et transmet un maximum de puissance à la décharge.

Dans l'enceinte même du réacteur les champs électriques sont extrêmes et des décharges parasites sont susceptibles de se former. Plusieurs précautions ont été prises pour limiter leur apparition. Tout d'abord la position des masses est éloignée de plusieurs centimètres de la décharge. Cette distance peut être estimée simplement en divisant la valeur maximale de la tension qui peut être appliquée à la pointe (85 kV) par le champ de claquage dans l'air (25 kV/cm). La contrepartie de cette précaution est la création de grands volumes rendant la circulation de gaz très complexe. Pour limiter en partie ce volume, une pièce de téflon comble la partie basse de la chambre du réacteur (voir figure 16). Ce matériau est diélectrique ce qui représente l'autre avantage de limiter la formation de décharges parasites. Enfin, hormis la pointe, tous les angles métalliques sont fortement adoucis pour limiter l'effet de pointe favorisant l'apparition de décharges parasites.

L'ensemble des paramètres du réacteur discuté ci-dessus est détaillé dans la table 1. Les décharges obtenues avec le dispositif final sont particulièrement reproductibles et les signaux très peu parasités.

2.1.3 Une atmosphère contrôlée

Diverses applications environnementales bénéficieraient du développement de nouveaux réacteurs plasmas dans l'air à pression atmosphérique. Afin d'identifier plus facilement les mécanismes en jeu dans cette décharge, le flux de gaz est contrôlé. Les études sont faites dans de l'air synthétique pur (ALPHAGAZ 1) ou bien dans des mélanges de gaz ; azote, oxygène et vapeur d'eau, éventuellement en présence de faibles concentrations d'acétone qui représente une molécule polluante difficile à détruire. La console de préparation des gaz sera présentée

Paramètres	Géométrie et matériaux
Rayon de courbure de la pointe (μm)	10, 50, 100, 200
Matériau de la pointe	aluminium, titane, inox, cuivre, molybdène, tungstène
Configuration du plan	circulaire de rayon 5 cm
Matériau du plan	cuivre
Distance pointe plan	réglable au demi-millimètre entre 1 mm et 4 cm
	Paramètres électriques
Profils de tension (n°)	1, 2, 3
Front de montée de chaque profil (ns)	1 à 2, 3 à 4, 5 à 6
Durée à mi-hauteur (ns)	5 à 6, 9 à 10, 14 à 15
Tension maximale (kV)	réglable entre 15 et 100 kV par pas de 1 à 3 kV
	Gaz
Nature du gaz	Air ambiant, air sec contrôlé (alpha gaz 1 : 80% N_2, 20% O_2) pur ou ajout d'acétone, air humide à humidité relative contrôlée entre <1% et 75% d'humidité relative
Débit	1 L/min

TABLE 1: Paramètres importants du réacteur.

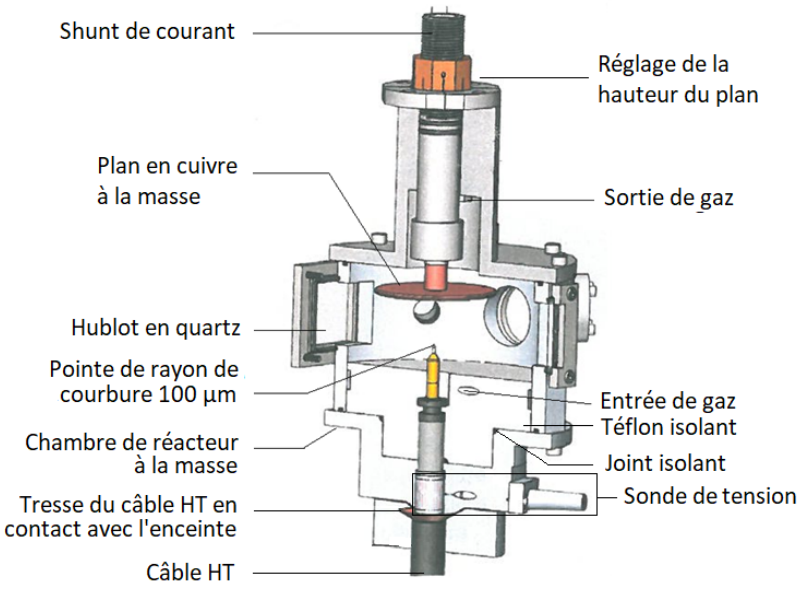


FIGURE 16 – Coupe du réacteur indiquant les principaux éléments qui le constituent.

ci-après. La géométrie de l'enceinte et le choix des matériaux permettent donc également de contrôler le flux de gaz, ils sont déterminés de manière à inclure un renouvellement et un bon confinement du gaz. Dans le réacteur monopointe, ce dernier est injecté parallèlement à l'axe pointe-plan, depuis la pointe vers le plan, pour favoriser le renouvellement du gaz au niveau de la pointe. Le volume du réacteur est d'environ 1.7 L. L'étanchéité est assurée par des joints.

Aux caractéristiques essentielles précédentes, précisons que d'autres fonctionnalités doivent être prises en compte dans la conception du réacteur pour permettre l'étude de la décharge dans de bonnes conditions. Ainsi, un accès à différents diagnostics notamment des diagnostics optiques et laser est assuré par 4 hublots de quartz (UV-vis) disposés en croix.

2.2 Console de préparation du gaz

Pour réaliser des mélanges de gaz une console reliant trois débitmètres a été mise en place (voir figure 17). Elle permet de moduler la composition d'un gaz en mélangeant jusqu'à deux gaz différents avec des proportions choisies jusqu'à 1,5 L/min au total. L'un des deux gaz peut passer dans un vaporisateur en verre pour charger le gaz en humidité ou en COV par exemple. Dans les travaux présentés dans cette thèse, de la vapeur d'eau distillée est ainsi ajoutée à certains mélanges. Le gaz entre dans le vaporisateur par une tige en verre plongée dans l'eau. Les

bulles de gaz se chargent en vapeur d'eau alors qu'elles remontent vers la surface. Des tortillons de verre sont immergées dans le bulleur pour briser les grosses bulles et ainsi augmenter la surface des bulles en contact avec l'eau.

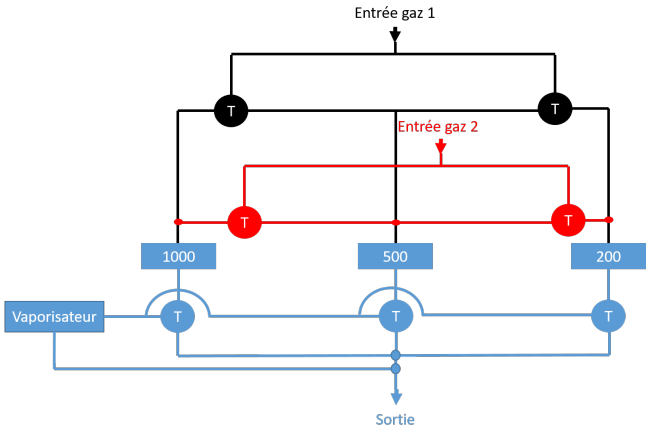


FIGURE 17 – Schéma de principe de la console de préparation des gaz.

La difficulté principale à travailler avec de la vapeur d'eau est due à sa facilité à condenser. Des expériences sont prévues à la saturation, c'est-à-dire à un niveau d'hygrométrie (ou d'humidité relative) de 100%. L'air chargé en eau dans le vaporisateur à 100% d'humidité a donc un point de rosée égal à sa température et condensera dès qu'il entrera en contact avec un matériau à peine plus froid.

• La précaution principale a été d'éviter les points froids dans le système de conduite du gaz depuis le vaporisateur jusqu'en sortie du réacteur. Pour cela, le vaporisateur a été plongé dans un bac d'eau plus froide que l'air ambiant d'au minimum six degrés, le bac jouant le rôle de thermostat. La différence de température entre l'air chargé en eau et le reste des conduites minimise le risque de condensation.

• Une deuxième précaution est de diminuer l'hygrométrie de l'air, assurant un point de rosée plus bas que la température des conduites. L'air saturé en eau à la température du thermostat est dilué avec de l'air sec plus chaud après le passage dans le vaporisateur.

La détermination de la concentration en eau dans l'air peut être donnée par l'équation de

Dupré ou l'équation d'Antoine par exemple, valables à pression atmosphérique. Dans notre cas, elle a été faite à partir de l'équation d'Antoine. Cette dernière relie la température de l'air humide à la pression de vapeur saturante par la relation :

$$log(\frac{P_s[Pa]}{P_0[Pa]}) = a - \frac{b}{T[K] + c}$$

où P_s est la pression de vapeur saturante, P_0 est la pression standard et a, b, et c sont les coefficients d'Antoine. Ces coefficients sont donnés à une température fixée dans la limite de validité de l'équation. Les valeurs des coefficients à 300 K sont respectivement 5,40221, 1838,675, et -31,737.

Connaissant le rapport de la pression de vapeur saturante de l'air avec la pression totale après le vaporisateur et connaissant la température de l'air dans le vaporisateur, la fraction molaire d'eau dans le mélange et donc la concentration en eau dans l'air en sortie du vaporisateur peuvent être déterminées.

2.3 Electrodes

La configuration principalement utilisée pour les études menées est une configuration pointe-plan. La distance inter-électrodes est modulable entre 1 et 30 mm avec une précision demi-millimétrique.

Le plan est en cuivre, il s'agit d'un disque de 5 cm de diamètre. Les pointes ont des caractéristiques plus diverses : différents matériaux ont été utilisés, choisis notamment en vue des expériences sur la détection de rayons X ; aluminium, titane, inox, cuivre, molybdène et tungstène. Ces matériaux ont des spectres d'émission de rayons X spécifiques lorsqu'ils sont soumis à des impacts d'électrons de haute énergie. Pour chaque matériau, des pointes paraboliques de rayon de courbure 10, 50, 100 et 200 μm ont permis d'utiliser l'effet de pointe et donc de travailler avec des champs statiques déjà de l'ordre de quelques centaines de kV/cm (à 85 kV) à une centaine de microns de la pointe avec une grande stabilité (voir figure 18).

Par contre, au fur et à mesure de leur utilisation, les pointes s'érodent. Le rayon de courbure s'agrandit peu à peu, des dépôts se créent et la forme de la pointe devient pour certains

matériaux légèrement irrégulière. Le champ statique peut alors être significativement diminué au voisinage de la pointe si l'érosion est importante. Des profils de pointes neuves et usagées sont présentés en figure 19 et des profils de champ statiques pour deux rayons de courbures différents présentés en figure 18. Lors des expériences réalisées durant cette thèse, un soin particulier a donc été apporté à la mesure régulière du rayon de courbure de chaque pointe. Pour autant, l'effet du rayon de courbure sur la propagation de la décharge reste très faible avec des rayons de 10 μm à 200 μm et n'est en conséquence pas encore clairement établi [77]. Une hypothèse pour expliquer cette faible dépendance est que le rôle du champ statique au niveau de la pointe est principalement d'amorcer la décharge : une fois que le plasma est créé, il se développe et se propage sous l'effet de sa propre charge d'espace à condition d'avoir un champ statique suffisant. Cependant cette hypothèse reste une explication très simplifiée qui ne peut s'appliquer qu'à des rayons de courbure variant peu. Le plan montre également des marques d'érosion avec le temps mais un polissage régulier permet de conserver une surface de qualité.

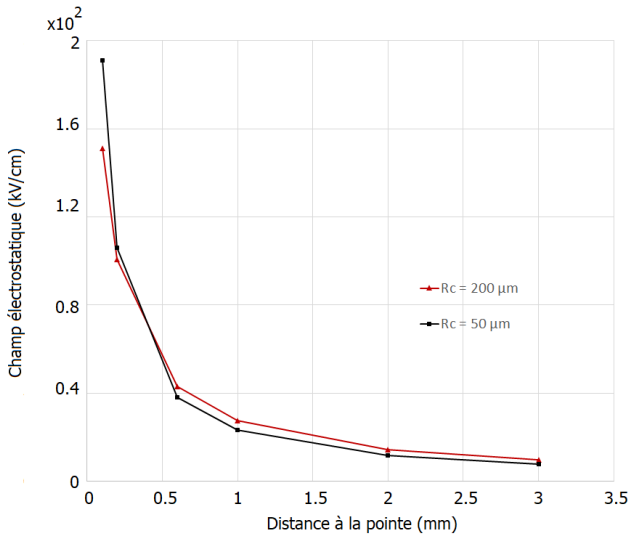


FIGURE 18 – Champ électrostatique analytique au voisinage de la pointe pour des pointes de rayons de courbure 50μm et 200μm et une tension appliquée à la pointe de 15,7 kV. Le modèle analytique utilisé est celui d'une pointe parabolique face à un plan à une distance de 18 mm. Si le rayon de courbure augmente, ce qui est le cas avec l'errosion progressive de la pointe, le champ diminue près de la pointe mais augmente à partir une certaine distance de la pointe.

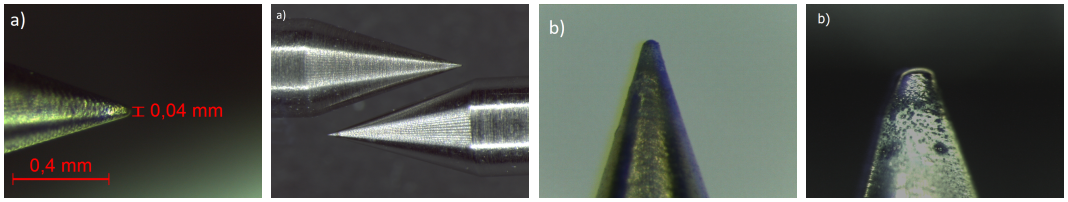


FIGURE 19 – a) Pointes neuves observées au microscope binoculaire. b) Les mêmes pointes qu'en -a après avoir été soumises à des tensions jusqu'à 85 kV et des courants supérieurs à 200 A.

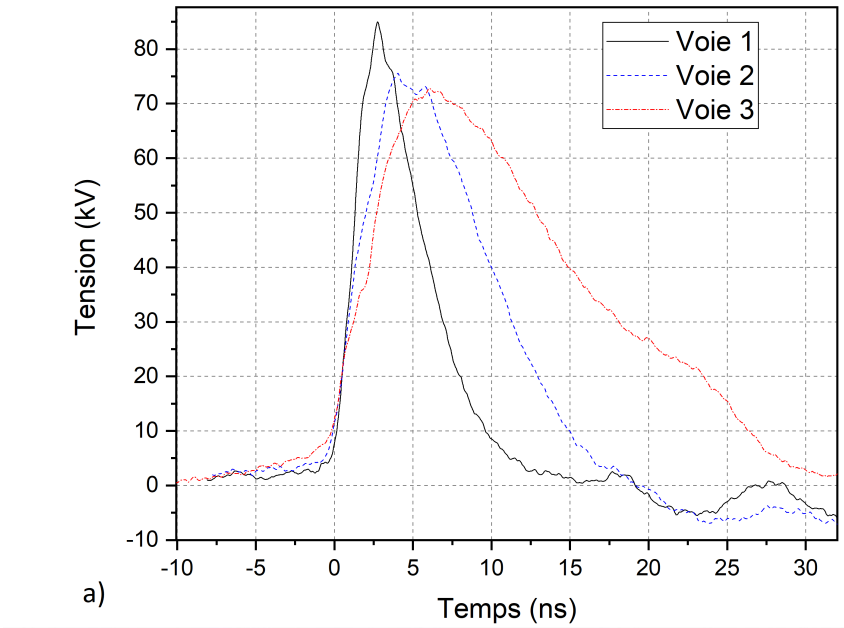
2.4 Alimentation électrique

Le générateur est commercial (FPG 50-1NMX3A15) et a été développé par FID GmbH pour le projet. Notamment, il peut délivrer trois formes d'impulsions haute tension ayant un temps de montée et une longueur d'impulsion différents, ces deux paramètres étant entre autres essentiels à l'étude de l'influence des forts champs électriques sur la décharge. Mais chacune des impulsions de tension est positive, unique, et leur amplitude peut atteindre plusieurs dizaines de kilovolts avec un temps de montée en tension de l'ordre de quelques nanosecondes. Les caractéristiques principales des trois impulsions générées sont présentées en table 2. et les impulsions de tensions pour les trois voies à 85 kV sont tracées en figure 20 a). La figure 20 b) montre les différentes voies d'entrée et de sortie du générateur qui seront utiles aux expériences et aux discussions sur les différents dispositifs de synchronisation utilisés pour chaque diagnostic.

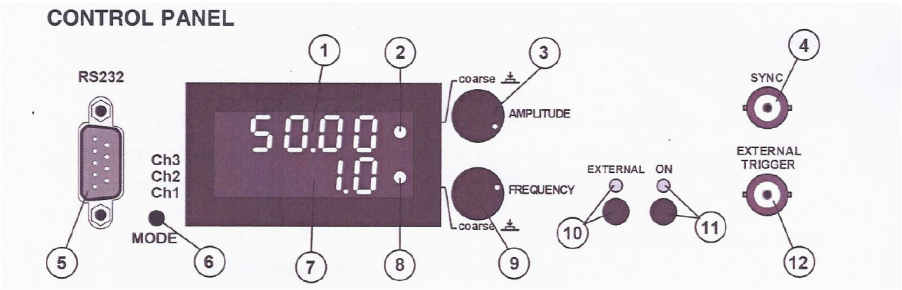
Grandeur caractéristique	**Voie 1**	**Voie 2**	**Voie 3**
Tension maximale à la pointe [kV]	20 à 85	20 à 85	20 à 85
Temps de montée [ns]	1 à 2	3 à 4	5 à 6
Durée de l'impulsion à mi-hauteur [ns]	5 à 6	9 à 10	14 à 15
Temps de décroissance [ns]	4 à 5	6 à 8	10 à 12
Ènergie maximum du pulse [mJ]	300	600	900
Fréquence maximum [kHz]	1	1	1

TABLE 2: Caractéristiques principales du générateur du LPGP

L'impulsion de tension peut être délivrée selon deux systèmes de synchronisation : soit le générateur constitue l'horloge maîtresse, soit il est déclenché par un signal extérieur. Dans le



a)



1. Amplitude de tension de commande
2. Indicateur de l'ajustement grossier de l'amplitude
3. Bouton de réglage de l'amplitude
4. Voie de sortie d'un signal de synchronisation
5. Connecteur RS 232
6. Bouton de sélection de la voie
7. Affichage de la fréquence de répétition
8. Indicateur de l'ajustement grossier de la fréquence
9. Bouton de réglage de la fréquence de répétition
10. Bouton et LED du mode de déclenchement externe / interne
11. Bouton et LED de marche / arrêt de la génération d'impulsion
12. Voie d'entrée d'un signal de déclenchement externe

b)

FIGURE 20 – a) Evolutions temporelles de l'impulsion principale de tension mesuré au niveau de l'électrode pour les voies 1, 2 et 3 à 85 kV. Les temps de montée de la tension correspondants sont de 2, 2.8 et 5.2 ns. b) Schéma des entrées et sorties du générateur.

premier cas, pour gérer la synchronisation, il est possible d'utiliser le signal TTL de la sortie (4) qui est généré 256 ns précisément avant l'impulsion de tension et le jitter inter-impulsion est de l'ordre de 1.5 μs. Dans le deuxième cas, il faut rajouter un délai de 750 μs (± 1.5 μs) entre la réception du signal extérieur qui arrive à l'entrée (12) et le déclenchement de l'impulsion de tension.

2.5 Diagnostics électriques

Les signaux électriques étudiés ont la particularité d'être d'amplitude très élevée et de varier fortement sur des échelles de temps nanosecondes. Leur analyse nécessite des appareils de mesure adaptés. L'oscilloscope utilisé est un Lecroy de fréquence d'échantillonnage 10 GS/s et de bande passante 40 GHz. La résolution temporelle est donc au minimum limitée à 100 ps.

2.5.1 Sonde de tension

La sonde de tension utilisée est un diviseur capacitif coaxial qui est intégré à la ligne coaxiale haute tension pour permettre de mesurer des signaux contenant des harmoniques de très haute fréquence, comme ici et être la moins intrusive possible par rapport à la ligne haute tension. Elle est placée au plus près de la pointe pour éviter les pertes d'atténuation dans le câble et pour mesurer avec le plus d'exactitude possible la distorsion de l'impulsion de tension suite à sa réflexion partielle en bout de câble. Cette sonde de tension capacitive a été réalisée au laboratoire, son principe est rappelé en figure 21. Elle est couplée à une sonde commerciale basse tension de haute bande passante afin de ne pas déformer l'impulsion haute tension. C_0 est la capacité entre l'âme du câble haute tension et une feuille de cuivre enroulée autour de l'isolant du câble HT et C_m est la capacité entre cette feuille conductrice et la tresse de masse du câble. La valeur de C_m est déterminée par la nature et l'épaisseur de l'isolant ($C_m = \frac{2\pi\epsilon_r\epsilon_0}{ln(\frac{R_{ext}}{R_{int}})}L$). La tension à la pointe V_0 est obtenue selon : $V_0 = C_{attsonde}\frac{C_0+C_m}{C_m}V_m$ où V_m est la tension mesurée par la sonde et $C_{attsonde}$ est le coefficient d'atténuation de la sonde. Dans notre cas, la sonde utilisée a un coefficient d'atténuation de 100 et est limitée à la mesure de signaux de 2 kV.

En réalité, la tension réelle au niveau de la pointe est proche du double de la tension délivrée par le générateur. Cela est dû à la réflexion de l'impulsion de tension à l'extrémité du câble coaxial. En effet, l'impédance du câble coaxial (50 Ω) n'est pas adaptée à l'impédance du milieu

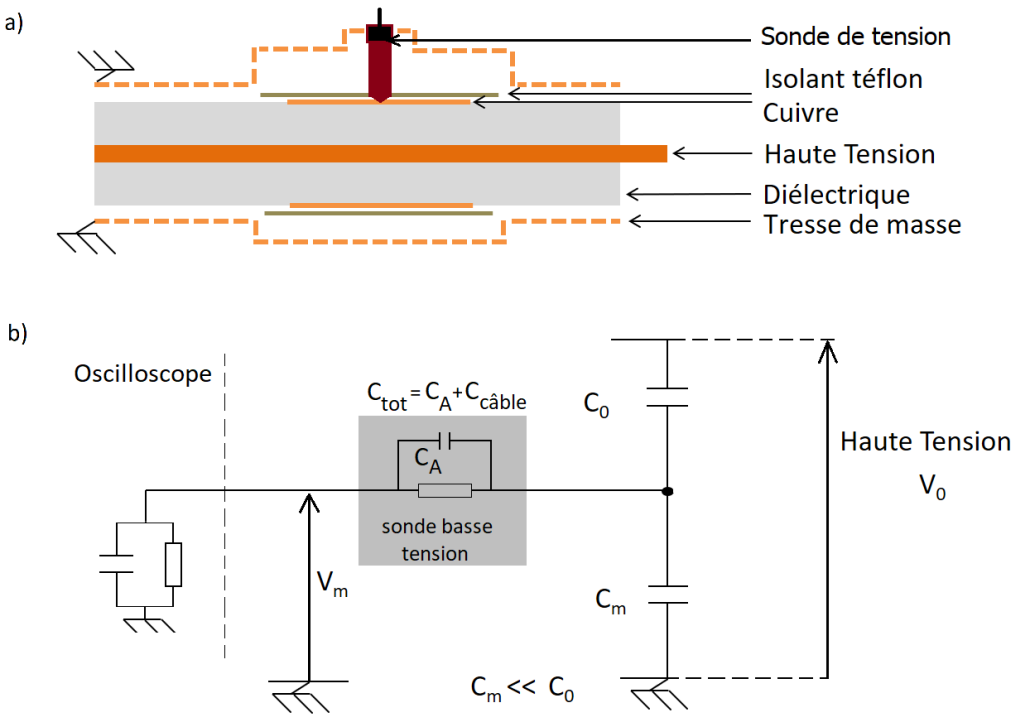


FIGURE 21 – a) Schéma de principe d'une sonde capactive et b) sa représentation électrique. L'impédance de la sonde, désignée par la capacité totale C_{tot}, doit être adaptée à l'impédance de l'oscilloscope.

en sortie de câble, ici de l'air. En théorie, pour un circuit ouvert, l'onde est réfléchie totalement en bout de câble. L'impulsion de tension est donc déformé : elle s'additionne avec la portion de l'onde se propageant encore vers la pointe (voir figure 4.4 de [78]). Le maximum de tension mesuré à la pointe est donc, en théorie, le double de la tension de commande du générateur. En pratique, pour une tension délivrée par le générateur de 50 kV, la tension mesurée à l'électrode n'atteint que 85 kV (voir figure 22 b)). Dans la suite de ce document, nous n'évoquerons plus que la tension mesurée à l'électrode, sauf mention contraire.

La sonde de tension réalisée au laboratoire doit encore être calibrée avec une sonde haute tension commerciale. Cette dernière est directement reliée à la pointe pour les mesures. La linéarité des mesures obtenues avec la sonde haute tension et la sonde capacitive est montrée en figure 22 a) et justifie l'application d'un coefficient correcteur constant jusqu'à 50 kV. Les courbes finales de calibration de la sonde capacitive sont présentées en figure 22 b). L'amplitude de tension mesurée à la pointe est presque le double de la tension du générateur, comme expliqué ci-dessus.

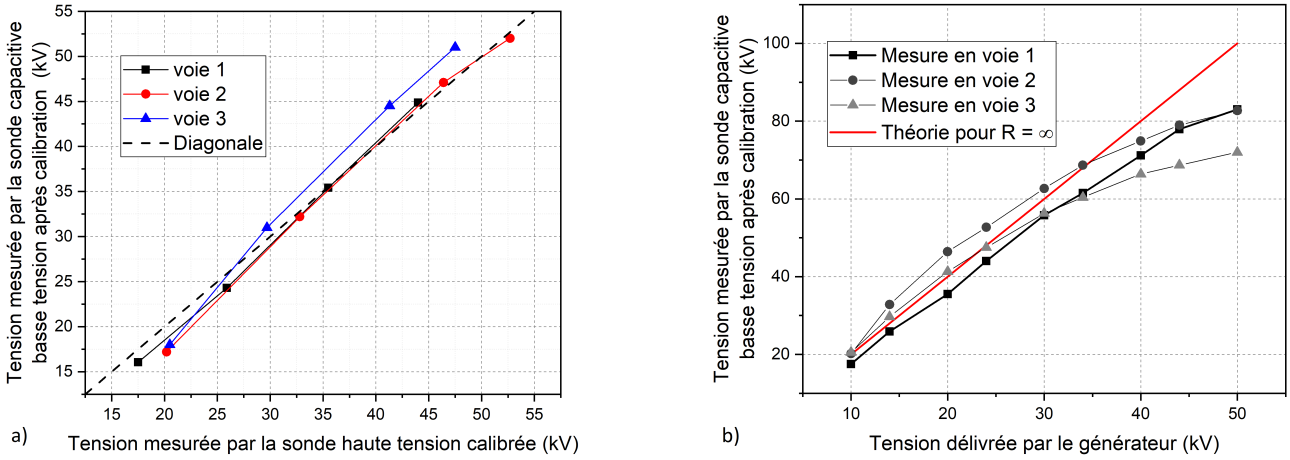


FIGURE 22 – a) Linéarité des mesures obtenues avec la sonde haute tension et la sonde basse tension. b) Doublement de l'amplitude de tension à la pointe en voies 1, 2 et 3.

L'évolution temporelle du pulse de tension est présentée en figure 23. Un trait caractéristique de l'impulsion de tension est la légère chute du tension à l'instant de l'arrivée de la décharge au plan (t_c) du fait de la chute de la résistivité du milieu. L'évolution temporelle complète de l'impulsion montre les oscillations de tension résiduelles.

L'effet de la géométrie du réacteur est très visible en figure 24. La tension est mesurée à la

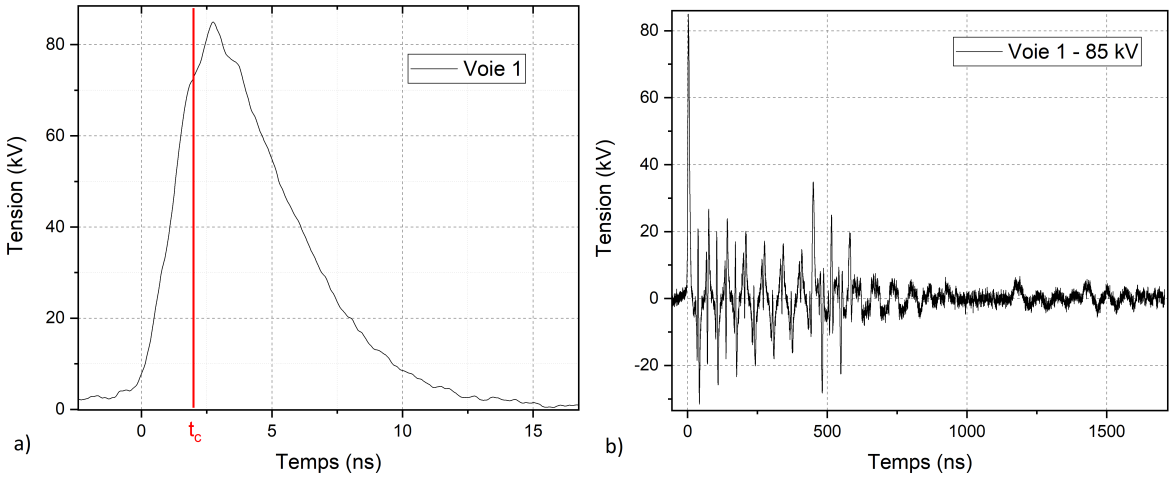


FIGURE 23 – a) Évolution temporelle du pulse de tension en voie 1. t_c représente l'instant où la décharge atteint le plan, créant un canal conducteur entre les deux électrodes. La brusque chute de la résistivité du milieu au moment de la jonction provoque une légère baisse de tension. b) Evolution temporelle complète du pulse de tension en voie 1 à 85 kV montrant les oscillations de tension résiduelles.

pointe dans deux situations : la première est une configuration ouverte du réacteur où seul le socle du réacteur, la pièce en téflon et la pointe (laissée à l'air libre) sont conservés, la deuxième situation correspond au réacteur complet fermé. On observe que la tension double effectivement lorsque la pointe ouvre sur l'air ambiant, considéré de résistance infinie. Lorsque le réacteur est fermé, plus la tension de commande augmente plus le pourcentage de réflexion de l'onde HT diminue. L'éloignement du plan de 2 à 5 cm modifie considérablement l'énergie consommée par la décharge mais a très peu d'effet sur la tension mesurée. Ce n'est donc pas la décharge qui est à l'origine de cette chute de tension, a priori. Il s'agit probablement plutôt du fait que le réacteur change la capacité équivalente en bout de câble.

2.5.2 Sonde de courant

Le courant est mesuré à l'aide d'un shunt résistif de 0.2 Ω et de bande passante 1.2 GHz. Cette très faible valeur de résistance limite la chute de tension provoquée par sa présence dans le circuit et limite les pertes par effet joule. Le principe d'utilisation d'un shunt résistif est de mesurer la tension aux bornes de la résistance et d'en déduire le courant par la loi d'Ohm. A nouveau, le choix d'un shunt coaxial permet de surcroit de limiter les effets d'inductance

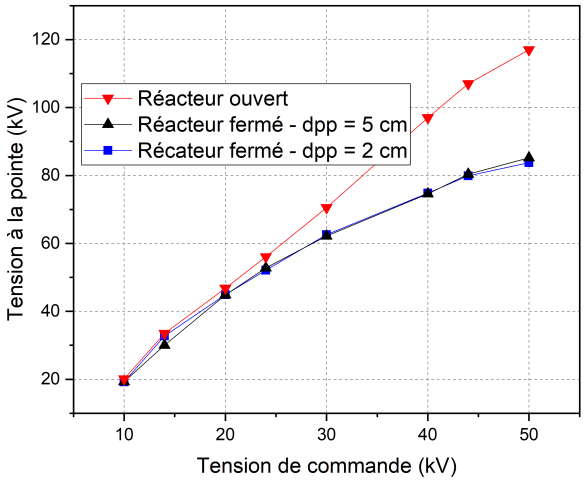


FIGURE 24 – Tension mesurée à la pointe en fonction de la tension délivrée par le générateur et de la distance pointe-plan.

parasite de la résistance.

Si la tension est obtenue par lecture directe de la mesure de la sonde calibrée, le courant mesuré par le shunt est quant à lui constitué de la somme du courant capacitif i_C (dû à la variation temporelle de la tension qui crée un appel de charge à la surface des électrodes) et du courant de décharge i_d. Ce dernier est obtenu par soustraction du courant capacitif au courant total i_{tot}. Pour obtenir le courant capacitif ($i_C = C\frac{dU}{dt}$), la capacité C du système doit être déterminée. Elle ne dépend que de la géométrie du système et non de la présence du plasma. Pour la déterminer, nous nous plaçons donc dans une configuration sans plasma où le courant capacitif n'est autre que le courant total. En appliquant $i_{tot} = i_C = C\frac{dU}{dt}$, on obtient la capacité du système. Finalement, en présence de décharge :

$$i_d = i_{tot} - C\frac{dU}{dt}$$

La nature du courant de déplacement est plus difficile à appréhender. Lorsqu'un électron arrive à la pointe, il est neutralisé par l'une des charges positives qui s'est accumulée dans la capacitance formé par les deux électrodes lors de la montée en tension. Cette charge peut donc être renouvelée par le circuit externe si le temps de renouvellement est bien plus court que la dynamique de la décharge. Dans nos conditions, l'impédance de la ligne de 50 Ω et la capacitance de 0.3 pF donnant un temps caractéristique de seulement 15 ps. Or, en 15 ps, la dérive des charges dans le gap est très limitée, quelques micromètres. Le courant de décharge peut donc être mesuré.

L'énergie consommée par la décharge est obtenue par intégration temporelle du produit du courant et de la tension. Le résultat est très sensible au calage temporel des signaux qu'il faut donc régler avec une grande précision.

Afin de minimiser les oscillations sur les signaux électriques qui sont induits par des ruptures d'impédance, une résistance de 50 Ω et une capacité de 100 pF ont été placées en parallèle du shunt de courant. Les valeurs précises de la résistance et de la capacité ont été déterminées de manière empirique car il est difficile de modéliser les effets parasites dus à la géométrie du réacteur.

2.5.3 Synchronisation

La décharge ne durant que quelques nanosecondes, la synchronisation précise des signaux électriques est essentielle.
Les signaux de tension et de courant sont d'abord synchronisés en égalisant le courant capacitif (mesuré à une tension suffisamment basse pour qu'il n'y ait pas de décharge) à la dérivée de la tension. Ensuite, l'instant d'ouverture de la caméra d'imagerie rapide est déterminé en utilisant deux références temporelles. L'arrivée de la décharge au plan coïncide avec une légère baisse de la tension à l'anode (t_c sur la figure 23 a)) qui est due à la formation d'un canal de plasma conducteur. La deuxième référence est la simultanéité des instants où l'intensité de l'émission de la décharge au plan et du courant sont maximum. Une fois que la synchronisation est faite, il est possible de vérifier que l'instant d'ignition de la décharge correspond bien à l'instant auquel la caméra commence à détecter de l'émission lumineuse à la pointe. Enfin, la porte de la caméra du spectromètre est décalée jusqu'à l'instant auquel l'émission du second système positif de l'azote pour la transition $v' = 0 - v'' = 0$ à 337 nm est observée. En effet, $N_2(C)$ et $N_2^+(B)$ sont parmi les premières espèces radiatives créées dans nos conditions et l'émission de $N_2(C)$ domine largement le spectre comme nous le verrons dans les chapitres suivants.

Le schéma du système de synchronisation mis en place pour les signaux électriques, l'imagerie rapide et la spectroscopie d'émission est présenté en figure 25. La synchronisation des signaux obtenue est d'une précision meilleure que 300 ps. L'horloge externe est assurée par

un générateur de délai Stanford dont le jitter temporel est négligeable (<25 ps). Ce dernier déclenche le générateur qui fournit deux signaux : l'impulsion de tension au bout de 750 μs $\pm$ 1.5μs, précédé d'un signal de synchronisation qui le précède exactement de 256 ns (les délais indiqués correspondent à la voie 1). Ces deux signaux ont une instabilité inférieure à 100 ps. La caméra d'imagerie rapide est déclenchée par le signal de synchronisation du générateur. L'utilisateur peut cependant retarder le déclenchement de la caméra après l'arrivée de ce signal d'un délai temporel choisi. L'instabilité de la caméra est également inférieure à 100 ps.

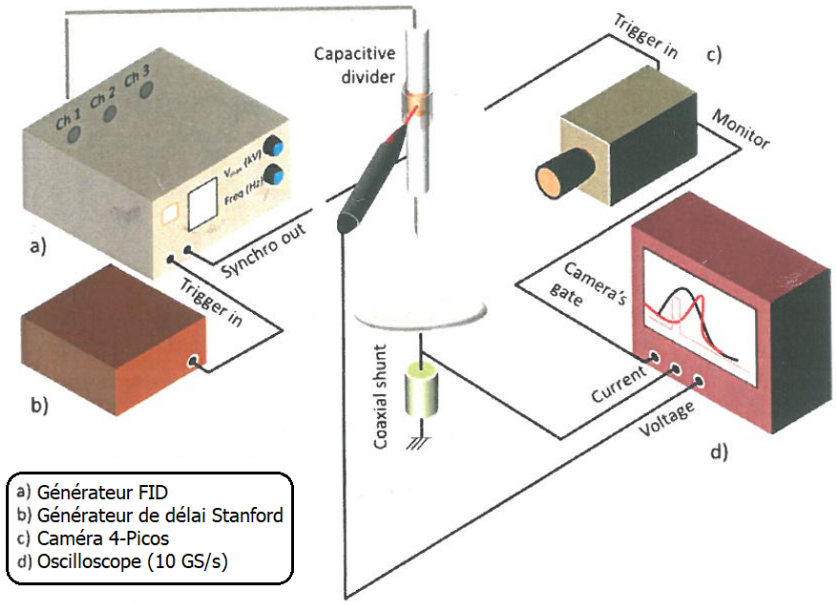


FIGURE 25 – Schéma du système de synchronisation de la décharge avec l'imagerie rapide et les diagnostics électriques.

2.6 Outil numérique de modélisation électrostatique et fluide dans la géométrie complexe du réacteur avec le logiciel COMSOL

Le réacteur monopointe a été conçu pour permettre des études très diverses. La contrepartie de cette grande flexibilité est une géométrie complexe influençant légèrement la distribution spatiale des lignes de champ électrique et surtout rendant difficile l'optimisation du contrôle de la dynamique des fluides avec la présence de volumes morts et d'obstacles visibles en figure 16. Le contrôle du flux est pourtant essentiel pour la maîtrise du processus de dépollution par plasma. En l'occurrence, la géométrie du réacteur sera donc réétudiée pour la conception d'un

réacteur multi-pointes mieux adapté aux applications environnementales.

Une étude du champ électrostatique est d'abord réalisée pour déterminer la cartographie du champ électrique appliqué en tenant compte de la géométrie complexe du réacteur. Ensuite, une étude de la dynamique du gaz dans le réacteur est effectuée principalement pour étudier le renouvellement du gaz dans le réacteur. Il s'agit notamment de savoir s'il existe des mouvements tourbillonnants et en combien de temps une particule est évacuée du réacteur, autrement dit, il s'agit d'estimer le nombre de décharges subies par une particule avant qu'elle soit évacuée. Cette information est essentielle pour la compréhension de l'effet de la décharge sur la destruction de composés organiques volatiles (COV) : la concentration de COV mesurée doit être rapportée au nombre de décharges qui ont eu lieu. Cependant, ce rapport est uniquement valable dans le cas d'un écoulement simple. Si des tourbillons sont formés ou bien si la distribution des vitesses du flux n'est pas symétrique par exemple, la dynamique des particules et donc l'analyse des résultats, est plus complexe. Lors de l'interprétation de certains résultats, nous reviendrons aux caractéristiques de la dynamique du fluide dans le réacteur, présentée ci-après.

2.6.1 Choix de la géométrie

Pour réaliser ces études, une géométrie simplifiée du réacteur est modélisée avec le logiciel COMSOL. Elle est représentée en figure 26. La modélisation est tridimensionnelle car les conduites d'arrivée et de sortie du gaz brisent l'apparente symétrie de révolution du réacteur. Il reste cependant une symétrie orthogonale par rapport au plan coupant le réacteur en passant par la pointe et l'axe centrale des conduites de gaz. C'est ce plan qui est représenté sur la figure 26.

2.6.2 Choix du maillage pour la modélisation électrostatique

Le maillage doit être très fin pour chaque région présentant des angles forts, tout particulièrement au niveau de la pointe qui possède un rayon de courbure d'environ 50 μm pour la plupart des études. Un détail du maillage au niveau de la pointe est illustré en figure 27.

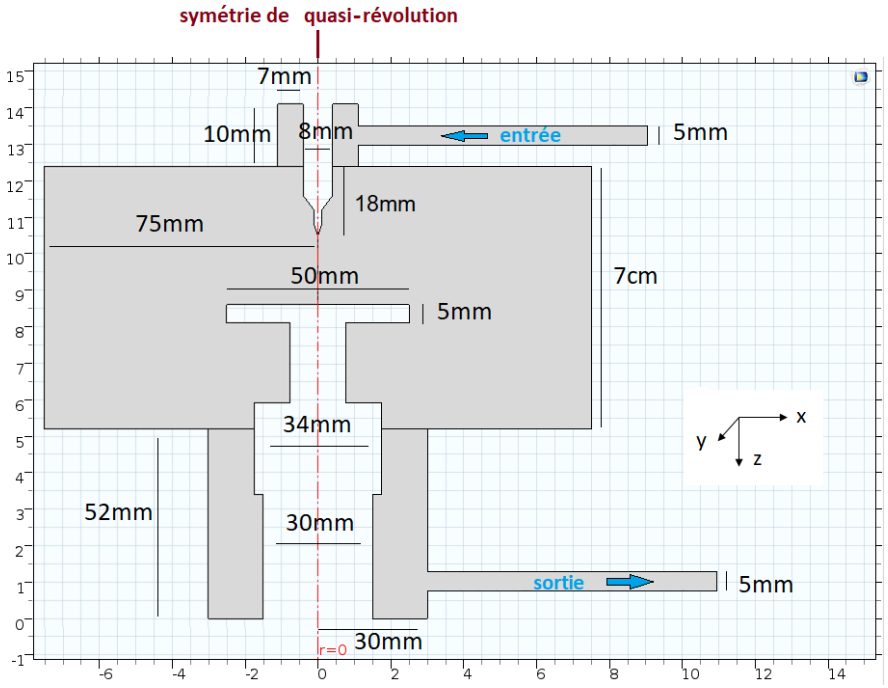


FIGURE 26 – Géométrie simplifiée et dimensions du réacteur modélisées dans le logiciel COMSOL.

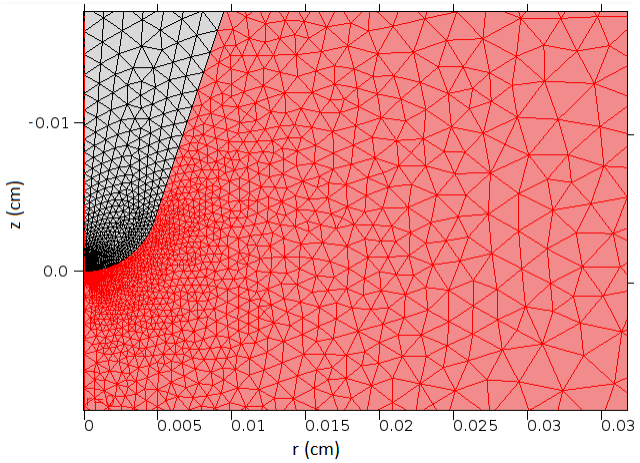


FIGURE 27 – Détail du maillage pour la modélisation électrostatique au niveau de la pointe.

2.6.3 Choix de la théorie électrostatique à utiliser

L'étude électrostatique est fondée sur l'équation de Poisson et la conservation de la charge :

$$\mathbf{E} = - \bigtriangledown V$$

$$\bigtriangledown.(\mathbf{D}) = \rho$$

$$\mathbf{n}.\mathbf{D} = 0$$

où $\mathbf{D} = \epsilon_0 \epsilon_r \mathbf{E}$. $\mathbf{E}$ est le vecteur champ électrique, V le potentiel électrostatique, ρ est la densité de charges en volume et $\mathbf{n}$ est le vecteur unitaire normal à la surface. Dans le cas électrostatique, $\rho = 0$. Les charges de surfaces sont prises en compte par la définition de conditions aux limites.

2.6.4 Profil axial du champ électrostatique à 85 kV

Le champ électrostatique atteint presque 4000 kV/cm au niveau de la pointe pour une tension appliquée de 85 kV, comme montré en figure 28. Cependant, comme le champ de claquage dans l'air est de l'ordre de 25 kV/cm, une décharge se forme bien avant que le champ appliqué n'ait atteint 4000 kV/cm. Une charge d'espace se structure alors qui écrante le champ appliqué et de telles valeurs de champ ne sont jamais atteintes. Lorsque le taux de montée en tension est relativement bas (environ 10 kV/cm/ns), la décharge a le temps de se développer complètement tandis que la tension est toujours proche de la tension d'amorçage. Inversement, lorsque le taux de montée en tension est très élevé (environ 50 kV/cm/ns), lors de son développement, la décharge est soumise à des tensions toujours plus élevées et il n'est pas évident que la dynamique de mise en place de l'écrantage soit suffisamment rapide pour être indépendante des variations de tension. Alors, le rôle du champ Laplacien pourrait être différent en fonction des paramètres de l'impulsion de tension, en particulier le taux de montée en tension et l'amplitude. Cela sera discuté en détail dans le chapitre 3.

2.6.5 Choix du maillage pour la modélisation fluide

Pour s'adapter à la modélisation fluide, le maillage est fortement affiné aux régions où les parois présentent des angles vifs. Une vue d'ensemble du maillage ainsi que certains détails sont présentés en figure 29.

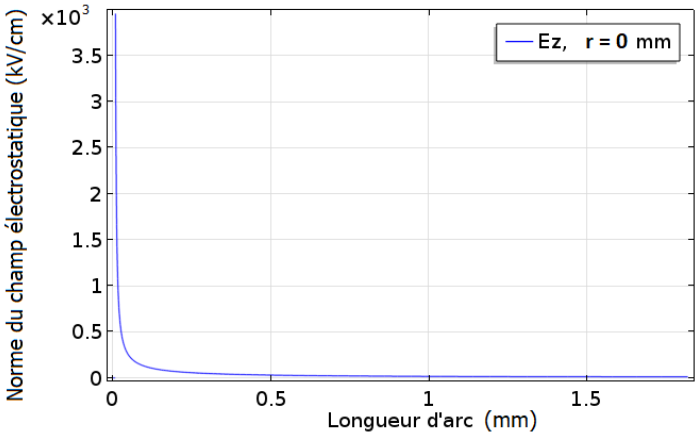


FIGURE 28 – Profil du champ électrostatique sur l'axe pointe-plan.

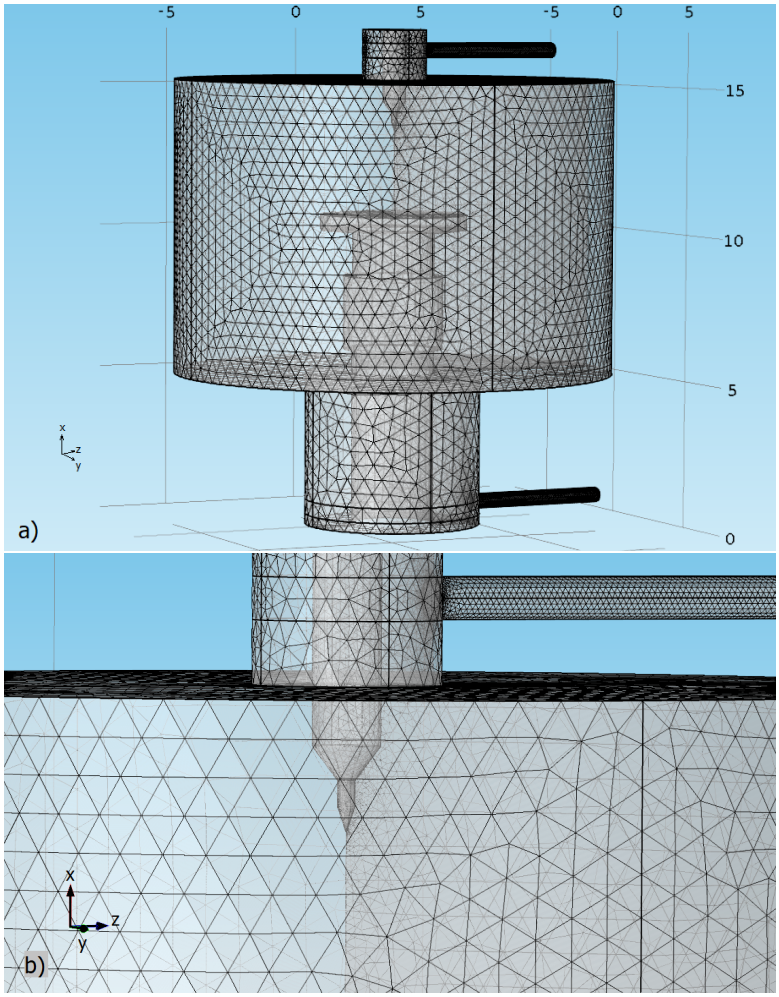


FIGURE 29 – a) Géométrie maillée du réacteur pour l'étude hydrodynamique, modélisée avec le logiciel COMSOL. Échelle en centimètre. b) Zoom au niveau de la pointe du maillage.

2.6.6 Choix de la théorie fluide à modéliser

Le débit imposé dans l'ensemble du réacteur est lent, fixé à 1L/min. Cependant, le gaz rencontre des obstacles dans des espaces confinés et des nombres de Reynolds (R_e) relativement élevés, de l'ordre de la centaine, sont atteints dans certaines conduites de petit diamètre. Les nombres de Reynolds dans les volumes typiques du réacteur sont indiqués dans la table 3.

Le choix du régime d'écoulement n'est pas évident. Pour un écoulement à nombre de Reynolds de quelques centaines, surtout dans des géométries complexes comme ici, la dynamique est déjà turbulente. Toutefois, la turbulence reste encore faiblement développée, ce qui signifie qu'un calcul instationnaire très bien résolu et sans modélisation turbulente pourrait encore fonctionner. Cette solution étant déraisonnablement coûteuse en temps de calcul, elle n'a pas été envisagée. Inversement, utiliser des modélisations pleinement turbulentes de type k_ϵ ou k_ω pour ces nombres de Re encore modérés est probablement inexact également. Cette géométrie suggère une situation intermédiaire délicate. Pour tenter de déterminer le régime qui décrit le mieux notre cas, des modélisations ont été réalisées dans chacun des trois régimes : laminaire, turbulent de type k_ϵ et turbulent de type k_ω. Bien que les régimes laminaire et turbulent montrent certaines différences significatives, de même pour les deux modèles de turbulence entre eux, les résultats sont cohérents quant aux grandes caractéristiques auxquelles il a été choisi de s'attacher (vitesse moyenne des particules, distribution générale des flux). Nous avons choisi de présenter ici les résultats du régime k_ω. Il s'agit d'un modèle dit de faible nombre de Reynolds, en faisant référence à la couche visqueuse, c'est-à-dire la couche proche de la paroi où les effets de viscosité dominent. Un tel modèle décrit correctement le fluide en limite de la paroi. Les profils de vitesse sur l'axe pointe-plan et à $r = \pm 1\ cm$ de cet axe, sont illustrés en figure 30.

Des résultats de la simulation mettant en évidence une dynamique complexe sont présentés en figures 30 et 31. Citons-en plusieurs caractéristiques :

• Malgré la faible vitesse du gaz, des "reflux" importants sont observés pour certaines trajectoires. Cela signifie que le gaz traité par le plasma en régime périodique n'est pas un gaz frais. Il comporte déjà des particules stables comme l'ozone qui ont été modifiées ou formées par des décharges antérieures. Le comportement du plasma n'est donc pas nécessairement représentatif

Volume typique du réacteur	Longueur caractéristique [m]	Vitesse caractéristique $[m.s^{-1}]$	Nombre de Reynolds
Canal d'entrée et sortie de gaz	0.005	0.85	272
Volume cylindrique du support de pointe	0.014	0.12	97
Chambre du réacteur	0.15	0.0009	9

TABLE 3: Estimation du nombre de Reynolds dans les volumes typiques du réacteur avec une modélisation simple négligeant les obstacles.

du gaz injecté. En particulier, l'analyse des données mesurées sur l'état des molécules par les divers diagnostics, par exemple le diagnostic de fluorescence induite par laser sur la molécule OH, doit tenir compte du nombre de décharges subies par ces molécules [31].

• La distribution spatiale des vitesses fluides est très asymétrique. A son entrée dans le réacteur, le fluide bute sur le support de pointe et une majeure partie le contourne. Au niveau de l'axe pointe-plan, l'écoulement du fluide est alors caractérisé par deux zones de vitesse variant d'un facteur 3 environ (voir figure 30). Le nombre de décharges subies par chaque particule dépendra donc de sa trajectoire dans le volume.

• L'ordre de grandeur de la vitesse des particules varie entre 0,1 et 0,01 $m.s^{-1}$ selon leur position dans un cylindre de 1 cm au voisinage de la pointe. Si on néglige les reflux, pour une distance pointe-plan de 2 cm et une fréquence de répétition de 5 Hz, le nombre de décharges subies par une particule stable (l'ozone par exemple) est de l'ordre de 1 à 2 décharges. Enfin, selon la trajectoire, le nombre de reflux peut aller jusqu'à quelques dizaines pour des particules qui observent une trajectoire piégée comme en figure 31 c). Pour les autres particules, selon leur durée de vie, leur répartition spatiale pourra être éventuellement être légèrement affectée.

On comprend l'importance de connaître et maîtriser la dynamique du fluide dans un réacteur de dépollution et dans les réacteurs d'étude pour l'analyse de données. Cette dynamique

sera discutée lors de l'analyse des résultats.

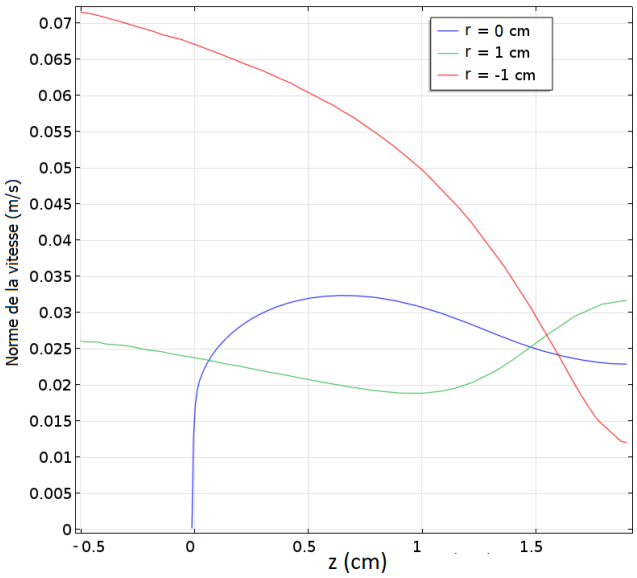


FIGURE 30 – Résultats de la simulation avec le logiciel COMSOL. Vitesse du fluide le long de l'axe pointe-plan et à 1 cm de l'axe dans la direction z correspondant à la zone de fort renouvellement du gaz près de la pointe et son symétrique par rapport à la pointe.

2.7 Outil numérique de modélisation 2D électrodynamique d'une décharge haute tension

E. Marode et son groupe ont initié le développement d'un modèle numérique fluide 2D d'une décharge streamer [24, 79]. Nous comparerons ses résultats aux expériences. Le modèle résout les équations de dérive-diffusion des électrons et des ions positifs et négatifs. Il inclut également un terme source de photo-ionisation comme décrit dans [80]. Un maillage adaptatif est appliqué pour suivre les régions de fort gradient de l'onde d'ionisation.

Les équations de dérive-diffusion sont écrites en coordonnées cylindriques, la forme générale étant :

$$\frac{\partial n}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x}(n\omega_x - D_x\frac{\partial n}{\partial x}) + \frac{1}{r}\frac{\partial}{\partial r}[r(n\omega_r - D_r\frac{\partial n}{\partial r})] = S$$

où n est soit la densité des électrons, soit des ions positifs soit des neutres, les ω sont les vitesses de conduction, les D les coefficients de diffusion et S le terme source qui lui est spécifique à chaque espèce.

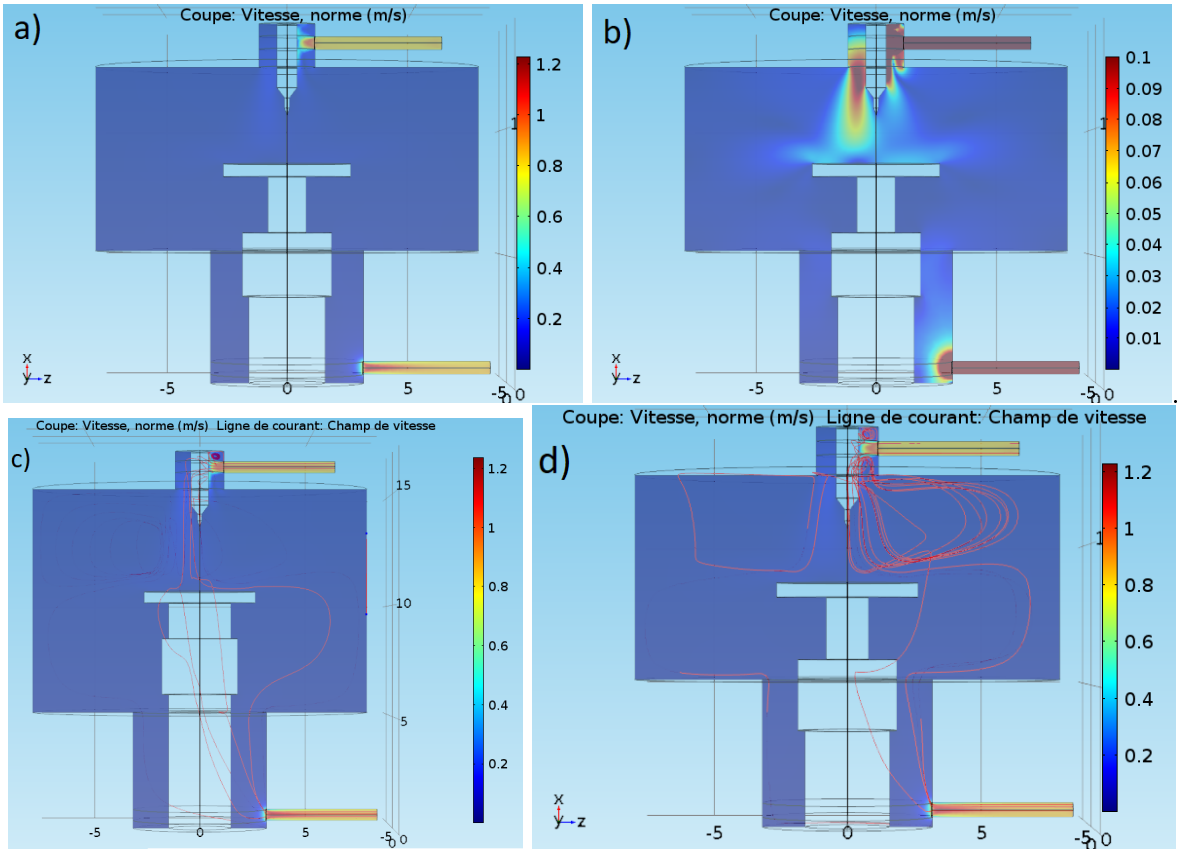


FIGURE 31 – Résultats de la simulation avec le logiciel COMSOL dans le régime turbulent k_ω. Échelle spatiale en cm, échelle des vitesses en $m.s^{-1}$. a) Coupe des vitesses fluides dans le plan de symétrie passant par la pointe. L'échelle respecte les vitesses minimales et maximales. b) Même résultat avec l'échelle des vitesses limitée environ au dixième de la vitesse maximale. c) Même coupe des vitesses qu'en a) et exemple de trajectoires de particules étant évacuées du réacteur sans subir de mouvement de reflux. d) Même coupe des vitesses qu'en a) et exemple de trajectoires de particules réalisant 1 ou plusieurs boucles dans le réacteur.

Une équation simplifiée, pour la densité des états excités est ajoutée.
Le champ électrique est donné par l'équation de Poisson

$$\vec{\nabla}.\vec{E} = \frac{\rho}{\epsilon_0}$$

où $\rho = e(n_+ - n_e - n_-)$. Le terme source des photons S_{ph} est défini par :

$$S_{ph} = c\int_c^\infty d\nu \mu_\nu^{ph} \int_\Omega d\Omega \Phi_\nu(\vec{r}, \vec{\Omega}, t)$$

où $\vec{\Omega}$ est la direction des photons à la position $\vec{r}$ et au temps t, μ_ν^{ph} est le coefficient de photoionisation dépendant de la fréquence ν et $\Phi_\nu(\vec{r}, \vec{\Omega}, t)$ est la fonction de distribution de densité de photons par unité de fréquence à la fréquence ν. Cette expression est traitée par une approche de type Eddington, c'est à dire par un développement à deux termes en harmonique sphérique de la distribution photonique $\Phi_\nu(\vec{r}, \vec{\Omega}, t)$.

La tension appliquée est imposée au modèle numérique et provient de mesures expérimentales.

Pour caractériser expérimentalement la décharge, de nombreux diagnostics ont été mis en place. La décharge étant volumique, très inhomogène et évoluant sur des des échelles de temps très variables (sub-nanoseconde à la seconde), différentes méthodes doivent être mises en place, beaucoup devant vérifier une bonne résolution spatio-temporelle. Dans un premier temps nous distinguerons les méthodes optiques classiques, qui intègrent sur une ligne de visée, des méthodes laser, qui font généralement une mesure locale. Puis nous discuterons de méthodes de mesure de rayons X et enfin nous décrirons un diagnostic chimique de mesure d'ozone.

2.8 Mesures optiques classiques

L'analyse résolue spatialement de l'émission du plasma requiert en général d'insérer un doublet optique et un diaphragme pour focaliser sur une région spécifique du plasma. Le choix du diamètre du diaphragme est un compromis entre la quantité de lumière collectée et la résolution spatiale. Il faut cependant être averti que toute la lumière émise sur la ligne de visée dans la direction d'observation est captée par le système de détection. Dans le cas d'une décharge volumique comme ici, la correction du signal par inversion de la transformation d'Abel est donc systématiquement nécessaire.

Cette correction est une opération mathématique qui permet de déterminer l'information locale radiale à partir de mesures latérales intégrées sur la ligne de visée, à condition que la décharge soit axisymétrique (voir figure 32). Elle présente deux difficultés majeures. La première est sa sensibilité à la dérivée première du signal au centre du profil latéral. La deuxième est sa sensibilité à la décroissance du signal à la frontière de la région d'émission. Pour palier à ces problèmes, les profils mesurés ont été ajustés par des fonctions de filtrage (voigt ou Pearson7 selon les cas). Cela a été possible car elles correspondaient très bien à l'allure des profils mesurés.

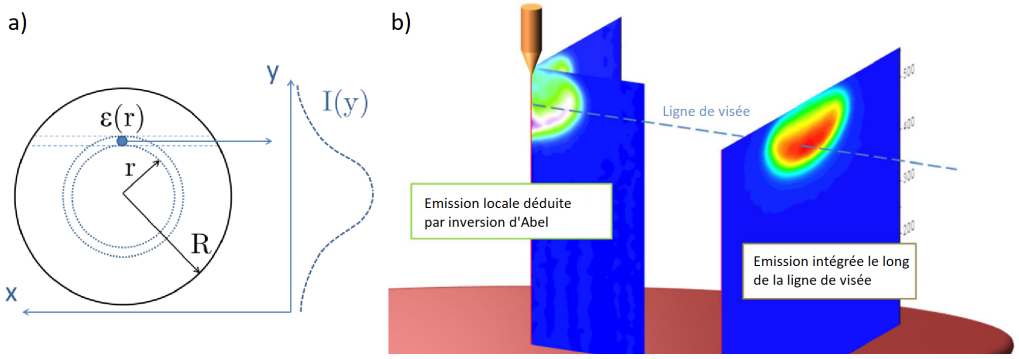


FIGURE 32 – Schéma de principe de l'inversion de la transformée d'Abel a) [81] b) [77]

2.8.1 Imagerie rapide

Les résolutions temporelles classiques permises par des caméra ICCD sont de l'ordre de la nanoseconde. D'excellentes résolutions temporelles, de l'ordre de la dizaine de picoseconde, peuvent être obtenues avec des systèmes de détections fondés sur la "corrélation temporelle du comptage de photon uniques" associés à des PM très rapides. Ces systèmes nécessitent deux PM, un monochromateur et un module d'analyse de corrélation. Dans ce travail un tel système de détection n'a pas pu être mis en place. Nous avons utilisé deux caméras ICCD : une caméra résolue à 200 ps pour l'imagerie rapide et une caméra résolue à 500 ps pour la spectroscopie.

Les mesures d'émission lumineuse large bande ont été effectuées avec une caméra ICCD 4 Picos - DIG de Standford Computer Optics. Elle permet de réaliser des images avec des temps d'exposition de 200 ps. Cela permet de résoudre précisément la propagation de la décharge qui se déroule sur des temps inférieurs à 2 ns (à 85 kV, 18 mm de gap). Un objectif UV de 100 mm de focale avec une ouverture de f/8 permet d'obtenir une profondeur de champ de

32 mm, suffisamment grande pour capter l'ensemble du volume de la décharge (voir la figure 4 de [77]). La réponse spectrale de l'ensemble du système optique est optimisé entre 290 nm (UV) et 900 nm (IR)

Les principaux paramètres d'acquisition de la caméra pouvant affecter l'analyse des mesures sont le gain, le temps d'exposition et le nombre d'accumulations dits "hard" sur le CCD.
La réponse de la caméra en fonction du gain est proche d'une fonction puissance de type $I_G = a \times (1 + G)^b$ où I_G est l'intensité mesurée, G est la valeur du gain et a et b sont les paramètres du fit. Dans le cas de notre caméra, $a = 1.55 \times 10^{-31}$ et $b = 10.35$, comme montré en figure 33 a). Pour de basses valeurs de gain, cette fonction s'écarte des valeurs mesurées. Cependant lors de nos études seuls des gains supérieurs à 600 ont été utilisés pour lesquels la fonction est valable.

La réponse de la caméra en fonction du temps d'acquisition n'est pas non plus tout à fait linéaire. Les mesures ont pu être unifiées en fonction de la courbe de réponse présentée en figure 33 b).

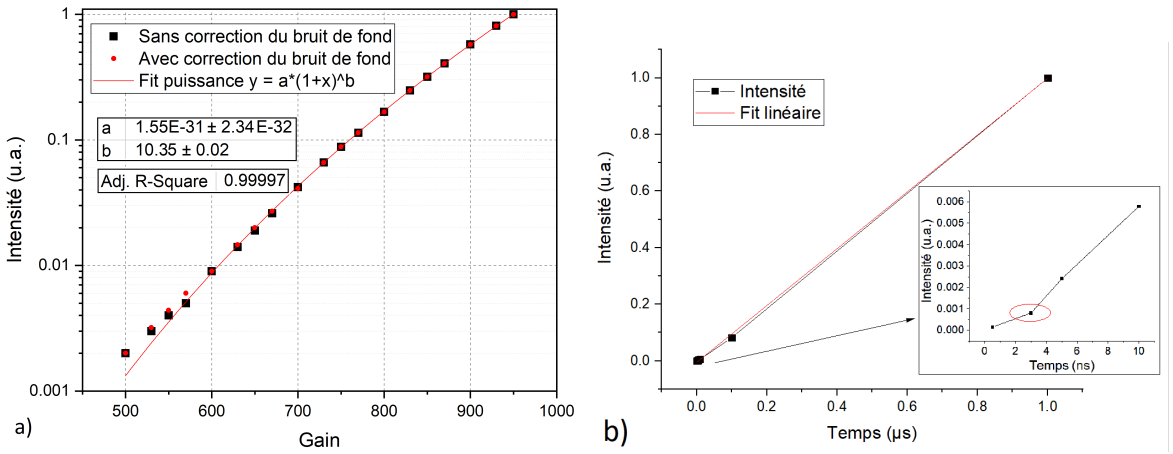


FIGURE 33 – a) Courbe normalisée de l'intensité mesurée en fonction du gain de la caméra ICCD. b) Courbe normalisée de l'intensité mesurée en fonction du temps d'ouverture de la porte de la caméra ICCD.

Un autre effet doit être mentionné. Proche de la saturation en intensité, le signal est déformé sans pour autant présenter une saturation franche (voir figure 34). Aussi le choix du gain doit être déterminé avec une attention particulière.

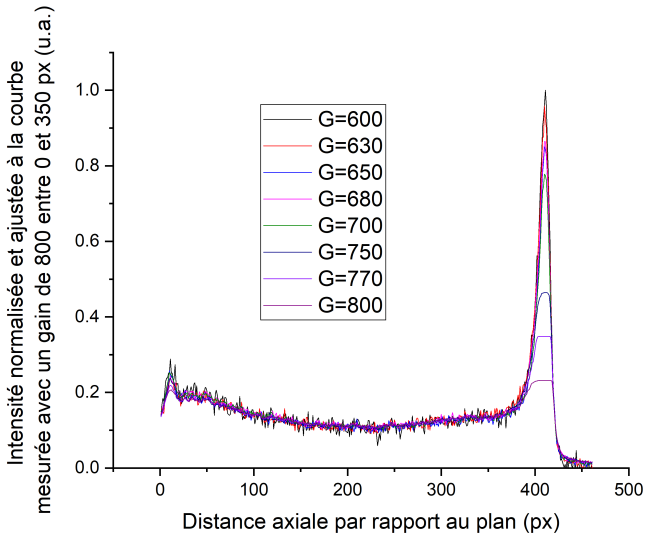


FIGURE 34 – Effet de déformation de l'intensité du signal avant la saturation à forte intensité et à fort gain.

L'utilisation de filtres interférentiels permet d'isoler l'émission de certaines espèces. La largeur de la bande passante des filtres utilisés étant de quelques nm, plusieurs espèces peuvent émettre dans la bande passante. Ainsi, l'émission de l'espèce N_2^+ n'a pas pu être isolée de celle de $N_2(C)$.

Soumise à des champs extrêmes, la décharge est diffuse et particulièrement stable et reproductible. Cette particularité est un véritable atout expérimental car il permet de réaliser des mesures moyennes pratiquement sans perte de précision. Ainsi, chaque image est l'accumulation sur le CCD de l'émission d'un grand nombre de décharges, la lecture du CCD n'étant faite qu'à la fin de l'acquisition. Une procédure de soustraction du bruit de fond a également été utilisée de manière systématique.

2.8.2 Spectroscopie d'émission optique

Principe physique et grandeurs mesurées La spectroscopie d'émission optique permet d'observer l'émission des espèces excités provenant du plasma. Le spectromètre comprends une fente d'entrée sélectionnant spatialement le faisceau de lumière à analyser. Puis un réseau diffracte la lumière. Enfin, un capteur (ici ICCD) collecte les faisceaux diffractés par le réseau. Ce capteur traduit en intensité le nombre de photons reçus à chaque longueur d'onde. L'étude de ces

spectres peut apporter énormément d'informations sur les décharges. Nous allons notamment discuter de l'identification et des mesures de densités absolues des espèces radiatives, de mesures de champ électrique réduit, de la densité électroniques et de la mesure de la température du gaz.

Dispositif expérimental Les mesures de spectroscopie d'émission optique ont été réalisées avec un spectromètre Acton (SP 2750 PI) de 75 cm de focale. Ce modèle est équipé d'une caméra ICCD PI-MAX 2 de Princeton Instruments dont la résolution temporelle peut atteindre 3 ns dans le mode normal d'utilisation et 500 ps dans le mode 500picos. Deux dispositifs optiques ont été utilisés. Dans le premier, une fibre optique UV collecte la lumière perpendiculairement à l'axe de symétrie du plasma. Pour certaines mesures, elle a été placée dans un système de focalisation constitué d'un doublet de lentilles permettant d'atteindre une résolution au demi-millimètre. Le deuxième dispositif utilise l'intégralité de la caméra ICCD reliée au spectromètre puisqu'elle mesure le spectre sur l'ensemble de l'axe pointe-plan (et non en un seul point comme dans le premier cas). Ces deux dispositifs sont décrits en figure 35. Les réseaux utilisés sont décrits en table 4. Lors de l'analyse des spectres compris entre 500 et 900 nm, un filtre passe haut à 500 nm a été placé sur le chemin optique afin de s'affranchir de l'émission du deuxième ordre des bandes dont la longueur d'onde est inférieure à 500 nm. Par exemple, le second ordre de la bande la plus émissive du système $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ à 337 nm serait superposée à l'émission du système $N_2(B) \rightarrow N_2(A)$ comprise entre 600 et 800 nm.

Nombre de traits par millimètre	**Blaze**	**Résolution spectrale (fente 100 μm)**
[tr/mm]	[nm]	[nm]
2400	240	0,044
1200	300	0,087
300	500	0,37

TABLE 4: Caractéristiques des réseaux du spectromètre d'émission utilisé.

Calibration en intensité relative du spectromètre La réponse du système optique complet est très dépendante de la longueur d'onde. Ainsi, si une expérience nécessite l'étude de raies ou de bandes spectrales éloignées, la connaissance de l'efficacité relative du système permettra de corriger en intensité les mesures. Pour cela, le spectre d'une lampe large bande, dont

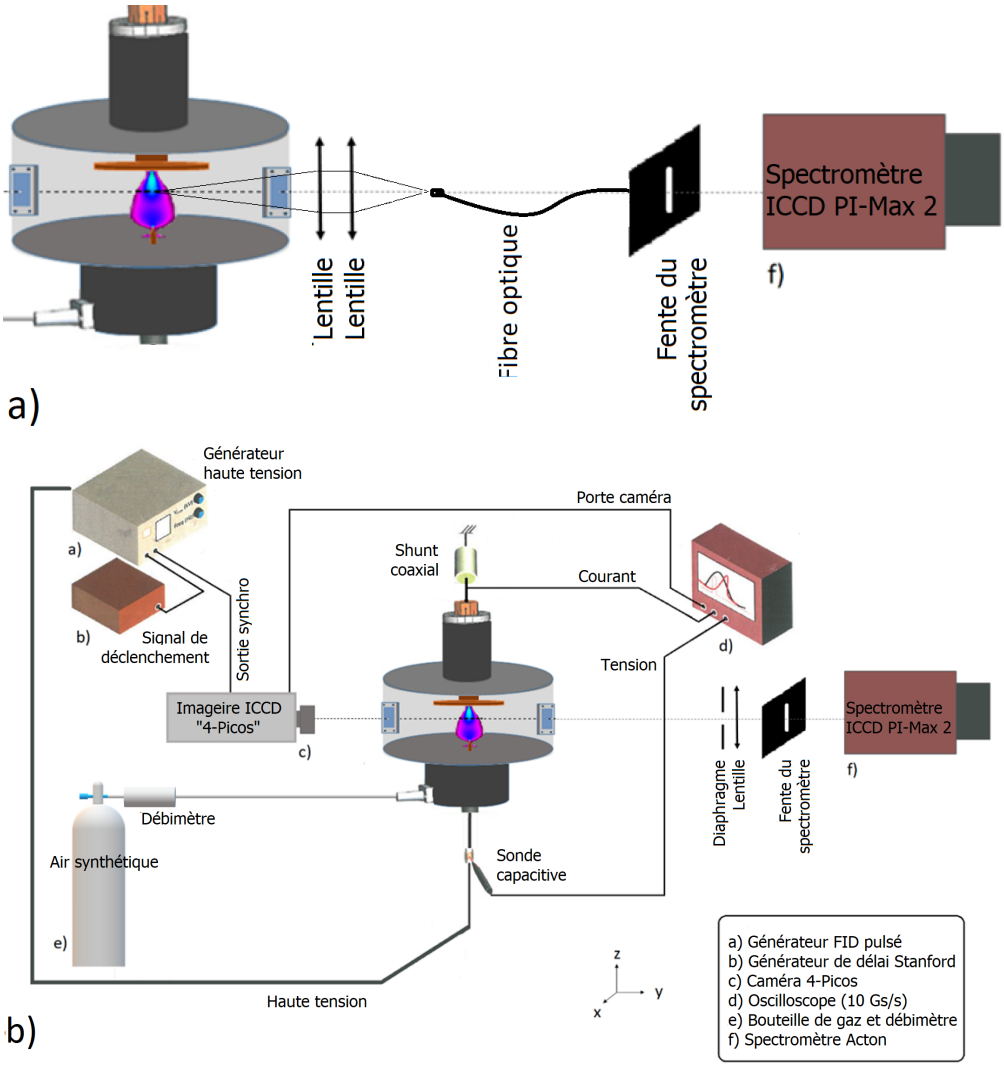


FIGURE 35 – a) Détail de la modification du dispositif avec l'installation de la fibre optique. b) Schéma du montage de spectroscopie d'émission optique utilisant l'intégralité du CCD de la caméra.

la réponse théorique en fonction de la longueur d'onde est connue, est mesuré dans les mêmes conditions expérimentales. Nous avons utilisé un filament de tungstène. La réponse spectrale est alors simplement obtenue par division du spectre mesuré par le spectre théorique de la lampe (figure36.

Calibration en intensité absolue du spectromètre et mesures de densité d'espèces Cette calibration a été réalisée en collaboration avec Gabi-Daniel Stancu du laboratoire EM2C qui a partagé son expertise et la lampe de calibration décrite ci-dessous.

La calibration en intensité absolue du spectromètre nécessite cette fois l'utilisation d'une lampe calibrée en intensité. Nous avons utilisé la lampe tungstène OL 455 Gooch et Hausego. Le spectre théorique de cette lampe est en $W/sr/cm^2/nm$, il est présenté en figure 37 a).

La réponse du système optique est déterminée par le quotient de la courbe expérimentale par la courbe théorique (voir figure 37 b)).

Synchronisation et résolution temporelle Le déclenchement de la caméra du spectromètre est commandé par le signal de synchronisation du générateur qui n'a pratiquement aucun jitter avec l'impulsion de tension. Un logiciel permet d'ajouter à la réception de ce signal de déclenchement un délai afin de sonder un instant précis de la décharge. Dans ces conditions, le jitter estimé est inférieur à 200 ps. La résolution temporelle des mesures de spectroscopie d'émission est finalement déterminé par le temps d'ouverture de la caméra qui est au minimum de 500 ps et pour certaines expériences a été choisi de 3 ns.

Résolution spectrale Un laser Hélium-Néon et une lampe à mercure ont été utilisés pour régler la largeur de la fente et déterminer la résolution spectrale.
Le choix de la largeur de la fente est un compromis entre la résolution spectrale et l'intensité du signal. Plus la fente est fine, plus le signal est spectralement résolu mais plus la fente est large, plus le signal est intense. Par contre, si la fente est trop large, du fait de la perte de résolution spectrale, le maximum d'intensité du signal observé sera inférieur au maximum réel (puisque moyenné spectralement). Pour réaliser le choix de la largeur de la fente, il convient donc de déterminer l'évolution du maximum d'intensité d'une raie laser ou d'une lampe basse

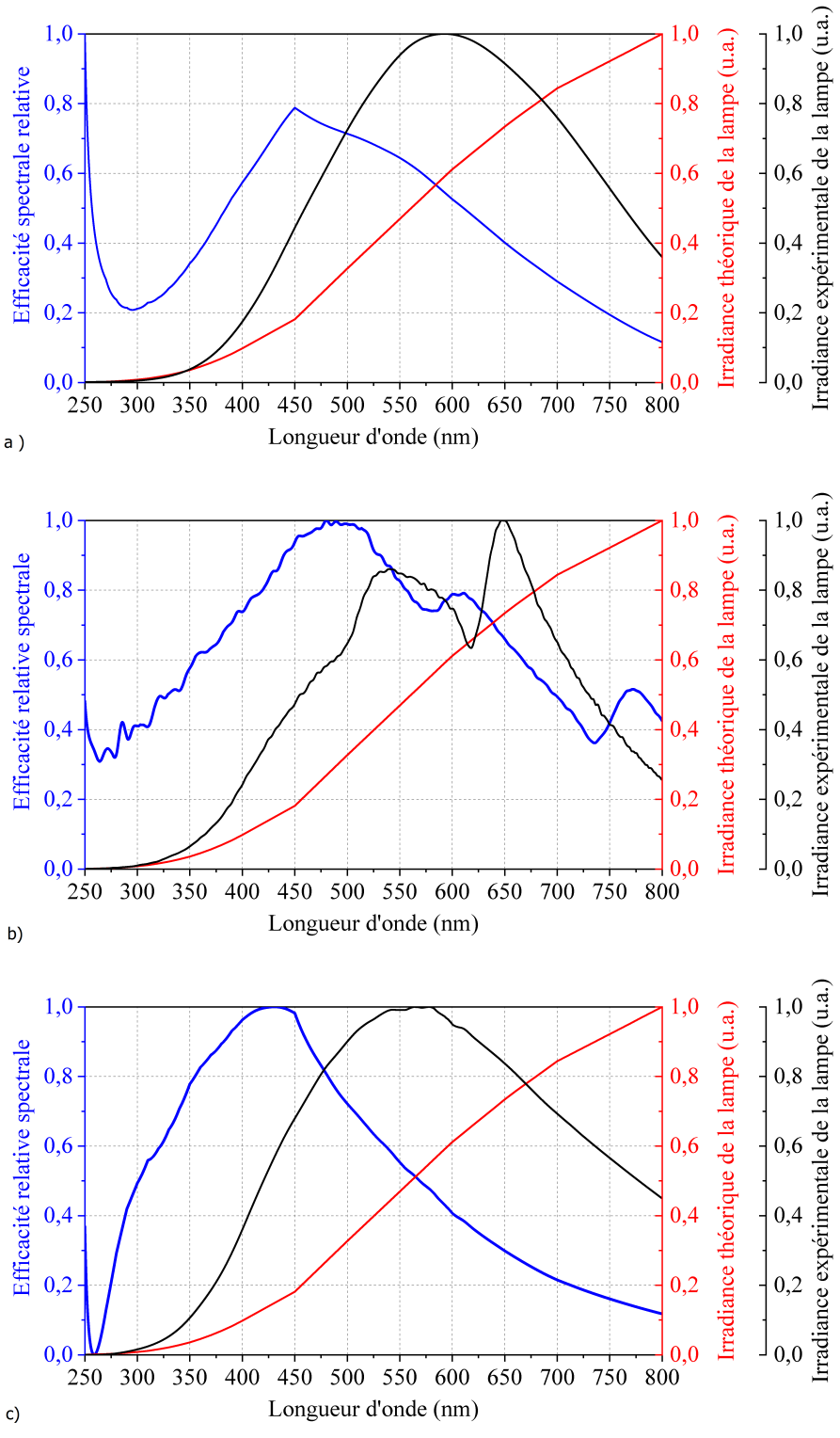


FIGURE 36 – Pour chaque réseau utilisé (300 tr/mm (a), 1200 tr/mm (b), 2400 tr/mm (c), les spectres expérimentaux et théorique de la lampe tungstène sont indiqués ainsi que la réponse spectrale du système optique obtenu.

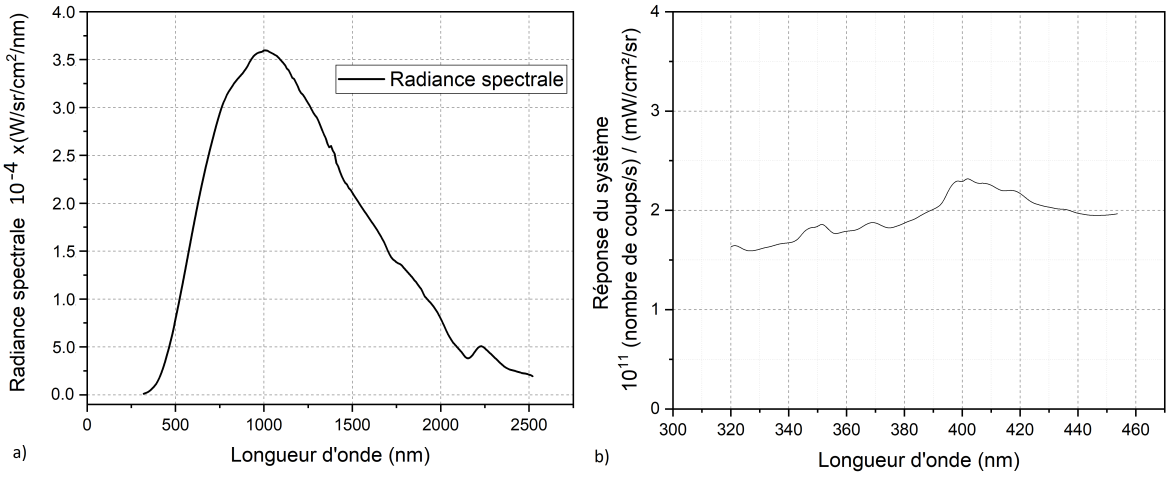


FIGURE 37 – a) Radiance spectrale théorique de la lampe de calibration. b) Réponse du système optique déterminée avec la lampe de calibration (OL 455 Gooch et Hausego) avec le réseau 300 tr/mm, une fente de 10 μm, le signal intégré sur 10 pixels et avec 1000 accumulations.

pression en fonction de l'ouverture de la fente et d'identifier la phase linéaire d'augmentation de l'intensité du pic. Le choix d'une source laser pour cette étude est préférable puisqu'il s'agit de la source accessible la plus étroite spectralement donc la plus sensible à la résolution spectrale. Cette procédure est décrite avec une source laser ainsi qu'avec une lampe à vapeur de mercure par les figures 38 et 39 dans le cas du réseau 2400 traits/mm. Nous observons cependant que l'effet de saturation de l'intensité n'est important que pour des largeurs de fente assez grandes. Cette étude doit être réalisée pour chaque dispositif optique, incluant le réseau. La largeur de la fente a été fixée à la graduation 10 (100 μm), ce choix étant ici valable quelque soit le réseau. La résolution spectrale obtenue pour chaque réseau est donnée dans la table 4.

L'influence de la largeur de la fente sur le profil mesuré d'une raie laser et d'une raie d'un lampe basse pression pour le réseaux 2400 traits/mm est donnée en figure 38.

Calibration en longueur d'onde du spectromètre Une lampe basse pression a vapeur de mercure a été utilisée pour calibrer le spectromètre dans les longueurs d'onde comprises entre 200 nm et 500 nm et une lampe Néon-Argon de Princeton Instruments pour les longueurs d'onde entre 500 nm et 850 nm.

Traitement des données Les spectres vont d'abord servir à identifier localement les espèces excités présentes dans le plasma. Pour obtenir une information locale, les spectres sont corrigés

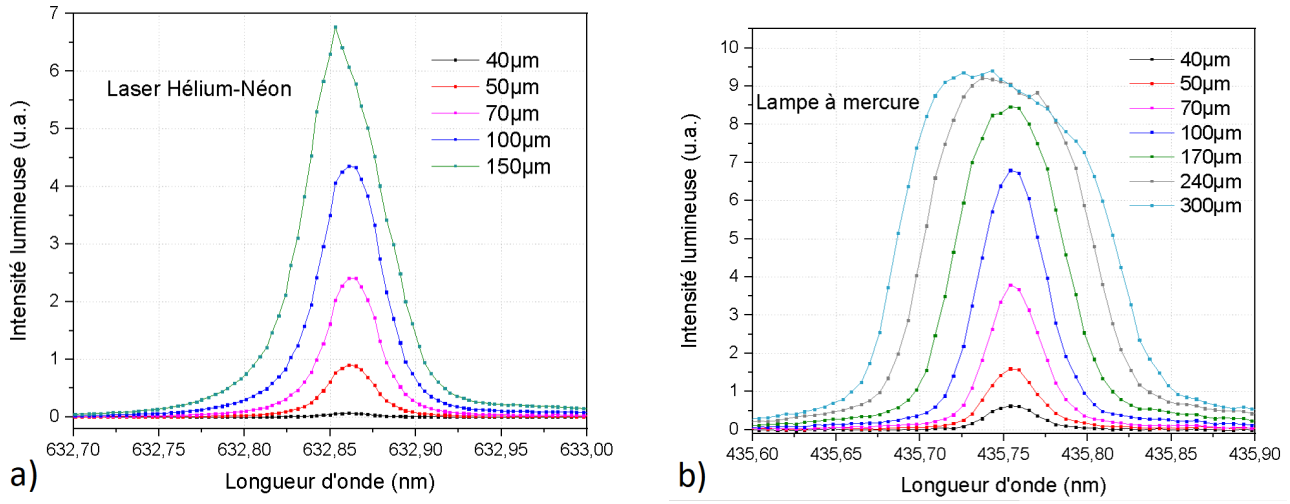


FIGURE 38 – a) Distribution spectrale d'une raie laser Hélium-Néon (632.86 nm) en fonction de la longueur d'onde pour différentes largeurs de la fente d'entrée avec le réseau 2400 traits/mm. b) De même pour la raie de la lampe à mercure à 435,76 nm.

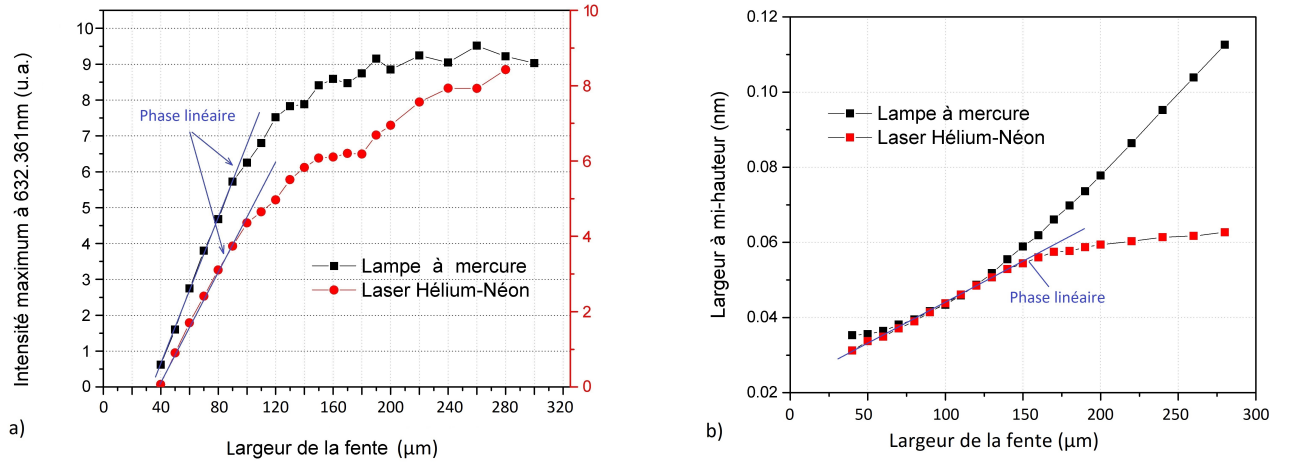


FIGURE 39 – a) Évolution du maximum d'intensité d'une raie laser Hélium-Néon (632.86 nm) et d'une raie d'une lampe à mercure (435,76 nm) en fonction de la largeur de la fente. b) Évolution de la largeur à mi-hauteur (FWHM) des mêmes raies en fonction de la largeur de la fente.

par inversion de la transformation d'Abel. Ils serviront aussi à mesurer les densités absolues de $N_2(C)$ et $N_2(B)$. Les spectres rotationnels de la transition $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ vont servir à estimer la température du gaz. Pour cela les spectres seront ajustés avec le logiciel Specair. Ce logiciel peut calculer le spectre d'émission radiative d'un plasma dans l'air. En particulier, les températures rotationnelle, vibrationnelle et électronique peuvent être ajustées ainsi que la fraction molaire des différentes espèces.

2.8.3 Mesures de densités absolues d'espèces par SEO

La densité absolue d'une espèce radiative peut être mesurée par SEO. En effet, l'émission spectrale théorique $\epsilon_{th,\lambda}$ du plasma pour une transition donnée d'un état e', v', j' donné vers un état e", v", j" (où e, v et j sont les états électronique, vibrationnel et rotationnel respectivement) est reliée à la densité de l'état initial $n_{e',v',j'}$ selon :

$$\epsilon_{th,\lambda} = \frac{1}{4\pi} \times \frac{hc}{\lambda} \times A_{e',v',j' \rightarrow e'',v'',j''} \times n_{e',v',j'} \times \Phi(\lambda)$$

où $A_{e',v',j' \rightarrow e'',v'',j''}$ est le coefficient d'Einstein pour la transition considérée, λ la longueur d'onde de la transition, $\Phi(\lambda)$ est le profil de raie normalisé ($\int_0^{\inf} \Phi(\lambda) d\lambda = 1$), h la constante de Planck et c la vitesse de la lumière. L'émission $\epsilon_{th,\lambda}$ est donc en $W/sr/cm^3/nm$.
Par SEO, le spectre mesuré est intégré le long de la ligne de visée. La quantité mesurée est donc l'intensité $I(\lambda) = \int_0^L \epsilon_{exp,\lambda}(y,r)dy$, où L est la longueur de la colonne d'émission. L'intensité se mesure en $W/sr/cm^2/nm$. Pour revenir à l'émission locale, en utilisant l'axisymétrie de la décharge, la correction par inversion de la transformation d'Abel est appliquée à des profils radiaux des spectres, longueur d'onde par longueur d'onde.

Comme le signal dépend d'autres paramètres de détection difficiles à déterminer (l'angle solide de collection, la transmission du système optique, l'efficacité quantique de la caméra ICCD), il est préférable de réaliser une calibration en intensité avec une source de référence. Cela a été présenté au paragraphe 2.8.2.

Les spectres sont ensuite ajustés avec le logiciel Specair pour, d'une part, déterminer les températures électroniques, vibrationnelles et rotationnelles sous l'hypothèse de l'équilibre Boltzmannien pour chaque température et d'autre part compléter le spectre d'émission car certaines

raies ne peuvent pas être mesurées expérimentalement (notamment les raies <300 nm). Ainsi :

$$n_{e'v'j'} = \frac{g_{e'}e^{-\frac{E_{e'}}{kT_e}}}{Q_{el}(T_e)} \frac{g_{v'}e^{-\frac{E_{v'}}{kT_{vib}}}}{Q_{vib}(T_{vib})} \frac{g_{rot}e^{-\frac{E_{rot}}{kT_{rot}}}}{Q_{rot}(T_{rot})} N_{tot}$$

Un exemple de spectre expérimental et simulé avec le logiciel Specair de la décharge entre 300 et 420 nm est présenté en figure 40.

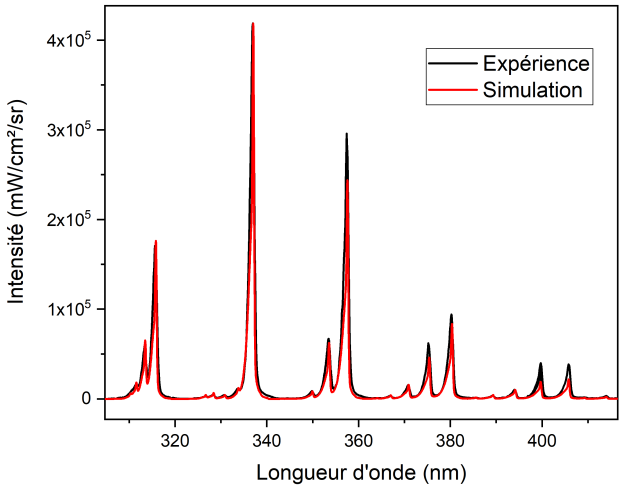


FIGURE 40 – Exemple de spectre expérimental et simulé avec le logiciel Specair de la décharge entre 300 et 420 nm au cours de la phase de conduction, en r=600 μm.

2.8.4 Mesure du champ électrique réduit par SEO par une méthode de rapport de raies

Le principe de la méthode de mesure du champ électrique réduit par SEO est fondé sur la dépendance unique et bijective du coefficient d'une réaction d'excitation par impact électronique avec le champ électrique réduit, sous l'hypothèse de l'équilibre de champ local. Alors, si une espèce radiative est majoritairement peuplée par impact électronique, l'étude de l'émission radiative de cette espèce peut permettre de remonter au champ électrique réduit. En pratique, pour s'affranchir de coefficients propres au système optique souvent difficile à mesurer, le signal étudié est le rapport de l'émission de deux espèces radiatives. Pour que la méthode soit précise, l'écart d'énergie d'excitation entre ces deux espèces doit être important. Dans l'air, il est courant d'utiliser l'émission des transitions $N_2(C, v = 0 \text{ ou } v = 2) \rightarrow N_2(B, v = 0 \text{ ou } v = 5)$ et $N_2^+(B, v = 0) \rightarrow N_2^+(X, v = 0)$.

Méthode du modèle cinétique Le raisonnement suivi pour déterminer le champ réduit à partir de l'émission des transitions $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ et de $N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$ est fondé sur un modèle cinétique simplifié selon lequel le seul mécanisme de peuplement de $N_2(C)$ et de $N_2^+(B)$ est par collision électronique :

$$e + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=0} \rightarrow N_2(C^3\Pi_u)_{v'=2} + e \tag{1}$$

$$e + N_2(X^1\Sigma_g^+)_{v=0} \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0} + 2e \tag{2}$$

et les seuls mécanismes de dépeuplement sont la désexcitation radiative et le quenching avec le diazote et le dioxygène :

$$N_2(C^3\Pi_u)_{v'=2} \rightarrow N_2(B^3\Pi_g)_{v''=5} + h\nu \tag{3}$$

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0} \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)_{v''=0} + h\nu \tag{4}$$

$$N_2(C^3\Pi_u)_{v'=2} + N_2(/O_2) \rightarrow produits \tag{5}$$

$$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)_{v'=0} + N_2(/O_2) \rightarrow produits \tag{6}$$

A partir de ce schéma cinétique, l'évolution de la densité des espèces émissives $N_2(C)$ et $N_2^+(B)$ est donnée par :

$$\frac{dn_C}{dt} = k_C(\frac{E}{N})n_{N_2}n_e - n_C(K_{N_2}^C n_{N_2} + K_{O_2}^C n_{O_2}) - \frac{n_C}{\tau_0^C} \tag{7}$$

$$\frac{dn_B}{dt} = k_B(\frac{E}{N})n_{N_2}n_e - n_B(K_{N_2}^B n_{N_2} + K_{O_2}^C n_{O_2}) - \frac{n_B}{\tau_0^B} \tag{8}$$

où k_i et τ_0^i sont respectivement la constante de réaction et le temps de vie radiatif du diazote dans l'état excité i, $K_{N_2}^i$ et $K_{O_2}^i$ sont les constantes de quenching avec N_2 et O_2, n_e est la densité électronique, n_{N_2} et n_{O_2} sont les densités de diazote et de dioxygène dans l'état fondamental, et $\frac{E}{N}$ est le champ réduit. Le premier terme de droite des équations 7 et 8 est le terme de création par impact électronique. Il dépend de la densité électronique, de la densité de l'espèce impactée et de l'énergie des électrons, donc du champ, au travers de la constante de réaction. Le deuxième terme de droite est le terme de perte par quenching avec les principales molécules du gaz. Le dernier terme de droite est le terme de perte par désexcitation radiative.

Remarquons que la lumière émise et mesurée provient uniquement de la désexcitation radiative :

$$\frac{dn_{ph}}{dt} = -\frac{n_i}{\tau_0^i} \tag{9}$$

où n_{ph} est la densité de photons émis par n_i, la densité de diazote dans l'état excité i. La dépendance de n_{ph} avec le quenching se fait au travers du terme de densité n_i. Ainsi, du fait du quenching, beaucoup plus rapide que la désexcitation radiative, la quantité de photons mesurés est très inférieure au cas d'un modèle purement radiatif.

Par la suite, nous noterons τ_{air}^i les temps de vie effectifs de l'espèce excitée i telle que $\tau_{air}^i = \dfrac{\tau_0^i}{1 + \tau_0^i(K_{N_2}^i n_{N_2} + K_{O_2}^i n_{O_2})}$.
Les équations 7 et 8 peuvent être réécrites comme suit :

$$\frac{dn_C}{dt} + \frac{n_C}{\tau_{air}^C} = k_C(\frac{E}{N})n_{N_2}n_e \tag{10}$$

$$\frac{dn_B}{dt} + \frac{n_B}{\tau_{air}^B} = k_B(\frac{E}{N})n_{N_2}n_e \tag{11}$$

Notons S_C et S_B les signaux détectés par la caméra du spectromètre. Ces signaux sont reliés au nombre de photons émis par les transitions spécifiques $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$ et $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$ ainsi qu'à l'angle solide de collection du système de détection. Ils correspondent à l'intégration le long de la ligne de visée de l'émission spectrale expérimentale qui a été définie au paragraphe précédent (Mesure de densités absolues d'espèces par SEO) mais ici nous simplifions l'écriture. S_C et S_B tiennent compte de la valeur de la fonction de transmission du système de détection noté α_C et α_B, à chaque longueur d'onde :

$$S_C = n_C \alpha^C A_{2,5}^C \tag{12}$$

$$S_B = n_B \alpha^B A_{0,0}^B \tag{13}$$

où $A_{2,5}^C$ et $A_{0,0}^B$ sont les coefficients d'Einstein pour les transitions $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$ et $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$, pris dans [82].
En remplaçant n_C et n_B dans les équations 10 et 11 et en effectuant le rapport de ces deux équations, on obtient l'équation générale d'évolution des signaux mesurés, dépendant du temps

en fonction du champ réduit :

$$\frac{\frac{dS_B}{dt} + \frac{S_B}{\tau_{air}^B}}{\frac{dS_C}{dt} + \frac{S_C}{\tau_{air}^C}} = \frac{k_B(\frac{E}{N})\alpha^B A_{0,0}^B}{k_C(\frac{E}{N})\alpha^C A_{2,5}^C} \tag{14}$$

Le terme de gauche est calculé à partir des données expérimentales tandis que le terme de droite dépend du champ électrique réduit. Un code de résolution multi-terme de l'équation de Boltzmann décrit dans [83, 84] a été utilisé pour déterminer les constantes de réaction par impact électronique en fonction du champ réduit, en utilisant un jeu de sections efficaces provenant des bases de données de Lxcat [85] et de [86]. L'hypothèse de champ local est faite pour pouvoir relier de façon unique les coefficients d'excitation par impact électronique au champ électrique. Les constantes radiatives et de quenching utilisées pour l'évaluation du terme de gauche sont donnés en table 5. Comme les longueur d'onde des deux transitions étudiées sont séparées de seulement 2.86 nm, la valeur du rapport α^B/α^C est approximée à 1.

Paramètres	**Unités**	$N_2(C, v'=2)$	**Ref.**	$N_2^+(B, v'=0)$	**Ref.**
τ_0	[ns]	39 ± 4	[87]	62±3	[88]
$A_{v',v''}$	$[10^6 s^{-1}]$	3.081	[82]	12.14	[82]
K_{N_2}	$[10^{-10} cm^{-3} s^{-1}]$	0.46±0.06	[87]	8.84±0.37	[89]
K_{O_2}	$[10^{-10} cm^{-3} s^{-1}]$	3.7±0.5	[87]	10.45±0.45	[89]
τ_{air}	[ns]	0.36 ± 4		0.0445	

TABLE 5: Constantes radiatives et de quenching de $N_2(C, v'=2)$ et $N_2^+(B, v'=0)$.

Comme le temps caractéristique de désexcitation τ_{air}^B de $N_2^+(B)$ est extrêmement court en pratique, contrairement au temps de désexcitation τ_{air}^C de $N_2(C)$, dS_B/dt va suivre les variations temporelles de $N_2{+}(B)$ bien plus rapidement que dans le cas de $N_2(C)$. Ainsi, puisque les mesures sont intégrées sur 500 ps, la résolution temporelle est limitée. Le calcul des dérivées temporelles est effectué en différentiant les signaux S_B et S_C d'une porte (500 ps) à une autre.

Souvent, l'hypothèse de stationnarité est appliquée [90, 19] et le modèle cinétique utilisé est le suivant :

$$\frac{S_B}{S_C} = \frac{\tau_{air}^C}{\tau_{air}^B} \times \frac{k_B(\frac{E}{N})\alpha_B A_{0,0}^B}{k_C(\frac{E}{N})\alpha_C A_{2,5}^C} \tag{15}$$

Dans des conditions où les variations temporelles sont faibles, les résultats de cette méthode devraient être proches de ceux obtenus dans le cas instationnaire.

Méthode du modèle empirique Á partir des signaux S_B et S_C, il est aussi possible de se réfèrer à une formule empirique donnée par Paris *et al.* [90] qui relie directement le rapport S_B/S_C au champ réduit selon :

$$S_B/S_C = R_{391/394}(E/N) = 46.exp[-89(\frac{E}{N})^{-0.5}] \tag{16}$$

Cette formule est valable dans le cas de l'hypothèse stationnaire pour laquelle les variations des signaux S_B et S_C sont négligeables durant la mesure, autrement dit ces signaux varient sur une échelle de temps bien plus grande que $\tau_{air}^{B/C}$ et que le temps de mesure. L'avantage de cette méthode est que les constantes de temps k_B et k_C ne sont pas calculées. Nous apporterons une correction à cette formule au chapitre suivant afin de tenir compte du changement du jeu de sections efficaces initialement utilisé par Paris *et al.* [90] par celui préconisé dans [89, 91].

Dispositif expérimental et résolution spatio-temporelle Les expériences de SEO ont été réalisées avec le spectromètre Acton SP 2750 PI équipé de la caméra PI-MAX 2 ICCD comme décrit par la figure 35 a).

Le temps d'ouverture est fixé à son minimum : 500 ps. L'ensemble des conditions temporelles de mesure sont illustrées par la figure 41 a). Les intervalles de temps de chaque mesure sont synchronisés avec les signaux électriques. Deux mesures sont prises durant la propagation, une mesure est prise juste après la jonction au plan et trois mesures sont prises durant la phase de conduction. Il apparait que malgré le court temps d'ouverture de la caméra, ce dernier reste supérieur au temps caractéristique de variation du champ électrique dans nos conditions.

Le réseau de diffraction de 1200 tr/mm a été utilisé pour mesurer simultanément l'émission radiative des transitions $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ et $N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$ tout en maintenant une résolution spectrale suffisante. La taille d'ouverture de la fente d'entrée est de 100 μm. Ces choix mènent à une résolution spectrale de 0.09 nm et une résolution spatiale de 400 μm dans

la direction radiale. Une lentille UV de 20 cm de focale focalise l'émission de la décharge sur la fente d'entrée du spectromètre. La taille du diamètre du diaphragme est de 6 mm, c'est un compromis entre la quantité de lumière détectée et la résolution spatiale. Avec ce dispositif, la résolution spatiale le long de l'axe de la décharge est de 200 μm. Cependant, pour maximiser le rapport signal/bruit, chaque spectre est moyenné sur 5 pixels au voisinage de la pointe et sur 10 pixels dans le reste du gap. Ainsi la résolution spatiale finale le long de l'axe est de 300 μm.

Pour déterminer le champ électrique réduit, le rapport des intensités des transitions vibrationnelles $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$ à 394.3 nm et $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$ à 391.4 nm est utilisé. Les bandes d'intéret (normalisées) sont représentées dans la figure 41, près de la pointe à différents instants. La forte variation temporelle du rapport $R_{397/394}$ est clairement visible.

En principe, les signaux S_B et S_C sont obtenus en intégrant le signal sur l'ensemble de la bande vibrationnelle. Cependant, cela ne peut pas toujours être fait précisément. Ainsi, dans notre cas, seule une petite portion du spectre autour de la tête de bande (de 0.17 nm) est intégrée et est associée aux signaux S_B et S_C. Comme démontré dans [19], cette approximation engendre des erreurs négligeables sur la détermination du champ réduit. Cette démonstration a été faite entre 275 et 570 K, ce qui correspond bien aux valeurs rencontrées dans notre décharge sur les temps étudiés (jusqu'à 6 ns). Cependant, il faut également tenir compte de l'éventuel recouvrement des bandes de $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$ et $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$. L'intensité de la bande de $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$ pourrait alors être légèrement surestimée. Pour vérifier cela, le spectre des deux espèces a été simulé séparément avec le logiciel Massive OES [92, 93] dans un cas typique de recouvrement, comme illustré en figure 42. L'ajustement révèle que le recouvrement est négligeable par rapport à l'erreur induite par le bruit du signal.

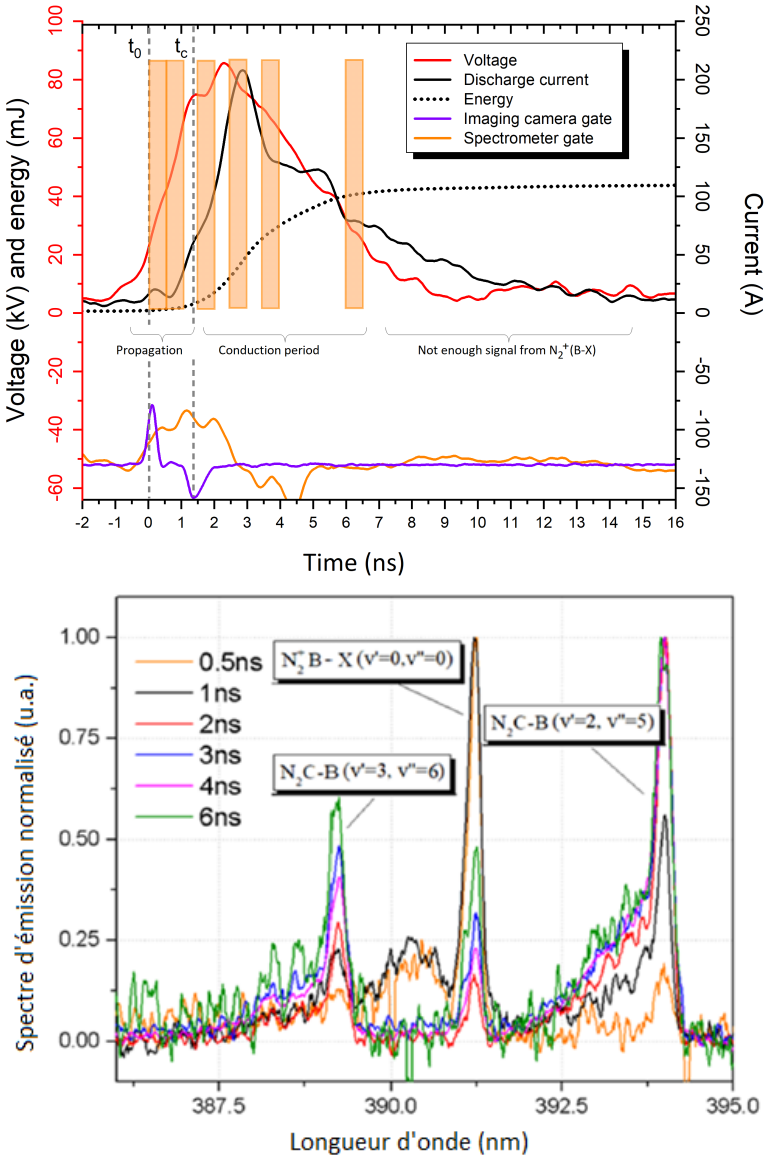


FIGURE 41 – a) Tension appliquée et courant de décharge à 85 kV. La décharge commence à l'instant où de l'émission lumineuse est observée à la pointe. Le temps d'ouverture des portes de la caméra d'imagerie (courbe violette positive) et du spectromètre (courbe orange) sont tracées et décalées sur l'axe vertical pour plus de visibilité. La courbe d'ouverture de la caméra du spectromètre parait élargie à cause des distorsions dans les câbles. Enfin, les différents ouvertures de 500 ps sont représentées sur la courbe de tension par des rectangles oranges. b)Spectre d'émission normalisé des bandes vibrationnelles $N_2(C, v' = 3) \rightarrow N_2(B, v'' = 6)$ à 389.46 nm, $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$ à 394.3 nm et $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$ à 391.4 nm à différents instants.

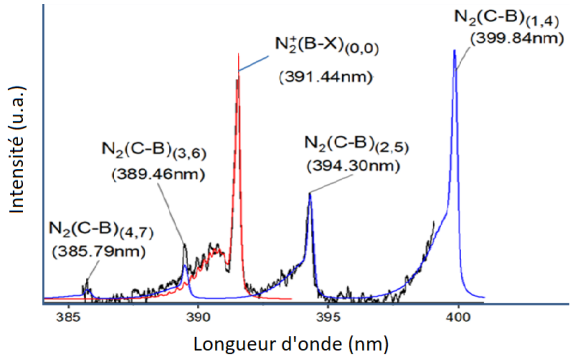


FIGURE 42 – Exemple représentatif du maximum de recouvrement entre les bandes des transitions $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$ et $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$. Les spectres expérimentaux sont ajustés avec le logiciel Massive OES [92, 93].

2.9 Mesures Laser

2.9.1 Mesure du champ électrique réduit par génération d'un champ laser de seconde harmonique

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Tat-Loon Chng et Svetlana Starikovskaia du Laboratoire de Physique des Plasmas (France) et Igor Adamovich du laboratoire de thermodynamique hors-équilibre (Nonequilibrium Thermodynamics Laboratories, États-Unis). Les expériences ont été menées au Centre Laser de l'Université Paris Sud (CLUPS/LUMAT FR 2764). Nous remercions Dr. Cyril Drag pour le prêt du matériel, Dr. Michel Broquier et Dr. Gilles Grégoire pour leur aide pour la mise en place de l'expérience. Ce travail a été financé par le projet ANR EXFIDIS (13-BS09-0014), le projet ANR ASPEN (16-CE30-0004), le LabEx Plas@Par, le laboratoire franco-russe LIA KaPPA (Kinetics and Physics of Pulsed Plasmas and their Afterglow) et le programme d'accueil de professeurs internationaux réputés de l'École Polytechnique.

La méthode de génération d'un champ de seconde harmonique (Electrif Field Induced Second Harmonic, EFISH), est fondé sur le fait que l'interaction d'un laser avec le plasma génère des termes non-linéaires à différentes harmoniques de la fréquence laser initiale. En particulier, le terme de seconde harmonique est proportionnel au carré du champ électrique dans la décharge. En considérant uniquement la direction de polarisation selon z, choix que nous expliquerons ci-après, la mesure de l'intensité du signal de seconde harmonique $I_z^{2\omega}$ permet donc de

remonter à la valeur du champ électrique dans la décharge [94] :

$$I_z^{2\omega} \propto [\chi^3(2\omega, 0, \omega, \omega) \times N \times E_z^{ext} \times I_z^{\omega} \times L]^2 [sinc(\frac{\Delta k \times L}{2})]^2 \quad (1)$$

où E^{ext} est le champ électrique de décharge, I_z^{ω} est l'intensité de la composante verticale du laser à 1064 nm, χ^3 est le terme de susceptibilité du troisième ordre des espèces sondées, N est la densité, L est la longueur d'interaction du laser avec le gaz et Δk est la différence des vecteurs d'onde des composantes fondamentale et de seconde harmonique du faisceau laser.

Ce diagnostic de mesure de champ électrique a récemment été adaptée à l'étude des plasmas hors-équilibre. Il s'agit d'une méthode laser dont le dispositif expérimental est relativement simple. Ce dernier est présenté en figure 43.

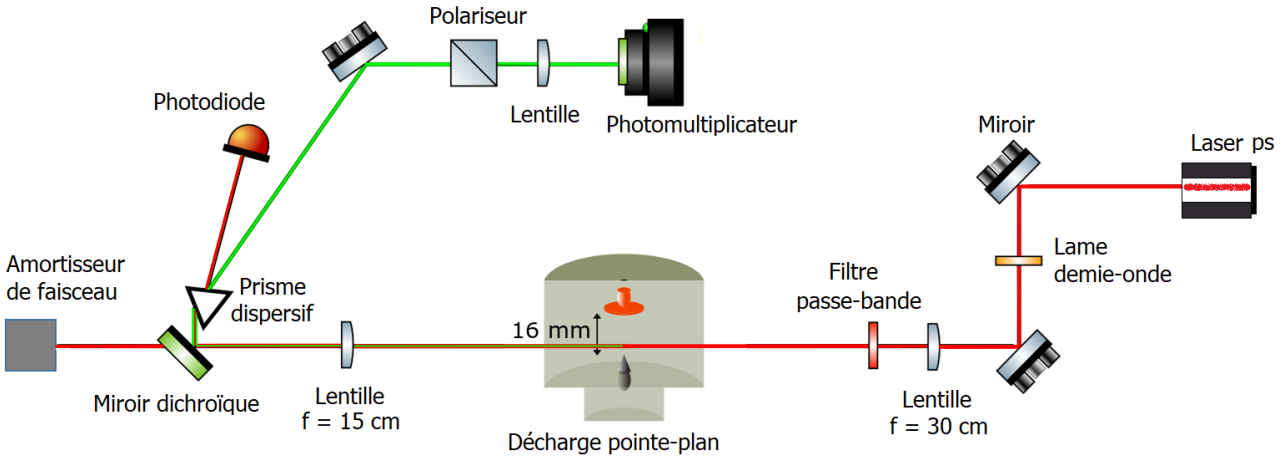


FIGURE 43 – Dispositif expérimental des mesures de champ électrique par génération de seconde harmonique.

Un laser Ekspla infra-rouge 1064 nm génère un pulse de 30 ps et 1.8 mJ. L'amplitude du signal de seconde harmonique étant plus importante lorsque la polarisation du laser est parallèle au champ électrique, le faisceau est d'abord polarisé dans cette direction à l'aide d'une lame demi-onde. Les mesures étant uniquement effectuées sur l'axe pour toutes les expériences, la polarisation verticale est supposée donner le signal le plus fort. Puis, un filtre large bande supprime le signal parasite de seconde harmonique à 532 nm qui aurait pu se former sur les précédentes optiques. Ensuite, le faisceau est focalisé dans le plan de la décharge, orthogonalement à l'axe pointe-plan. En sortie de décharge, le faisceau est constitué principalement de deux com-

posantes : la composante fondamentale à 1064 nm et une composante de seconde harmonique qui a été générée par interaction du laser avec le champ électrique de la décharge. Le signal de seconde harmonique est proportionnel au carré du champ axial de la décharge (équation 1). Un miroir dichroïque permet de séparer ces deux composantes. Le faisceau à 1064 nm est stoppé par un amortisseur de faisceau et le faisceau à 532 nm est dirigé vers le photomultiplicateur (PMT, Hamamatsu IR H7422-50P, temps de montée 1 ns). Toutefois, en sortie du miroir dichroïque, une faible portion du faisceau à 1064 nm est réfléchie et un prisme dispersif permet de séparer cette trace du signal d'intérêt. La trace est alors utilisée pour donner l'instant précis du passage de l'impulsion laser grâce à une photodiode (Thorlabs DET10A, temps de montée 1 ns). Sur le chemin du faisceau à 532 nm, un polariseur assure la polarisation verticale du faisceau et une dernière lentille focalise ce dernier sur le photomultiplicateur (PM).

La lentille focalise le laser sur la décharge a une distance focale de 30 cm. En supposant le faisceau laser gaussien, il est possible d'estimer la portée de Rayleigh z_R et donc la longueur d'interaction du faisceau L, comme indiqué en figure 44.
La largeur minimale du faisceau, au niveau du point de focalisation, ω_0, dépend de la largeur angulaire θ et de la longueur d'onde λ du faisceau : $2\pi\omega_0 = \frac{4\lambda}{\theta}$. Or dans la limite des petits angles, $\theta \simeq \frac{D}{f}$ où D est le diamètre du faisceau à la surface de la lentille de focalisation et f est la distance focale de cette lentille. Ainsi :

$$2\omega_0 = \frac{4\lambda}{\pi}\frac{f}{D}$$

Tous ces paramètres sont connus ; $\lambda = 1064\ nm$, $f = 30\ cm$, $D = 1\ cm$). Le diamètre minimum du laser vaut donc 41 μm. La longueur d'interaction est définie par :

$$L = 2z_R = 2\frac{\pi\omega_0^2}{\lambda}$$

ce qui donne $L = 2.4\ mm$.

Il est intéressant de noter que les hublots sont suffisamment éloignés de la décharge (7.5 cm) pour assurer l'absence de dépôts de charges à leur surface qui aurait pu créer un signal de seconde harmonique indésirable. En effet, dans [95], le dépôt de charges sur le tube de silice fondue dans lequel était déclenché une décharge basse pression, générait un signal plus important que

le signal recherché du fait que la susceptibilité de la silice fondue est supérieure d'environ un facteur 10^4 à celle de l'air à pression atmosphérique. De plus, à 7.5 cm, le laser n'est pas focalisé et le signal de seconde harmonique généré à cette distance aurait été négligeable malgré la différence de susceptibilité [96].

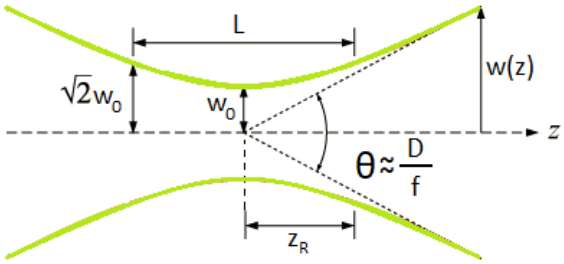


FIGURE 44 – Illustration schématique de la géométrie d'un faisceau gaussien.

Pour vérifier que le régime de fonctionnement du PM est bien linéaire, une première mesure à 85 kV est effectuée puis une deuxième mesure en positionnant un filtre de densité neutre (OD 1) de coefficient d'atténuation 0.89. Cela signifie que l'intensité I du signal en sortie du filtre dépend de l'intensité I_0 en entrée du filtre selon la relation : $I = I_0 \times 10^{-0.89}$. L'amplitude des signaux mesurés avec filtre et sans filtre mais artificiellement atténués du facteur $10^{-0.89}$ correspondant bien, il a été établi que le PM fonctionne encore dans le régime linéaire sur ces échelles de valeurs.

Procédure d'analyse et calibration en intensité du signal Reprenons l'équation 1. Pour déterminer la valeur du champ de seconde harmonique à partir de la mesure de $I_z^{2\omega}$, ce signal, enregistré par le photomultiplicateur, est calibré en utilisant un champ Laplacien connu à la place de E_z^{ext}. Ce champ est obtenu en appliquant une différence de potentiel de seulement 20 kV à la pointe. Dans ces conditions, aucune émission lumineuse n'est observée, indiquant que s'il existe un champ de charge d'espace, ce dernier est très faible. Le champ Laplacien à 20 kV est calculé avec le logiciel COMSOL (comme décrit au paragraphe 2.6) et intégré sur la portée de Rayleigh. Dans la géométrie du réacteur, il s'élève à 9.5 kV/cm. La tension étant proportionnelle au champ électrique, le maximum de la courbe de tension correspond à 9.5 kV/cm. Ainsi, la calibration est réalisée à partir de la comparaison de l'évolution temporelle de l'intégrale du signal mesuré par le PM et par la sonde de tension convertie en champ électrique. Afin de tenir compte des variations de l'énergie laser à chaque impulsion, le signal intégré du PM est divisé

par le signal intégré de la photodiode. Pour améliorer le signal utilisé pour réaliser la courbe de calibration, les données du PM sont moyennées sur des intervalles d'1 ns. Cela est justifié par le fait que les variations temporelles du champ électrique sont suffisamment lentes sur 1 ns pour ne pas affecter la résolution temporelle. On observe sur la figure 45 a) que les mesures de champ suivent très bien la courbe mesurée par la sonde durant la montée en tension, mais une légère déviation est observée après l'impulsion de tension. Il est possible qu'une très légère charge d'espace se soit formée au moment où le maximum de tension est atteint et perturbe le champ mesuré. Pour cette raison, la calibration est réalisée uniquement avec les données mesurées durant la montée en tension jusqu'à 90% du maximum. La courbe de calibration est présentée en figure 45 b).
Cette calibration est limitée par les faibles valeurs de champ Laplacien considérées par rapport aux valeurs de champs mesurées en présence de décharge qui sont extrapolées sur plus d'un ordre de grandeur.

L'analyse des données pour des tensions appliquées supérieures à 20 kV, est faite à partir des données à tir unique afin de préserver au maximum la résolution temporelle.

Système de synchronisation Un oscilloscope 10 Gs/s et 40 GHz recueille les signaux de la photodiode, du PM, de la sonde de tension et du shunt. Les signaux sont synchronisés de la manière suivante.
Le Q-switch du laser ne pouvant pas être déclenché à partir du signal de synchro out du générateur, il n'est pas possible de s'affranchir du jitter de 1.5 μs de la décharge. Une procédure particulière est donc mise en place pour n'enregistrer que les signaux pour lesquels l'impulsion laser et la décharge sont simultanées avec une certaine tolérance temporelle. Cette procédure est fondée sur la création d'un signal qui représente la plage temporelle d'étude encadrant la décharge (appelé "porte de tolérance") et sur l'utilisation de la fonction de trigger en cascade de l'oscilloscope qui est un mode de trigger respectant certaines conditions.
La porte de tolérance est un signal créé par un générateur de délai à partir du signal de synchro out du générateur (rappelons que le signal de synchro out précède la décharge de 256 ns avec un jitter inférieur à la centaine de picosecondes). Il s'agit d'un signal carré dont le délai est ajusté de manière à commencer environ 15 ns avant le début de la décharge et de durée 70 ns afin

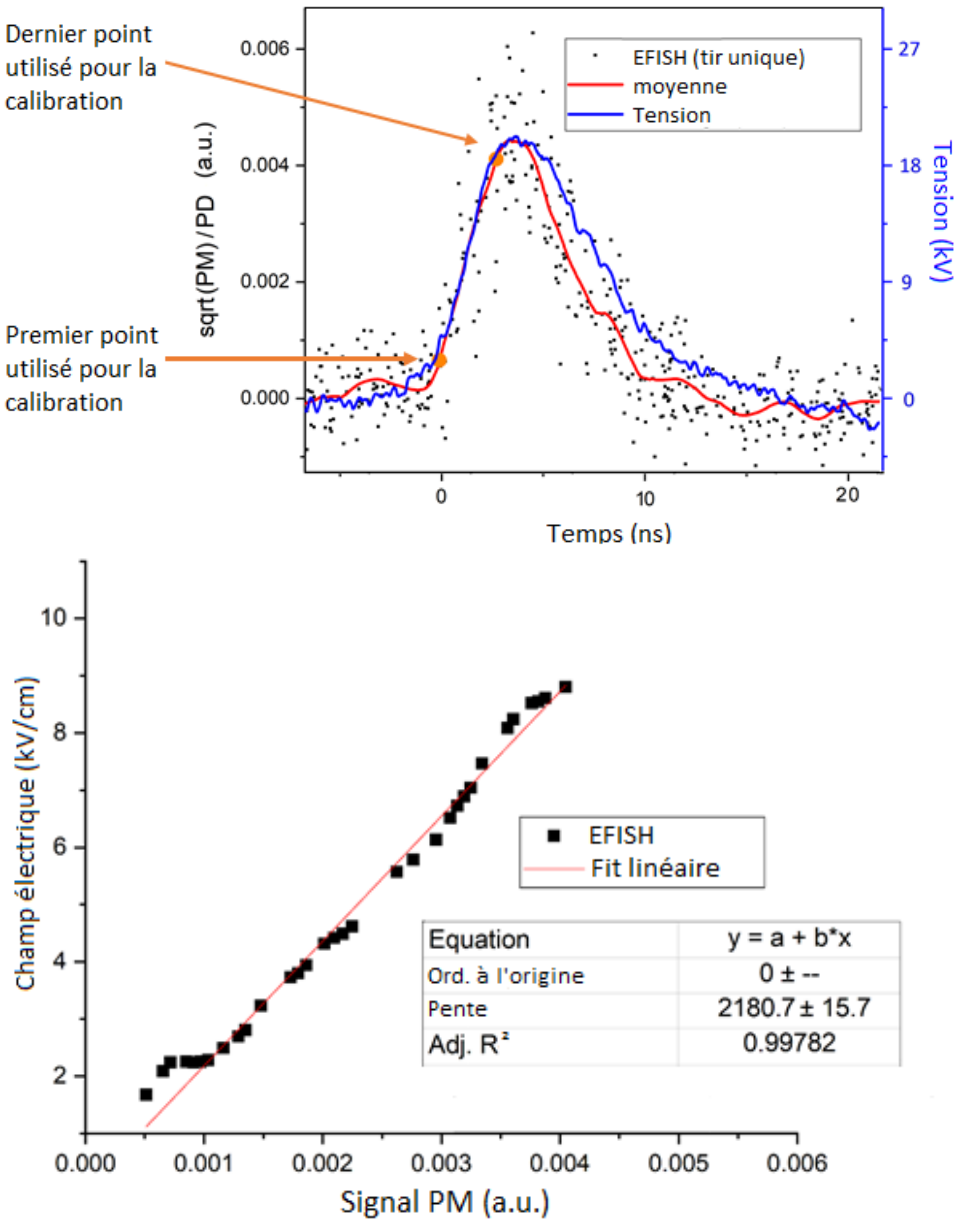


FIGURE 45 – a) Mesures du champ électrique axial de la décharge non calibrées (points noirs) et une moyenne glissante (rouge) b) Évolution temporelle de la tension à la pointe mesurée par la sonde de tension capacitive.

de s'arrêter environ 30 ns après la décharge. Cette plage temporelle d'étude est suffisamment large pour couvrir l'intégralité de l'évolution du champ électrique durant l'impulsion principale de tension. La fonction de trigger en cascade joue le rôle d'une porte logique. Elle est mise en place entre le signal de la photodiode, représentative du passage du laser et la porte de tolérance. La première étape est de déterminer l'instant où l'amplitude de la porte de tolérance dépasse un certain seuil (la moitié de l'amplitude de la porte). Puis, l'instant où l'amplitude du signal de la photodiode atteint un certain seuil est déterminé à son tour. La condition qui est alors imposée au trigger est que l'intervalle de temps entre ces deux instants soit inférieur à la largeur de la porte de tolérance. Si ce n'est pas le cas, il n'y a pas de trigger et les signaux ne sont ni enregistrés ni analysés. Un exemple de l'évolution temporelle des signaux enregistrés à l'oscilloscope est présenté en figure 46. La synchronisation des signaux est faite durant le traitement des données, connaissant le délai entre le signal de la photodiode et de la porte de tolérance, par calage des mesures de champs obtenus avec l'impulsion de tension.

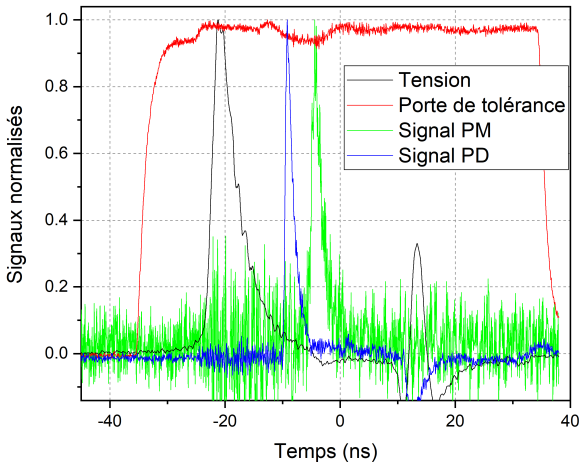


FIGURE 46 – Dispositif expérimental des mesures de champ électrique par génération de seconde harmonique. Le délai entre le début de l'impulsion de tension et la mesure de champ est de 15 ns pour cet exemple.

Le générateur et le laser sont déclenchés par un générateur de délai qui sert d'horloge externe. 1000 à 2000 coups sont enregistrés pour chaque condition.

2.9.2 Mesure de la densité et de la température électronique par diffusion Thomson

Le diagnostic de diffusion Thomson a été réalisé en collaboration avec Ana Sobota à l'Université Technologique d'Eindhoven, disposant d'un spectromètre de haute résolution à trois réseaux de diffraction. Nous remercions également Marlous Hofmans, pour son aide pour l'installation du dispositif expérimental. Ce travail a été financé par la bourse Éole 2018 du réseau Franco-Néerlandais.

La diffusion Thomson est la diffusion d'un rayonnement électromagnétique sur des particules libres chargées, en particulier les électrons qui sont plus légers. Ces particules sont accélérées par le rayonnement incident et se désexcitent en émettant un autre rayonnement dépendant de leur énergie totale (initiale + gain d'énergie due à l'accélération). Le décalage fréquentiel entre le rayonnement diffusé et le rayonnement incident est donc relié à l'énergie initiale des électrons. Dans certaines conditions, l'étude du spectre de diffusion Thomson permet de remonter à la densité et à la température des électrons.

L'étude de la diffusion Thomson d'un plasma d'air à pression atmosphérique est difficile à cause de la faiblesse du signal de diffusion Thomson et de la superposition du signal de diffusion Rayleigh et du signal de diffusion Raman rotationnel qui sont diffusés dans la même gamme de longueur d'onde. Le signal de diffusion Rayleigh est constitué de tous les photons incidents qui n'ont subi que des collisions élastiques et est donc toujours à la fréquence initiale du laser. L'intensité de ce signal est très supérieure aux autres signaux. La lumière laser qui est réfléchie le long du chemin optique, notamment sur les électrodes (stray light), est aussi à la fréquence initiale du laser et est donc superposée au signal de diffusion Thomson. Elle sera traitée de la même manière que le signal Rayleigh. Le signal de diffusion Raman rotationnel vient de l'interaction du laser avec les molécules (N_2 et O_2 dans l'air) et son décalage en fréquence dépend du mouvement de rotation des molécules. Il sera expliqué plus en détail lors de la description du diagnostic de diffusion Raman. Son intensité est du même ordre que celui de la diffusion Thomson. Un spectromètre de haute résolution est donc nécessaire pour pouvoir résoudre et ajuster les raies de diffusion Raman rotationnelle, comme il sera détaillé ci-après.

Le dispositif expérimental est présenté en figure 47. Un laser Ekspla à 532 nm génère une

impulsion de 70 mJ et 200 ps. Le faisceau est focalisé dans le plan de symétrie de la décharge, orthogonalement à l'axe pointe-plan, par une lentille d'1 m de focale. Dans cette configuration, la portée de Rayleigh est de 0.7 cm et le rayon du faisceau au point de focalisation est de 34 μm. Le signal de diffusion Thomson est émis de manière isotrope. Il est donc possible de réaliser des mesures 1D dans la direction du faisceau laser en collectant l'émission lumineuse à 90° par rapport à l'axe du laser et perpendiculairement à la polarisation du laser par un collimateur.

Le reste du dispositif expérimental est conçu de manière à séparer et résoudre aux mieux ces différentes composantes. Tout d'abord, le collimateur est constitué de deux lentilles de 10 cm de diamètre permettant de collecter un maximum de photons. Elles focalisent l'émission lumineuse dans un spectromètre à trois réseaux. Une première fente sélectionne la lumière le long de l'axe radial horizontal 1D. Elle est suivie d'un système de rotation d'image et d'un premier réseau dispersif. La lumière est ensuite focalisée par une lentille sur un masque pour retirer la grande majorité de la lumière Rayleigh diffusée. Ensuite, les signaux Thomson et de diffusion Raman rotationnel sont re-collectés par un second réseau qui reconstruit l'image initiale excepté la composante de diffusion Rayleigh. Le reste du spectromètre se comporte comme un spectromètre classique : une seconde fente (80 μm) supprime les traces de diffusion Rayleigh restantes et définit la résolution spectrale (0.08 nm) avec le troisième réseau (1200 tr/mm) qui disperse la lumière avant qu'elle ne soit détectée par une caméra ICCD Andor.

Pour améliorer le signal, les mesures ont été moyennées sur plusieurs dizaines de milliers de décharges identiques (30 000 en général). De plus, les spectres analysés sont moyennés sur 40 px ce qui représente une résolution spatiale (radiale) de 400 μm.

Fonction instrumentale La mesure des raies de diffusion Raman est très dépendante de la fonction instrumentale. Pour la mesurer, une source laser monochromatique à 532 nm doit être utilisée. Le laser produit un faisceau d'irradiance trop élevée pour le capteur CCD de la caméra même à faible puissance. Nous avons donc mesuré le signal transmis (et non réfléchi) par un miroir laser pour un fonctionnement haute puissance de ce laser. La fonction instrumentale ainsi mesurée est présentée en figure 48.

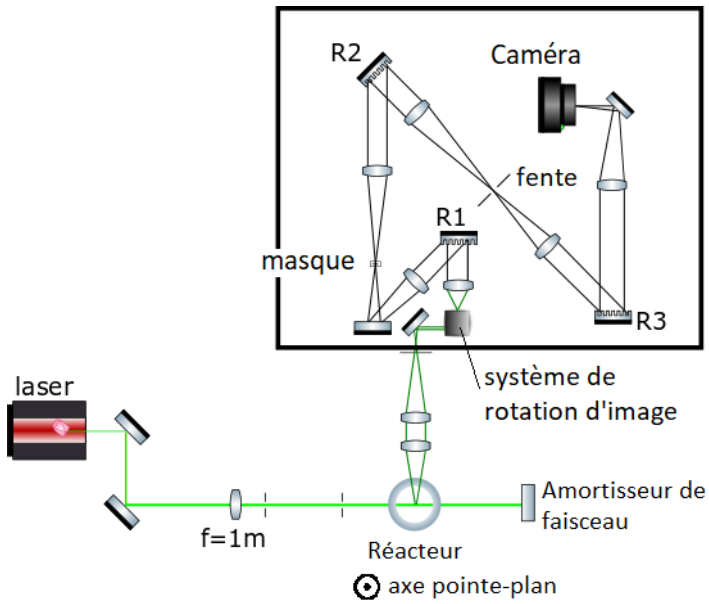


FIGURE 47 – Dispositif expérimental des mesures de densité et température électroniques par diffusion Thomson. R1, R2 et R3 représentent les trois réseaux de diffraction.

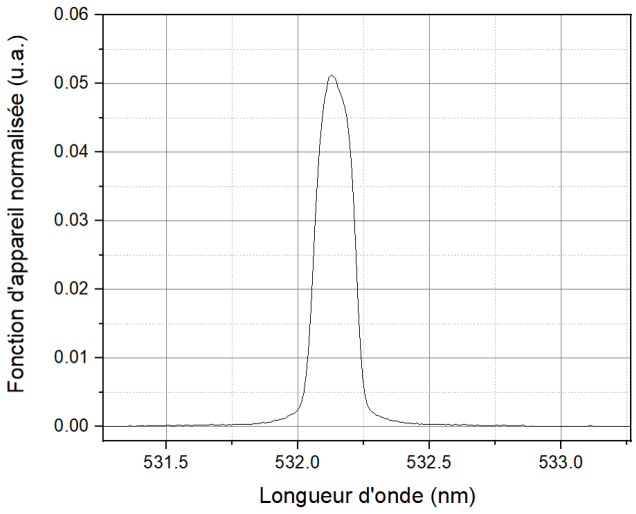


FIGURE 48 – Intensité normalisée de la fonction d'appareil.

Synchronisation et résolution temporelle Le chronogramme du dispositif de diffusion Thomson est présenté en figure 49. La décharge et les lampes flash du laser sont déclenchées par une horloge externe à 10 Hz. Le générateur délivre un pulse de tension 750 μs $\pm$ 1.5 μs après réception de ce signal de déclenchement. Pour s'affranchir de ce jitter, les lampes flash et le Q-switch du laser sont déclenchés séparément. Le Q-switch est déclenché par le signal de synchro out du générateur, auquel un délai ajustable est ajouté par un générateur de délai Stanford. Ainsi, la résolution temporelle est déterminée par le jitter du Q-switch qui est meilleure que 500 ps. Dans ce mode de déclenchement par étape, une condition doit être vérifiée : l'intervalle de temps entre le déclenchement des lampes flash et du Q-switch doit être de 1.5 ms $\pm$ 1.5 μs. C'est pourquoi un délai a été ajouté au signal de trig du générateur. Enfin, la caméra du spectromètre ayant un temps de réponse rapide, elle est déclenchée par le signal de synchro out du générateur avec un délai ajusté.

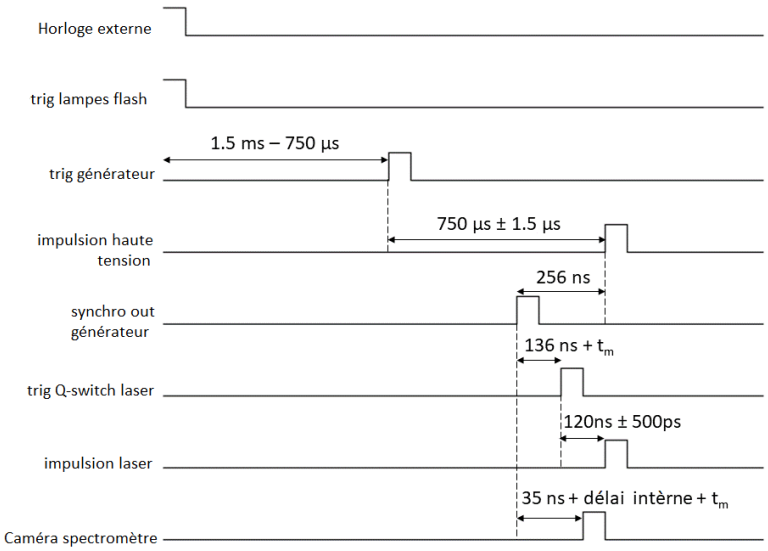


FIGURE 49 – Chronogramme du dispositif de diffusion Thomson. t_m est le délai entre le début de la décharge et l'instant de la décharge ou de la post-décharge qui est sondé.

Traitement des données Le logiciel utilisé pour ajuster les spectres est présenté dans [97, 98]. Il simule le spectre Raman rotationnel et le spectre de diffusion Thomson dans le cas où l'interaction des électrons libres entre eux est négligé ($n_e < 3.10^{15}\ cm^{-3}$). La fonction d'appareil est une fonction de type Voigt dont les paramètres sont ajustés pour l'expérience. De plus, la fonction de distribution électronique est supposée Maxwellienne, et le signal Thomson

est donc modélisé par une gaussienne. Le spectre Raman rotationnel est calculé théoriquement et utilisé pour réaliser la calibration du système ainsi que pour déterminer certains paramètres expérimentaux (offset en intensité, calibration spectrale, notamment). Un exemple d'ajustement est présenté en figure 50.

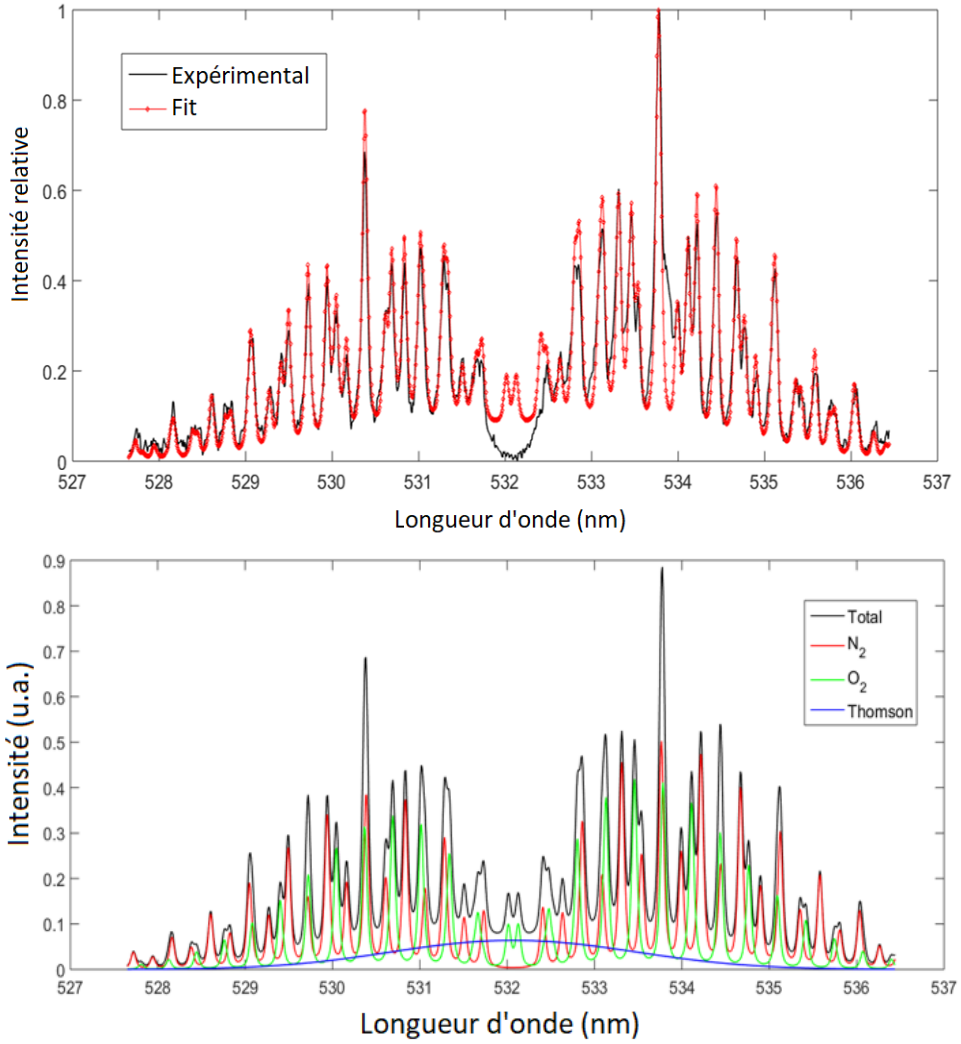


FIGURE 50 – Exemple d'ajustement d'un spectre expérimental (V=85 kV, z=16 mm, r=0 mm, t=8.3 ns).

Si la puissance laser est trop élevée, le laser peut perturber le plasma. Si des ions négatifs (O_2^-) restent dans le gap d'une décharge à l'autre, le laser peut induire un détachement électronique, créant des électrons libres instantanément et augmente ainsi artificiellement la densité électronique du plasma. Également, le laser peut favoriser des mécanismes de filamentation.

Cependant, un tel mécanisme n'affecte pas la mesure du signal Thomson car elle se met en place sur des temps plus long que celui de la mesure. Dans le cas où des électrons libres sont créés instantanément, le signal Thomson ne dépend plus linéairement de l'énergie laser. Un moyen de déterminer l'énergie laser de travail est donc de déterminer la plage de linéarité des résultats (n_e et T_e) en fonction de l'énergie laser. La stabilité du laser Ekspla permet en pratique de réaliser des mesures à des énergies aussi faibles que 20% de l'énergie maximum (100 mJ). En pratique, pour des énergies inférieures à 50 mJ, le signal Thomson n'a pas pu être extrait. L'énergie maximale pour laquelle le laser ne perturbe pas la décharge est de 70 mJ (durée 200 ps).

Une dernière difficulté devant être mentionnée est la question de la validité de l'hypothèse Maxwellienne pour les électrons. Pour pouvoir ajuster correctement un spectre dont une part importante des électrons sont très énergétiques, il faudrait implémenter une distribution de population à deux températures électroniques. Expérimentalement, le signal de diffusion Thomson de cette population serait d'autant plus étalé vers des longueurs d'ondes éloignées de la longueur d'onde d'excitation. Pour mesurer les ailes de la distribution, la fenêtre de mesure pourrait être décalée pour privilégier un demi-profil, complet, du spectre. La dispersion spectrale de notre système est de $\pm$ 4 nm, centré par rapport à la longueur d'onde d'excitation. Lors de nos mesures, une très grande majorité de la distribution de population était captée dans cet intervalle, quelque soient les conditions et en première approximation et étant donné le moyennage spatio-temporel expérimental, il n'a pas été nécessaire d'implémenter une distribution à deux température électronique.

Incertitudes L'incertitude présentée dans les résultats représente l'incertitude de l'ajustement du spectre expérimental uniquement. Elle est calculée à partir de la fonction nlparci du logiciel Matlab.

2.9.3 Mesure des températures ro-vibrationnelles et densités de $N_2(X)$ par spectroscopie Raman spontanée

Ce travail a été réalisé en collaboration avec Florestan Guichard et Armelle Cessou du laboratoire CORIA (France) dans le cadre du projet ANR EXFIDIS (13-BS09-0014).

Principe Lorsqu'un laser interagit avec une molécule, il génère un moment dipolaire oscillant $\vec{p}$ qui est le produit de la susceptibilité α de la molécule et du champ électrique $\vec{E_0}$ du laser. Or la susceptibilité d'une molécule dépend de la position des atomes au sein de la molécule donc de la fréquence rotationnelle ν_{rot} et vibrationnelle ν_{vib} de la molécule : $\alpha = \alpha_0 + \frac{\partial \alpha}{\partial Q} Q_0 cos(2\pi t(\nu_{vib} + \nu_{rot}))$ où Q est le déplacement des atomes dans la molécule.

La théorie classique permet de décrire correctement le décalage en fréquence du rayonnement diffusé :

$$\vec{p} = \epsilon_0 \alpha_0 \vec{E_0} cos(2\pi\nu_0 t) + (\frac{\partial \alpha}{\partial Q}) \frac{\epsilon_0 Q_0 \vec{E_0}}{2} [cos(2\pi t(\nu_0 - \nu_{vib} - \nu_{rot})) + cos(2\pi t(\nu_0 + \nu_{vib} - \nu_{rot}))]$$

Le premier terme de droite correspond à la diffusion Rayleigh tandis que les deux termes suivants dépendent de la nature de la molécule et des niveaux d'énergie vibrationnel et rotationnel dans lesquels se trouve la molécule au moment de l'interaction. Ils correspondent aux signaux de diffusion Raman spontannée (Stokes et anti-Stokes). Le décalage en fréquence Raman est la différence : $\nu_0 - \nu_{vib} - \nu_{rot}$.

L'intensité du rayonnement diffusé est proportionnelle au carré du moment dipolaire. Cependant, pour décrire correctement l'intensité des signaux diffusés, il faut avoir recours à la théorie quantique de la diffusion Raman et nous référons le lecteur à l'ouvrage de [99] pour plus de précision. Il est indispensable de pouvoir calculer l'intensité pour pouvoir analyser les spectres de diffusion Raman mesurés. Un exemple de spectre de distribution ro-vibrationnelle de $N_2(X)$ et $O_2(X)$ est présenté en figure 51.

Dispositif expérimental L'intensité du signal Raman diffusé étant très faible, l'énergie laser et la durée de l'impulsion doivent être adaptées de manière à maximiser le signal tout en évitant les claquages optiques. De même, le système de collection doit être adapté pour obtenir une haute résolution spatio-temporelle.

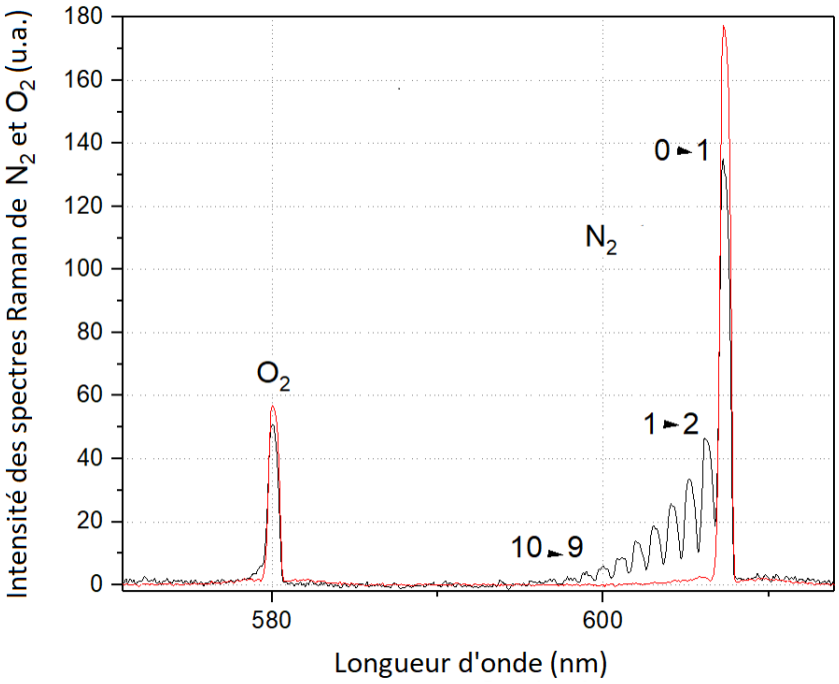


FIGURE 51 – Distributions de population ro-vibrationnelles de $N_2(X)$ et $O_2(X)$ avec et sans plasma. Le signal est intégré sur 400 mesures. La distribution mesurée en présence de plasma a été intégrée sur les premières 300 ns après le déclenchement de décharge, à 1.5 mm de la pointe, sur l'axe inter-électrodes.

Des photos et un schéma général du dispositif de détection du signal Raman spontané sont présentés en figure 52.

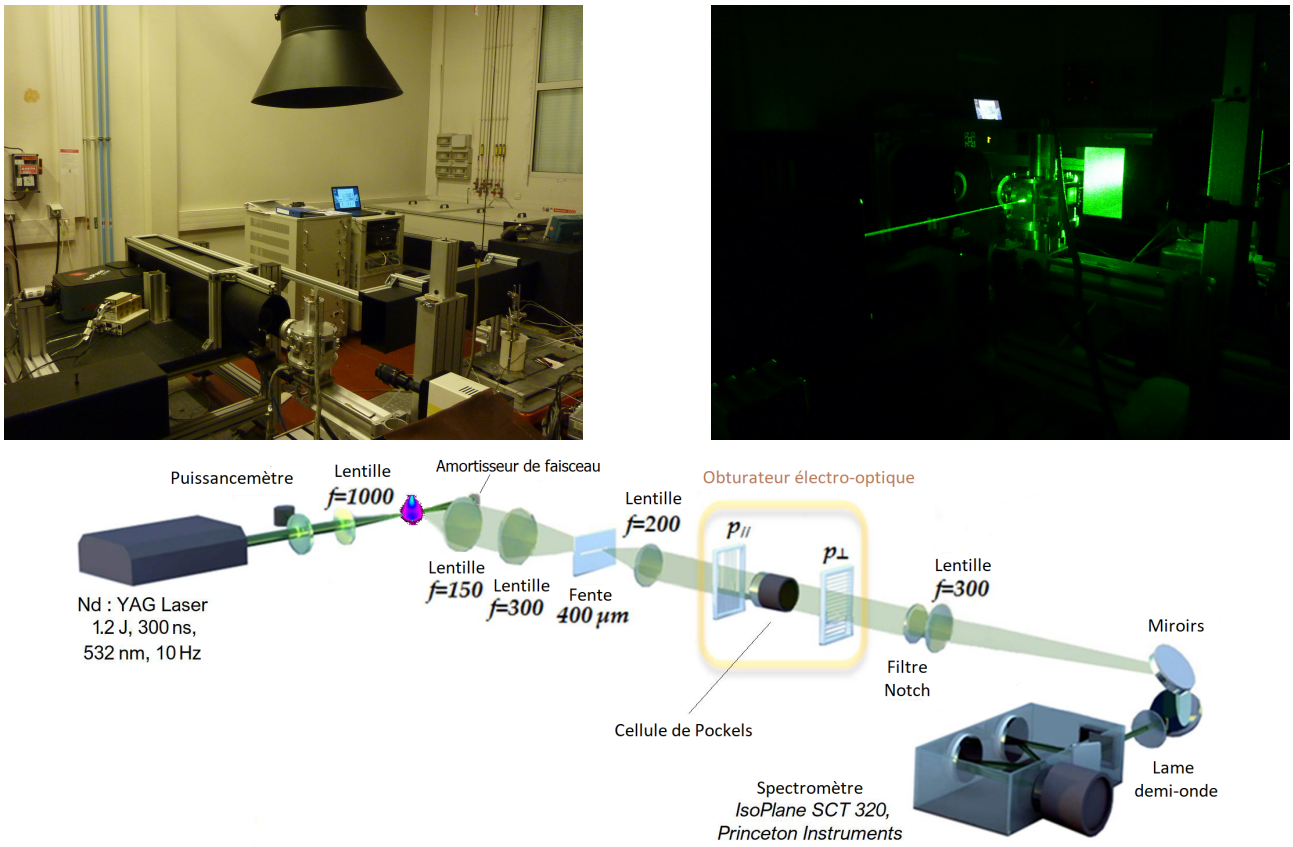


FIGURE 52 – Dispositif expérimental de spectroscopie Raman spontanée.

Le laser utilisé est un laser pulsé Nd :YAG Agilite, par Continuum, fonctionnant à 10 Hz. Pour ce travail, l'énergie par impulsion était de 1.2 J et la durée de l'impulsion de 300 ns.

La lumière est collectée perpendiculairement à la direction du laser. L'utilisation d'une lentille de grande focale permet d'étendre la région de focalisation du laser pour réaliser des mesures 1D le long de la ligne du faisceau et de maximiser le signal collecté. Dans ce travail, une focale de 1 m crée une région de focalisation de 2.4 mm de long et 170 nm de diamètre minimum. Le signal collecté passe d'abord par une fente de 400 μm qui bloque la lumière émise par la décharge hors de la région sondée. Puis, un système constitué d'une cellule de Pockels KD*P (LAP-50) de Quantum Tech et de deux polariseurs forme un obturateur électro-optique qui bloque toute la lumière lorsque les polariseurs sont croisés. Ce dispositif n'est pas indispensable à nos mesures, il avait été introduit sur la chaîne de mesure pour d'autres mesures

menées par le laboratoire d'accueil avec des flammes de combustion qui émettent de la lumière en continu. L'obturateur électro-optique permettait alors de bloquer la lumière émise par les flammes lors de la lecture du CCD par la caméra du spectromètre, minimisant ainsi le signal parasite. Il a été conservé pour nos mesures pour des raisons pratiques. Ensuite, un filtre Notch à 532 nm coupe la diffusion Rayleigh. Comme la transmission du réseau du spectromètre dépend de la polarisation du signal, un périscope retourne l'image avant qu'elle soit finalement analysée par le spectromètre, un IsoPlane SCT320 équipé d'un réseau à 600 tr/mm blazé à 500 nm et équipé d'une caméra CCD rétro-éclairée (Pixis 400B). Une telle caméra offre un meilleur rapport signal-sur-bruit et grâce à la cellule de Pockels, la rapidité du déclenchement est assurée. La résolution spectrale obtenue est de 0.54 nm, offrant une large couverture spectrale allant de 556 à 682 nm. Cette gamme spectrale est bien adapté à la mesure multi-espèces de diffusion Raman spontanée Stokes des espèces majoritaires en milieu réactif, ici N_2 et O_2. La résolution est suffisante pour déterminer des températures ro-vibrationnelles, l'information sur la température rotationnelle étant extraite par une méthode d'ajustement à partir de la largeur des pics vibrationnels. Pour améliorer la qualité du signal, les spectres sont moyennés sur 300 μm, découpant la longueur sondée en 8 régions d'intérêt (axe vertical sur la figure 53. Ainsi, chaque mesure fournit 8 spectres (2.4 mm / 300 μm) le long du faisceau laser.

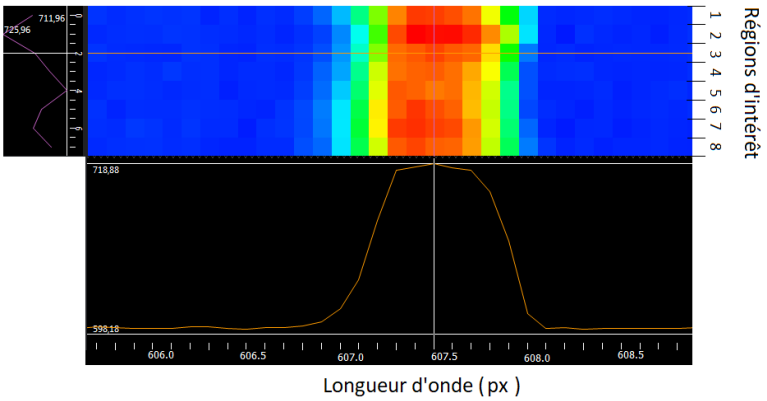


FIGURE 53 – Fonction d'appareil du spectromètre pour les 8 régions d'intérêt.

Système de synchronisation Le laser a une fréquence de fonctionnement unique à 10 Hz avec une stabilité temporelle tir à tir très précise : le jitter entre deux impulsions est de 2 ns. Par contre, en mode de déclenchement externe, le générateur a un jitter de 1.5 μs. Compte tenu des

délais de chaque appareil et des jitter de chaque signal, l'étude sera réalisée pour une fréquence de fonctionnement de la décharge de 5 Hz et la synchronisation vérifiera le schéma suivant. Le signal de déclenchement du laser correspondra a l'instant $T_0 = 0$, c'est donc le laser qui pilote la synchronisation. L'écart entre deux signaux de déclenchement laser est donc de 100 ms $\pm$ 2 ns. Pour un profil laser de 300 ns, le pulse laser est envoyé 155 μs après le signal de déclenchement avec une précision de 2 ns. Un générateur de retard BNC avec une stabilité temporelle de l'ordre de la nanoseconde est utilisé pour piloter l'ensemble des autres appareils à partir du signal de déclenchement laser. Il dispose de 4 voies de sortie appelées par la suite : CHA, CHB, CHC et CHD. Le CHA contrôle le déclenchement de la caméra du spectromètre : dès que le signal de déclenchement est reçu, un signal est envoyé à la caméra pour démarrer un enregistrement. La caméra ne possédant pas d'obturateur, elle reste ouverte durant les 100 ms qui séparent deux signaux de déclenchement. Elle fonctionne donc à 10 Hz. Le CHB contrôle le déclenchement du générateur de haute tension (HT) (qui possède une sortie externe lui permettant d'être déclenché par un signal externe). Lorsque les signaux de déclenchement laser sont reçus, un signal sur deux est ignoré, permettant de faire fonctionner le générateur HT à 5 Hz. Le signal envoyé au générateur HT possède un délai temporel dépendant de plusieurs paramètres : l'instant de la post-décharge qui est étudié (t_m), l'intervalle de temps entre la réception du signal de déclenchement par le générateur HT et le début de la décharge ($t_d = 750\mu s \pm 1,5\mu s$), le temps entre deux impulsions laser ($t_f = 100ms \pm 2ns$) et enfin l'intervalle de temps entre le signal de déclenchement laser et le pulse laser ($t_l = 155\mu s \pm 2ns$). L'origine temporelle de t_m est le début de la décharge. Ainsi le délai $\Delta_{decharge}$ vaut $t_f + t_l - t_d - t_m$. Afin de sonder les premiers instants de la décharge et de la post-décharge, il est nécessaire d'avoir une résolution temporelle inférieure au jitter de la décharge de 1,5μs. Pour réaliser cela, l'ouverture de la cellule de Pockels sera contrôlée à la fois par le laser et par le générateur via une porte logique "ET" (référence de l'appareil). La porte logique recevra le signal de CHC et un signal construit à partir d'une sortie du générateur HT. Le signal CHC est créé à partir du signal CHB, ce qui signifie qu'il est déclenché à 5Hz. Le délai imposé correspond au début du pulse laser c'est-à-dire $t_f + t_l$. C'est un signal de durée très courte : 2 ns, très stable temporellement car il généré par le générateur de retard. Le deuxième signal reçu par la porte logique correspond au début de la décharge. Le générateur HT possède une sortie qui envoie, 300 ns avant la décharge, un signal en créneau de durée 500 ns. La stabilité temporelle de ce signal par rapport au début de la décharge est

excellent, de l'ordre de 2 ns également. Mais sa durée est trop importante pour permettre d'obtenir une précision de mesure suffisante avec le système de porte logique. On génère donc un nouveau créneau à partir du signal de sortie du générateur HT dont la durée correspond à la tolérance temporelle de mesure voulue. Dans les premiers instants de la post-décharge, on fixe cette tolérance à 40 ns. Ainsi, la porte logique reçoit le signal CHC toutes les 200 ms $\pm$ 2 ns d'une durée de 2 ns et le signal créé toutes les 200 ms $\pm$ 1,5 μs de durée la tolérance choisie. Si les deux signaux se recouvrent temporellement, la porte logique envoie un signal à la cellule de Pockels via un autre générateur de retard pouvant commander le temps d'ouverture de la cellule. Le délai dû au deuxième générateur de retard est de l'ordre d'1 ns également. Le schéma de la synchronisation est présenté en figure 54.

Ce système de synchronisation permet d'enregistrer des spectres à des instants de la post décharge connus avec une précision temporelle choisie, précise mais limitée à la durée d'ouverture de la cellule de Pockels. Durant les premiers instants de la post décharge, l'évolution de l'excitation ro-vibrationnelle des molécules étant rapide, cette précision est nécessaire. Cependant, un compromis doit être fait entre la précision temporelle et le temps de mesure. En effet, si les signaux reçus par la porte logique ne se recouvrent pas, l'enregistrement sera supprimé au cours du post-traitement. Le temps d'acquisition pour réaliser un spectre suffisamment moyenné augmente donc quand la tolérance est courte. Une solution aurait été d'enregistrer pour chaque spectre les temps du signal de sortie du générateur et de l'ouverture de la Pockels et de trier ensuite tous les spectres en fonction du temps de post-décharge correspondant mais ce type de système a été jugé trop risqué car potentiellement sensible à des parasites et ne disposant d'aucun système de vérification.

Procédure de traitement des températures ro-vibrationnelles de N_2 Pour analyser les distributions ro-vibrationnelles de N_2 durant la post-décharge, les spectres de diffusion Raman expérimentaux sont ajustés par des spectres théoriques. Dans le cas de décharges nanosecondes hors-équilibre, les spectres sont caractérisés par un peuplement des niveaux vibrationnels élevés de N_2 et un fort déséquilibre vibrationnel. Cette étude a nécessité l'utilisation de trois modèles physiques des distributions ro-vibrationnelles de N_2 adaptés aux différentes situations rencontrées dans la décharge qui sont décrits en détails dans [12].

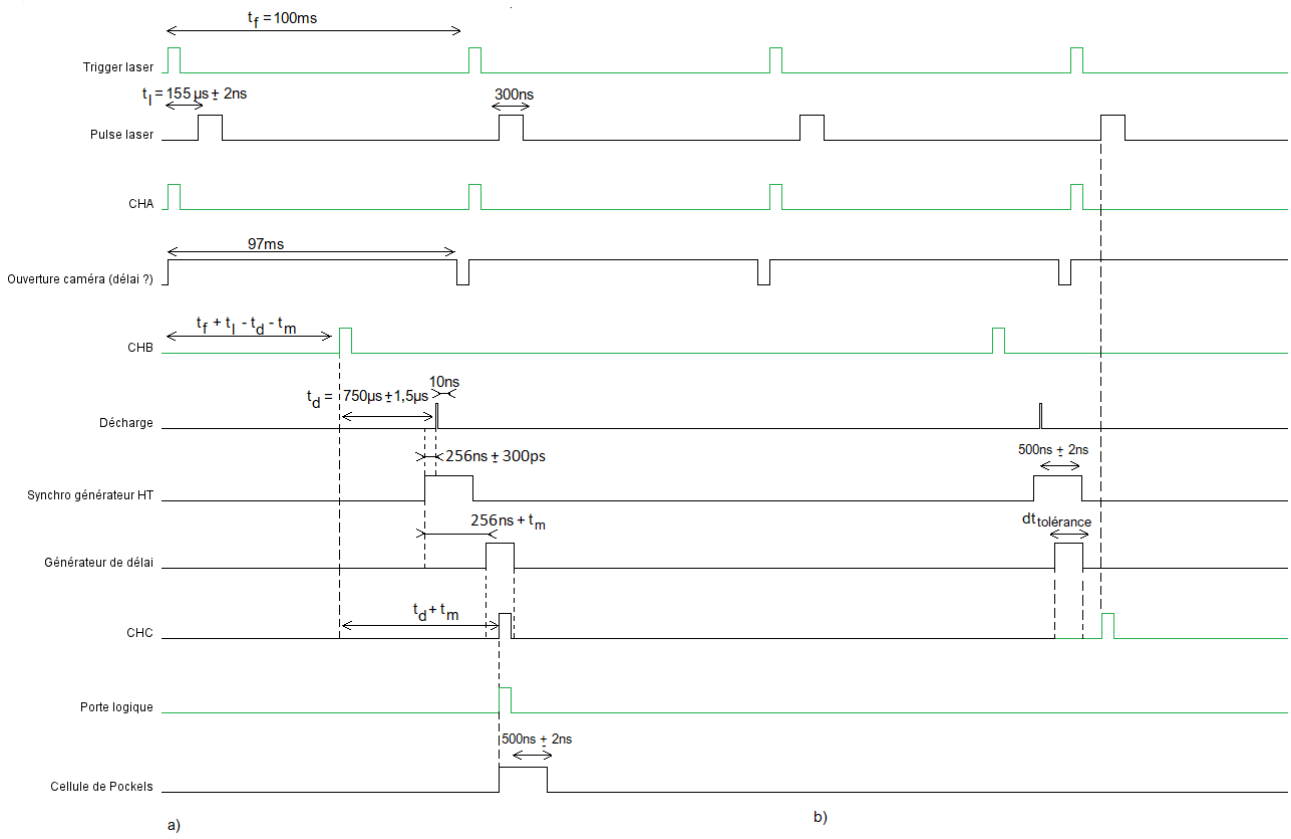


FIGURE 54 – Chronogramme du système de synchronisation décrit dans le corps du texte. En vert, les signaux de déclenchement pur. En noir les signaux physiques. "Trigger laser" est le signal de déclenchement du laser. "Pulse laser" représente le pulse laser. "CHA" est le signal commandant l'ouverture de la caméra du spectromètre. "Ouverture caméra" représente l'ouverture de la caméra. "CHB" est le signal de déclenchement du générateur HT. "Décharge" représente la décharge nanoseconde. "Synchron générateur HT" représente le signal envoyé par le générateur de durée 500ns précédent la décharge de 300ns ± 2ns. "Générateur de délai" représente la fenêtre temporelle de tolérance de la mesures Raman. "CHC" représente le début de l'impulsion laser. "Porte logique" est le signal commandant l'ouverture de la cellule de Pockels dans le cas où elle reçoit simultanément les signaux CHC et "Générateur de délai". Le cas où les signaux arrivent simultanément est représenté par le premier pulse, le cas où ils n'arrivent pas simultanément est représenté par le troisième pulse. "Cellule Pockels" représente l'ouverture de la cellule de Pockels. "t_f" est le temps séparant deux pulses laser. "t_l" est le temps séparant le signal de déclenchement du laser et le pulse laser. "t_d" est le temps séparant le signal de déclenchement reçu par le générateur HT et la décharge. "t_m" est le temps de la post-décharge qui est étudié. "$t_{tolrance}$" est la précision temporelle choisie pour autoriser l'ouverture de la cellule de Pockels.

Un modèle à l'équilibre thermodynamique ($T_{gaz} = T_{rot} = T_{vib}$) est utilisé pour décrire les régions spatiales en bordure ou hors de la décharge.
Un modèle à trois températures ($T_{gaz} = T_{rot} \neq T_{v=0} \neq T_{v>1}$) décrit le fort hors-équilibre vibrationnel dans les 10 à 50 premières μs après la décharge.
Finalement, un modèle à deux températures ($T_{gaz} = T_{rot} \neq T_{v=0} = T_{v>1}$) décrit la distribution de population après la relaxation vibrationnelle.

Le couple d'équations générales de ces trois modèles est :

$$N_{v=0,J} = N\frac{(2J+1)g_J exp(-\frac{hc(E_{vib}(v=1)-E_{vib}(v=0))}{kT_{v01}} - \frac{hcE_{vib}(v=1)}{kT_{v1v}} - \frac{hcE_{rot}(0,J)}{kT_{rot}}}{Q_{vib}(T_{v01},T_{v1v})Q_{rot}(0,T_{rot})}$$

$$N_{v>0,J} = N\frac{(2J+1)g_J exp(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT_{v1v}} - \frac{hcE_{rot}(v,J)}{kT_{rot}}}{Q_{vib}(T_{v01},T_{v1v})Q_{rot}(v,T_{rot})}$$

où

$$Q_{vib}(T_{v01},T_{v1v}) = exp(\frac{hc(E_{vib}(v=1)-E_{vib}(v=0))}{kT_{v01}} - \frac{hcE_{vib}(v=1)}{kT_{v1v}}) + \sum_{v>0} exp(-\frac{hcE_{vib}(v)}{kT_{v1v}})$$

$$Q_{rot}(v,T_{rot}) = \sum_J (2J+1)g_J exp(-\frac{hcE_{rot}(v,J)}{kTrot})$$

$N_{v,J}$ est la densité de la molécule dans son état vibrationnel v et rotationnel J, g_J est la dégénérescence du niveau J, $E_{vib}(v)$ est l'énergie vibrationnelle du niveau v, Q_{vib} est la fonction de partition de vibration et Q_{rot} la fonction de partition rotationnelle.

Procédure de traitement des densités d'N_2 et O_2 L'intensité du signal de diffusion Raman spontanée est déterminée par :

$$I_i^{Raman} = n_i \times \sigma_i(T) \times \Omega \times l \times \epsilon \times I_{laser}$$

où i est l'indice de la molécule étudiée, n est la densité moléculaire, $\sigma(T)$ est la section efficace différentielle de diffusion Raman à la température de la molécule, Ω est l'angle solide de collection, l est la longueur du volume de collection, ϵ est l'efficacité de la chaîne de détection et I_{laser} est l'irradiance de l'impulsion laser.
Afin de s'affranchir des constantes expérimentales, chaque mesure est faite en présence de

décharge puis immédiatement après sans décharge. Cette mesure sans décharge est donc caractérisée par la même irradiance laser et les mêmes caractéristiques de la chaîne de montage. Le rapport de l'intensité du signal Raman diffusé en présence de la décharge et sans décharge ne dépend donc plus que de la densité de la molécule sondée et de la section efficace Raman différentielle :

$$\frac{I_{i,chaud}^{Raman}}{I_{i,froid}^{Raman}} = \frac{n_{i,chaud}}{n_{i,froid}} \times \frac{\sigma_{i,chaud}}{\sigma_{i,froid}}$$

L'oxygène atomique ne produit pas de signal Raman puisqu'il n'a pas d'état rotationnel et vibrationnel. Sa densité est estimée à partir de l'évolution du rapport d'N_2 et d'O_2 comparé au rapport 1 :4 de l'air ambiant. Cette méthode fait l'hypothèse que N_2 n'est pas dissocié et que l'oxygène atomique est l'espèce stable produite majoritaire. Aucune raie d'azote atomique n'est observée par SEO dans les régions sondées suggérant que la dissociation d'N_2 est effectivement négligeable pour cette estimation. Ceci pourra être vérifier par des mesures TALIF fs. Ainsi :

$$\tau_{production}(O) = \frac{\frac{1}{2n(O)}}{n(O_2) + \frac{1}{2n(O)}}$$

La pression du gaz est estimée à partir de la température du gaz et de la somme des densités d'N_2, d'O_2 et d'O, en utilisant la loi des gaz parfaits.

Incertitudes Les incertitudes de la température rotationnelle sont importantes lorsque la température est inférieure à 500 K peu d'états rotationnels sont peuplés et avec la faible résolution spectrale (adaptée à la distribution vibrationnelle) des spectres à 300 et 500 K sont presque identiques.
L'incertitude des températures vibrationnelles et des densités est estimée à partir des résultats de [12] qui utilise le même code d'ajustement des spectres et la méthode Bootstrap pour déterminer l'incertitude.

2.9.4 Technique d'imagerie Schlieren synthétique

Ce diagnostic a été mis en place avec Frédéric Grisch et Florian Lespinasse au laboratoire CORIA pour l'étude d'une flame de combustion et d'un jet d'acétone dans l'air ambiant. Il a ensuite été adapté pour notre décharge dans le cadre du projet EXFIDIS. Alexandre Poux, ingénieur de recherche au CORIA, a apporté son aide pour l'écriture du programme d'analyse des résultats. Les frais de mission ont été financés par le Réseau Plasmas Froids grâce à la

bourse IPMC.

La technique d'imagerie Schlieren synthétique (Background Oriented Schlieren (BOS)) n'est a priori pas une technique laser. Cependant, c'est le choix qui a été fait pour la source lumineuse dans ce travail (ce qui sera expliqué ci-après), nous permettant de classer cette technique parmi les méthodes laser.

Principe physique L'imagerie Schlieren met en évidence la déflexion des rayons lumineux à la traversée d'un milieu transparent présentant des zones de variations de son indice de réfraction. Ici, les variations d'indice sont dues à des variations de densité de l'air sous l'effet du chauffage et de la propagation d'une onde de choc induits par la décharge. Si les faisceaux lumineux incidents se propagent dans la direction z, les gradients de l'indice de réfraction dans les directions x et y dévieront les faisceaux.

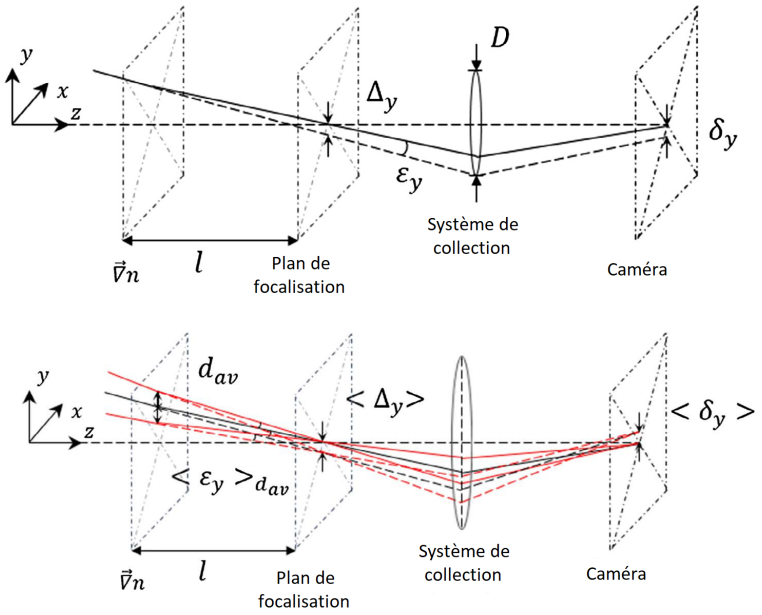


FIGURE 55 – Schémas des trajectoires des rayons non-dévié virtuel (pointillés) et dévié réel (continu) dans une configuration où le plan de focalisation est le plasma, ainsi que du moyennage dû à la mesure.

Dans une configuration d'imagerie Schlieren classique, le faisceau lumineux issu d'une source

homogène est collimaté, traverse l'objet inhomogène, puis est focalisé et filtré dans son plan focal image. Un obstacle bloque les faisceaux lumineux au niveau du point de focalisation et seuls les faisceaux qui ont été déviés ne sont pas filtrés car ils ne focalisent plus au point focal du système optique. En général, le filtre utilisé est une lame (couteau de Foucault). Dans ce cas, seule une moitié des rayons déviés sont observés créant un couple de point contrasté lumineux-sombre. Il n'y a pas de mesure quantitative des variations de densité induites par la décharge.

L'imagerie Schlieren synthétique (Background Oriented Schlieren (BOS) en anglais) permet de quantifier les variations de densité grâce à une mesure de l'angle de déviation. Ce dernier peut être mathématiquement modélisé [100] et relié au gradient d'indice du milieu. Ensuite, la relation de Gladstone-Dale relie l'indice à la densité volumique du gaz cherchée ($n - 1 = \rho G$ où n=indice de réfraction, ρ=densité massique, G=coefficient de Gladstone-Dale ($m^3.kg^{-1}$). Tout repose donc sur la détermination de l'angle de déviation qui est obtenu par un algorithme d'inter-corrélation d'images. En pratique, un speckle est créé en illuminant une plaque de verre dépolie à l'arrière-plan de la décharge (figure 56). Ce speckle est imagé avec une caméra haute résolution avec et sans le milieu inhomogène. Le traitement d'inter-corrélation compare les deux images et détermine le déplacement local des motifs du speckle sur le capteur. Ce déplacement est proportionnel à l'angle de déviation et le coefficient de proportionnalité ne dépend que des caractéristiques du montage optique. Puisque les perturbations induites par la décharge sont axisymétriques, une correction par inversion de la transformation d'Abel permet ici aussi de déterminer localement le champ absolu de densité volumique.

La température du gaz peut également être obtenue à partir de la densité volumique et de la loi des gaz parfaits. Cela suppose de connaitre la pression indépendamment. La température sera donc déterminée aux instants et dans les régions où l'onde de choc est déjà passée et a déjà rétabli la pression atmosphérique.

Dispositif général Le dispositif expérimental de l'imagerie Schlieren synthétique est détaillé en figure 56). Une source lumineuse, ici un laser haute fréquence (10 kHz) dont la section est agrandie dans les directions x et y par un système de lentilles divergentes, traverse une plaque de

verre dépolie, créant ainsi un speckle dont les motifs restent fixes. Les images sont acquises par une caméra rapide PTU X de Lavision équipée d'un objectif Zeiss Milvus-Macroplannar (FG-2) de 100 mm de focale. Les images sont prises sur un CCD sans intensificateur pour minimiser le bruit. La résolution temporelle est donc déterminée par la durée de l'impulsion laser et les jitter induits par les différents appareils. La caméra est pilotée par le logiciel DaVis (version 10) de Lavision. Ce logiciel permet différents modes d'acquisition et inclut un algorithme d'inter-corrélation initialement implémenté pour des mesures de vélocimétrie par image de particules (PIV). Un boîtier de contrôle permet de synchroniser l'ensemble des appareils du dispositif à partir du logiciel en envoyant les signaux de déclenchement au laser, à la caméra et au générateur.

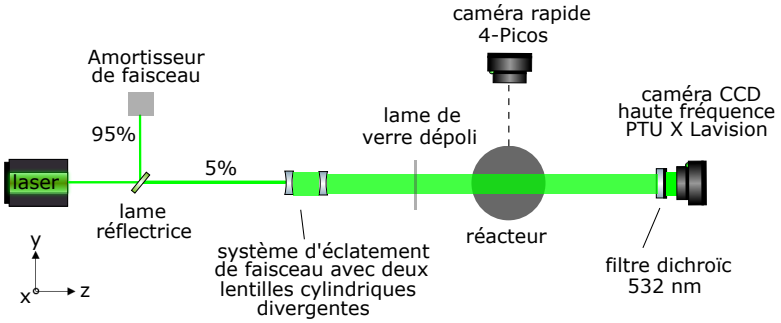


FIGURE 56 – Dispositif expérimental d'imagerie Schlieren synthétique.

Calibration en intensité La densité locale ρ est mesurée à partir de l'angle de déviation des faisceaux $\epsilon_{x/y}$. En notant n l'indice de réfraction du milieu : $\epsilon_{x/y} = \frac{1}{n}\int_C \frac{\partial n}{\partial x/y} dz$ où C est le chemin parcouru par le rayon. Or le déplacement δ et l'angle de déviation n sont reliés par des caractéristiques géométriques du montage optique (le facteur d'agrandissement M et l la longueur de défocalisation) : $\vec{\delta} = lM\vec{\epsilon}$. D'autre part, la densité est reliée à l'indice du milieu par la relation de Gladstone-Dale : $n - 1 = \rho G$. Finalement :

$$\frac{n_0 \delta_{x/y}}{GMl} = \frac{\partial}{\partial x}\int_C \rho(x, y, z) dz \tag{2}$$

Ainsi, la calibration du système dépend uniquement des paramètres géométriques du montage optique.

La température du gaz est estimée simplement à partir de la loi des gaz parfaits : $P = \rho/MRT$, où P est la pression, ρ la densité massique, M la masse molaire, R la constante des gaz parfaits et T la température. Finalement :

$$T = P \times M/\rho/R$$

Traitement des données et résolution spatiale 50 acquisitions instantanées sont réalisées (avec décharge puis sans décharge) pour chaque condition avec la caméra haute fréquence fonctionnant à 10 kHz. Ces acquisitions sont ensuite éventuellement moyennées. Un algorithme d'intercorrélation permet de déterminer le déplacement de chaque motif. Pour cela, l'image de référence et l'image avec décharge sont scannées plusieurs fois par des fenêtres initialement de 64× 64 pixels, puis de 16× 16 pixels, avec un recouvrement de 75%.

La résolution spatiale est déterminée par le produit de la taille réelle d'un pixel (28 μm) avec la taille de la fenêtre de traitement (16 px), soit $\Delta x = 448\ \mu m$.

Le déplacement est un champ de vecteur composé des déplacements dans les directions x et y. Pour résoudre l'équation 2, un nouveau gradient lui est appliqué pour la mettre sous la forme d'une équation de Poisson :

$$\frac{n_0}{GMl}\nabla_{x,y}\vec{\delta} = \Delta_{x/y}I \tag{3}$$

Pour simplifier l'écriture, nous avons utilisé ici la notation : $I = \int_C \rho(x, y, z)$.

L'équation de Poisson doit être résolue dans une boîte 2D fermée (décomposée en un maillage uniforme par les $Nx \times Ny = 1024 \times 1024$ pixels de la caméra) avec des conditions aux limites. La méthode des volumes finis a été choisie pour décrire l'algorithme qui est ensuite résolu avec la méthode SOR (Gauss-Seidel amélioré).

La méthode des volumes finis consiste à intégrer les équations intégrales sur des volumes élémentaires. Ce sont les flux des grandeurs aux surfaces de ces volumes élémentaires qui sont considérés. Le passage de l'intégrale aux flux est régit par la formule d'Ostrogradski :

$$\int_V \nabla F.dV = \oint_\Sigma F.nd\Sigma = \Sigma_{facesdelamaille} F_{face}.n_{face}\Sigma_{face}$$

D'autre part, l'équation 3 peut s'écrire sous forme matricielle : $[A] \times [I] = [B]$ où :

* [A] est la matrice 2D de dimensions ((Nx × Ny , Nx × Ny)), représentant les flux (i.e. l'intégrale de l'opérateur Laplacien)

* [I] est un vecteur de dimension (Nx × Ny) organisé ainsi : $(I_{0,0}I_{1,0}\dots I_{nx,0}I_{0,1}I_{1,1}\dots I_{nx,1}\dots I_{nx-1,ny}I_{nx,ny})$ représentant l'intégrale de la densité. I est le vecteur cherché. Il est initialement égal à 0.

* [B] est un vecteur de dimension (Nx × Ny) égale au déplacement.

Ainsi, la matrice A est constituée des coefficients correspondants à l'opérateur potentiel lors du produit [A] × [I]. Le vecteur $\vec{B}$ contient l'information sur le gradient de déplacement. Chaque ligne de l'égalité (A × I = B) correspond à un couple (i,j) de 3. Comme illustré par le schéma 57, le domaine de calcul est divisé en N mailles de centre x_i. Chaque maille a une taille $h_i = x_{i+1/2} - x_{i-1/2}$. Les indices demi-entier désignent les interfaces de la maille avec les mailles voisines.

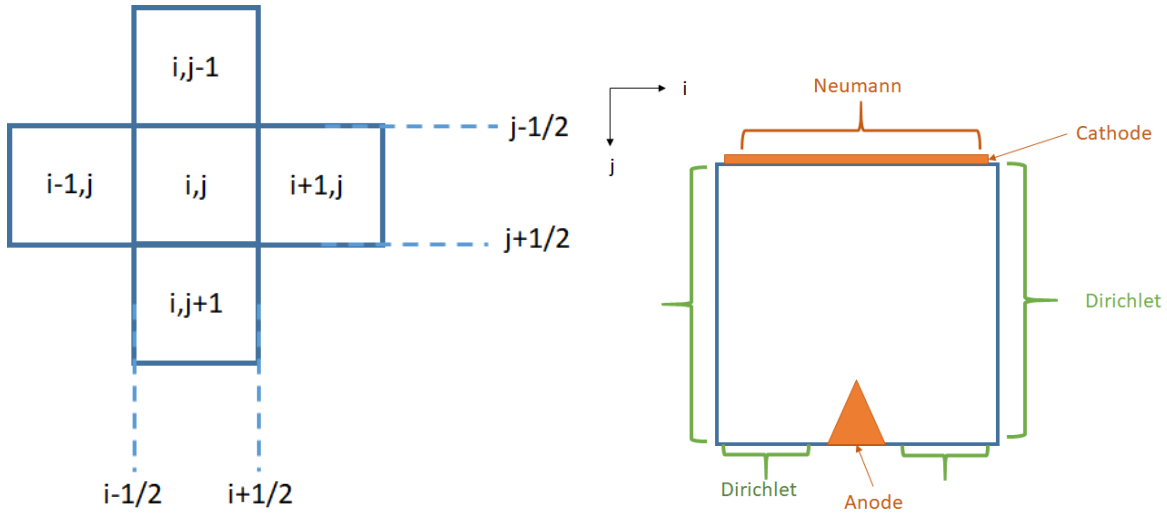


FIGURE 57 – a) Schéma d'une maille i du domaine. Les couples (i,j) représentent les lignes et colonnes du domaine, respectivement. b) Schéma des conditions aux limites du domaine.

L'équation est intégrée entre $i - 1/2$ et $i + 1/2$, donnant :

$$I'_{i+1/2,j} \breve{} I'_{i-1/2,j} + I'_{i,j+1/2} \breve{} I'_{i,j-1/2} = dx\frac{n_0}{GMl}(\delta_e + \delta_w) + dy\frac{n_0}{GMl}(\delta_s + \delta_n)$$

Or $I'_{i+1/2,j}$ peut être approché par $\frac{I_{i+1}-I_i}{dx}$. Soit :

$$\frac{GMl}{dx^2 n_0}I_{i+1,j} + \frac{GMl}{dx^2 n_0}I_{i-1,j} + \frac{GMl}{dy^2 n_0}I_{i,j+1} + \frac{GMl}{dy^2 n_0}I_{i,j-1} - (\frac{GMl}{dx^2 n_0} + \frac{GMl}{dx^2 n_0} + \frac{GMl}{dy^2 n_0} + \frac{GMl}{dy^2 n_0})I_{i,j} = \delta_{i,j}$$

Les conditions aux limites choisies sont illustrées dans la figure 57 b).

Synchronisation et résolution temporelle Les mesures de gradient d'indice nécessitent une bonne synchronisation des signaux de décharge et laser. L'onde de choc démarrant en quelques centaines de nanosecondes, une résolution de l'ordre de la dizaine de nanoseconde est nécessaire pour la résoudre avec précision. Ensuite, l'onde de choc se propage dans le gap sur quelques centaines de microsecondes. Lorsque le générateur fonctionne en déclenchement externe, un jitter d'environ 1.5 μs existe sur le signal de haute tension délivré. Ce jitter est beaucoup trop important pour résoudre les premières microsecondes de la post-décharge. Deux systèmes de synchronisation vont donc être mis en place.

• Système de synchronisation pour les 50 premières microsecondes de la post-décharge.

Le schéma de synchronisation est présenté en figure 58. Le boîtier de commande génère un signal d'horloge à 10 kHz. Sur cette horloge, il génère un premier signal à 10 kHz pour déclencher la caméra et un deuxième signal à 10 kHz aussi mais auquel il est possible d'ajouter un délai donné pour déclencher le laser (délai inter-impulsion 100 μs). Ce délai dépendra du temps de post-décharge qui souhaite être mesuré. La décharge devant fonctionner à 5 Hz, le boîtier génère une deuxième horloge à cette fréquence.

Le délai entre le signal de déclenchement du générateur et le pulse de haute tension étant d'environ 744 μs, les 7 premières impulsions laser précédant la décharge ne contiennent pas d'information utile.

Comme le logiciel permet d'enregistrer un nombre choisi d'images (un cycle d'images) à partir du signal de déclenchement du générateur, seules les images utiles sont enregistrées. L'ensemble des images mesurées par cycle correspondent à des temps successifs de la post décharge (toutes les 100 μs) d'une même décharge. Pour obtenir une bonne statistique ce cycle est enregistré de nombreuses fois sur des décharges successives.

La première image de chaque cycle est très sensible au jitter de la décharge.

Le délai exacte entre l'impulsion haute tension et le premier pulse laser utile suivant est mesuré à l'oscilloscope. Pour reconstituer l'évolution temporelle de l'onde de choc, il faut réaliser suffisamment de cycles pour que statistiquement, l'ensemble des premières images de chaque cycle couvrent l'ensemble de la plage de 1.5 μs du jitter. Ensuite, le délai entre le signal d'horloge et

le signal de déclenchement du laser est progressivement augmenté pour couvrir l'ensemble de premières 50 μs. Les images associées à leur délai entre HT et impulsion laser sont triées lors du post-traitement. La précision temporelle voulue étant de 20 ns, les images sont triées par tranches de 20 ns.

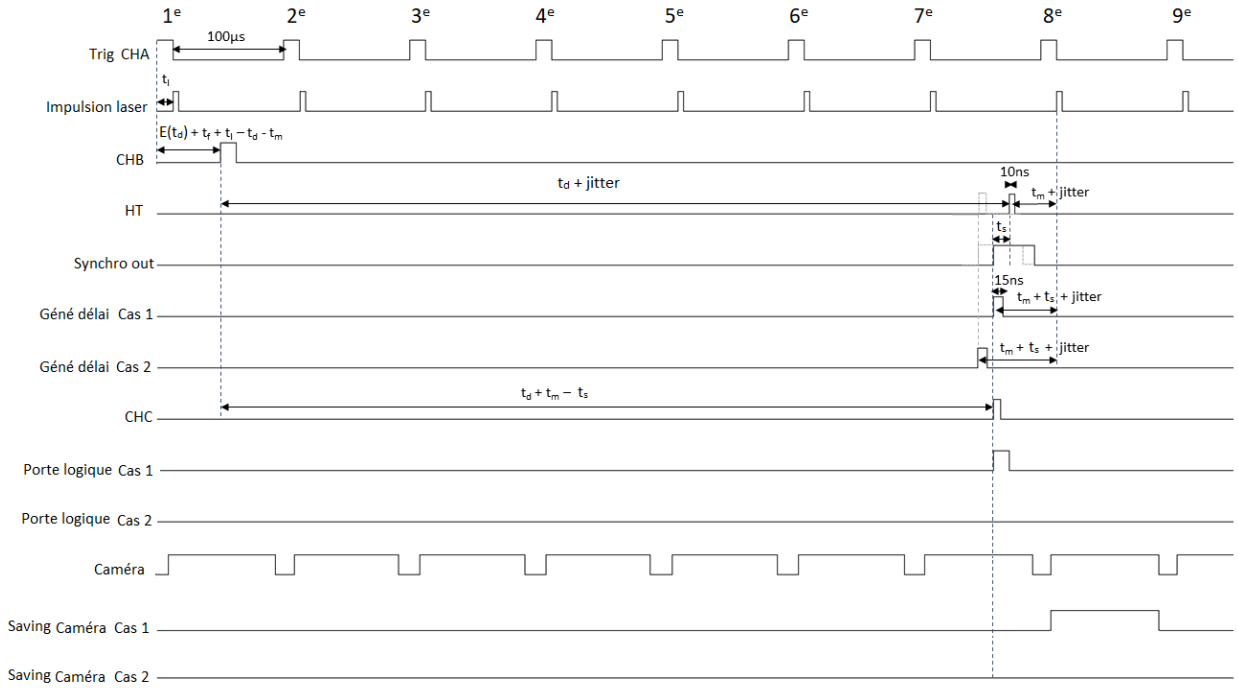


FIGURE 58 – Chronogramme de synchronisation des appareils pour les premières micro-secondes de la post-décharge.

- Système de synchronisation des temps longs de post-décharge

Pour sonder des temps de l'ordre de ou supérieurs à la centaine de μs, le jitter du générateur devient négligeable. De plus le délai du signal de déclenchement du laser ne peut pas être supérieur au délai interpulse de 100 μs. Ainsi, pour les temps t_l longs, le délai du laser est mis à zéro et alors que la caméra acquiert toujours à une fréquence de 10 kHz, seule l'image arrivant après un nombre choisi de pulse correspondant à t_l est enregistrée.

2.10 Détection de rayons X

Ce travail a été fait avec l'aide de Pascale Foury du laboratoire LPS (France). Nous remercions Pascale pour le prêt du matériel de détection et ses explications.

Le rendement de production des rayons X est faible, moins de 1% typiquement, le reste de l'énergie se dissipant sous forme de chaleur. Afin de favoriser la détection, nous avons utilisé un matériel qui permet d'accumuler le signal émis par différentes décharges, quitte à perdre l'information sur la distribution énergétique des rayonnements reçus. Il s'agit d'écrans radioluminescents à mémoire (ERLM) dont le principe de fonctionnement est de stocker dans des états métastables une énergie reçue sous forme de rayonnement électromagnétique. La révélation de la distribution spatiale de l'énergie reçue est réalisée grâce à un scanner adapté envoyant un rayonnement à une énergie spécifique de stimulation des centres métastables.

Une caractéristique importante de ces écrans est que le spectre d'excitation de l'écran s'étend jusqu'à 400 nm. Or la décharge émet principalement dans la gamme de 300 à 400 nm qui correspond à l'émission du second système positif de l'azote. D'autre part, la décharge émet des rayonnements VUV jusqu'à 100 nm. Ainsi ces écrans sont non-seulement sensibles aux X mais également aux UV et au visible jusqu'à 400 nm. Différents essais présentés avec les résultats seront donc réalisés en interposant une feuille de kapton entre la décharge et l'écran afin de bloquer le rayonnement UV mais laisser passer une partie du rayonnement X. De même, des feuilles cartonnées sont utilisées pour bloquer tous les rayonnements et jouer le rôle de témoins.

Enfin, il faut savoir que ces écrans se désexcitent rapidement à la lumière ambiante naturelle et à hauteur de quelques pourcents par heure dans le noir. Leur utilisation nécessite donc l'utilisation de pochettes noires de protection et un chronométrage des délais entre exposition et révélation des plaques.

2.11 Diagnostic chimique d'analyse d'ozone

Principe de fonctionnement La concentration d'ozone est mesurée en ligne, en sortie du réacteur, par absorption. Le spectre des sections efficaces d'absorption σ_{abs} de l'ozone entre 220 nm et 1000 nm est présenté en figure 59. Le coefficient d'absorption étant maximal vers 250 nm, l'efficacité de l'absorption sera maximale pour un rayonnement proche de 250 nm. L'analyseur d'ozone (O_3 42 M, Environnement SA) mesure l'absorption d'un rayonnement UV produit par une lampe à vapeur de mercure basse pression dont la raie principale d'émission

est à 253,7 nm.

La mesure de concentration d'ozone s'appuie sur la loi de Beer-Lambert et nécessite donc la mesure de deux signaux. Un premier détecteur mesure l'intensité (ou la luminance) I_0 de la source UV lorsque la cellule de mesure est chargée d'un gaz dont les molécules d'ozone ont été retirées par passage à travers un filtre sélectif à l'ozone. Un deuxième détecteur mesure l'intensité (ou la luminance) I de la source UV lorsqu'elle passe à travers la cellule de mesure dans lequel circule le gaz chargé en ozone. La loi de Beer-Lambert relie ces deux intensités (ou luminances) par :

$$\frac{I}{I_0} = e^{-\kappa l}$$

où κ est le coefficient d'absorption (en m^{-1}) et l (en m) est la longueur de gaz absorbant traversée. Il nous semble utilie ici de préciser les unités pour éviter les confusions. Or κ est directement relié à la densité de molécules absorbantes N (en m^{-3}) par $\kappa = N\sigma_{abs}$. La concentration d'ozone $[O_3]$ est en général donnée soit en $g.Nm^{-3}$ soit en ppm. Nm^{-3} se dit "Normo m^{-3}". Il s'agit d'une unité de mesure pour un gaz se trouvant dans les conditions normatives de température ($T_0 = 0°C$) et de pression ($P_0 = 1\ atm$).
Les relations suivantes permettent de remonter à $[O_3]$ en $g.m^{-3}$:

$$N = \frac{nN_A}{V}$$

où n (en mol) est la quantité de matière , N_A est le nombre d'Avogadro et V (en m^{-3}) est le volume

$$[O_3][\frac{kg}{m^3}] = \frac{M_{O_3} \times N}{N_A}$$

où M_{O_3} (en kg/mol) est la masse molaire de l'ozone. Ainsi,

$$[O_3][\frac{g}{m^3}] = \frac{-ln(I/I_0)}{l\sigma_{abs}} \times \frac{M_{O_3}}{N_A} \times 10^3$$

La conversion des m^{-3} en Nm^{-3} d'un gaz à température T et pression P est donc obtenue en appliquant : $V[Nm^{-3}] = V[m^{-3}] \times \frac{P}{P_0} \times \frac{T_0}{T}$. Un capteur de pression et de température intégrés à l'analyseur d'ozone permettent de déterminer P et T. Pour obtenir la quantité d'ozone en ppm, il faut tenir compte du volume molaire de l'ozone et de la masse molaire de l'ozone :

$$[O_3][ppm] = [O_3][\frac{g}{Nm^3}] \times \frac{V_{air}}{M_{O_3}}$$

où V_{air} (en $g.mol^{-1}$)est le volume molaire de l'air.

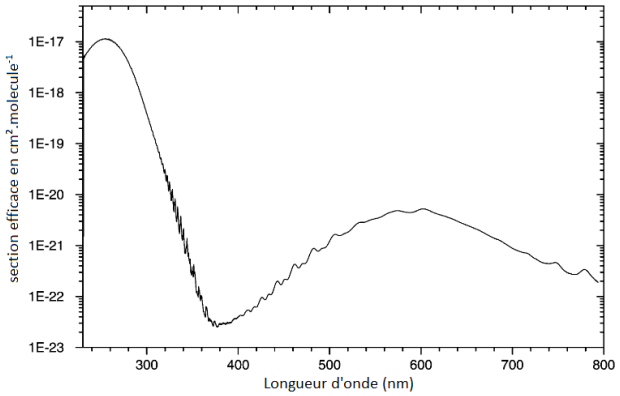


FIGURE 59 – Spectre des sections efficaces d'absorption de l'ozone entre 220 nm et 1000 nm. D'après [101].

Un exemple typique de mesure temporelle de la concentration d'ozone est présenté en figure 60. Une première phase de croissance de la concentration d'ozone est liée à l'équilibrage des gains d'ozone par tir et à l'ajout de gaz frais dans la géométrie complexe du réacteur. Les mesures de concentration d'ozone présentées dans la section des résultats sont réalisées lors de la phase stationnaire. Après coupure de la décharge, une phase de décroissance de la concentration d'ozone s'amorce dépendant du renouvellement du gaz dans le réacteur.

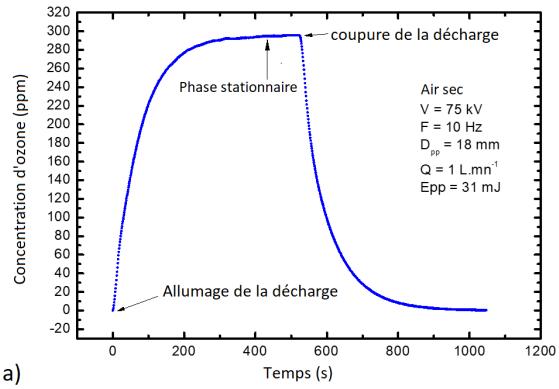


FIGURE 60 – Exemple de mesure de concentration d'ozone montrant les phases de croissance, stabilisation et décroissance à 75 kV, pour un gap de 18 mm, dans l'air sec (1 L/min) et 10 Hz.

Dans notre réacteur, la détermination de la concentration d'ozone produite par pulse est difficile car elle ne dépend pas que du temps d'évacuation du volume d'air dans le réacteur, elle

dépend aussi des problèmes de recirculation. Cette question sera discutée lors de la présentation des résultats.

3 Mécanismes de développement et de propagation de la décharge

Les décharges nanosecondes très haute tension font de plus en plus l'objet de recherches autant expérimentales que numériques par des modèles fluides ou désormais PIC. Leur étude expérimentale a été initiée il y a une quinzaine d'année, principalement en polarité négative et géométrie pointe-plan [45] et il y a une dizaine d'année en polarité positive [102, 103]. Les taux de montée en tension dépassent les 30 $kV.ns^{-1}$, induisant des champs laplaciens de 1 $MV.cm^{-1}$ au voisinage immédiat de la pointe (4000 Td à pression atmosphérique et à température ambiante). A ces tensions, tant en polarité positive que négative, les décharges présentent à première vue des différences structurelles par rapport aux streamers classiques et les mécanismes de formation de ces décharges sont encore mal compris. S'agit-il d'une amplification des mêmes mécanismes que ceux des streamers classiques ou bien certains processus d'ordinaire négligés deviennent-ils significatifs ? Par exemple, l'hypothèse d'équilibre de champ local n'est probablement plus vérifiée et cela implique entre autres d'envisager l'existence d'électrons rapides voir runaway dont la distribution et le rôle restent à déterminer. De nouvelles questions émergent également avec les grands volumes inhomogènes de ces décharges : est-il possible de maintenir à la fois des champs élevés et d'importantes densités électroniques en même temps et au même endroit pour maintenir de fortes densités de puissance $j.E$? Pour étudier cette question dans une décharge très transitoire, il est nécessaire de mettre en place des diagnostics très résolus et nous utiliserons la spectroscopie d'émission, la génération d'un champ électrique de seconde harmonique (EFISH) et la diffusion Thomson. Un autre point concerne la réactivité chimique et la relaxation énergétique. Est-ce que les forts champs induisent une réactivité spécifique, des densités d'espèce réactives plus importantes et/ou du chauffage rapide [31] ?

Ce chapitre s'intéresse tout d'abord à la transition du régime streamer à basse tension vers le régime diffus à haute tension par l'étude de la distribution lumineuse de la décharge et de sa propagation. Il rappelle les principaux résultats d'imagerie présentés dans [103] et [77]. Puis, ce chapitre questionne le lien entre la distribution lumineuse et la densité volumique de puissance en s'appuyant sur une analyse détaillée des distributions de champ électrique et de densité électronique. Finalement, il conclue sur certains mécanismes de développement et de propagation de la décharge haute tension.

3.1 Transition vers une décharge diffuse sous champs extrêmes

3.1.1 Description de la phase lumineuse de la décharge dans un cas de référence (85 kV - 2 ns de temps de montée - gap de 18 mm)

Présentons le régime de décharge diffuse, à très haute tension, par des mesures d'imagerie et de signaux électriques. Pour cela plaçons nous dans le cas d'étude de référence, correspondant à la géométrie pointe-plan avec un gap de 18 mm et l'impulsion de tension de la voie 1 (2 ns de temps de montée ; largeur à mi-hauteur 5 ns) pour une amplitude maximale de 85 kV, à 5 Hz et un rayon de courbure d'environ 100 μm.

Les figures 61, 62 et 63 représentent la distribution spatiale de l'intensité lumineuse à différentes étapes du développement de la décharge. Ces images ne sont intégrées que sur 200 ps et ont été corrigées par inversion de la transformation d'Abel, i.e. elles représentent la lumière émise sur 200 ps et localement, dans un plan passant par l'axe de la décharge. Nous observons nettement sur ces illustrations le caractère diffus de la décharge qui fait sa spécificité : l'émission est importante depuis la zone de déclenchement du plasma près de la pointe jusqu'au front de la décharge (ou au plan après la jonction) et s'étend radialement sur environ 15 mm (pour un gap de 18 mm, à 85 kV). Cet aspect diffus la distingue des streamers classiques constitués d'un front lumineux de quelques centaines de microns de diamètre suivi d'un canal peu lumineux. Après la jonction au plan, la décharge se concentre sur l'axe, l'émission lumineuse s'intensifie et s'homogénéise, puis au bout d'une dizaine de nanosecondes, la décharge s'éteint progressivement avec seulement un foyer lumineux persistant à la pointe et au plan.

La distribution spatiale de l'intensité lumineuse est très inhomogène, en particulier lors de la propagation. En général, l'intensité lumineuse à la pointe est plusieurs fois supérieure à l'intensité du canal ou du plan (figure 63) mais reste très localisée au voisinage de la pointe tandis qu'elle s'étend radialement dans le reste du volume. Par exemple, expérimentalement, à 3.7 ns (figure 61 a)), l'intensité lumineuse mesurée à la pointe est environ 10 fois supérieure à l'intensité mesurée à mi-gap. De plus, le profil d'intensité lumineuse à la pointe est très piqué, de rayon à mi-hauteur environ 2 mm tandis que celui du canal est très large, il s'étend au delà de 5 mm.

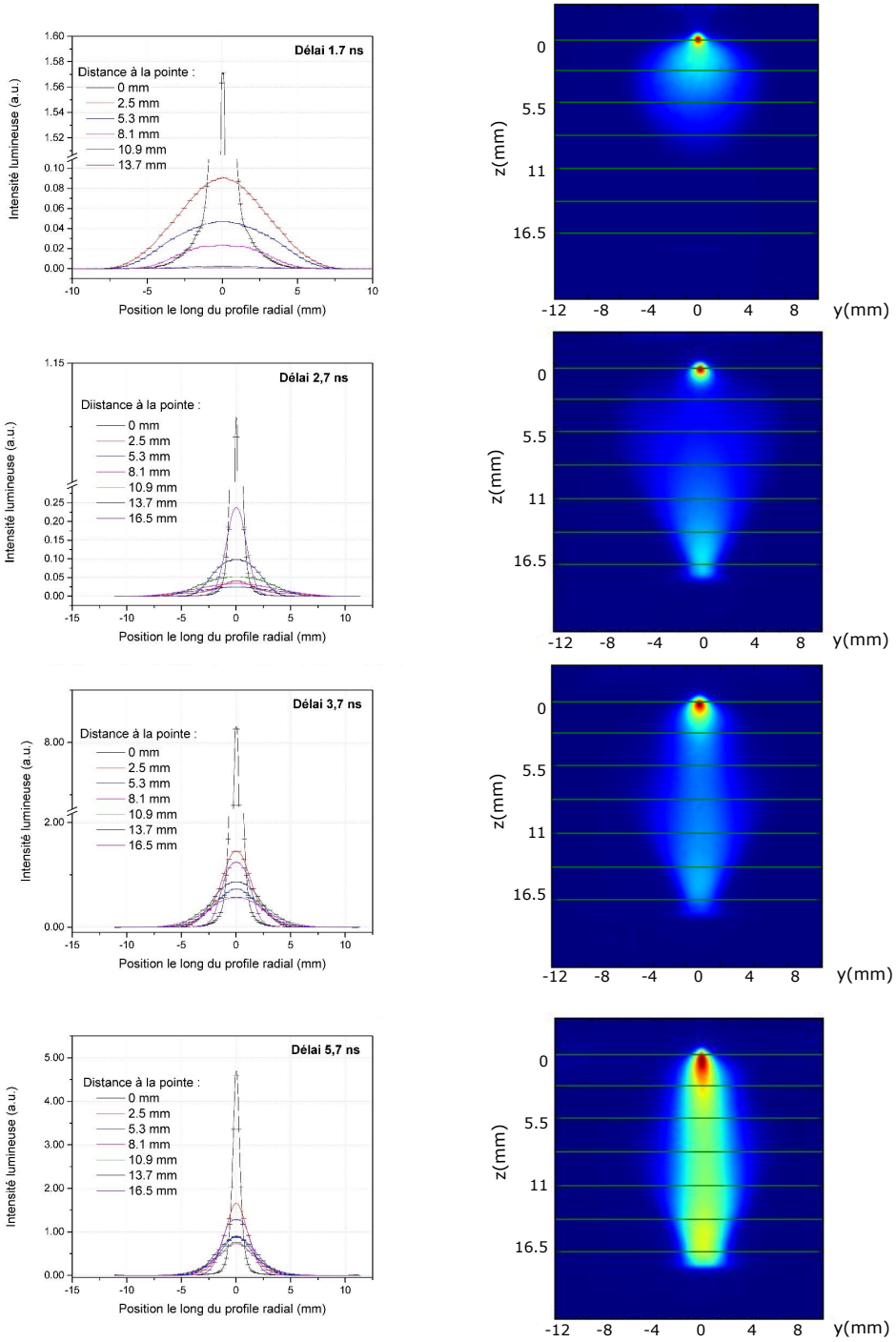


FIGURE 61 – a) Profils radiaux lumineux de la décharge, corrigés par inversion de la transformation d'Abel, à différentes positions sur l'axe inter-électrodes : 0 mm, 2,5 mm, 5,3 mm, 8,1 mm, 10,9 mm, 13,7 mm et 16,5 mm. Chaque ligne représente ces profils à différents instants du développement de la décharge : 1,7 ns, 2,7 ns, 3,7 ns et 5,7 ns. b) Cartes 2D intégrées sur le volume de la décharge correspondant aux mêmes instants qu'en a et d'où sont extraits les profils. Conditions expérimentales : gap de 18 mm, tension de 85 kV, fréquence des impulsions 5 Hz, dans l'air ambiant. Moyenne sur 20 décharges, incertitudes mesurées sur des images non moyennées.

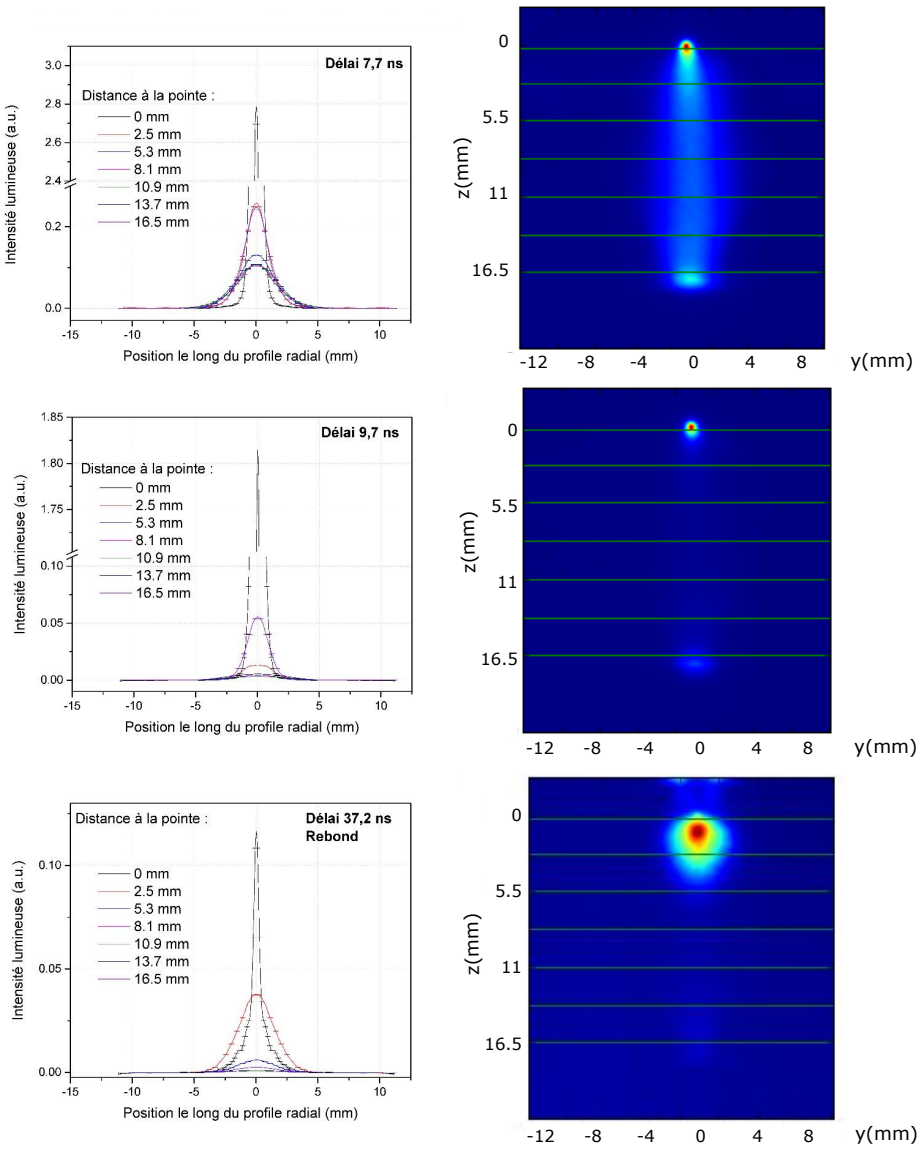


FIGURE 62 – a) Profils radiaux lumineux de la décharge, corrigés par inversion de la transformation d'Abel, à différentes positions sur l'axe inter-électrodes : 0 mm, 2,5 mm, 5,3 mm, 8,1 mm, 10,9 mm, 13,7 mm et 16,5 mm. Chaque ligne représente ces profils à différents instants du développement de la décharge : 7,7 ns, 9,7 ns et 37.2 ns. b) Cartes 2D intégrées sur le volume de la décharge correspondant aux mêmes instants qu'en a et d'où sont extraits les profils. Conditions expérimentales : gap de 18 mm, tension de 85 kV, fréquence des impulsions 5 Hz, dans l'air ambiant. Moyenne sur 20 décharges, incertitudes mesurées à partir des images non moyennées.

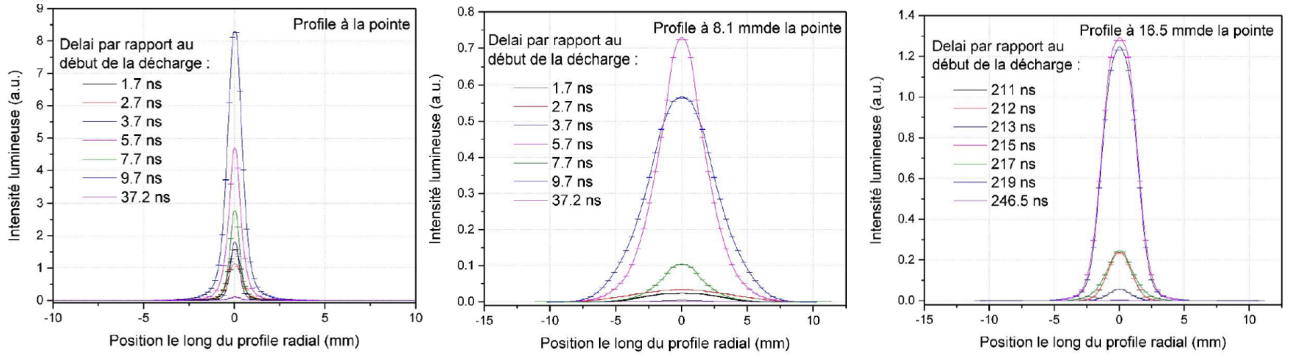


FIGURE 63 – Profils radiaux lumineux de la décharge, corrigés par inversion de la transformation d'Abel, à différents instants du développement de la décharge : 5,7 ns, 9,7 ns et 37,2 ns. Chaque ligne représente ces profils à différentes distances de la pointe : 0 mm, 8,1 mm et 16,5 mm. Conditions expérimentales : gap de 18 mm, tension de 85 kV, fréquence des impulsions 5 Hz, dans l'air ambiant. Moyenne sur 20 décharges, incertitudes mesurées sur des images non moyennées.

Ces mesures sont comparées aux résultats d'une simulation numérique effectuée avec le modèle fluide 2D présenté au paragraphe 2.7 dans des conditions proches de celles de la décharge. L'impulsion de tension utilisée dans la simulation correspond à l'impulsion de tension expérimentale à 80 kV et le gap est de 18 mm. La densité initiale d'électrons est de 10^4 cm^{-3}. La figure 64 représente l'évolution temporelle de l'intensité lumineuse de la décharge (limitée à un intervalle de 600 μm autour de l'axe). L'intensité lumineuse simulée est monotone entre la pointe et le front de la décharge, avec une intensité beaucoup plus forte à la pointe, comme dans le cas expérimental et contrairement aux streamers classiques. Cependant, notons dès à présent qu'à 85 kV, la décharge simulée est beaucoup moins étendue radialement que dans le cas expérimental et elle se propage beaucoup plus lentement : la jonction au plan est atteinte au bout de 6.25 ns, contre 2 ns expérimentalement. A plus basse tension (50 kV), ces critères sont beaucoup plus cohérents entre simulation et expérience [77], suggérant que certaines particularités de la haute tension ne sont pas prises en compte dans ce modèle qui affectent le développement de la décharge. La comparaison avec les résultats de la simulation pourraient indiquer que les mécanismes du streamer sont encore pertinents pour le développement de la décharge diffuse puisque les profils d'intensité montrent des similitudes importantes, mais les

échelles de temps et l'extension radiale ne coïncident pas. Cependant, d'autres modèles numériques de la décharge existent qui présentent des caractéristiques différentes, notamment certains reconstruisent l'extension radiale de la décharge [104, 105].

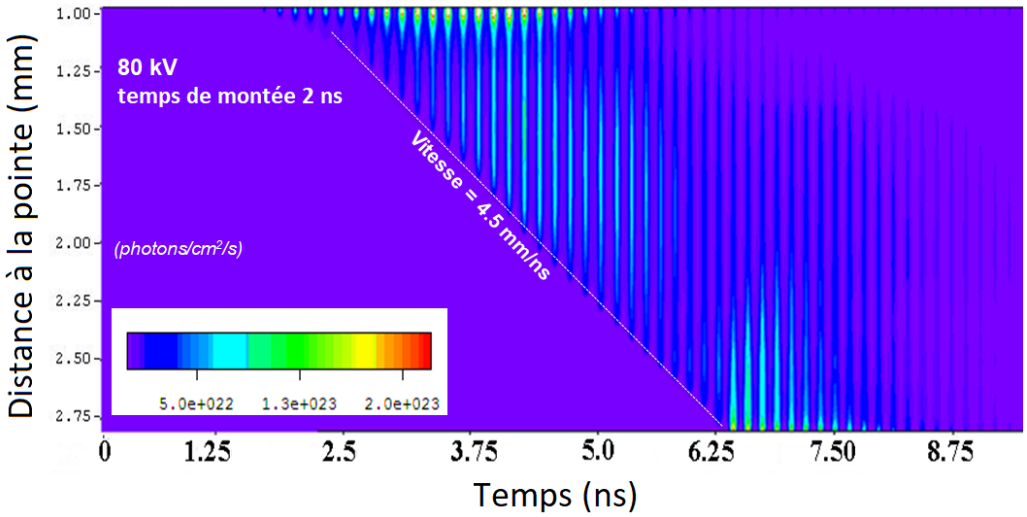


FIGURE 64 – Évolution temporelle de l'intensité lumineuse simulée sur un intervalle de 600 μm autour de l'axe à 80 kV pour un gap de 18 mm. Le modèle numérique est un modèle fluide 2D de streamer adapté à la haute tension. Il est fondé sur les équations de dérive-diffusion, tient compte de la photoionisation et possède une équation simplifiée pour la densité des états. La tension appliquée du modèle est une mesure expérimentale de la tension.

Détaillons les phases de développement de la décharge. Tandis que les mécanismes généraux d'évolution d'une décharge pointe-plan sont bien connus et décrits par la théorie du streamer (paragraphe 1.2.1), fondée sur des phénomènes d'avalanche électronique et de photo-ionisation, nous mettrons en évidence certaines particularités de la décharge diffuse.

La phase de propagation Le développement débute par la phase de propagation. L'intensité lumineuse se propage de manière relativement isotrope dans la première nanoseconde puis devient très dirigée vers le plan. Les dimensions spatiales de la décharge et sa vitesse de propagation dépendent du temps de montée en tension, de l'amplitude maximale de tension, du gap et des propriétés du gaz (pression, composition) [106, 16]. La figure 65 représente la position du front de la décharge en fonction du temps durant la phase de propagation à 85, 75 et 65 kV

pour la voie 1 du générateur. Elle révèle des caractéristiques de propagation classiques des streamers : un développement initial très rapide suivi d'une vitesse de propagation constante jusqu'à une nouvelle phase d'accélération à l'approche de la cathode. Par contre, à très haute tension, la vitesse de propagation est très supérieure aux vitesses de streamer habituelles qui sont de l'ordre de 1 à 3 mm/ns. Á 85 kV, la décharge se propage à $\simeq$ 10 mm/ns. Pourtant, la simulation numérique prédit des vitesses de propagation beaucoup plus lentes, seulement 4.5 mm/ns et ne prédit pas d'accélération à l'arrivée de la décharge au plan. Cela pourrait suggérer que dans les premières étapes de développement de la décharge, des mécanismes différents de ceux des streamers classiques ne sont pas pris en compte dans la simulation. Nous reviendrons sur ces considérations au paragraphe 3.2.3.

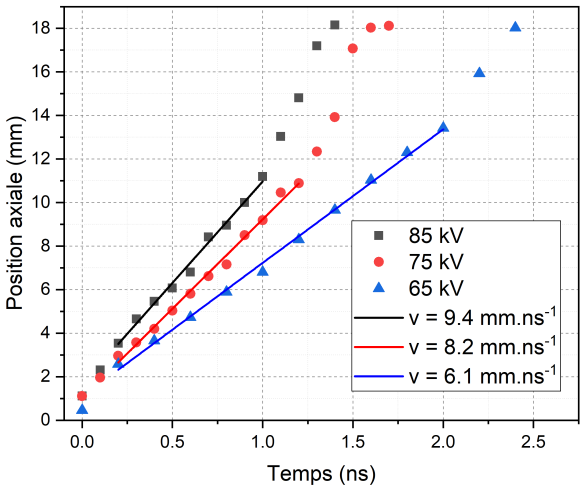


FIGURE 65 – Position du front de la décharge en fonction du temps lors de la décharge en voie 1 à 85, 75 et 65 kV pour une distance interélectrode de 18 mm.

La jonction au plan Si la décharge est encore loin du plan lorsque la tension cesse de croître, des effets localisés sur le front de la décharge mènent à sa filamentation [77]. Cela est visible en figure 66 à relativement basse tension en voie 2 ($<$50 kV) et 3 ($<$60 kV). Si la décharge est assez proche du plan, des effets de charges images augmentent localement le champ et favorisent la propagation de la décharge de manière plus homogène. Pour que la propagation soit facilitée, il est également nécessaire d'avoir des électrons disponibles. Plusieurs sources d'électrons apportés par le plan ou le gaz sont possibles comme discuté dans [103]. L'effet de

pointe appliqué à des aspérités du plan pourraient augmenter localement la valeur du champ électrique au delà du champ critique d'ionisation de l'air. La qualité de la surface du plan met en doute cette hypothèse. En effet, quand l'aspérité ne sort pas suffisamment du plan, le champ du plan fait écran à celui de l'aspérité et impose son potentiel. Le travail de sortie du cuivre (4.7 eV) étant supérieur à l'énergie des photons de désexcitation de N_2^* (3.8 eV), cette hypothèse est également peu probable. Une hypothèse plausible est la production d'électrons dans le gaz ou par interaction de rayons X avec le plan. Ces rayons X seraient formés par l'impact d'électrons énergétiques sur la pointe et certains se propageraient sans être absorbés jusqu'au plan. Ce mécanisme sera discuté plus en détail à la fin de ce chapitre.

La phase de conduction Durant cette phase, la décharge se concentre sur l'axe et l'émission lumineuse devient plus intense et plus homogène (figure 61 c) d) et 62 a)). Cela est cohérent avec la restructuration homogène du champ réduit le long du canal qui s'organise dans les streamers classiques. Grâce à l'établissement de ce canal conducteur, le courant augmente jusqu'à plusieurs centaines d'ampères (voir figure 67 d)). Malgré ces forts courants, nous montrerons que la décharge chauffe très peu et ce d'autant moins que la décharge est courte. La décharge reste donc fortement hors-équilibre. A mesure que la tension diminue, l'intensité lumineuse diminue et seules les régions de la pointe et du plan restent lumineuses jusqu'à l'extinction complète de la décharge (figure 62 b)).

3.1.2 Distinction des différents régimes de décharge

La distance inter-électrodes, l'amplitude et le temps de montée en tension déterminent la dynamique de la décharge et la structure de l'émission. Différents régimes de décharge sont observés. Certaines combinaisons de ces trois paramètres peuvent avoir un effet d'amplification de grandeurs comme la distance ou la vitesse de propagation ou bien peuvent induire un changement de régime de la décharge (figure 66). Dans un streamer classique, la charge d'espace a notamment un rôle d'écrantage du champ Laplacien et la question sera de savoir si la structure diffuse correspond ou non à un écrantage moins efficace dû aux variations trop rapides et intenses de la tension.

Les impulsions de tension des voies 1, 2 et 3 du générateur ayant des temps de montée en tension différents, une rapide comparaison des décharges obtenues avec ces trois voies permettra d'aborder cette question en s'appuyant sur les résultats de la figure 66. Puis, nous distinguerons les différents régimes de décharge par l'étude de la structuration spatiale de la lumière, des vitesses de propagation, des signaux électriques (figure 67) et nous discuterons brièvement des effets de la fréquence.

En voie 1, dont le temps de montée est de 2 ns, la décharge est toujours diffuse avec une extension radiale lumineuse très étendue. Pour les tensions inférieures à 50 kV, la décharge n'a pas suffisamment d'énergie pour se propager loin de la pointe et joindre la cathode, ce régime se rapproche d'un régime couronne. A plus haute tension, la jonction est établie, suivie d'une phase de conduction plus ou moins longue selon la vitesse de propagation de la décharge. La décharge étant très étendue spatialement, nous parlons de régime diffus.

En voie 2, dont le temps de montée est de 2.8 ns, la décharge est également diffuse à partir d'une amplitude de tension supérieure à 50 kV. Pour des tensions plus faibles, la décharge filamente à partir d'une région diffuse parfois appelée "inception cloud" [73]. Elle est moins étendue radialement que dans le cas de la voie 1.

En voie 3, dont le temps de montée est de 5.2 ns, la décharge est totalement filamentaire pour des tensions inférieures à 60 kV. Au-delà, le filament central devient largement dominant. La largeur à mi-hauteur de l'impulsion atteint 13 ns mais la décharge reste froide, elle ne transite pas vers un arc.

Ces phases évolutives d'une décharge pointe-plan permettent d'aborder les différents régimes rencontrés : filamentaire, couronne et diffus.

Le régime filamentaire Deux situations doivent être distinguées : le cas où la décharge est filamentaire dès le début de son développement et le cas où la décharge devient filamentaire au cours de sa propagation.

En voie 3, lorsque le front de montée en tension est de l'ordre de 4 à 17 $kV.ns^{-1}$ la décharge est instable et se développe en filaments d'autant plus larges que l'amplitude de tension augmente. Si la tension reste inférieure à 30 kV, la décharge n'atteint pas le plan et reste

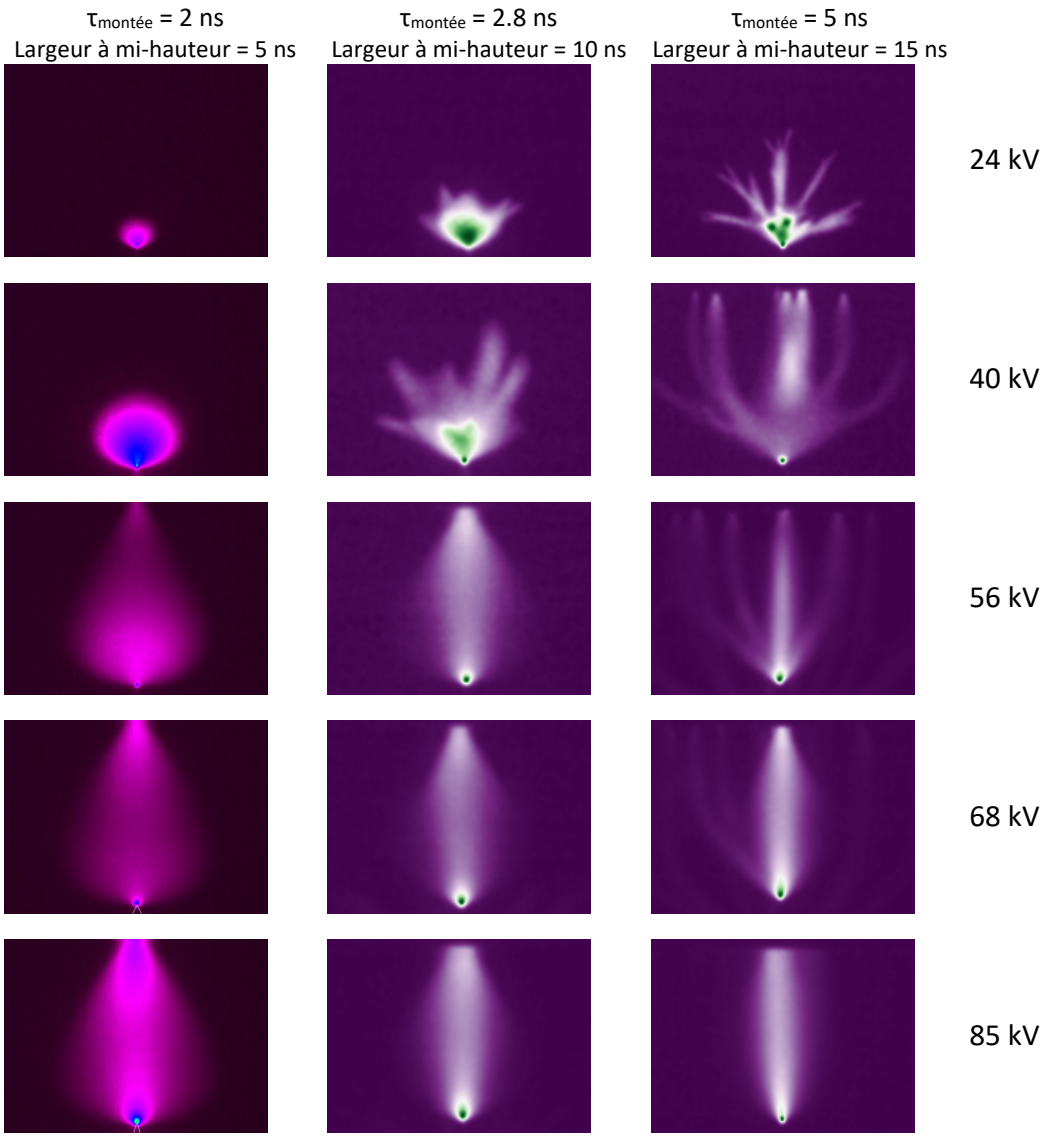


FIGURE 66 – Emission lumineuse d'une décharge unique, intégrée spectralement et temporellement à 24, 40, 56, 68 et 85 kV (de haut en bas), en voie 1, 2 et 3 (de gauche à droite).

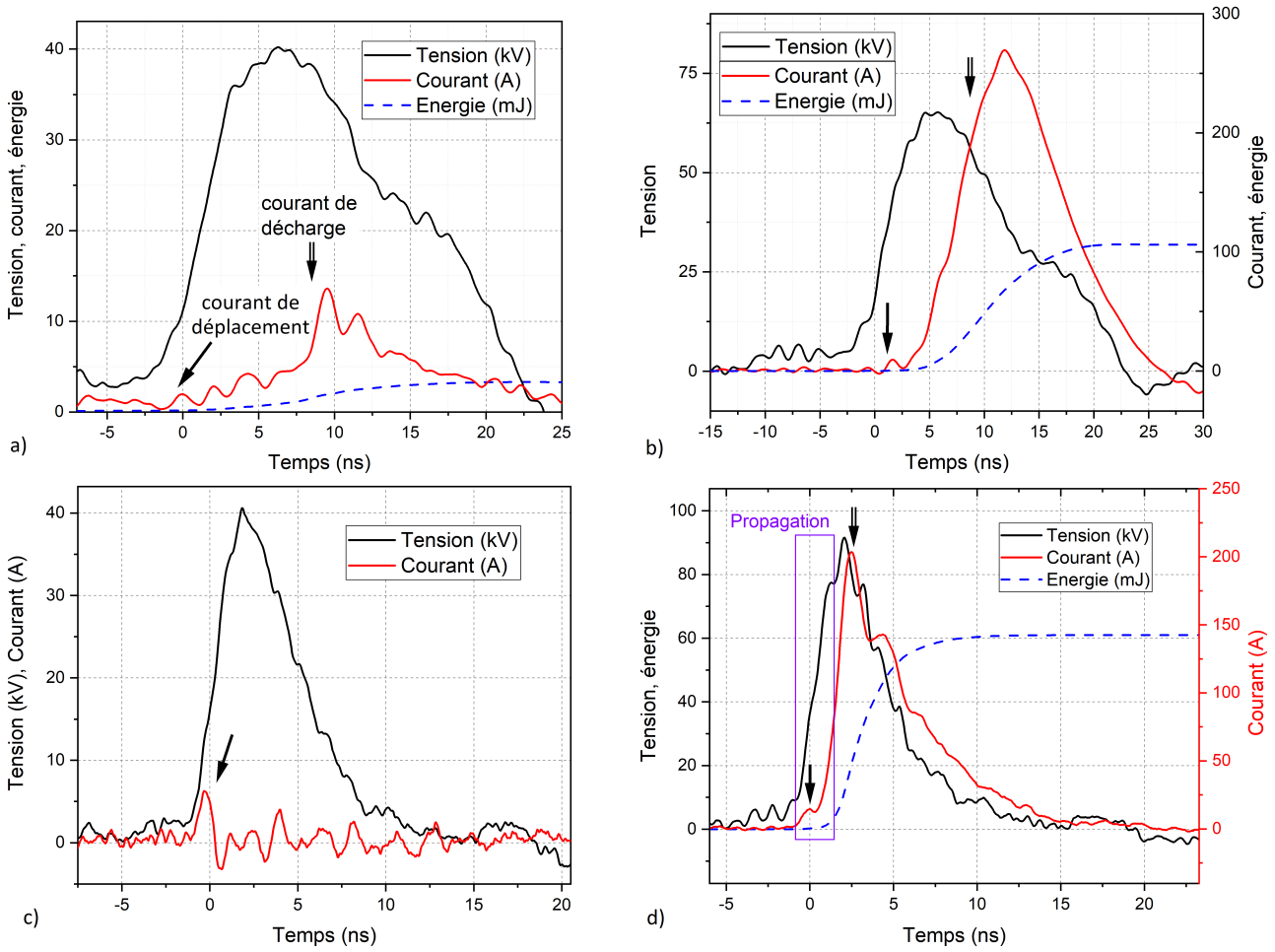


FIGURE 67 – Évolutions temporelles des signaux électriques d'une décharge dans différents régimes de décharge (air sec contrôlé, 1L/min, gap de 18mm). a) Régime filamentaire à 40 kV en voie 3. b) Régime filamentaire à 68 kV en voie 3. c) Régime couronne à 40 kV en voie 1. d) Régime diffus à 85 kV en voie 1. t_c correspond au temps d'arrivé de la décharge au plan. Les flèches simples représentent le premier pic de courant de déplacement, les flèches doubles le deuxième pic de courant suivant l'arrivée de la décharge au plan.

au voisinage de la pointe. Le courant est faible et ne présente qu'un pic de quelques dizaines d'ampères dû au déplacement de charges au voisinage de la pointe. Il n'y a pas de phase de conduction (le signal de courant est alors similaire à celui observé en figure 67 c) correspondant à la voie 1, où la flèche simple indique le pic de courant de déplacement). Le nombre et l'intensité lumineuse des filaments sont très variables d'une décharge à l'autre et le courant de décharge est noyé dans le signal.

Lorsque la tension est suffisamment élevée pour que la décharge atteigne le plan, l'impulsion de courant est cette fois caractérisée par la succession de deux pics, comme illustré en figure 67 a). Le premier (flèche simple) correspond toujours au pic de courant de déplacement, il apparait dès le début de la décharge et le deuxième pic (flèche double) correspond au pic suivant l'arrivée de la décharge au plan. Les signaux de courant sont instables, l'amplitude et l'instant d'apparition du pic de courant variant significativement avec le nombre de filaments qui se développent. L'amplitude du courant varie également fortement en fonction de la tension qui détermine notamment la vitesse de propagation des filaments. Plus la vitesse est élevée, plus la jonction au plan est rapide et plus la phase de conduction est longue avant que la tension ne chute. A 40 kV, le courant atteint quelques dizaines d'ampères, à 85 kV, il atteint 275 A.

Avec des temps de montée en tension plus raides, de 2.8 ns en voie 2, la décharge peut entamer un développement diffus puis transiter vers un régime filamentaire au cours de sa propagation. Ce cas est observé lorsque la décharge ne bénéficie pas de l'attraction du plan, i.e. n'atteint pas la moitié du gap inter-électrode avant la fin de la montée en tension (figure 66, voie 2 à 24 et 40(kV)) . Les conditions de tension correspondant à des régimes de décharge filamentaires (ou diffus) sont représentés en figure 68.

Le régime couronne Lorsque le temps de montée en tension devient très court, 2 ns, et pour des tensions modérées correspondant à des taux de 12 à 15 $kV.ns^{-1}$, la décharge devient diffuse, bien qu'encore légèrement instable. Si la tension reste inférieure à 50 kV en voie 1, la décharge reste confinée au voisinage de la pointe et comme dans le cas précédent, un seul pic de courant d'une dizaine d'ampères est observé correspondant au déplacement de charges au voisinage de la pointe (figure 67 c)). Ces décharges ne correspondent pas exactement aux décharges couronnes habituelles puisqu'elles sont beaucoup plus étendues radialement. Nous conserverons néanmoins cette dénomination.

Le régime diffus En voie 1, les temps de montée en tension sont de 2 ns correspondant à des taux de 10 à 40 $kV.ns^{-1}$. Lorsque la tension appliquée est très supérieure à la tension de claquage, la décharge est très stable, elle est constituée d'un unique canal très diffus joignant les deux électrodes. Les signaux électriques sont alors très reproductibles. Pour des tensions inférieures à 50 kV, la charge d'espace ne se développe pas suffisamment pour permettre à la décharge de se propager dans le gap alors que la tension chute. Pour une impulsion de tension de 56 kV, la charge d'espace est juste suffisante pour compenser la baisse de la tension et garder une vitesse constante jusqu'à atteindre le plan. Ainsi, à partir de 56 kV, un second pic de courant est mesuré, plus intense, qui correspond à la formation d'un canal conducteur entre les deux électrodes. Son maximum d'intensité est toujours à l'instant où la décharge est la plus lumineuse au voisinage du plan, peu après la jonction entre la décharge et le plan. Selon la valeur de la tension, la structuration du profil temporel de courant et du profil spatial lumineux (local, i.e. corrigé par inversion de la transformation d'Abel) entre la pointe et le plan diffèrent. Pour des tensions inférieures à 75 kV, lors de la phase de propagation, la décharge est très lumineuse à la pointe et au niveau du front d'ionisation mais très peu intense entre les deux, rappelant le cas des streamers à plus basse tension [77]. La décharge atteint le plan tardivement, lorsque la tension a déjà atteint son maximum où est déjà dans la phase de décroissance. Ainsi, entre le premier et le deuxième pic de courant, le courant sature ou chute et l'intensité lumineuse à la pointe diminue, peut-être sous l'effet de l'écrantage du champ électrique par la charge d'espace. Puis, sous l'effet de l'attraction du plan (charges miroirs, émission secondaire à la cathode) et de la formation d'un canal conducteur au moment de la jonction, le deuxième pic de courant est observé. Pour des tensions plus importantes, le profil lumineux est intense de la pointe au front d'ionisation suggérant le maintient de champs intenses entre les deux. Alors que la décharge se propage très rapidement dans le gap, à une vitesse de l'ordre de 10 $mm.ns^{-1}$, le courant augmente fortement. Comme la décharge a atteint le plan avant la baisse de la tension, la décharge est encore entretenue durant la phase de conduction et le courant augmente pour atteindre environ 200 A pour une tension de 85 kV et pour un gap de 18 mm. Puis, alors que la tension diminue, le courant baisse sur les mêmes échelles de temps que la tension. L'énergie totale consommée par la décharge est de 62 mJ. Elle augmente avec l'amplitude de tension notamment parce que la jonction au plan est plus rapide donc la phase de conduction du courant est plus longue [77].

Entre les voies 1, 2 et 3, la durée à mi-hauteur de l'impulsion de tension est de 6, 12 et 18 ns respectivement. Ainsi, malgré les très forts courants mesurés, la phase de conduction à l'origine du chauffage rapide du gaz reste courte. En voie 1, le chauffage est limité très près de la pointe où la température atteint environ 800 K, mais reste autour de 330 à 350 K dans le reste du volume (voir paragraphe 4.1). Lorsque la longueur de l'impulsion augmente, l'activité de la décharge augmente fortement et se concentre sur l'axe de la décharge lors de la phase de conduction, amoindrissant à première vue le caractère diffus (figure 66, voie 2, 56 à 85 kV). La densité de courant moyenne passe de 130 $A.cm^{-2}$ en voie 1 à près de 550 $A.cm^{-2}$ en voie 3 à 85 kV. La décharge n'est alors ni de type streamer à cause des forts courants ni de type arc car la tension est maintenue et que le canal reste résistif. La décharge est un état intermédiaire dont on peut contrôler l'énergie et donc l'activité chimique et thermique en modifiant la longueur de l'impulsion. La situation est équivalente à ce qui a été nommé arc entravé.
Les conditions de déclenchement correspondant aux différents régimes de décharge sont présentés dans le diagramme 68. Pour un temps de montée en tension donné, plus le gap est grand, plus le taux de montée en tension doit être important pour maintenir le régime diffus. Autrement dit, pour un gap donné, plus le temps de montée en tension est long, plus l'amplitude maximale de tension doit être élevée pour maintenir un régime diffus. Pour chaque courbe, les conditions pour lesquelles la décharge est diffuse correspondent à la partie supérieure (gauche) tandis que pour les conditions correspondant à la partie inférieure (droite), la décharge est filamentaire.

D'autres paramètres que ceux de l'impulsion de tension affectent la structure de la décharge.

Le rayon de courbure de la pointe joue un rôle mineur pour des rayons inférieurs à 200 μm [77]. Le développement de la décharge est alors presque identique. Pour des rayons de courbure supérieurs à 200 μm, elle démarre à des tensions légèrement plus élevées car l'effet de pointe est moindre. Cependant cette mesure est difficile à effectuer car elle est très sensible à la stabilité de la décharge et au jitter entre l'impulsion haute tension et la porte temporelle de la caméra. Ce jitter est de l'ordre de 200 à 300 ps, ce qui constitue une incertitude d'environ 10 kV sur la tension de déclenchement. Néanmoins, pour des rayons de courbure entre 10 et 200 μm, il est possible que la similitude des décharges soit due à une modification très localisée du champ

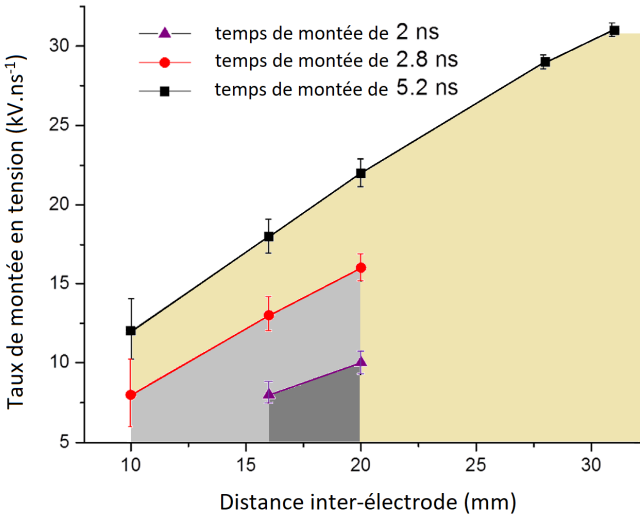


FIGURE 68 – Diagramme des régimes diffus et filamentaires d'après [77]. Le caractère diffus de la décharge dépend en particulier de paramètres électriques (temps de montée en tension et amplitude de tension) et de la géométrie des électrodes (distance pointe plan, rayon de courbure). Cette figure illustre que pour un temps de montée en tension donné, si la distance inter-électrode augmente, la décharge restera d'autant plus diffuse que l'amplitude de tension est élevée. Pour chaque courbe, les conditions pour lesquelles la décharge est diffuse correspondent à la partie supérieure (gauche) tandis que pour les conditions correspondant à la partie inférieure (droite), la décharge est filamentaire.

laplacien. En effet, le champ laplacien n'est alors significativement modifié que sur une centaine de μm. Après les premières avalanches électroniques, il est possible que la charge d'espace se développe dans des régions un peu plus éloignées de la pointe où le champ laplacien reste très similaire pour ces rayons de courbure. Elle pourrait alors se développer indépendamment de faibles variations du champ. Sauf mention contraire, des rayons de courbe de 100 μm seront utilisés dans ce travail.

Le matériau des électrodes a une légère influence sur le développement de la décharge, notammment sur sa vitesse de propagation [77]. Il pourrait être un résultat de l'interaction d'électrons énergétiques avec l'anode. Ce point sera discuté en détail à la fin de ce chapitre.

L'effet de la fréquence de répétition a été étudié dans [107, 108, 75] par exemple. Ces études suggèrent que la fréquence a peu d'influence sur la décharge jusqu'à quelques centaines de Hz. Cependant, l'influence de la fréquence semble significative sur notre décharge même à relative basse fréquence (jusqu'à 100 Hz). Selon la fréquence de répétition de la décharge, la densité des d'espèces réactives à durée de vie longue, comme O_2^-, NO_3^-, est plus ou moins importantes entre chaque impulsion [107, 109, 110]. Le détachement des électrons au passage de la nouvelle décharge crée des effets locaux et peut favoriser le développement de la décharge vers des régions de forte densité électronique. Par exemple, en voie 1 à 60 kV, pour des fréquences supérieures à 40 Hz, la figure 69 montre le départ d'un filament en périphérie de la décharge, probablement dû à une densité électronique locale plus élevée. Le choix des conditions de fonctionnement de la décharge est défini de sorte à avoir une décharge caractérisée par le régime diffus, très étendue radialement pour favoriser de fortes densités d'espèces réactives. Il est également important de conserver une géométrie axisymétrique et un comportement très stable pour faciliter les études expérimentales et permettent des mesures moyennes. Pour une décharge diffuse avec un gap de 18 mm, en voie 1, il faut travailler en dessous de 20 Hz, en voie 2, en dessous de 15 Hz, en voie 3, en dessous de 10 Hz.

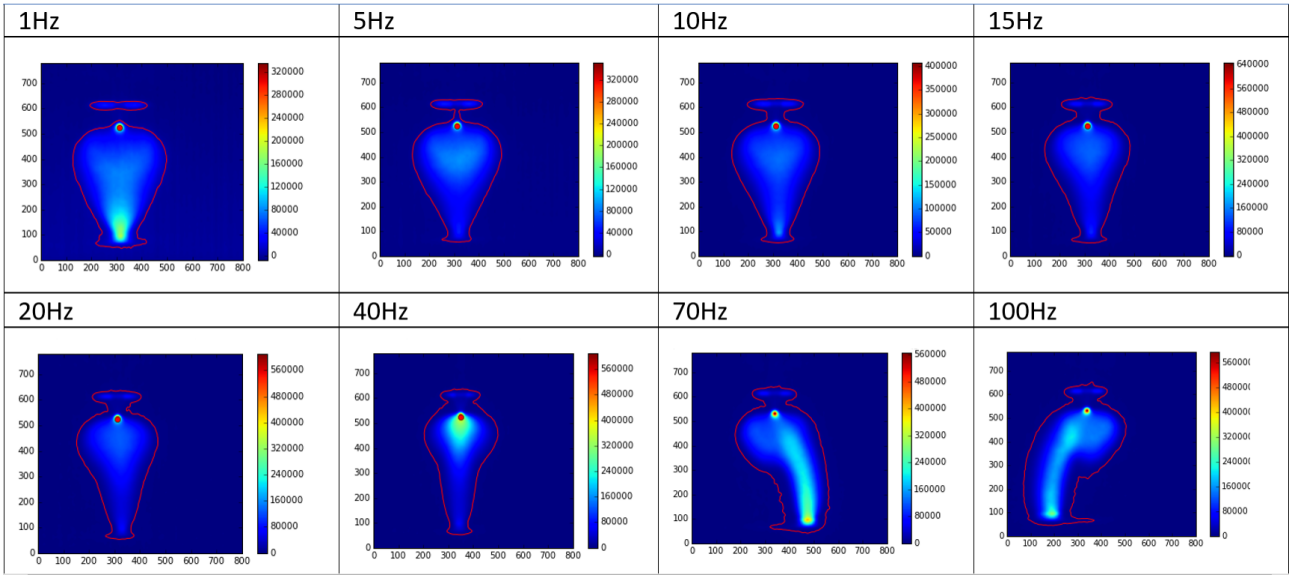


FIGURE 69 – Évaluation qualitative de la stabilité de la décharge par imagerie en voie 1 à 60 kV en fonction de la fréquence. Les images sont intégrées sur 200 ps au moment où la décharge atteint le plan.

3.1.3 Mesure du spectre d'émission pour l'identification d'espèces et comme outil de diagnostic

Nous avons précédemment décrit l'émission intégrée spectralement de la décharge permettant de rappeler les caractéristiques d'un régime de décharge, diffus obtenu à très haute tension. L'analyse du spectre d'émission optique nous permettra d'identifier les espèces radiatives puis de mesurer certains paramètres plasma (température du gaz, champ électrique, densité d'espèces radiatives, densité électronique).

Le spectre visible d'émission de la décharge est présenté en figures 70 et 71. Il est mesuré à l'aide du dispositif présenté en figure 35 b) du paragraphe 2.8.2, avec l'impulsion de tension montant à 85 kV, dans l'air ambiant (RH=30%) et est intégré dans l'espace et le temps. Entre 540 et 900 nm, un filtre passe haut à 500 nm a été placé sur le chemin optique afin de s'affranchir du deuxième ordre des bandes inférieures à 500 nm. Les espèces radiatives identifiées sont $N_2(C)$, $N_2(B)$, $N_2^+(B)$, O et OH (OH étant visible en présence de vapeur d'eau uniquement).

Ce spectre est largement dominé par les spectres de bande de la transition $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$,

ce qui est caractéristique des décharges nanosecondes hors-équilibre dans l'air. $N_2(C)$ est essentiellement créé par collision électronique à partir de $N_2(X)$ dans les premiers instants : $N_2(X) + e^- \rightarrow N_2(C) + e^-$. Ainsi la répartition spatiale de $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ est un bon indicateur de la répartition spatiale de la densité électronique même si cette information reste très qualitative. Nous ne détaillerons pas ce point davantage car nous avons pu réaliser des mesures quantitatives de densité électronique par diffusion Thomson (voir paragraphe 3.3.3). La présence d'émission d'oxygène atomique signifie que l'oxygène est dissocié et que la décharge a une chimie très réactive : la concentration d'oxygène atomique sera estimée par spectroscopie Raman Spontanée et à partir de mesures de la concentration d'ozone en sortie du réacteur. De manière générale, l'intensité d'émission des différentes espèces est plus intense au voisinage de la pointe. Cela est probablement dû d'une part à la plus forte réactivité de cette région à cause de l'effet de pointe persistant et d'autre part à l'augmentation significative de la température du gaz dans cette région qui peut modifier la cinétique (chauffage rapide dans les premières nanosecondes, comme nous le montrerons au chapitre 4.1). L'azote atomique n'est observé par spectroscopie d'émission que très près de la pointe. Il sera étudié en détail prochainement par des mesures TALIF femtoseconde. L'ion N_2^+ a été utilisé pour estimer le champ électrique réduit dans la décharge, résolu spatialement et temporellement. Ces mesures sont décrites au prochain paragraphe. Enfin, $N_2(C)$, $N_2(B)$ et $N_2(A)$ sont des états excités de l'azote qui ont un rôle cinétique important notamment dans les processus de chauffage rapide. Les densités de $N_2(C)$ et $N_2(B)$ on été mesurées par spectroscopie d'émission et sont présentées au paragraphe 4.2.

Identification d'une zone de forte dissociation très près de la pointe Sur environ 700 μm au niveau de la pointe, à partir de 6 à 8 ns, un continuum d'émission est observé entre 300 et au delà de 800 nm (figure 72). Ce continuum est le signe de fortes densités électroniques ($>10^{17}\ cm^{-3}$) et d'une région de forte ionisation [67, 56]. Une forte densité électronique peut émettre deux types de spectres continus : un spectre bremsstrahlung dû au freinage d'un électron lors d'une collision coulombienne avec un ion et l'émission de recombinaison radiative lors du processus de recombinaison d'un ion avec un électron. La présence d'une forte densité électronique au niveau du continuum sera confirmée par des mesures de densité électronique

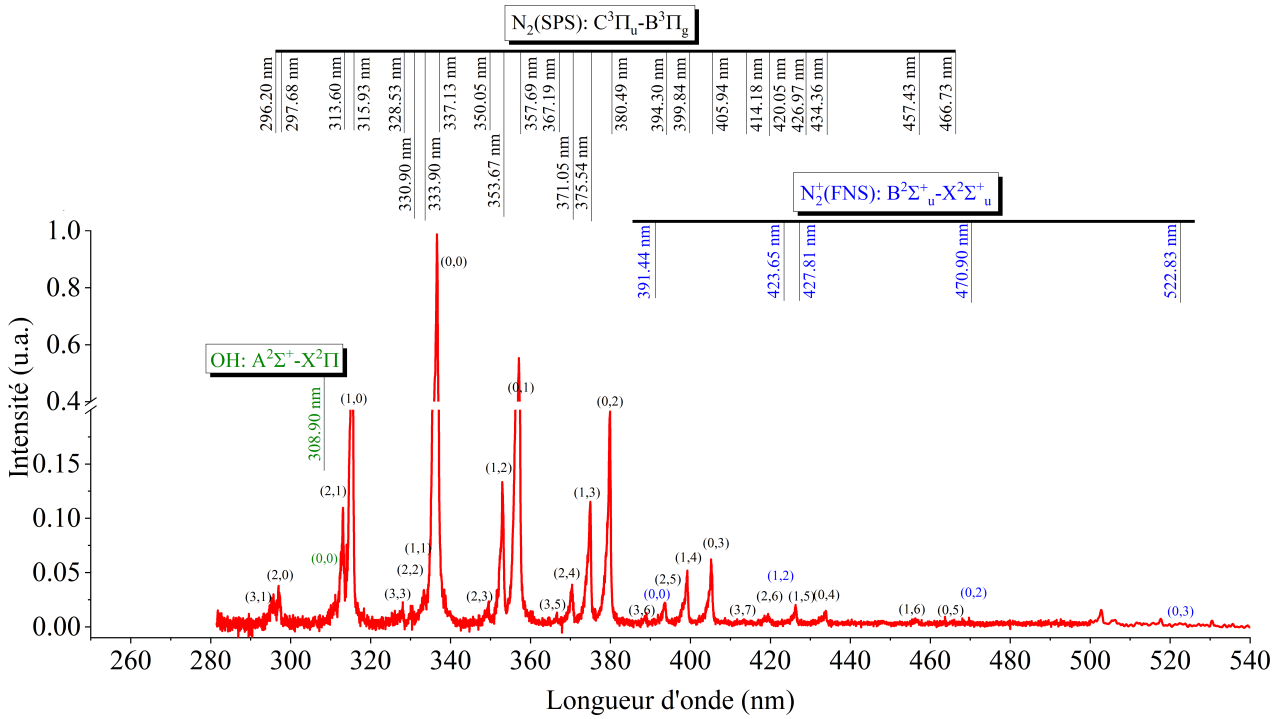


FIGURE 70 – Spectre d'émission normalisé de la décharge entre 280 et 540 nm, intégré en temps et en espace. Les différentes bandes vibrationnelles des transitions $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$, $OH(A) \rightarrow OH(X)$, $N_2^+(B) \rightarrow N_2^+(X)$ et $NO(B) \rightarrow NO(X)$ sont identifiées.

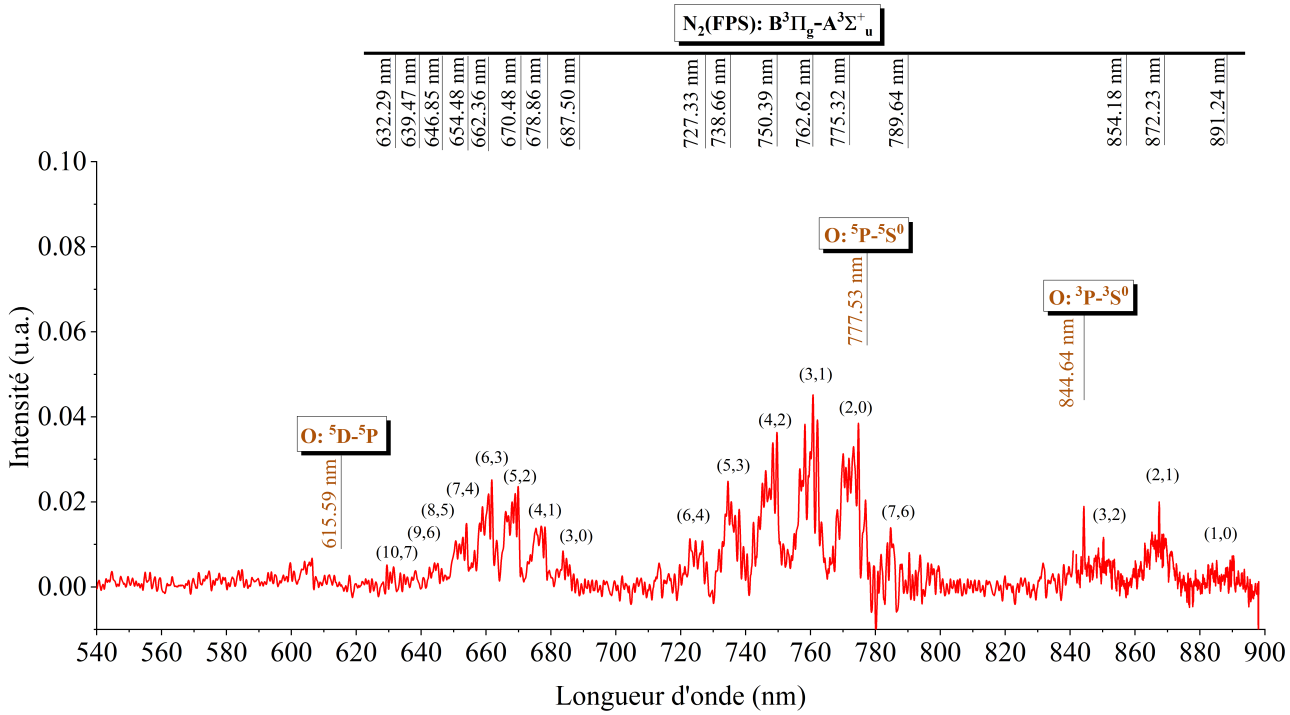


FIGURE 71 – Spectre d'émission normalisé de la décharge entre 540 et 900 nm, intégré en temps et en espace. Les différentes bandes vibrationnelles des transitions $N_2(B) \rightarrow N_2(A)$ et les raies de l'oxygène atomique sont identifiées.

par élargissement Stark au paragraphe 3.3.2. De plus, l'observation de raies d'azote atomique et d'oxygène atomique sont clairement observées sur la figure 73, tandis qu'elles ne sont plus détectées au delà de z=1 mm, suggérant que la présence du continuum accompagne aussi une zone de forte ionisation.

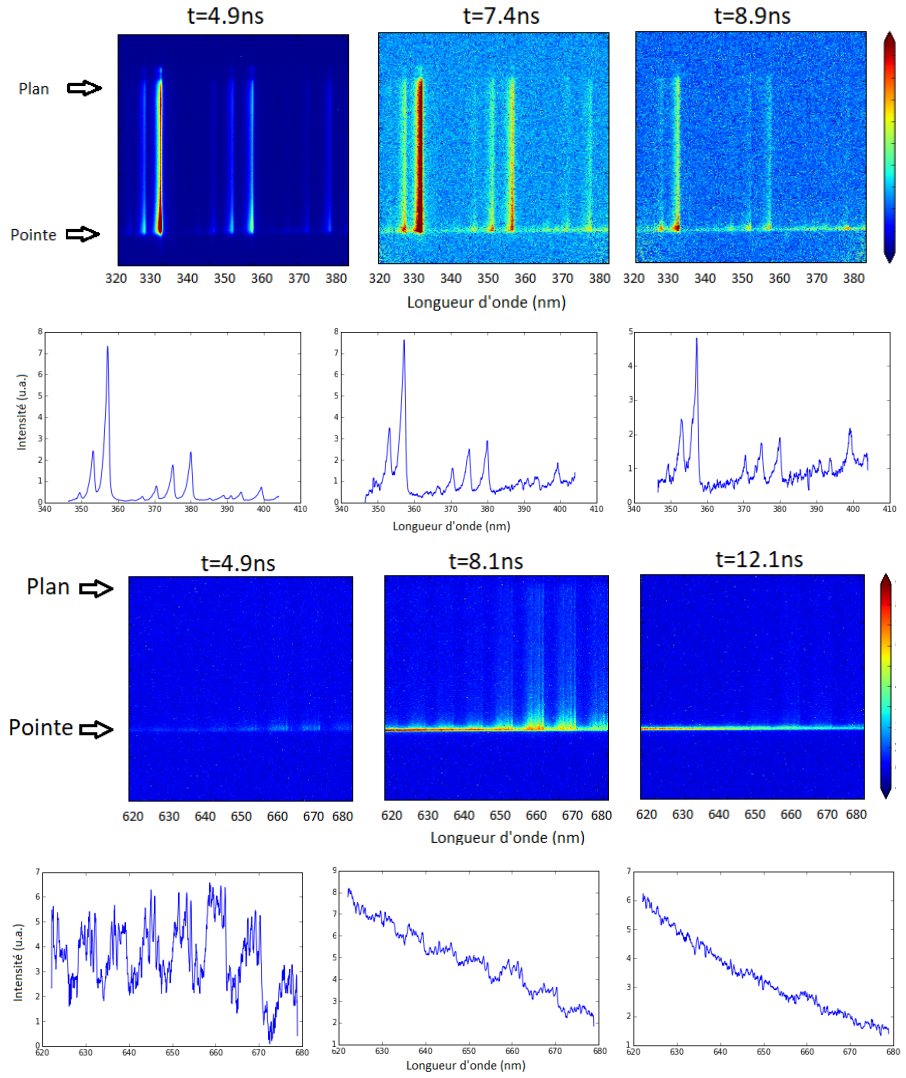


FIGURE 72 – Spectres 2D le long de l'axe pointe-plan entre a) 320 et 380 nm à $t = 4.9$, 7.4 et 8.9 ns et les spectres 1D associés au niveau de la pointe (intégrés sur 270 μm selon z).

En s'appuyant sur la description de [67], le continuum observé ici est en grande partie dû à l'émission de recombinaison radiative, qui domine largement pour des électrons d'énergie inférieure à 30 eV. Avec les champs électriques élevés mesurés près de la pointe, il est possible que des électrons de haute énergie soient formés et génèrent également un continuum de type bremsstrahlung. Cependant, il est étonnant qu'il ne soit pas observé dans les premiers instants,

mais qu'il apparaisse seulement quelques instants après. La contribution de l'émission bremsstrahlung est donc probablement faible devant la contribution de l'émission de recombinaison radiative.

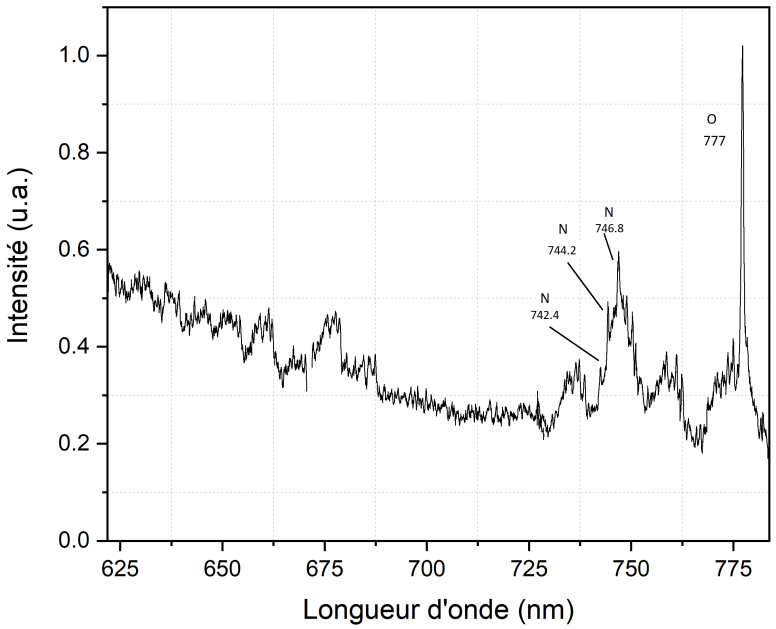


FIGURE 73 – Spectre intégré selon y au niveau de la pointe de 625 à 775 nm à t=8.1 ns. La réponse du spectromètre est corrigée.

3.2 Mesures de champs électriques par spectroscopie d'émission optique (SEO) et génération d'un champ de seconde harmonique (EFISH)

Une décharge pour laquelle à la fois la densité de courant J et le champ E, c'est-à-dire la densité de puissance électrique $J.E$, sont importants sur une échelle de temps suffisamment longue et sur de grands volumes devrait à la fois favoriser la réactivité chimique en termes de densité d'espèces réactives et également changer la nature des processus chimiques. Précisons également que $J.E$ n'est pas la seule grandeur importante sur le plan physico-chimique. Il est possible d'avoir une même valeur de $J.E$, avec un champ E petit ou grand. L'énergie des électrons va dépendre de E, et avec E grand l'énergie électronique sera plus grande et la chimie sera spécifique de cela. Donc il est important d'avoir une densité de puissance électrique élevée, pour avoir une forte production, mais aussi et indépendamment il est important d'avoir un

champ E grand pour que cette chimie soit celle d'une énergie électronique plus élevée que dans les réacteur à plasma froid classiques.

Les précédentes études faites sur la décharge laissent penser que de telles conditions pourraient favorisées ici par rapport aux streamers classiques. Dans ces streamers, seul le champ de charge d'espace est suffisamment élevé (800 Td) pour entretenir l'ionisation dans son voisinage proche, sur quelques centaines de microns. Il est suivi d'un canal de champ faible (10 Td) peu émissif. La décharge diffuse est très émissive sur des volumes beaucoup plus importants. Pour assurer la continuité lumineuse dans la décharge diffuse, le champ électrique peut-il y être supérieur au champ critique d'ionisation de l'air dans tout le canal, assurant une importante densité de puissance ? Ou bien existe-t-il d'autres phénomènes d'ionisation ? Il n'est pas évident qu'une région très lumineuse soit forcément l'indication d'une région de fort champ. En effet, quel est l'impact de la non stationarité des populations e excité sur l'interprétation de ces distributions, car elle se produit à un moment où le champ électrique a déjà varié ? Pour mieux comprendre la physique de cette décharge et déterminer ce qui la distingue des streamer classiques, la connaissance précise de la distribution du champ électrique est nécessaire. Les mesures expérimentales seront comparées aux résultats d'un modèle numérique fluide de décharge précédemment décrit dans [79] et en partie adapté aux hautes tensions pour ce travail.

3.2.1 Distribution spatio-temporelle du champ réduit obtenu expérimentalement par SEO

Les trois méthodes de mesure du champ électrique par SEO ont été détaillées au chapitre 2.

Dans un premier temps, les résultats obtenus avec le modèle cinétique instationnaire seront analysés. Puis ces résultats seront comparés à ceux des méthodes stationnaires, plus couramment utilisées [38, 90, 70].

La figure 74 représente le champ réduit mesuré le long de l'axe Z à différents instants pour une tension de 85 kV et un gap de 18 mm. Ces instants correspondent à la fin de l'ouverture de la porte optique comme représenté en figure 41 du paragraphe 2.8.4. Les symboles pleins correspondent aux résultats obtenus avec le modèle cinétique instationnaire tandis que les sym-

boles transparents correspondent aux résultats obtenus avec le modèle cinétique stationnaire. Dans l'encart est représenté le détail des résultats près de la pointe pour les quatre derniers temps mesurés.

Commentons les résultats du modèle instationnaire. Les deux premiers profils à 0.5 ns et 1 ns correspondent à des étapes de la propagation de la décharge pendant la montée en tension. Ils révèlent la présence de forts gradients de champ près de la pointe, suggérant que la charge d'espace à un rôle d'écrantage encore modéré dans cette région. Le profil à 2 ns est la signature de l'onde de retour (return stroke) initiée à la cathode. Ce phénomène très rapide est lié à la neutralisation des charges positives en excès dans le gap, réorganisant la distribution du potentiel le long de la décharge plasma. Entre 2.5 ns et 3 ns, le potentiel appliqué est à son maximum et ne change pas significativement si bien que la distribution à 3 ns s'est stabilisée et que le champ électrique s'est uniformisé le long de l'axe, sauf au voisinage de la pointe. Les profils entre 3 et 6 ns confirment l'homogénéisation spatiale du champ entre 2 et 18 mm avec un champ de l'ordre de 200 Td. Remarquons dès maintenant que l'intégration du champ le long de l'axe donne une valeur très proche de la tension appliquée. Ce point sera davantage discuté ci-après.

Commentons maintenant la distribution du champ près de la pointe après la jonction à la cathode. A 2 ns, la charge d'espace limite le champ à environ 320 Td puis le return stroke rétablit quelque peu le champ Laplacien passant de 320 à 400 Td entre 2 et 3 ns. A 4 ns, la tension appliquée commence à décroitre, passant de 80 à 65 kV abaissant le champ à 380 Td. Entre 4 et 6 ns, le champ à la pointe commence à augmenter à nouveau jusqu'à 700 Td (le champ Laplacien est plus nettement rétabli) alors que la tension a encore baissée à 35 kV. Ce comportement est assez étrange. Cet effet ne peut pas être attribué au streamer secondaire puisque le champ est trop élevé, au delà du seuil d'ionisation. Les processus d'attachement électronique qui contrôlent le streamer secondaire ne peuvent pas être efficaces à de tels champs. Ce ne peut pas non plus être expliqué par une expansion hydrodynamique induite par un chauffage du gaz près de la pointe. En effet, l'augmentation de la température de 100 K observée (voir paragraphe suivant) ne correspondrait au maximum qu'à une augmentation de 35% du champ réduit. Cette augmentation pourrait-elle être l'effet d'une nouvelle charge d'espace qui

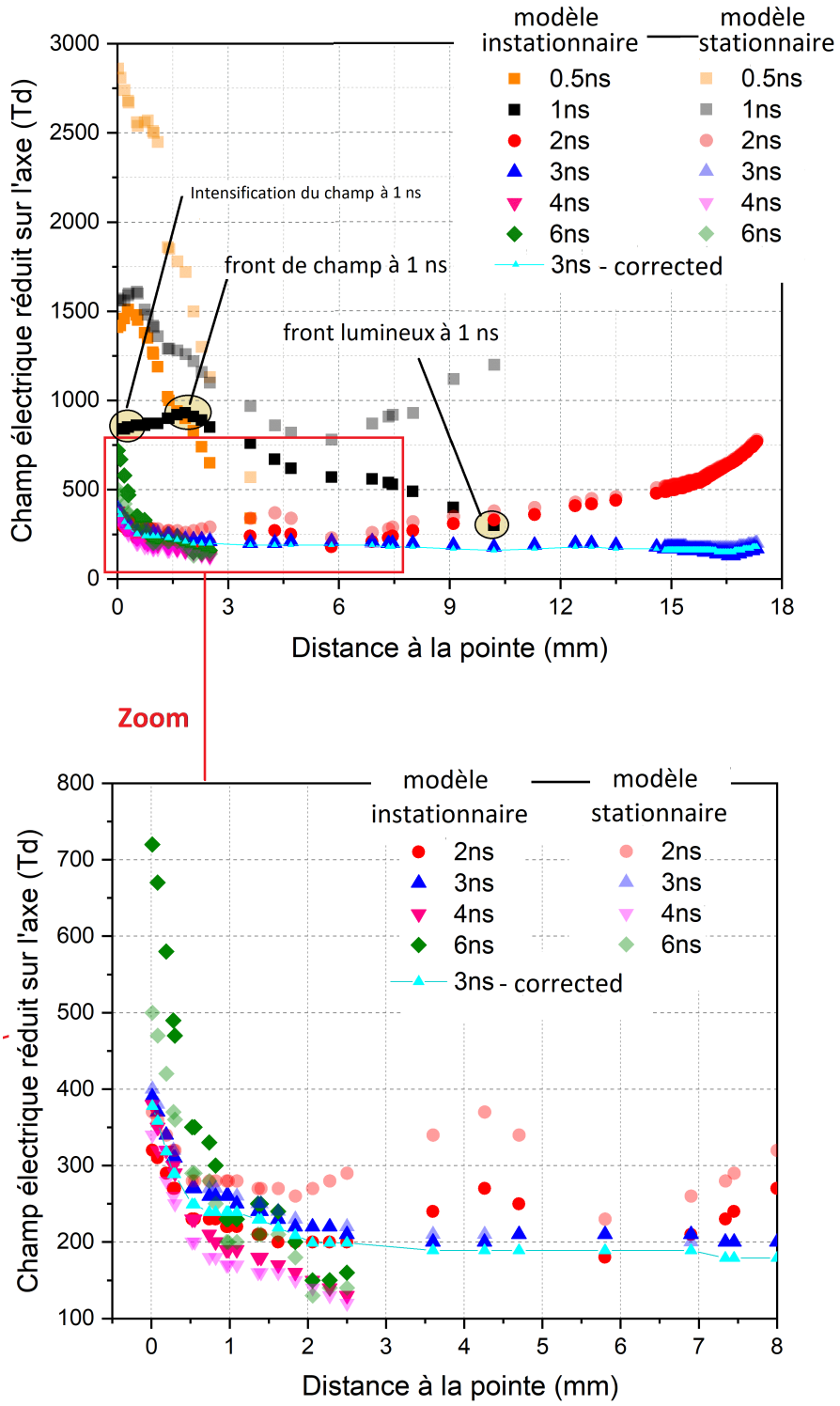


FIGURE 74 – Distribution du champ électrique réduit le long de l'axe pointe-plan à différents instants après le début de la décharge (V=85 kV, gap de 18 mm). Le champ réduit est déduit soit du modèle cinétique instationnaire (symboles pleins) soit du modèle cinétique stationnaire (symboles transparents). La courbe "3ns-corrigé" est obtenue en multipliant S_C/S_B par un facteur 1.3 pour obtenir 80 kV après intégration le long de l'axe.

se développerait dans le champ restant ? Il pourrait aussi y avoir un déplacement de charge d'espace dû à la dérive des ions ou à l'arrivée d'électrons, changeant la distribution de la charge d'espace des ions en excès. Cela pourrait affaiblir l'effet d'écrantage dû aux ions positifs. La question n'est pas encore résolue.

Analysons maintenant la contribution des dérivées temporelles en comparant ces résultats à ceux du modèle stationnaire où ne figure pas la correction apportée par les dérivées temporelles (symboles transparents de la figure 74). Les dérivées temporelles permettent à la fois de tenir compte du caractère instationnaire de la décharge et également du délai de l'émission radiative de la transition $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ principalement par rapport à l'excitation de $N_2(C)$ durant la mesure. La durée de vie de la transition $N_2(C, v' = 2) \rightarrow (B, v'' = 5)$, τ_{air}^{C}, vaut 360 ps, tandis que celui de la transition $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$, τ_{air}^{B}, vaut 44.5 ps et est considéré instantané dans cette étude. L'effet des dérivées temporelles des signaux S_B et S_C est principalement observé durant la phase de propagation très transitoire. Ainsi, une partie de l'émission radiative des molécules $N_2(C)$ qui ont été excitées avant l'ouverture de la porte optique, va être captée pendant l'ouverture. De même une partie des molécules $N_2(C)$ qui ont été excitées pendant l'ouverture de la porte optique, se désexciteront après la fermeture de cette dernière et une partie de l'émission radiative ne sera pas captée. Une perte de l'émission radiative de $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ signifie une diminution de S_C réel donc une augmentation du rapport S_B/S_C et donc une surestimation du champ réduit. La prise en compte du terme de dérivée temporelle dS_C/dt tient compte de ces effets de perte et le gain d'émission. Cet effet est en particulier identifiable au front de la décharge. Au front, les molécules $N_2(C)$ sont nouvellement excitées, il n'y a donc que des pertes d'émission et le champ réduit déterminé avec le modèle stationnaire à 0.5 et 1 ns est effectivement très surestimé par rapport au cas du modèle instationnaire.

La courbe de champ à 1 ns obtenue avec le modèle instationnaire révèle alors une particularité intéressante de la distribution du champ à très haute tension : le champ décroit graduellement le long de l'axe pointe-plan à partir de la position du maximum de champ (à 2 mm). Pour les streamers basse tension, les régions d'émission et de fort champ sont très corrélées et se propagent à la même vitesse. Alors, un champ important n'est maintenu qu'au voisinage proche du front de la décharge et le champ devant le front chute brutalement. En

revanche, l'observation expérimentale d'un champ décroissant graduellement à haute tension est cohérente avec l'importante extension de l'émission lumineuse de la décharge en direction du plan, dont l'intensité décroit également graduellement vers le plan. A 85 kV, le front d'émission lumineuse et la région de fort champ sont bien plus décorrélés et le "front de champ" (défini par le maximum de champ) se propage à 2 $mm.ns^{-1}$ tandis que le "front lumineux" (défini par la position la plus avancée) se propage à 10 $mm.ns^{-1}$ (figure 74). Á plus basse tension au contraire, le fort champ génère le front lumineux derrière lui. Ce n'est plus le cas à haute tension comme ici. Il y a un fort étalement spatial de la charge d'espace en amont et en aval du front de champ. Cela suggère l'existence d'électrons libres et énergétiques jusqu'à 8 mm en avant du front de champ responsable de l'émission lumineuse. De même, des électrons sont probablement présents entre le front et le plan pour permettre une jonction très rapide au plan entre 1 et 1.5 ns. La question de l'origine de ces électrons libres n'est pas résolue. Généralement, les processus de photo-ionisation sont évoqués, mais sur de bien plus courtes distances. La radioactivité naturelle ou les rayons cosmiques n'engendreraient une densité électronique que de $10^4 cm^{-3}$, ce qui semble trop faible pour avoir un tel effet sur la décharge [79]. Les ions négatifs (O_2^-) restant d'une décharge à l'autre pourraient être une source efficace d'électrons. A des tensions plus basses que 30 kV, le développement de la décharge n'est pas tout à fait identique à 1 et à 5 Hz, montrant l'importance d'un tel mécanisme. Cependant, pour des tensions supérieures à 60 kV, l'effet de la fréquence n'est observé qu'à partir de 10 Hz, la décharge devenant légèrement plus instable et concentrée sur l'axe. Ainsi, les ions restants à 5 Hz ne semblent pas être la principale source d'électrons libres et d'autres mécanismes semblent nécessaires à impliquer pour produire davantage d'électrons. Ces derniers pourraient être produits par d'autres formes de pré-ionisation ou pourraient être liés à la présence de rayons X, produits au niveau de la pointe par impact d'électrons énergétiques.

Un deuxième aspect mis en valeur par le modèle instationnaire, concerne l'efficacité de l'écrantage. Á 0.5 ns, le champ réduit se maintient à quelques 1500 Td sur les premiers 300 μm près de la pointe, ce qui est inférieur au champ Laplacien (2200 Td, moyenné sur 300 μm et 500 ps). A 1 ns, le champ réduit est inférieur à 1000 Td tandis que le champ Laplacien atteint 4500 Td à mesure que la tension augmente. L'écrantage du plasma est effectif, mais il est difficile d'estimer précisément son efficacité à cause du moyennage temporel (500 ps) et spatial

(300 μm) qui affecte le résultat. Ce point sera détaillé ci-dessous.

Revenons sur les valeurs de champ. L'intégration spatiale du champ réduit dans le gap à 3 ns donne une tension de 86 kV avec le modèle instationnaire et 88 kV avec le modèle stationnaire. La différence est petite mais signifie qu'une faible part des photons émis par $N_2(C)$ ne sont pas collectés menant à une surestimation du champ. Il faut corriger artificiellement le signal S_C d'un facteur 1.05 pour retrouver 86 kV. Cependant, cette valeur reste élevée par rapport aux 80 kV mesurés par la sonde de tension.

Une première raison probable est que la mesure de tension est soumise à une incertitude de 10% car il s'agit d'une sonde faite au laboratoire qui a été calibrée avec une sonde haute tension limitée à 60 kV. Mais il y a aussi des raisons physiques à la surestimation du champ. La seconde raison peut aussi venir des simplifications du modèle cinétique. Dans les premiers instants de la décharge, $N_2(C)$ et $N_2^+(B)$ sont créés par impact électronique direct à partir de $N_2(X)$ car c'est le mécanisme le plus rapide (il n'y a pas encore d'espèces excitées à partir desquelles les états supérieurs pourraient être créées). Avec le temps, les espèces excités peuvent aussi être créées à partir de niveaux d'énergie supérieurs par des mécanismes de cascade ou bien à partir de niveaux excités inférieurs par des mécanismes d'excitation en plusieurs étapes. Ces mécanismes sont attendus sur les 6 ns étudiées. Cependant, pour des champs réduits supérieurs à 80 Td, l'excitation et l'ionisation de $N_2(X)$ formant $N_2(C)$ et N_2^+ restent principalement dues aux impacts électroniques directs, comme cela a été démontré dans [60] en utilisant le solver Bolsig+. Une autre approche est faite ici pour estimer le rôle des mécanismes de population par cascade et des processus d'excitation indirects de $N_2(C)$ à l'aide du modèle cinétique 0D auto-cohérent évoqué au paragraphe 1.2.2, habituellement utilisé au LPGP pour décrire une décharge préionisée photo-déclenchée dans l'air à pression atmosphérique (ou légèrement plus faible) [30, 55]. Le code est fondé sur la résolution de l'équation de Boltzmann avec une approximation à deux termes de la FDEE et sous l'hypothèse d'équilibre de champ. Puisque les différents états excités d'une espèces sont regroupés dans des états effectifs et que la dynamique de $N_2^+(B)$ n'est pas décrite, ces résultats doivent uniquement être considérés comme étant de bonnes estimations. Le modèle cinétique a été résolu pour un champ réduit initial de 1000 Td et une densité électronique initiale de $8 \times 10^5 cm^{-3}$. Dans les premières 1.5 ns, la densité électronique croît

exponentiellement jusqu'à $4 \times 10^{14} cm^{-3}$ (voir figure 75). Le champ réduit cependant, chute et se stabilise vers 150 Td, un champ auto-entretenu. Ce comportement est a priori similaire à celui de la décharge diffuse haute tension observée à une position donnée au cours du temps. L'amplitude initiale du champ peut correspondre au front de la décharge tandis que les temps plus longs correspondent au canal de plasma qui le suit. L'intensité du champ n'est pas trop éloignée des valeurs mesurées à 3 ns. Les évolutions temporelles des taux de production de $N_2(C)$ pour les réactions les plus importantes sont montrées en figure 75. $N_2(A_1)$ est l'état effectif excité de N_2 qui regroupe les cinq premiers niveaux vibrationnels (v=0-4) du métastable $N_2(A)$. $N_2(E)$ est le niveau de plus haute énergie (11.88 eV) considéré dans le modèle. Les résultats montrent que la densité maximale de ces espèces ($2.10^{15} cm^{-3}$ pour $N_2(A_1)$, et $8.10^{13} cm^{-3}$ pour $N_2(E)$) n'est pas suffisante pour donner des taux de production de $N_2(C)$ importants. Ces taux restent inférieurs de deux ordres de grandeur aux taux d'excitation par impact électronique direct. La même observation peut être faite pour la recombinaison dissociative de l'ion N_4^+. Cependant ce modèle ne considère pas toutes les réactions de production de N_4^+ et les densités sont donc légèrement sous-estimées.

D'autres réactions sont ignorées dans le modèle cinétique utilisé pour le calcul du champ réduit. Dans [91, 112], la réaction de quenching à trois corps de $N_2^+(B, v' = 0)$ par $N_2(X, v = 0)$ avec un troisième corps M est considérée : $N_2^+(B, v' = 0) + N_2(X, v = 0) + M \rightarrow N_4^+ + M$. Cependant, une telle réaction n'est importante que pour des champs inférieurs à 100 Td et même à 100 Td son effet reste presque négligeable devant celui de la réaction de quenching de $N_2^+(B, v' = 0)$ par $N_2(X)$ [91]. Les champs attendus dans la décharge étant plus élevés, cette réaction est négligée. La même analyse de sensibilité est utilisée dans [91] pour la réaction de formation de $N_2^+(B)$ par un mécanisme d'ionisation en deux étapes, passant par la création de l'ion $N_2^+(X)$: $e + N_2(X) \rightarrow 2e + N_2^+(X) \rightarrow 2e + N_2^+(B)$. Ce processus pourrait affecter significativement le rapport d'intensité des raies mesurées [91, 113]. Les auteurs ont montré que l'importance relative de cette réaction croît de deux ordres de grandeur lorsque la densité d'électrons croît de 10^{10} à $10^{12} cm^{-3}$. Puisque des densités d'électrons aussi élevées que $10^{15} cm^{-3}$ sont attendues (voir paragraphe 3.3.3), cette question doit être étudiée. En première approximation, un état stationnaire est considéré pour lequel $N_2^+(B)$ est créé par impact électronique direct à partir de $N_2(X)$ et est dépeuplé par collision avec N_2 ou O_2 et par émission spontanée.

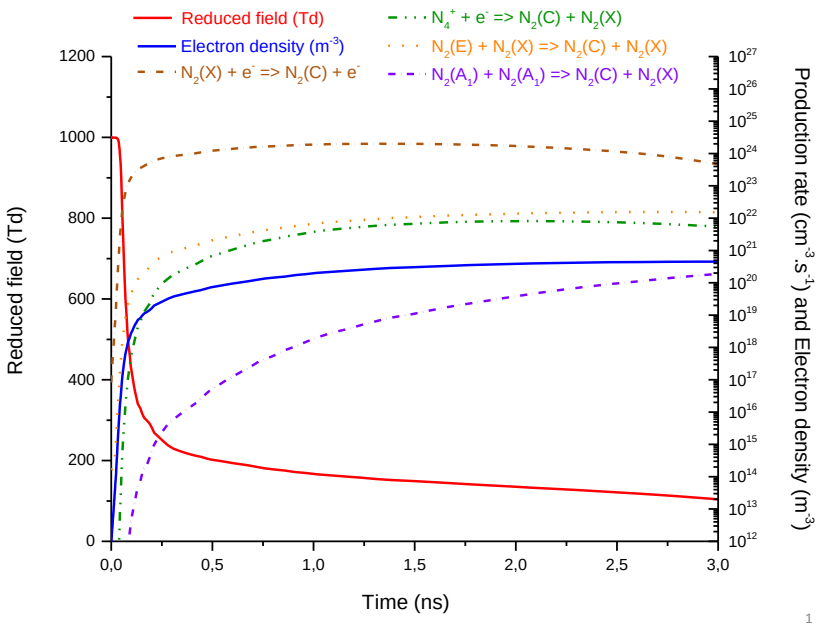


FIGURE 75 – Evolution temporelle des taux de production de $N_2(C)$ donnés par un modèle 0D d'une décharge photo-déclenchée à pression atmosphérique. Le champ réduit et la densité électronique sont également tracée ($(E/N)_0 = 1000\ Td$, $ne_0 = 8 \times 10^5\ cm^{-3}$) [111].

La densité $n_{Bdirect}$ peut être exprimée par :

$$n_{Bdirect} = k_{Bdirect}(E/N).n_{N_2(X)}.n_e.\tau^B_{air}$$

La même hypothèse pour le processus indirect de formation de $N_2^+(B)$ menant à la densité n_{Betape} peut être exprimée comme :

$$n_{Betape} = k_{Betape}(E/N).n_{N_2^+(X)}.n_e.\tau^B_{air}$$

Le rapport de ces équations donne l'importance relative du processus de création de $N_2^+(B)$:

$$\frac{n_{Bdirect}}{n_{Betape}} = \frac{k_{Bdirect}(E/N).n_{N_2(X)}}{k_{Betape}(E/N).n_{N_2^+(X)}}$$

Pour estimer ce rapport, le champ réduit est fixé à 200 Td pour lequel $k_{Bdirect}$ vaut $5.4 \times 10^{-18} m^3 s^{-1}$ (calculé avec le solver de l'équation de Boltzmann multi-termes décrit dans [83, 84]). k_{Betape} est extrait de [113] et vaut $2 \times 10^{-14} m^3 s^{-1}$. La densité des ions dans l'état fondamental ne peut pas être déterminé à partir de nos expériences et a été pris dans [27] et suggère que la valeur maximale est de $10^{14} cm^{-3}$ pour des conditions comparables à notre expérience

($n_e \simeq 10^{15} cm^{-3}$ à pression atmosphérique et un champ de 200 Td). Alors, le rapport $\frac{n_{Bdirect}}{n_{Betape}}$ est estimé à 70, suggérant que le processus d'ionisation par étapes peut être négligé en première approximation dans le modèle.

Le dernier point qui doit être abordé concerne la densité des collisionneurs N_2 et O_2 qui dépend de la température. Á 6 ns, dernier temps de mesure du champ réduit, le chauffage rapide reste modéré (400 K) et limité à la région de la pointe. De plus, le chauffage rapide est isochore et les densités n'ont pas le temps d'évoluer sur des temps si courts, seule la pression augmente.

Finalement, parmi les précédentes réactions que nous avons négligées, la seule qui pourrait tout de même jouer un rôle significatif est la réaction de formation de $N_2^+(B)$ en deux étapes. Lorsque cette réaction est considérée dans l'équation du rapport des intensités du modèle stationnaire, alors :

$$\frac{S_B}{S_C} = \frac{k_{Bdirect}(E/N)}{k_C(E/N)}.[1 + \frac{k_{Bdirect}(E/N).n_{N_2(X)}}{k_{Betape}(E/N).n_{N_2^+(X)}}].\frac{\tau_{air}^B \alpha^B A^B}{\tau_{air}^C \alpha^C A^C}$$

Pour obtenir 80 kV, il faut appliquer un facteur 1.3 au rapport S_B/S_C, correspondant à la courbe "3 ns-corrigé" de la figure 74. Pourtant, à 200 Td, le terme de correction entre crochets n'est estimé qu'à 1.05. Cette dernière correction sera néanmoins considérée pour la correction de la formule de la méthode empirique, comme expliqué ci-dessous.

3.2.2 Autres effets dévoilés par l'utilisation du modèle cinétique stationnaire

La figure 76 présente pour chaque mesure l'écart entre le champ réduit obtenu avec la formule empirique (formule 16 du paragraphe 2.8.4) et le champ obtenu avec la formule stationnaire du modèle cinétique. Le graphe montre une certaine linéarité entre chaque méthode mais les valeurs sont bien plus faibles avec le modèle empirique (courbe sans facteur correctif). La différence est de l'ordre de 50-60%. Cependant, à 3 ns, le plasma est considéré être dans un état stationnaire et les deux méthodes devraient donner les mêmes résultats. Il n'est pas évident d'identifier lequel des deux modèles correspond le mieux à la réalité. Quelques arguments sont maintenant proposés pour appliquer en première approche un facteur correctif à la méthode empirique.

Tout d'abord la formule empirique n'est appliquée à des champs réduits élevés que dans

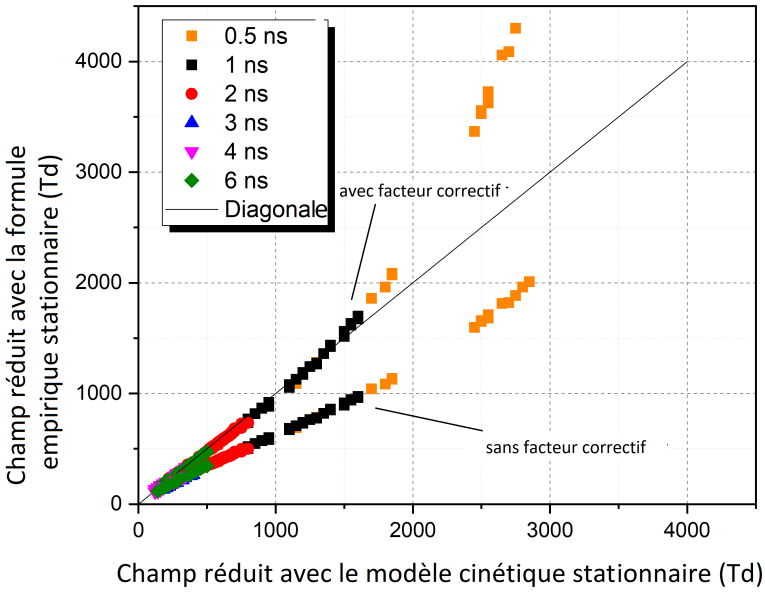


FIGURE 76 – Distribution du champ réduit obtenu avec la formule empirique et avec ou sans le facteur correctif, en fonction du champ réduit obtenu avec le modèle cinétique stationnaire à différents instants (V=85 kV, gap de 18 mm).

le cas de la basse pression puis ces résultats sont extrapolés à haute pression, ignorant ainsi toute éventuelle dépendance avec la pression [90]. Des travaux récents [19] ont déjà apporté un facteur correctif à la formule empirique pour la transition $N_2(C, v' = 0) \rightarrow N_2(B, v'' = 0)$. Ce facteur était nécessaire car les constantes de réaction de l'espèce N_2^+ utilisées dans le modèle cinétique ont été réévaluées. Une telle correction est également nécessaire pour notre transition $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$.

D'un autre côté, la validité de la méthode du modèle cinétique dépend de la précision des constantes radiatives et de quenching et des sections efficaces d'impact électronique.

Le point le plus sensible est l'hypothèse d'équilibre de champ local qui pourrait ne plus être atteint à très fort champ. Dans ces conditions, la FDEE pourrait dévier fortement de l'équilibre et rendre le calcul de k_B et k_C incorrect avec le solveur de l'équation de Boltzmann multi-termes. Cependant, la distribution de champ à 3 ns correspond à des champs plutôt modérés (200 Td). De plus, le résultat de l'intégration du champ le long de l'axe avec la méthode du modèle cinétique est plus proche (88 kV) de la valeur mesurée avec la sonde (80 kV) que la valeur obtenue avec la formule empirique (68 kV).

Ainsi, la formule empirique semble sous-estimer la valeur du champ réduit et nous pensons

qu'elle doit être modifiée pour tenir compte de nouvelles constantes de réaction plus précises. Cette modification peut être déterminée en trouvant le facteur correctif qui ajuste le mieux les résultats à ceux de la méthode du modèle cinétique, que nous pensons plus correcte, comme cela avait été proposé dans [114]. Il ne s'agit pas d'un ajustement ad hoc puisqu'il provient du changement des constantes de réaction utilisées. Ainsi, un facteur 23 est appliqué à la formule empirique aboutissant à :

$$\frac{S_B}{S_C} = R_{391/394}(E/N) = 23.exp[-89(E/N)^{-0.5}]$$

Avec le facteur correctif 23, les mesures à champ modérés sont en parfait accord entre les deux méthodes. Notons dès à présent que ce facteur que la prise en compte d'une autre correction ramènera ce facteur correctif à 25, comme il sera démontré plus tard. Le fait que les profils de champ correspondent à 1 ns alors que la stationnarité n'est pas atteinte n'est pas surprenant. En effet, les deux méthodes souffrent des délais d'émission de $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$ de la même façon. Pour les valeurs supérieures à 2000 Td, des différences apparaissent toujours entre les deux modèles. Elles peuvent venir d'une mauvaise estimation des valeurs de fort champ par la formule empirique, ou bien de conditions pour lesquelles les sections efficaces utilisées pour le calcul de k_B et k_C ou bien l'hypothèse d'équilibre de champ local ne sont pas valides.

La formule empirique corrigée est utilisée pour déterminer la distribution radiale du champ à 1 et 2 ns pour une tension de 85 kV et un gap de 18 mm (voir figure 77). Á 2 ns, la distribution de champ est à peu près stationnaire, justifiant l'utilisation de la formule empirique pour le calcul du champ. Le plan horizontal correspondant à un champ de 100 Td est tracé en gris. Il permet d'identifier la région où le champ est supérieur au champ critique d'ionisation et montre qu'elle s'étend sur un rayon supérieur à 8 mm au milieu du gap. La distribution radiale est donc très différente de celle des streamers basse tension. Un streamer classique est un fin filament d'environ quelques centaines de microns de diamètre. Les champs sont élevés uniquement en tête et aux bords du filament et très faible au centre. A plus haute tension, la structure diffuse montre un champ maximal au centre qui décroit lentement radialement. Ainsi les zones de fort champs ne sont plus limitées aux régions proches de l'axe. La limite d'ionisation s'étend jusqu'à 8 mm ce qui correspond bien et explique la large extension de l'émission lumineuse de la décharge.

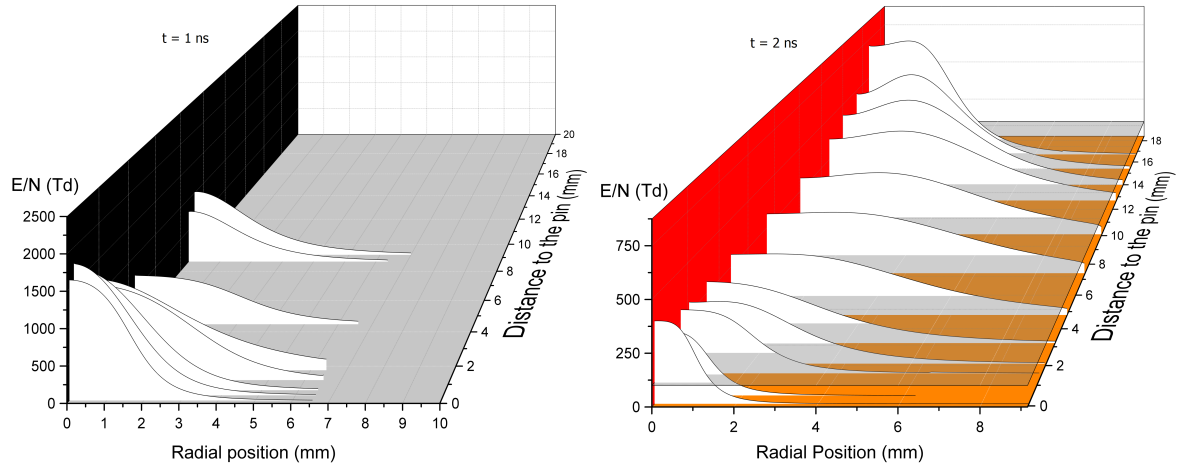


FIGURE 77 – Distribution radiale du champ à 1 et 2 ns après le début de la décharge (V = 85 kV, gap de 18 mm). Les champs sont déduits à partir de la formule empirique stationnaire. A 2 ns, le plan horizontal gris délimite la région où le champ est supérieur au seuil critique d'ionisation (100 Td).

3.2.3 Comparaison des résultats de champ par SEO avec un modèle numérique

Le modèle numérique dont les résultats seront comparés à ceux de l'expérience a été présenté au paragraphe 2.7. La simulation correspond à une décharge à 85 kV et un gap de 18 mm. Les résultats simulent la distribution spatio-temporelle du champ qui devrait être mesurée par le système optique (ils sont moyennés sur 500 ps et 300 μm) si la décharge se comportait comme le prévoit la simulation numérique. Comparons alors simulation et expérience. La figure 78 montre les résultats expérimentaux et numériques le long de l'axe à 0.5 et 1 ns. Les champs simulés sont déterminés uniquement dans la région où l'intensité lumineuse (simulée) est supérieure à $10^{19} photon.s^{-1}$, qui est supposé correspondre à la limite de détection expérimentale [79].

Il y a d'importantes similitudes entre la modélisation et l'expérience. Notamment, la valeur et la position du maximum de champ est très proche aussi bien à 0.5 ns qu'à 1 ns. Cela signifie que la vitesse de propagation du front de champ reste la même dans l'expérience et la simulation (2 mm/ns) jusqu'à 1 ns. Notons que la valeur du champ déterminée expérimentalement est peut-être surestimée derrière le front de champ puisque le signal est moyenné dans une région et à un instant où il varie fortement. Mais ce n'est plus le cas pour les instants suivants. A environ 2 ns, le front de champ modélisé est toujours à 6 mm (figure 78 b)) tandis

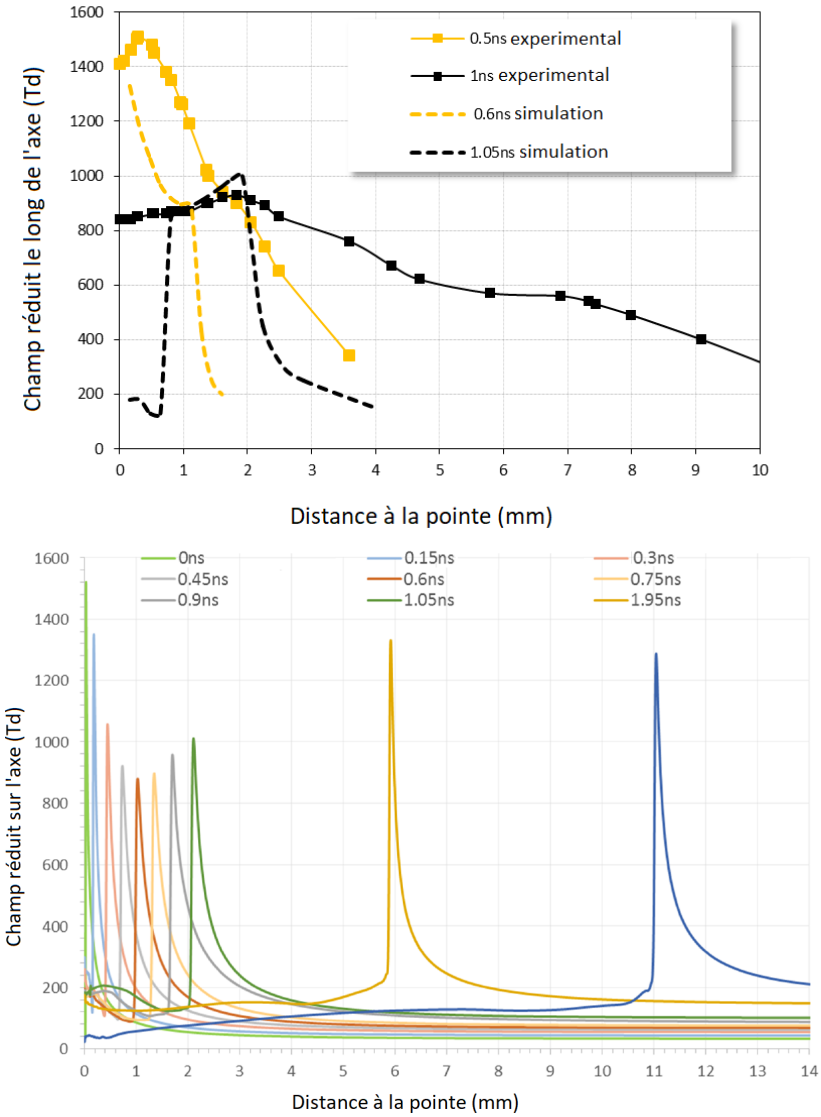


FIGURE 78 – a) Comparaison des profils expérimentaux et simulés, moyennés spatio-temporellement, à 0.5 et 1 ns (V=85 kV, gap de 18 mm). b) Profils de champ électrique réduit simulés et non moyennés spatio-temporellement (contrairement au cas a)), sur l'axe et à différents instants de la propagation.

qu'expérimentalement, la décharge a déjà atteint le plan et le champ est maximum au niveau du plan. Comme déjà discuté, la lente décroissance du champ devant le front est très efficace pour accélérer la décharge si des électrons sont disponibles. Dans la modélisation cependant, une grande partie de ces électrons semble manquer, malgré une densité uniforme initiale de $10^2 cm^{-3}$, et la décharge ne suit pas le développement rapide observé expérimentalement. La simulation numérique très haute tension donne donc des résultats cohérents en ce qui concerne la position du front de champ et l'amplitude du champ au début de la propagation, mais pas aux instants suivants.

Une deuxième similitude est que la valeur du champ reste élevée durant la propagation le long de l'axe (majoritairement >400 Td expérimentalement et > 200 Td dans la simulation, figure 78) et durant la phase de conduction ($\simeq$ 200 Td à 3 ns, figure 74) tant que la tension est maintenue. De plus, le champ expérimental est beaucoup moins localisé qu'il ne l'est dans un streamer classique. Cela confirme que la décharge est caractérisée par une distribution de champ où des valeurs élevées sont maintenues sur des régions très étendues et génère donc probablement d'importantes densités de puissance utiles pour les applications.

Cependant, même en tenant compte des effets de moyennage temporels expérimentaux, les simulations à 85 kV ne reproduisent pas toutes les particularités observées expérimentalement. La première différence que nous allons discuter est que pour la simulation, une chute abrupte du champ est prédite devant le maximum de champ (à 2 mm), tandis qu'expérimentalement, le champ décroît doucement entre son maximum et le front lumineux (figure 78-a à 1 ns). Ainsi, à 85 kV, le modèle fluide prédit que la décharge est toujours en partie décrite par les structures typiquement obtenues à basse tension.

Une autre différence structurelle significative est identifiable à 1 ns : le champ expérimental reste très élevé (850 Td) sur le premier millimètre au voisinage de la pointe, tandis qu'en modélisation, un canal de plasma s'est déjà formé dès 150 ps et le champ avoisine les 150 Td seulement dans cette région. Cela signifie que l'écrantage ne coïncide pas avec les observations expérimentales et il est possible que la contribution du champ Laplacien au développement de la décharge reste important dans ces conditions. Puisque les champs sont très importants, il est

aussi raisonnable de penser que des électrons peuvent entrer dans le régime runaway. La tension appliquée à la pointe est positive et les électrons qui participent au développement d'une charge d'espace au voisinage de la pointe parcourent une distance relativement faible. Si un faisceau d'électrons runaway est créé, il ne concernerait qu'une faible proportion des électrons [79]. Il est difficile sans d'autres études de déterminer quel pourrait être le rôle exact de ces électrons. Cependant, les différences entre la simulation et l'expérience pourraient suggérer que ces électrons runaway limiteraient l'ionisation au voisinage de la pointe et donc limiteraient l'écrantage par la charge d'espace. Finalement, les résultats sont plus proches du cas expérimental à 65 kV qui ne présente pas ces spécificités structurales ou en tout cas dans une bien moindre mesure. Cela pourrait suggérer que de nouveaux phénomènes (créant une source bien plus importante d'électrons sur de grandes distances) doivent être pris en compte à très haute tension.

3.2.4 Effets de l'amplitude de tension sur la distribution de champ par SEO

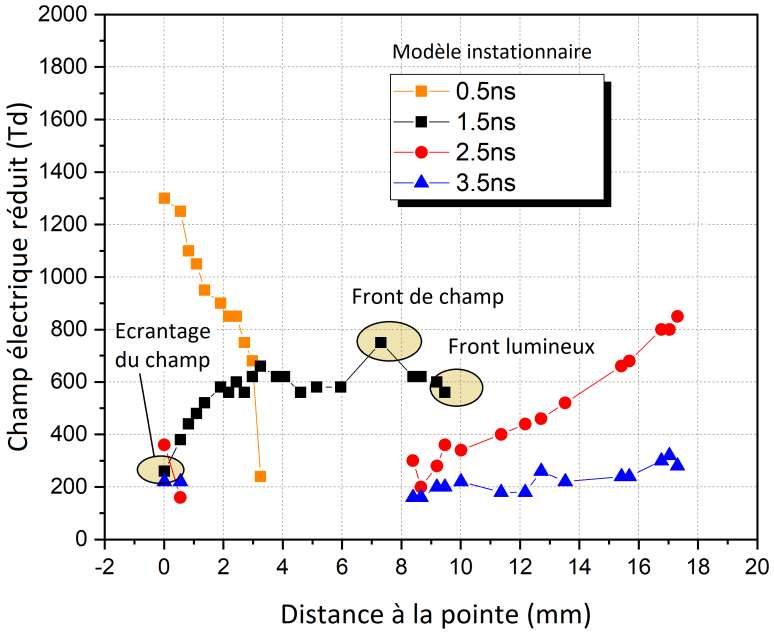


FIGURE 79 – Comparaison des profils expérimentaux et simulés, moyennés spatio-temporellement, à 0.5 et 1 ns (V=65 kV, gap de 18 mm).

La même expérience a été réalisée à 65 kV pour un gap de 18 mm également (voir figure 79). Certaines courbes sont incomplètes à cause de la faiblesse du signal qui ne permet pas

la détermination précise du champ réduit. Á 0.5 ns, la forme de la distribution est, comme attendu, très similaire à celle obtenue à 85 kV bien que le champ maximal soit de 1300 Td au lieu de 1500 Td. Á 1.5 ns, le front lumineux coïncide avec celui à 1 ns de la décharge à 85 kV, la décharge se propageant plus lentement (6 $mm.ns^{-1}$ contre 10 $mm.ns^{-1}$). La principale différence est observée sur le profil à 1.5 ns. Le maximum de champ (800 Td) est bien plus proche du front lumineux qu'il ne l'était à 85 kV tandis que la décroissance du champ devant son maximum est abrupte. De plus, à l'arrière du front de champ, il décroît de 600 à 220 Td. Ainsi la distribution axiale du champ à 65 kV est plus proche des distributions de champ des streamers classiques que du cas à 85 kV. De manière générale, les mesures à 65 kV montrent une certaine convergence avec les résultats d'un modèle fluide adapté aux hautes tensions pour cette étude (voir figure 78) [111]. Le modèle montre un comportement intermédiaire entre les streamers classiques et la décharge haute tension obtenue à 85 kV. Pour une faible tension (ou des temps de montée en tension lents), le front de champ est plus proche du front lumineux de la décharge. Dans le cas limite des streamers très basse tension (10 kV), le front de champ et le front lumineux coïncident complètement tandis que le reste de la décharge est une région sombre de très bas champ ($<$100 Td). Quand la tension augmente (ou que le temps de montée diminue), une intensification de lumière à la pointe et au front est observée. Ensuite, la décharge évolue en une large région d'émission qui s'étend de manière continue de la pointe au front de la décharge. Les expériences confirment qu'un changement de la distribution lumineuse est relié à l'évolution du profil de champ et à l'influence grandissante du champ Laplacien à très haute tension.

3.2.5 Distribution du champ réduit axial mesuré par EFISH

Les mesures précédentes par SEO ont apporté une analyse détaillée de la détermination du champ électrique dans la décharge très transitoire et très haute tension. Néanmoins, la nécessité d'améliorer la résolution spatiale et temporelle est cruciale. Afin de palier cela, une autre technique de détermination du champ électrique a été mise en place, la technique EFISH. Cette technique a seulement récemment été appliquée aux plasmas hors-équilibre et la suite de ce travail montrera qu'elle semble très bien adaptée à la mesure du champ dans les décharges d'air à pression atmosphérique très haute tension.

La figure 80 rappelle l'évolution de l'émission lumineuse de la décharge intégrée spectralement et temporellement pour différentes tensions avec la voie rapide du générateur (voie 1) ayant un temps de montée de 2 ns. La figure 81 représente le champ électrique axial mesuré par EFISH à 3 mm de la pointe (données tir-à-tir en noir, moyenne en rouge), et le champ Laplacien déduit de la mesure de tension (courbe bleue) pour des amplitudes de 28 à 85 kV. La distribution de champ évolue significativement avec l'amplitude de tension.

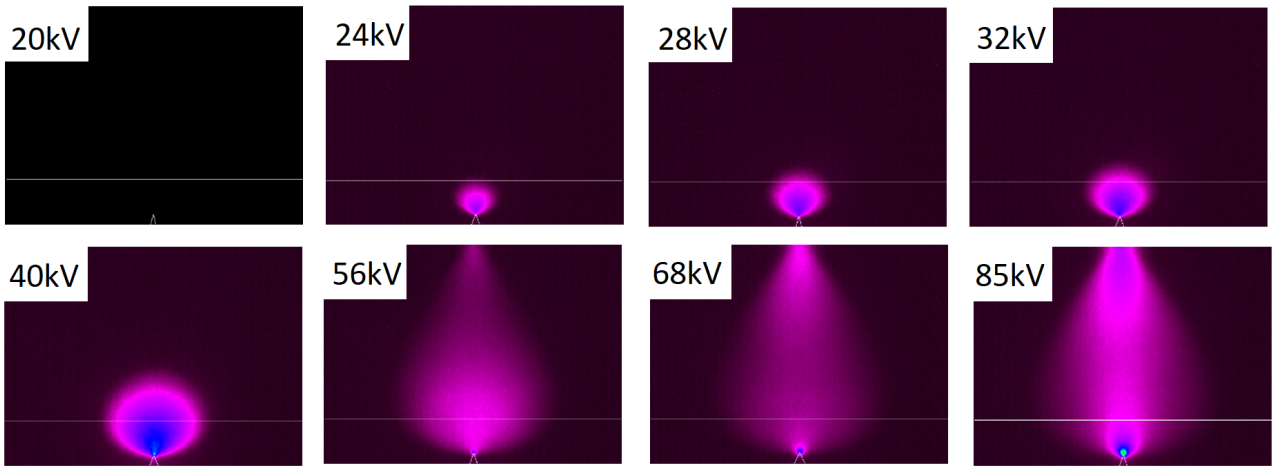


FIGURE 80 – Émission lumineuse de la décharge pour différentes amplitudes de tension. L'émission est intégrée spectralement et sur toute la durée de l'émission. Les contours de la pointe sont représentés par un triangle blanc et la position du laser à 3 mm de la pointe par une ligne blanche (gap de 16 mm).

Á 28 kV, le front de champ atteint environ 140 kV/cm, supérieur au champ Laplacien de près d'un ordre de grandeur. L'émission lumineuse indique que la décharge est dans un régime glow car elle se propage puis stagne à 3 mm de la pointe, ce qui correspond à la position du faisceau laser. Le laser sonde donc le front d'ionisation durant toute la durée de la décharge. Par ailleurs, si la décharge s'était propagée au delà du faisceau laser, ce dernier aurait sondé premièrement le front d'ionisation puis le canal plasma de faible champ où l'écrantage est important. Or la chute brutale de champ correspondant au passage du canal de plasma n'est pas observée, l'onde d'ionisation approche donc la position du laser sans le traverser.

Á $40kV$, la décharge est toujours de type glow mais se propage plus loin dans le gap. L'émis-

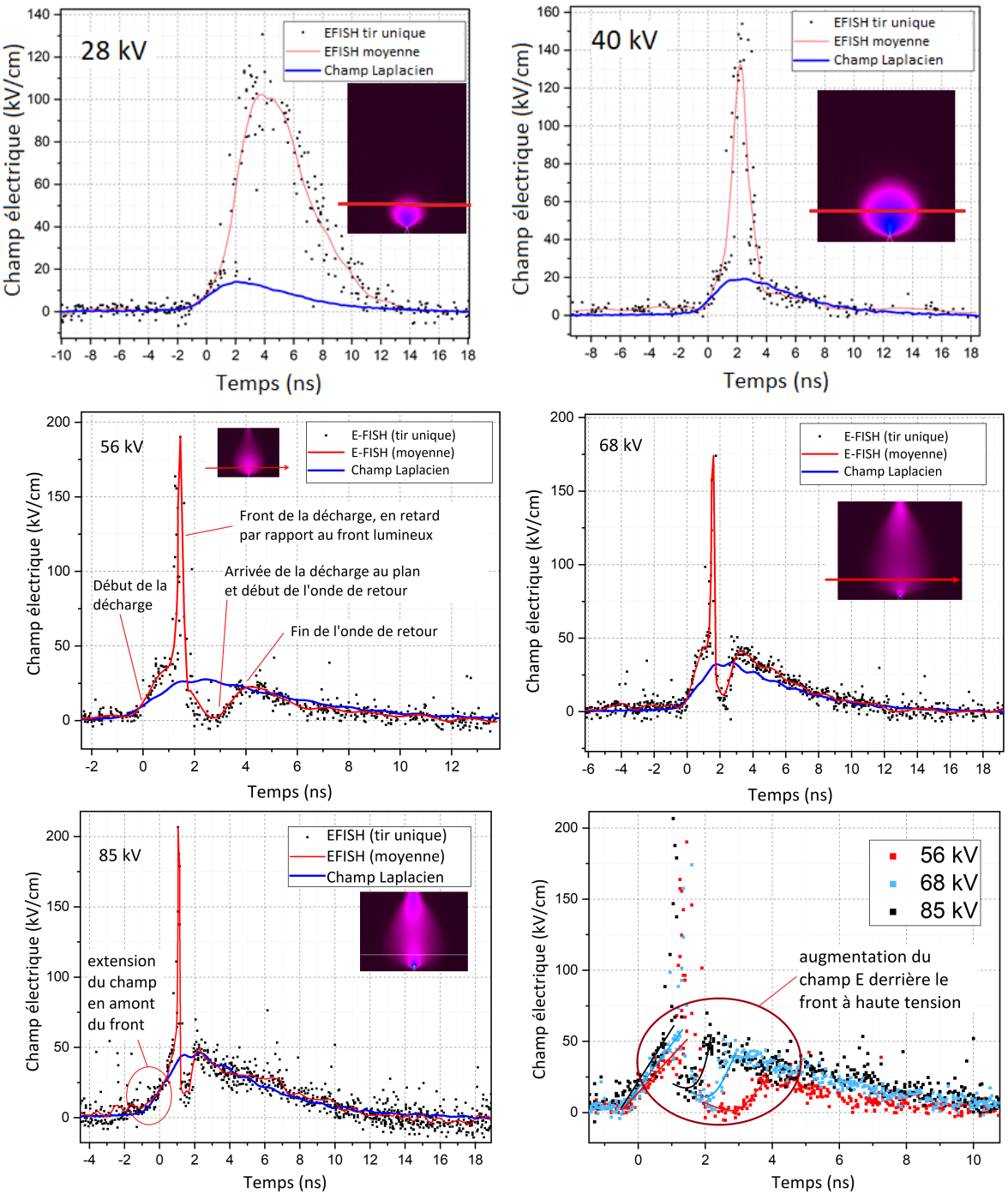


FIGURE 81 – Mesures EFISH tir-à-tir et moyennes et champ Laplacien pour des tensions de 28, 40, 56, 68 et 85 kV à 3 mm de la pointe (gap de 16 mm).

sion montre que la décharge traverse significativement le laser qui sonde donc des régions en amont et en aval du front d'ionisation. Avec un champ maximal de 160 kV/cm, la chute de champ qui suit le front d'ionisation vers 1 ns devient très prononcée. Après le passage du front, le champ reste de l'ordre de, ou plus faible, que le champ Laplacien jusqu'à la fin de la décharge. Il est de 20 kV/cm à 4 ns, juste après le passage du front puis décroît avec la tension.

Á 56 kV, la décharge se propage jusqu'au plan et de nouvelles structures sont observées. Se propageant plus loin dans le gap, elle devient moins connectée à la pointe que dans le cas du régime glow et la réduction de champ dû à l'écrantage est encore plus prononcé, il atteint à peine quelques kV/cm comme observé dans les streamers classiques. Le champ du front d'ionisation mesuré à 3 mm atteint 200 kV/cm. Cependant, les variations temporelles de champ sont importantes et le nombre de points de mesure est trop limité pour décrire précisément ces rapides évolutions temporelles de du front de champ. Il n'est donc peut-être pas suffisamment résolu. Lorsque la décharge atteint le plan, le champ augmente à nouveau très rapidement à 3 mm, ce qui correspond au return stroke durant lequel l'émission d'électrons secondaires à la cathode neutralise les ions positifs restant dans le gap et réorganise la distribution du potentiel. Le champ se stabilise en fonction du potentiel appliqué. Les différentes étapes du développement de la décharge sont commentées en figure 81.

Si la tension augmente encore, l'évolution temporelle de la distribution axiale de champ reste globalement similaire au cas à 56 kV. Comme attendu, la décharge devient plus rapide et l'intervalle de temps entre la détection du canal plasma et la jonction au plan devient plus court. Le return stroke lui-même est également plus rapide. Pour la même raison, le pic de champ du front d'ionisation est aussi plus rapide : à 85 kV, il se propage à environ 2-3 mm/ns dans les premiers instants mais 10 mm/ns en moyenne. Par contre, l'amplitude du champ du front d'ionisation n'évolue pas significativement, il est estimé entre 180-210 kV/cm à 68-85 kV. Malgré le nombre de points de mesure limité comme discuté précédemment, la répétabilité des expériences à 85 kV et en particulier la valeur du maximum de champ est très bonne, avec une erreur inférieure à 10%.

D'autres structures spécifiques aux très hautes tensions sont observées. Tout d'abord, après

le return stroke, le champ sur l'axe augmente avec la tension et atteint 20 kV/cm (80 Td) à 85 kV. Ainsi, de très hautes tensions semblent affaiblir l'écrantage et permettre la pénétration du champ dans la région du plasma. De tels champs, proches du champ critique d'ionisation de l'air sont cohérents avec l'émission lumineuse observée dans cette région (figure 80 à 85 kV). Puis, après le return stroke, le champ sur l'axe augmente avec la tension et est maintenu entre 50 et 20 kV/cm (200 et 80 Td) entre 2 et 8 ns. Ces champs sont suffisamment élevés pour engendrer une cinétique chimique intéressante. D'autre part, le champ mesuré avant le passage du front d'ionisation est déjà élevé (voir figure 81 à 85 kV). Cela suggère que l'extension spatiale du champ électrique devant le front d'ionisation devient important à haute tension, i.e. la charge d'espace se développe sur des régions bien plus étendues que pour des streamers classiques. Ces deux observations ont déjà été faites avec les mesures de champ par SEO. Avant de commenter davantage cette comparaison, analysons les résultats des mesures à 6 et 9 mm et 85 kV qui donnent des indications sur la distribution du champ le long de l'axe (voir figure 82).

La vitesse de propagation du champ n'est pas constante, contrairement à la propagation du front lumineux (figure 82). Le champ se propage à environ 2-3 mm/ns dans les premières ns puis accélère. Malgré cette accélération, à une position axiale donnée, la durée du passage du front de champ ne diminue pas mais augmente, suggérant que l'étalement spatial de la charge d'espace devient plus important lors de la propagation. Á 9 mm, le canal de bas champ n'est même plus observé. Est-ce par ce que la décharge se propage si rapidement qu'avec notre résolution temporelle (150 ps) il n'a pas été mesuré ? Il est possible qu'à 9 mm, la situation soit la suivante. 9 mm correspond à la distance à mi-gap et la distance à laquelle le front lumineux de la décharge accélère significativement. Alors, tandis que le champ baisse derrière le maximum de champ qui continue de se propager dans le gap, le front lumineux a déjà atteint le plan et le return stroke remonte progressivement jusqu'à la pointe, en passant par la position à 9 mm. Autrement dit, le return stroke arrive du plan avant que le front de champ se soit suffisamment propagé pour pouvoir observer le canal de bas champ. Avec une encore meilleure précision temporelle, il serait possible de mesurer le return stroke. Dans tous les cas, la vitesse de propagation de 2 à 3 mm/ns dans les premiers instants est cohérente avec les mesures de champ par SEO et par la simulation. La simulation actuelle n'est en revanche pas capable de

simuler l'accélération et l'élargissement du front de champ. Il pourrait donc y avoir un changement de la nature du front de champ lors de la propagation d'une décharge à très haute tension.

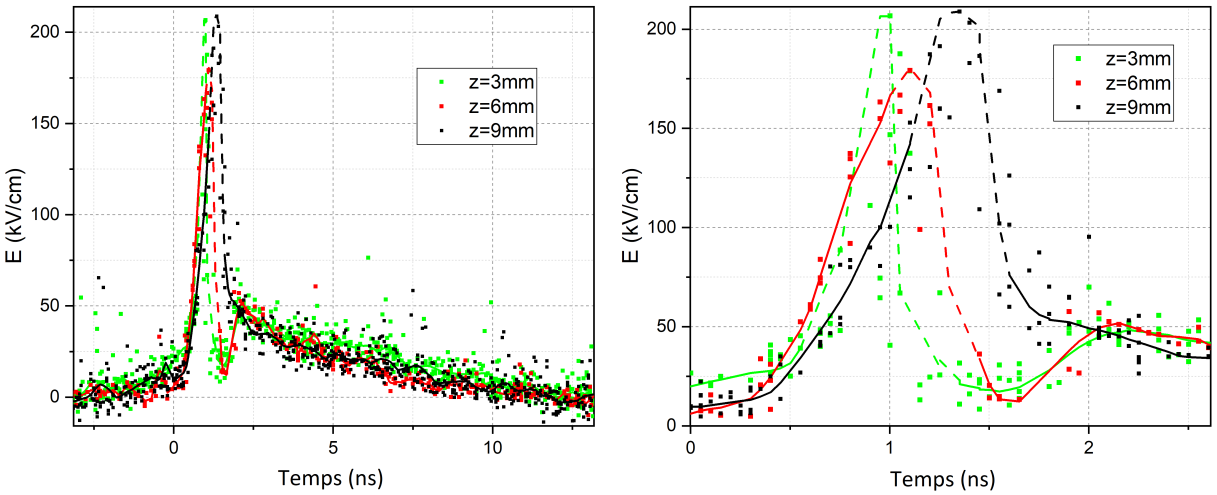


FIGURE 82 – Mesures EFISH tir-à-tir et moyennes à 85 kV à 3, 6 et 9 mm de la pointe (gap de 16 mm).

La figure 83 montre les résultats de mesure de champ axial réduit obtenus par SEO à différents instants et des mesures obtenues par EFISH à 3, 6 et 9 mm. Ces résultats sont remarquablement cohérents. Ils semblent donc confirmer les spécificités de la distribution de champ à haute tension comme le délai du maximum de champ par rapport au front lumineux durant la propagation (le maximum de champ est à 2 mm à 1 ns tandis que le front lumineux est à 10 mm) et l'extension spatiale du champ en avant du front vers la cathode. Cependant, les mesures sont incomplètes dans des régions où les résultats de la méthode par SEO sont discutables, en particulier la région de fort champ derrière le front d'ionisation (entre 0 et 2 mm à 1 ns) car la résolution spatio-temporelle y est limitée.

Un avantage de la méthode par EFISH révélé par cette comparaison est la sensibilité de cette méthode à faible champ, là où la méthode par SEO appliquée aux espèces azotées devient limitée.

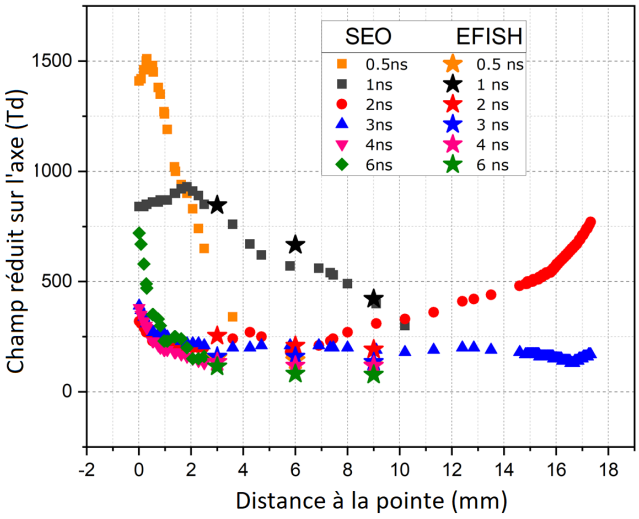


FIGURE 83 – Comparaison des résultats obtenus avec les méthodes SEO et EFISH à 85 kV. Á 0.5 ns, les mesures EFISH à 3 et 9 mm sont difficilement visibles car elles se superposent aux mesures à 3 et 4 ns respectivement.

3.3 Mesures de densité et de température électroniques

Les mesures de densité et de températures électroniques apportent des informations fondamentales sur la décharge qu'il est difficile d'obtenir dans les plasmas atmosphériques hors-équilibre. En effet, la distribution en énergie des électrons (FDEE) gouverne tous les processus impliquant les électrons comme l'excitation, l'ionisation ou la dissociation des molécules. Ainsi, elle gouverne la densité et la nature des espèces excitées et des radicaux qui définissent le potentiel de la source plasma vis-à-vis des applications. Associées aux mesures de champ électrique précédentes, les mesures de densité électronique vont permettre d'estimer la densité de puissance dans la décharge. Certaines caractéristiques des plasmas d'air atmosphérique sont probablement modifiées par les forts champs avec l'émergence de nouvelles propriétés physiques et nous proposons de les caractériser.

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour mesurer la densité et la température électronique dans les plasma non-thermiques. Un ordre de grandeur de la densité électronique peut être obtenu à partir de la mesure de la conductivité électronique. Pour plus de précision, une technique populaire pour les plasmas basse pression est d'utiliser une sonde électrostatique, tout en tenant compte des perturbations du plasma. Á haute pression, cette technique est beaucoup

trop intrusive. Les mesures par spectroscopie d'émission optique sont alors préférées, elles sont principalement fondées sur l'analyse de l'élargissement Stark et peuvent être appliquées à n'importe quel type de plasma. Cependant, à pression atmosphérique, cet effet est souvent masqué par l'élargissement Van der Waals et dans le cas de plasmas d'air ou d'azote avec de faibles concentrations atomiques, les raies utilisées ne sont pas facilement identifiables. De plus, cette méthode requiert l'utilisation d'un modèle cinétique. Il est très courant pour les plasmas hors-équilibre de décrire les états excités électroniques par différentes températures si bien que les diagnostics optiques peuvent être imprécis. Deux techniques laser très intéressantes existent : l'interférométrie qui a a priori le défaut d'avoir une faible résolution spatio-temporelle et la diffusion Thomson qui souffre d'un faible rapport signal/bruit.

Dans ce chapitre nous allons discuter de trois méthodes de mesure de la densité : les mesures par conductivité électrique pour obtenir un ordre de grandeur de la densité électronique, l'élargissement Stark sur N et O et enfin la diffusion Thomson. Nous mettons le lecteur en garde sur l'interprétation des résultats des deux premières méthodes dans le cas de notre décharge et en expliquerons les raisons dans chacun des paragraphes dédiés.

3.3.1 Estimation de la densité électronique par conductivité électrique

La densité électronique peut être estimée à partir des mesures de courants et de champs électriques sous certaines hypothèses d'équilibre de champ et certaines approximations sur la densité et la température électronique. Les relations liant les caractéristiques électriques du plasma et la densité électronique sont :

$$\sigma = \frac{j}{E} = \frac{e^2 n_e}{m_e \nu_m}$$

où j est la densité de courant, m_e la masse d'un électron et ν_m la fréquence de collision des électrons avec les particules lourdes.

Pour pouvoir définir une densité de courant, nous devons trouver des conditions pour lesquelles elle est a peu près constante le long de la décharge et pour lesquelles on peut définir la section du plasma. Nous nous plaçons donc à 3 ns, après la jonction au plan et une certaine homogénéisation du plasma le long de l'axe. Le champ réduit est d'environ 200 Td le long de

l'axe, sauf proche de la pointe. Le courant est supposé constant le long de l'axe et égal à la valeur mesurée par la sonde de courant soit 172 A à 3 ns. Dans ces conditions, le rayon du plasma est compris entre 2 et 3 mm (figure 61).

Dans le terme de droite, il faut estimer la fréquence de collision électron-lourd. Elle est constituée de la contribution des collisions avec les neutres et de la contribution des collisions avec les ions :

$$\nu_m = N < v_e \sigma_N > + n_e < v_e \sigma_{Coul} >$$

où N est la densité de neutres, v_e la vitesse des électrons, σ_N la section efficace de collision avec les neutres et σ_{Coul} la section efficace de collision électrons-ions. σ_{Coul} est proportionnelle au logarithme de Coulomb qui dépend de n_e et T_e. La fréquence ν_m dépend donc non-linéairement de la densité électronique. Le rôle de chacune de ses composantes a été étudié dans [56] et les résultats principaux sont les suivants. Pour $n_e = 10^{18}\ cm^{-3}$, il apparait que les collisions coulombiennes restent négligeables si les valeurs de T_e sont élevées ($>$60000 K), tandis qu'elles restent toujours dominantes si $n_e > 10^{19}\ cm^{-3}$.

Les mesures de densité et température électroniques par effet Stark et par diffusion Thomson qui vont être présentées aux paragraphes suivants indiquent que dans les 10 premières nanosecondes, la densité électronique reste inférieure à $10^{17}\ cm^{-3}$ et que la température électronique reste en général entre 3 et 8 eV. Pour notre estimation de la densité dans le corps de la décharge, nous supposerons donc que les collisions coulombiennes sont négligeables. La fréquence de collision peut donc être considérée constante et proche de $4 \times 10^{12}\ s^{-1}$, en première approximation.

Finalement, $n_e(t) = \frac{I(t) \times \nu_m \times m_e}{e^2 \pi r^2 E(t)}$. Nous obtenons une densité électronique de l'ordre de 2-$4 \times 10^{14}\ cm^{-3}$ (confirmant par ailleurs largement l'hypothèse selon laquelle la densité électronique reste inférieure à $10^{17}\ cm^{-3}$ en moyenne).

Le plasma étant extrêmement transitoire et surtout très inhomogène, une telle estimation ne permet que de donner un ordre de grandeur de la densité électronique dans la décharge. Cette information reste très intéressante car elle suggère qu'une densité électronique importante est maintenue dans un volume de l'ordre du cm^3. Combinée à des champs élevés, la décharge pourrait donc générer des densités de puissance électrique importantes. Pour obtenir plus de

résolution spatiale, deux autres méthodes de mesure de n_e vont maintenant être présentées : l'effet Stark et la diffusion Thomson.

3.3.2 Estimation de la densité électronique par effet Stark à la pointe

Nous proposons ici d'appliquer les méthodes classiques d'estimation de la densité électronique à partir de l'effet Stark comme décrit dans [115, 58]. Cependant, nous insistons sur le fait que cette méthode n'est pas totalement adaptée à la décharge diffuse haute tension et que l'étude suivante ne constitue qu'une première approche qu'il serait intéressant de développer ultérieurement. Effectivement, l'effet Stark décrit l'élargissement des raies d'émission dû au champ environnant et les méthodes classiques de mesure de la densité électronique à partir de l'élargissement Stark supposent que ce champ est uniquement dû aux charges présentent dans le voisinage proche des atomes émetteurs, localement. Dans [116], ce champ a été appelé "microchamp". Pour que la méthode soit applicable, il faut donc être dans un milieu neutre, autrement dit que la charge d'espace soit négligeable. Or, dans la décharge diffuse, le champ de charge d'espace reste très important et peut, dans certaines conditions être du même ordre ou supérieur au champ local. Dans ce contexte, la densité des charges est un paramètre important. Si la densité est élevée, la proximité des charges et des espèces émettrices fait que le microchamp est important et peut être plus élevé que le champ de charge d'espace [117, 116]. Dans le cas contraire, le champ de charge d'espace risque d'être dominant. Alors, l'élargissement de la raie est davantage lié au produit $J.E$ qu'à la seule densité électronique. Dans la microdécharge de Orrière *et al.* [58], où la méthode classique par effet Stark a été appliquée, le potentiel de la décharge s'écroule très rapidement et donc le champ de charge d'espace est négligeable. Dans le cas de la décharge diffuse haute tension, la tension est maintenue et cet argument n'est plus applicable. Les résultats suivants sont donc discutables et ne constituent qu'une approche provisoire à l'estimation de la densité électronique.

La densité électronique n_e peut être estimée à partir de l'élargissement Stark $\Delta\lambda_{Stark}$. Pour les atomes, [117] propose la relation suivante :

$$n_e = \frac{\Delta\lambda_{Stark}}{2\omega_e(T_e) \times [1 + 1.75(1 - 0.75R_e(n_e))\alpha_e(T_e)]} \times 10^{16} \quad (1)$$

où n_e est en cm^{-3}, $\Delta\lambda_{Stark}$ est en nm et R_e le paramètre d'écrantage de Debye défini dans

[117] ($R_e = 8.99 \times 0.01 \times n_e^{-1/6} \times T_e^{-1/2}$. Le paramètre ω_e est le décalage Stark et α_e tient compte de l'élargissement dû aux ions.

Pour déterminer $\Delta\lambda_{Stark}$, il faut soustraire à la largeur de raie mesurée par SEO ($\Delta\lambda_m$) les élargissements des autres mécanismes : élargissement de Van der Waals dû à la pression ($\Delta\lambda_{VdW}$) et élargissement instrumental ($\Delta\lambda_{inst}$). Étant donné les faibles températures du gaz, nous négligeons l'élargissement Doppler. Si bien que :

$$\Delta\lambda_{Stark} = \Delta\lambda_m - \Delta\lambda_{VdW} - \Delta\lambda_{inst}$$

Cette simple soustraction se révèlera être une très bonne approximation dans les cas étudiés étant donné les écarts importants entre les différentes sources d'élargissement.

Les mesures utilisées pour cette estimation sont les mêmes que celles qui seront utilisées pour réaliser les mesures de densité absolues des espèces azotées au chapitre suivant. Elles ont été réalisées avec le réseau 300 tr/mm et une fente de 100 μm. Dans ces conditions, $\Delta\lambda_{inst} = 0.37\ nm$. Cet élargissement est très important et seules des densités électroniques très élevées génèreront un élargissement Stark suffisant pour être mesuré avec précision [8, 115].

L'élargissement de Van der Waals pour l'oxygène atomique est beaucoup moins limitant dans nos conditions. Il dépend de la pression et de la température du gaz selon : $2.2\frac{P}{T_{gaz}^{0.7}}$ [82]. Pour l'azote : $2.0\frac{P}{T_{gaz}^{0.7}}$ [118]. Nous montrerons au chapitre 5 que dans les premières centaines de ns de la décharge, le gaz observe un chauffage isochore (sous l'effet du chauffage rapide). Pour chaque spectre, l'élargissement Van der Waals sera donc calculé en fonction de la température du gaz correspondant à l'instant et à la position de mesure du spectre. Nous verrons que quelles que soient les conditions expérimentales étudiées ici, l'élargissement est inférieur à $4 \times 10^{-2}\ nm < \Delta\lambda_{inst}$.

Déterminons un ordre de grandeur de la valeur de la densité électronique à partir de laquelle l'élargissement Stark d'une raie atomique devient supérieur à l'élargissement instrumental. Les valeurs typiques de température électronique pour les décharges d'air atmosphérique sont comprises entre 10 et 80000 K. Pour $T_e = 10000\ K$, l'élargissement Stark est de 0.07 et 0.69 nm respectivement pour des densités électroniques de 10^{17} et $10^{18}\ cm^{-3}$. De même à $T_e = 80\ kK$,

l'élargissement Stark est de 0.13 et 1.34 nm, respectivement. Il apparait que quelles que soient les conditions, il faut : $n_e > 10^{18}\ cm^{-3}$ pour que l'élargissement Stark soit déterminé avec précision.

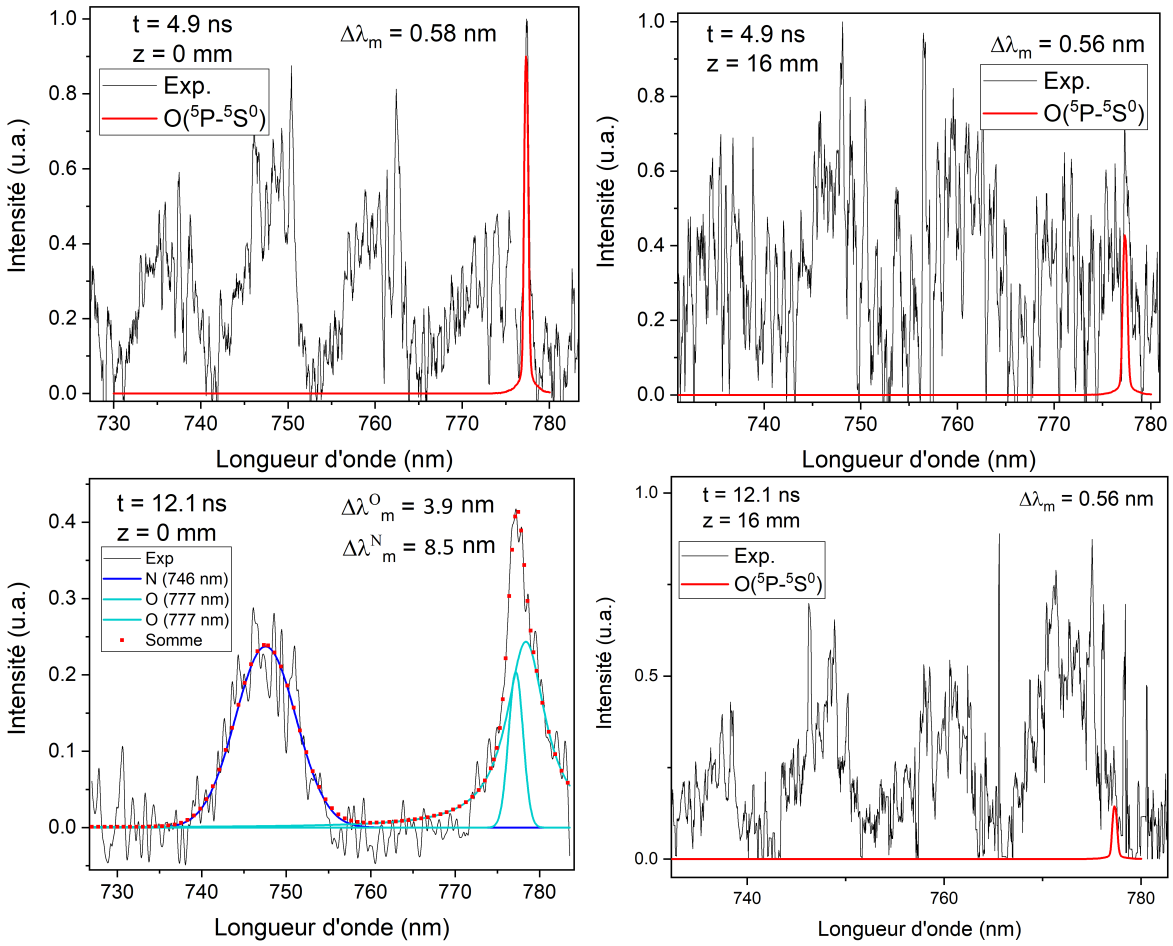


FIGURE 84 – Spectres de $N_2(B-A)$, N et O à différents instants et différentes positions sur l'axe illustrant les cas typiques d'élargissement Stark.

La figure 84 montre des spectres représentatifs des élargissements des raies d'oxygène atomique (777 nm) et d'azote atomique (746 nm) au cours du temps et le long de l'axe de la décharge. L'émission est accumulée sur 3 ns et le temps indiqué correspond à la fermeture de la porte de la caméra d'acquisition. A chaque condition, l'élargissement total des raies est indiqué. Aux temps courts, quelle que soit la région de la décharge, l'élargissement total de la raie d'oxygène est très proche de la somme des élargissements instrumental et Van der Waals. Mais aux temps longs et au niveau de la pointe, l'élargissement spectral est près de 10 fois supérieur

(3.9 - 0.37 - 0.04 = 3.5 nm). Cet élargissement ne peut venir que de l'élargissement Stark et est a priori suffisant pour être évalué précisément.

Cependant la raie d'oxygène observée est constituée d'un triplet de raies à 777.194, 777.417 et 777.539 nm. Il convient donc d'étudier l'influence de ce triplet sur l'élargissement total observé i.e. de déterminer si l'élargissement du triplet de raies est ou non significativement supérieur à l'élargissement d'une unique raie. Considérons un problème simplifié. Considérons trois raies infiniment fines représentant le triplet d'oxygène, aux longueurs d'ondes pré-cités. Considérons d'autre part un profil Lorentzien représentant l'élargissement Stark (étant donné que l'élargissement Stark est largement dominant, nous pouvons négliger ici les autres sources d'élargissement et appliquer un profil lorentzien de FWHM = 3.9 nm).

Appliquons tout d'abord ce profil à une seule raie, puis appliquons ce profil aux trois raies et faisons la somme des trois raies élargies obtenues. Afin de pouvoir comparer les deux spectres, divisons par trois l'intensité du dernier. Ces deux spectres sont présentés en figure 85. Il apparait que l'élargissement est identique dans les deux situations, donc que l'élargissement du triplet mesuré expérimentalement peut être utilisé pour déterminer l'élargissement Stark. Le résultat de la comparaison est présenté en figure 85, où l'amplitude du triplet a été divisée par trois pour tenir compte du nombre des raies.

Il est donc possible d'assimiler l'élargissement du triplet à l'élargissement d'une raie unique dans ces conditions. La figure 84 montre alors deux choses. Tout d'abord, dans les premières nanosecondes après la jonction au plan, la densité électronique est importante dans tout le volume de la décharge, elle est proche de 10^{17} cm^{-3}, mais l'élargissement Stark reste trop faible par rapport aux élargissement Van der Waals et instrumental pour permettre d'estimer n_e. D'autre part, au bout de 12 ns, l'élargissement Stark devient très important suggérant que la densité électronique au niveau de la pointe devient supérieure à 10^{18} cm^{-3}, tandis que dans tout le reste du volume n_e reste inférieure à 10^{17} cm^{-3}. La densité électronique est donc très inhomogène et une estimation de n_e au niveau de la pointe, par effet Stark, est possible à ces temps longs.

Avant de déterminer la densité électronique, une dernière remarque doit être faite. L'émission est intégrée sur 3 ns. Cela signifie que la densité électronique et donc l'élargissement Stark, peuvent fortement varier sur le temps d'acquisition. Puisque l'effet Stark s'accompagne d'un

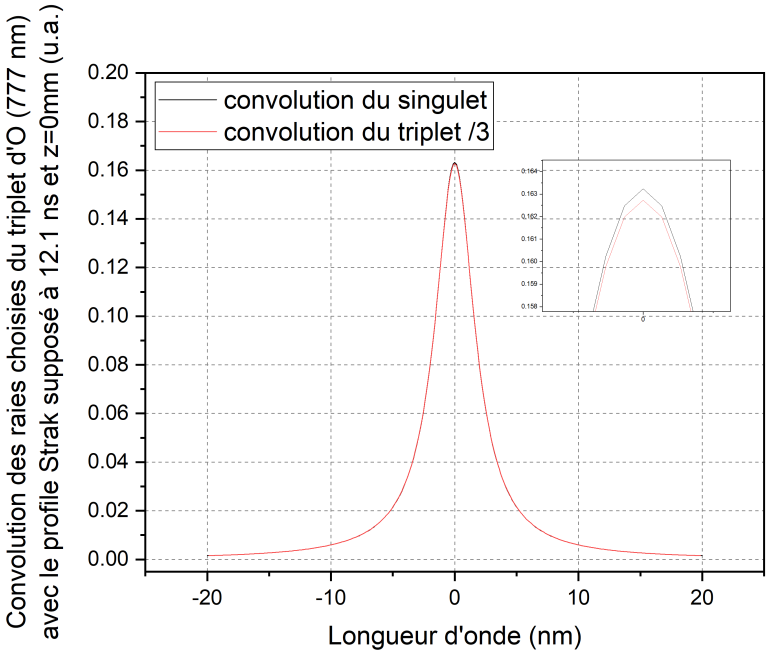


FIGURE 85 – Comparaison de la convolution d'un profil lorentzien (FWHM=3.9 nm) avec les raies du triplet d'oxygène atomique (777.194, 777.417 et 777.539 nm) et de la convolution du même profil avec la raie centrale uniquement (777.417 nm). L'axe des abscisses a été recentré sur la raie centrale et pour cette démonstration, l'amplitude de chaque raie est supposée égale. L'amplitude du triplet a été divisée par trois pour tenir compte du nombre de raies.

décalage spectral de la raie atomique, il peut être nécessaire de modéliser deux fonctions Voigt décentrées afin de pouvoir ajuster au mieux le spectre. Ainsi, la figure 84 c) présente deux fonctions Voigt au niveau de la raie de l'oxygène. Si la qualité du spectre est suffisante pour déterminer ces deux fonctions Voigt de manière unique, alors il est possible de les attribuer à des raies d'oxygène émises à des temps différents, caractérisés par des densités électroniques différentes. Ici, la qualité limitée du spectre ne permet pas de faire cette attribution. L'utilisation de ces deux fonctions Voigt a pour seul objectif de mieux ajuster le spectre et ainsi mieux déterminer la FWHM moyennée sur 3 ns.

Grâce à tous ces éléments, déterminons la densité électronique à 12 ns et z=0 mm à partir des raies de O et N. Á ces conditions, la pression du gaz vaut 2 atm et la température 850 K. L'élargissement Van der Waals vaut alors 4×10^{-2} nm. L'élargissement instrumental étant toujours de 0.37 nm, l'élargissement Stark vaut donc :

$$\Delta\lambda_{Stark} = 3.91 - 0.04 - 0.37 = 3.50nm$$

La relation (1) du paragraphe 3.3.2 permettant d'estimer la densité électronique à partir de l'élargissement Stark dépend de la densité électronique à travers le paramètre R_e et de la température électronique. Or, le paramètre d'écrantage de Debye R_e est peu sensible à la densité électronique et la variation de ce paramètre pour la gamme de densité possible dans cette décharge modifie de manière négligeable la valeur de la densité électronique finale [8, 115]. Nous avons déterminé le paramètre R_e avec $n_e = 10^{18}$ cm^{-3}. La valeur de la température électronique a été déterminée par diffusion Thomson et sera présentée au prochain paragraphe. Cependant, elle est connue avec une incertitude d'environ 50 %. Dans les conditions étudiées, $T_e = 40000$ $K \pm 20000$ K. Les paramètres et résultats des calculs de la densité électronique à t=12 ns et z=0 mm sont présentés dans le tableau 6.

Les résultats obtenus avec les raies O et N sont très proches, confortant un peu la méthode et les résultats. D'après cette méthode, au voisinage de la pointe (0 à 700 μm) et à des temps de l'ordre de la dizaine de ns, la densité électronique serait donc très importante, atteignant environ 3×10^{18} cm^{-3} ce qui est assez proche de l'ionisation complète (2.4×10^{19} cm^{-3}). Cela irait dans le sens des mesures de champ réduit par spectroscopie d'émission optique qui ont montré une réaugmentation significative du champ réduit au voisinage de la pointe, passant de

T_e [kK]	20	40	60
ω_e^O [nm]	0.00443	0.00566	0.00615
α_e^O	0.023	0.019	0.0178
R_e^O	9.3306E-07	6.5978E-07	5.387E-07
n_e^O $[cm^{-3}]$	3.8×10^{18}	3.0×10^{18}	2.8×10^{18}
ω_e^N [nm]	0.00628	0.00785	0.0084
α_e^N	0.028	0.024	0.023
R_e^N	9.33E-07	6.6E-07	5.39E-07
n_e^N $[cm^{-3}]$	3.2×10^{18}	2.6×10^{18}	2.4×10^{18}

TABLE 6: Paramètres d'élargissement Stark et densité électronique à 12 ns et z=0 mm.

400 Td à 4 ns à 750 Td à 6 ns (figure 74). Cette augmentation du champ réduit pourrait participer en une dizaine de nanosecondes à l'ionisation importante du plasma dans cette région. Cependant, cette réaugmentation du champ de charge d'espace constitue précisément la limite de l'interprétation des résultats d'estimation de la densité électronique à partir de l'étude de l'élargissement Stark qui serait plutôt une indication sur le produit $J.E$, à préciser.

De hautes densités électroniques de l'ordre de 10^{17} à 10^{19} cm^{-3} ont déjà été obtenues avec des décharges NRP d'impulsion longue (quelques 100 ns) [119] [115]. Cependant, maintenir des impulsions longues peut induire le chauffage du plasma et selon l'application une efficacité énergétique réduite. Pour répondre à ce problème, une approche intéressante avait été développée notamment par D. Pai [56] qui utilise des impulsions courtes (quelques dizaines de ns) mais avec des gaps micrométriques. Des valeurs de densité électronique similaires à celles des NRP de longue durée ont été atteintes (10^{19} cm^{-3}) tout en maintenant une basse température et une énergie dissipée relativement faible, de l'ordre de 100 mJ. Dans ces décharges, à haute fréquence, pour augmenter la densité électronique, le délai inter-impulsion peut être ajusté au temps de recombinaison électronique. Cette quantité dépend de la cinétique et de la température du plasma, allant de quelques dizaines de ns à température ambiante à quelques dizaines de microsecondes à haute température. La décharge diffuse haute tension étudiée ici se rapprocherait de ces caractéristiques à la pointe (pour des énergies de 50-60 mJ) tandis que le reste du volume réactif reste à des densités de l'ordre de 10^{14} à 10^{16} cm^{-3} au cours de la décharge.

3.3.3 Mesures spatio-temporelles des densités et températures électroniques par diffusion Thomson

Les résultats présentés ci-après sont également des résultats préliminaires qui nécessiteraient une étude plus approfondie. Ils démontrent cependant la viabilité du diagnostic de diffusion Thomson pour cette décharge dans l'air à pression atmosphérique. Encore une fois, c'est la grande stabilité de la décharge qui a permis de mettre en place un tel diagnostic. Les mesures présentées sont faites dans une décharge à 85 kV, en voie 1 pour un gap de 18 mm. Elles sont moyennées sur 150 μm et 500 ps (durée de l'impulsion laser + jitter). Les temps indiqués sont ceux de la fin de l'impulsion laser.

Les profils axiaux de densité électronique à différents instants sont présentés en figure 86. En 500 ps, la décharge se développe au niveau de la pointe mais ne s'est pas beaucoup propagée, elle n'est visible qu'à z=1.3 mm de la pointe mais pas encore à 3 mm. La densité électronique est estimée à 2×10^{15} cm^{-3} et la température électronique est alors très élevée, de l'ordre de 15 eV, à cause des forts champs électriques qui gouvernent les premiers instants de la décharge. Pour de telles températures électroniques, le signal Thomson est étalé sur une large plage de longueur d'onde et avec le rapport signal sur bruit de nos mesures, l'incertitude devient très élevée et avoisine les 400%. Ce point particulier est donc précisé pour sa cohérence avec le reste des mesures mais est en fait compris entre 0 et 6×10^{15} cm^{-3}. En z=0 mm, nous avons observé par SEO que l'élargissement des raies O et N à cet instant et au niveau de la pointe est égale à la somme des élargissements instrumental et Van der Waals. La densité électronique n'est donc pas suffisamment élevée pour induire un élargissement Stark mesurable, elle est donc au moins inférieure à 10^{17} cm^{-3}. Cette densité peut paraitre faible et ne permettrait pas d'expliquer l'aspect diffus de la décharge par le recouvrement d'avalanches électroniques comme il a été proposé dans [58] pour une micro-décharge dans l'air atmosphérique.

Á 1.6 ns, la décharge s'est propagée presque jusqu'au plan mais n'est pas encore visible à 16 mm. La densité électronique mesurée au centre du gap atteint $2 \times 10^{15} \pm 1 \times 10^{15}$ cm^{-3}. Elle a augmenté au cours de la propagation, comme dans le cas des streamers classiques. Cependant, cette densité est moyennée sur 500 ps alors que la décharge évolue très rapidement. En effet, lorsque la décharge a atteint le milieu du gap inter-électrode, elle accélère fortement et atteint

le plan en environ 300 ps (voir figure 65). Les mesures de champs électrique (voir figure 83) ont également montré que le front de champ positionné à 3 mm de la pointe à 1 ns avait traversé le gap et se positionnait désormais au niveau du plan à 2 ns. Ainsi, la densité électronique mesurée à 9 mm est une moyenne de la densité électronique aussi bien au niveau du front lumineux, du front de champ et derrière le front de champ. Avec cette résolution spatio-temporelle, il est donc difficile de conclure à l'existence ou non d'un front de densité électronique et à son évolution au cours de la propagation.

Á 3.3 ns, la décharge a déjà atteint le plan et le potentiel s'est redistribué dans l'espace inter-électrode depuis près d'une nanoseconde (voir figure 74). Le champ électrique était de 750 Td au moment de la jonction au plan, puis s'est uniformisé et stabilisé vers 200 Td le long du gap sous l'effet de l'onde de retour (return stroke). Le courant est alors maximum et la densité électronique est encore très importante au niveau du plan : $5 \times 10^{15} \pm 2 \times 10^{15}$ cm^{-3}. Á 4.6 ns, tension et courant chutent et l'émission lumineuse tend à se concentrer sur l'axe. La densité électronique s'est partiellement uniformisée le long de l'axe, bien que plus importante à la pointe et a augmenté pour atteindre $2.5 \times 10^{15} \pm 1.3 \times 10^{15}$ cm^{-3} au voisinage de la pointe. Au centre de la décharge, la densité reste plus faible, 9×10^{14} cm^{-3}, probablement du fait de l'extension radiale maximale de la décharge à 9 mm. Puis, alors que le courant chute, la densité électronique décroît lentement entre 1.3 et 16 mm.

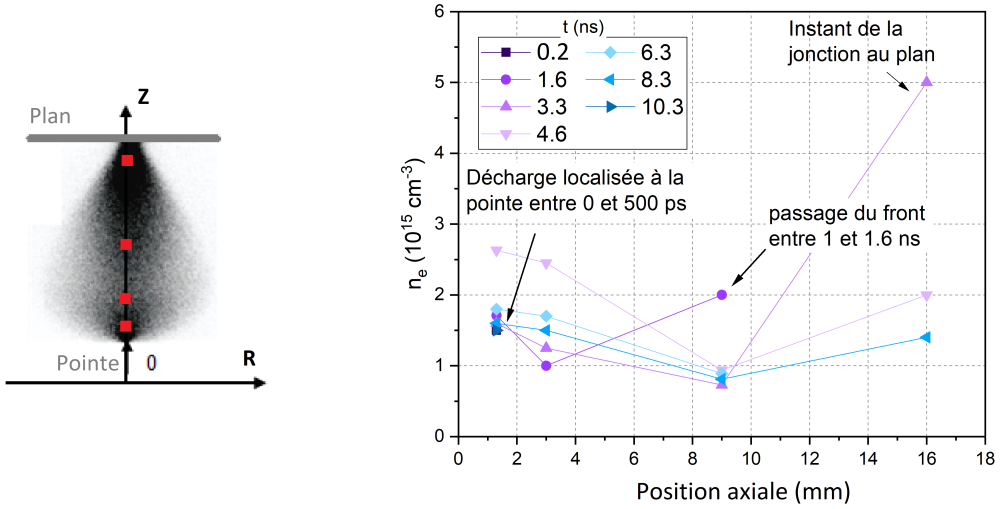


FIGURE 86 – Profils axiaux de densité électronique à t=0.2, 1.6, 3.3, 4.6, 6.3, 8.3 et 10.3 ns.

Aux temps suivants, entre 8 et 10 ns, les mesures de densité électronique par spectroscopie

d'émission optique suggèrent qu'au voisinage immédiat de la pointe (0 à 700 μm), la densité électronique augmente fortement, au delà de 10^{17} cm^{-3}, (voir figure 84) et qu'elle génère une émission lumineuse continue qui a été discutée au paragraphe précédent. Par contre, d'après ces mêmes mesures, dès z=1 mm, la densité est de nouveau au moins inférieure à 10^{17} cm^{-3} et aucune émission lumineuse continue n'est observée. Les mesures de densité électronique par diffusion Thomson sont prises au plus près à 1.3 mm de la pointe. Elles sont donc prises dans la zone de champs et de densité électronique modérés. De 6.3 à 10.3 ns, la densité reste à peu près constante et de l'ordre de $1 - 2 \times 10^{15}$ cm^{-3}.

L'extension radiale de la densité électronique durant la décharge confirme à nouveau l'importante extension spatiale de la décharge, en accord avec les profils lumineux et les profils de champs. Deux profils caractéristiques sont présentés en figure 87 durant la phase de conduction : un profil à 1.3 mm (FWHM = 2 mm) et un profil à 9 mm (FWHM = 6 mm). En deçà de 10^{14} cm^{-3}, le diagnostic n'est plus assez sensible et les mesures ne sont plus fiables.

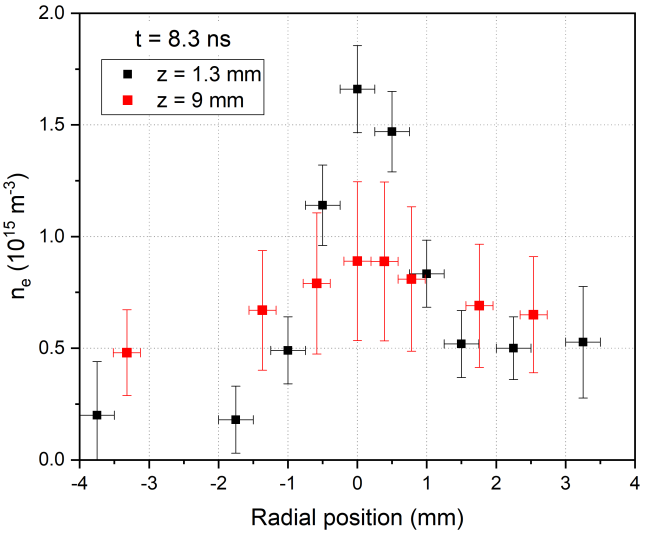


FIGURE 87 – Profils radiaux de densité électronique à t= 8.3 ns en z=1.3 et 9 mm.

Le diagnostic de diffusion Thomson mis en place permet également de déterminer la température électronique des électrons de basse énergie (jusqu'à environ 4 eV ici). Il ne donne cependant aucune information sur la queue de la FDEE. Pour les plasmas d'air non thermiques, la FDEE est composée d'une majeure partie d'électrons de basse énergie (typiquement

1-3 eV pour les DBD, 1-5 eV pour les décharges glow pulsées) qui est très efficace pour exciter les états vibrationnels des molécules d'air et d'une petite partie d'électrons de plus haute énergie dans les ailes de la FDEE. Parmi ces électrons, ceux qui sont dans la tranche de 10-15 eV typiquement, ont suffisamment d'énergie pour dissocier et ioniser les molécules d'azote.

Pour ajuster les spectres Thomson, la FDEE est supposée maxwellienne donc le profil est ajusté par une gaussienne. Des profils radiaux de température électronique au début de la phase de conduction sont présentés en figure 88. Les résultats montrent que la température électronique est la plus élevée proche de la pointe (environ 3 eV), mais la précision de la mesure est faible. La température électronique est donnée avec une incertitude de 50 à 70%.

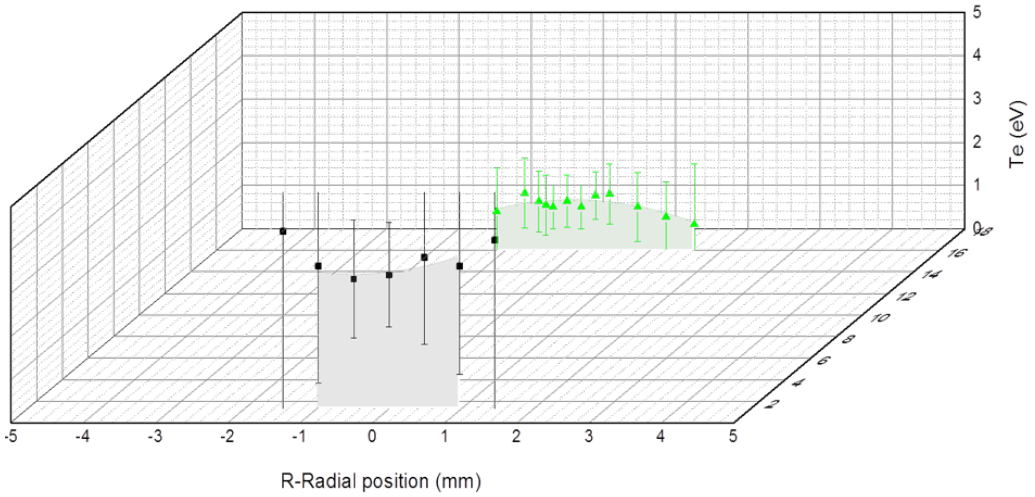


FIGURE 88 – Profils radiaux de température électronique à t= 8.3 ns en z=1.3 et 16 mm.

Les mesures de températures électroniques semblent cohérentes avec les valeurs de champs électriques mesurés précédemment. Cependant, en particulier au voisinage de la pointe, l'hypothèse d'une distribution maxwelienne des électrons est discutable. Il est possible de se référer entre autres aux articles suivants pour trouver des solutions à la mesure de FDEE complexes [120, 121, 122]. De telles analyses pourraient faire l'objet de prochains travaux.

3.3.4 Densité d'énergie

Avec l'ensemble de ces données, il est possible d'estimer la puissance et la densité d'énergie dans la décharge. Dans un premier temps, la densité de puissance électrique P_e moyennée en espace et en temps $< \frac{dP_e}{d\tau} >$ sur un élément de volume $d\tau$ vaut :

$$< \frac{dP_e}{d\tau} >_{x,t} = \frac{E_{total}}{V_{decharge}\Delta t} = \frac{50[mJ]}{1.5[cm^3] \times 10[ns]} \simeq 3MW.cm^{-3}$$

E_{total} est l'énergie totale dissipée dans la décharge, déterminée par intégration temporelle des signaux synchronisés de tension et de courant. $V_{decharge}$ est le volume de la décharge obtenu à partir de l'extension spatiale de l'émission lumineuse. Ce volume variant au cours du temps, il est obtenu en intégrant temporellement l'émission lumineuse. Finalement, Δt représente la durée de l'impulsion de tension.

Lors de la phase de conduction, le champ électrique E et la densité de courant j sont approximativement homogènes le long de l'axe de la décharge et la section (spatiale) de la décharge $S_{decharge}$ est mieux définie que lors de la propagation. Considérons l'instant à 3 ns, le rayon de la décharge peut être estimée à environ 3 mm (figure 61). Le courant est de 170 A et le champ réduit vaut environ 200 Td (5×10^6 V/m). Il est alors possible de considérer le courant instantané $< I(t) >$ et le champ instantané $< E(t) >$, pour estimer une densité de puissance :

$$< \frac{dP_e}{d\tau} >_x (t) = < j > (t). < E > (t) = \frac{I(t)}{S_{decharge}}.E(t) \simeq 30MW.cm^{-3}$$

En utilisant $j(z,t) = q \times n_e(z,t) \times v_e = q \times n_e(z,t) \times \mu_e \times E$, où q est la charge élémentaire, n_e est la densité électrique, μ_e est la mobilité électronique, considérons maintenant une densité de puissance locale :

$$\frac{dP_e}{d\tau}(z,t) = qn_e(z,t)\mu_e E^2(z,t)$$

Dans la région proche de la pointe, à 1.3 mm et 1 ns au cours de la propagation, Le champ réduit est alors de 800 Td et la densité électronique de l'ordre de 10^{15} cm^{-3}. La densité de puissance locale est particulièrement élevée et atteint près de 2500 $MW.cm^{-3}$. Ainsi, la notion d'énergie efficace, ou spécifique, doit donc être précisée pour des décharges aussi transitoires et inhomogènes.

3.4 Électrons germes et rayons X

Les mesures de champ électrique réduit semblent indiquer la présence d'électrons à plusieurs mm devant le front de champ de la décharge, ce qui est inhabituel car le milieu devrait n'avoir que peu d'électrons à priori. D'ailleurs, ces électrons n'ont pas été mesurés par diffusion Thomson, suggérant que leur densité est encore faible, inférieure à 10^{14} cm^{-3}. Cela pose le problème

de la source de ces électrons.

Une partie de ces électrons germes vient de l'ionisation du gaz par les rayons cosmiques et la radioactivité naturelle. Une partie peut également venir des ions négatifs perdurant d'une décharge à l'autre [51].

Dans les décharges très haute tension, une autre source d'électrons pourrait être la photo-ionisation par rayons X. Ces rayons X seraient produit par impact d'électrons énergétiques sur l'anode. La présence d'électrons énergétiques voir runaway dans les streamers positifs a été proposée dans [79]. Nous discutons dans ce chapitre de la présence possible de ce type de rayonnement dans la décharge diffuse haute tension.

3.4.1 Effets possible de la présence de rayons X sur la propagation de la décharge

Grâce aux mesures de champ électriques et de densité et températures électroniques, nous avons montré que la FDEE était probablement surpeuplée aux hautes énergies (en particulier à la pointe) et il est très probable que des électrons runaway soient formés dans la décharge.

E. Marode a proposé récemment une estimation de l'énergie que les électrons peuvent atteindre au passage de la tête du streamer [79]. La distribution de champ sur l'axe pointe-plan a été simulée dans des conditions initiales proches des nôtres, pour une amplitude maximale de tension de 50 kV, avec un gap de 1 cm (figure 89). D'après la simulation, le champ électrique dans la tête de streamer atteint 800 kV/cm en 150 ps puis se stabilise vers 300 kV/cm au cours de la propagation. L'énergie totale ϵ_{max} gagnée par un électron au cours de son déplacement depuis x_{seed}, la position initialement 150 μm devant la tête de streamer, vers x_ng, la position dans le canal, juste derrière la tête de streamer, est exprimée selon :

$$\epsilon_{max} = \int_{x_{seed}}^{x_{ng}} E(x) \times \frac{v_e(E(x))}{v_{st} + v_e(E(x))} dx$$

v_{st} et $v_e(E(x))$ représentent respectivement les vitesses du streamer et de l'électron.

Si l'électron commence à accélérer 150 μm devant la région de fort champ, il peut accélérer jusqu'à 1.5 keV. De plus, si cet électron reste dans un champ supérieur à 300 Td [123], ce qui est le cas de la simulation, il devient runaway et acquerra de plus en plus d'énergie sur son

chemin jusqu'à l'anode.

L'hypothèse avancée ici est que sous les forts champs au voisinage de la pointe et dans le front de la décharge, des électrons sont accélérés à des énergies dépassant le keV. Lorsque ces électrons impactent l'anode, ils déposent leur énergie dans le matériau et certains induisent le rayonnement de photons X. Comme expliqué en annexe 1, le rayonnement X induit par impact électronique est constitué d'un rayonnement continu et de l'émission intense de raies caractéristiques (K_α dont l'énergie dépend du matériau. Pour cette raison, nous avons étudié l'effet sur la décharge de différents matériaux dont l'énergie des raies caractéristiques s'étale de 1.5 à 59 keV. En se basant sur l'énergie des raies caractéristiques des matériaux étudiés, ces rayons X devraient être absorbés sur une échelle de l'ordre du centimètre (mais pas exactement sur les mêmes distance). Ils pourraient donc être à l'origine d'une forme de photo-ionisation du gaz dans l'ensemble du gap. De plus, selon l'énergie des raies caractéristiques, le nombre d'électrons ainsi formés pourrait modifier développement de la décharge.

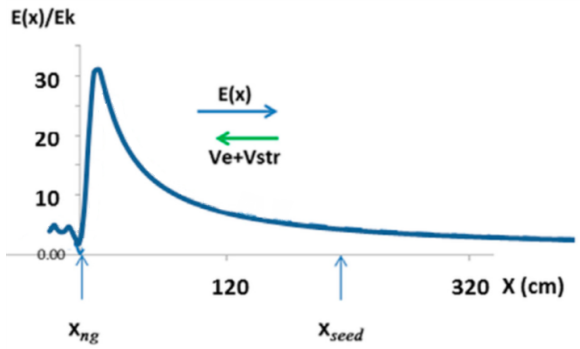


FIGURE 89 – Génération du champ de charge d'espace d'un streamer au bout de 150 ps, sur l'axe pointe-plan. D'après [79].

La figure 90 montre l'effet du matériau de la pointe sur la vitesse de propagation de la décharge à basse (45 kV) et haute (85 kV) tension en polarité positive. Les matériaux sont classés en fonction de l'énergie de leur principale raie caractéristique. Le matériau ayant la plus petite énergie caractéristique est l'aluminium (1.5 keV), le matériau ayant la plus grande énergie caractéristique est le tungstène (59 keV). Ainsi, en polarité positive, à 85 kV, la vitesse de propagation dépend effectivement du matériau de la pointe. La décharge est plus rapide

avec une pointe en cuivre et plus lente avec une pointe en tungstène. Par contre, cet effet n'est observé ni à basse tension, ni en polarité négative (résultats non montrés ici). Ces résultats semblent indiquer qu'il y a une relation entre le matériau de la pointe et ce qui contrôle la vitesse de propagation de la décharge (disponibilité d'électrons germes).

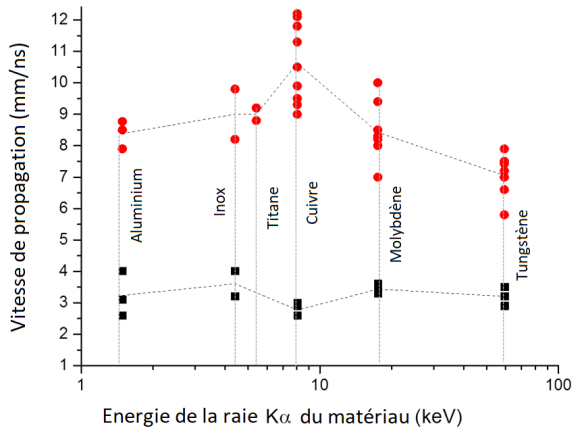


FIGURE 90 – Effet du matériau de la pointe sur la vitesse de propagation de la décharge à basse (45 kV) et haute (85 kV) tension en polarité positive.

Si l'hypothèse de l'ionisation par des rayons X issus de la pointe est exacte, alors tentons d'interpréter les résultats montrés sur la figure 90 de la façon suivante. Pour l'aluminium, les rayons X sont probablement plus facilement produits (ils nécessitent des électrons de plus basse énergie), mais sont aussi absorbés sur de plus courtes distances. Pour le tungstène, des photons de 60 keV sont presque impossibles à générer et la décharge ne bénéficie probablement pas de l'effet de ces raies caractéristiques. Le cuivre est dans une situation intermédiaire, avec une raie à 8 keV dont les photons sont absorbés sur de plus longues distances, favorisant la propagation de la décharge.

La génération de rayons X pourrait aussi expliquer en partie la propagation diffuse de la décharge puisque les électrons libres produits par photo-ionisation-X sont répartis dans toutes les directions. Remarquons qu'il y a deux mécanismes de génération de rayons X, celui à l'origine des raies caractéristiques et le mécanisme Bremsstrahlung qui est une émission continue depuis les basse énergies jusqu'à l'énergie maximale que peut acquérir un électron. Ainsi, dans l'hypothèse où les rayons X ont un rôle dans l'extension spatiale de la décharge, il n'est pas

surprenant d'avoir une décharge diffuse même avec la pointe en tungstène. L'autre raison de l'aspect diffus de la décharge est l'importance de la distribution radiale du champ à très haute tension. Cette hypothèse semble soutenue par certains modèles numériques [104, 105] mais nécessite davantage d'étude.

3.4.2 Mesure de détection de rayons X

L'analyse précédente donne des éléments pour soutenir l'hypothèse de la présence de rayons X mais ne suffisent pas pour l'affirmer. Mais, la détection de rayons X dans l'air à pression atmosphérique est difficile à cause de leur faible rendement de production (dans l'hypothèse du mécanisme de production pré-cité) et de leur faible distance d'absorption (centimétrique aux énergies estimées). Pour maximiser le signal, nous avons décidé d'accumuler le rayonnement de nombreuses décharges en utilisant des écrans radioluminescents à mémoire (ERM) pour tenter de détecter des rayons X. Les écrans sont également sensibles au rayonnement UV, ils nécessitent donc l'ajout de filtres UV laissant passer les rayons X.

Pour vérifier la sensibilité des écrans aux rayonnements UV-visible en s'assurant qu'il n'y a pas d'interaction entre le plasma et les écrans, ils sont soumis à l'émission d'une source UV.

Trois écrans sont comparés : (1) un écran témoin est uniquement exposé à la lumière ambiante, (2) un deuxième écran est exposé à un tir de la lampe UV (1.5 kV) à une distance de 5 cm et (3) le troisième écran est exposé à 2 tirs de la lampe UV. Les résultats (figure 91) montrent sans équivoque que les écrans sont tout à fait sensibles aux UV. Ils montrent également que la sensibilité des écrans n'est pas homogène sur toute la surface puisque le deuxième écran est plus sensible à ses bords. Le troisième écran est saturé.

Pour distinguer l'origine des rayonnements impactant la plaque en isolant le signal provenant des photons UV et ceux des photons X, il est donc nécessaire de filtrer les photons en fonction de leur énergie. Un matériau facilement disponible en laboratoire et ayant la propriété de laisser passer les rayons X mais d'arrêter les UV, est le kapton. Dans la gamme d'énergie des rayons X, on présente en figure 92 la courbe de distance d'atténuation du kapton. La distance d'atténuation est définie ici comme l'épaisseur de kapton traversée à laquelle l'intensité du rayonnement ne vaut plus que 1/e de sa valeur à la surface, soit environ 37% de transmission.

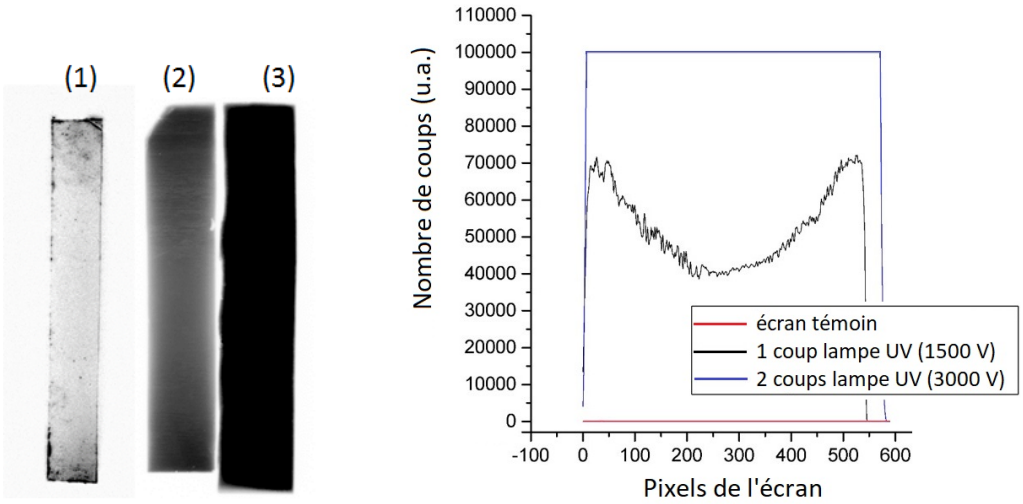


FIGURE 91 – a) Images latentes après développement des écrans. L'échelle d'intensité de la plaque (1) n'est pas comparable à l'échelle des deux autres plaques. b) Profils d'intensité du rayonnement révélé le long de la plaque.

Pour une épaisseur de kapton de 75 μm, qui correspond à l'épaisseur de la feuille utilisée pour les expériences, nous laissons donc passer au moins 37% des rayonnements X ayant une énergie de 3,1 keV. Comme il faut des énergies supérieures à la dizaine d'électronvolt pour que le kapton laisse passer une partie des rayonnements, aucun signal n'est attendu dans la gamme du VUV.

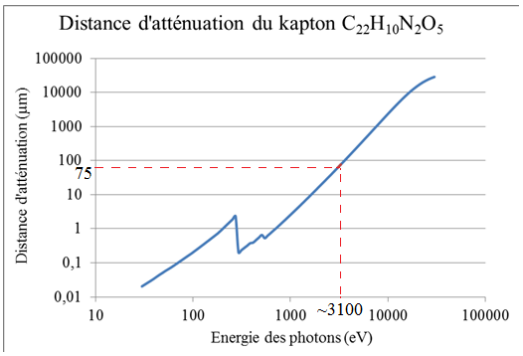


FIGURE 92 – Distance d'atténuation de l'intensité du rayonnement X défini comme la distance à partir de laquelle l'intensité du rayonnement ne vaut plus que 1/e de sa valeur à la surface.

Avec une pointe en titane dont l'énergie de la raie K_α est de l'ordre de 4,5 keV, on attend donc une transmission suffisante ainsi qu'une probabilité d'émission de rayonnement parmi les plus favorables avec les matériaux dont nous disposons.
Les paramètres principaux de l'expérience sont les suivants : tension maximale de 85 kV, dis-

tance inter-électrode de 18 mm, fréquence de répétition de 10 Hz et temps d'exposition d'une heure. La démarche est de recouvrir une zone d'un écran par une feuille de kapton de 75 μm et de laisser le reste de l'écran face à la décharge, puis de recouvrir une zone d'un autre écran d'une plaque de carton épais noir arrêtant tous les rayonnements (X, UV). Le rôle de la feuille de carton épais est un rôle de témoin. D'autre part, une troisième plaque n'est pas du tout exposée à la décharge, qui constitue un deuxième témoin. Cette expérience a été réalisée deux fois à deux tensions différentes (70 et 80 kV). Les résultats sont montrés en figure 93.

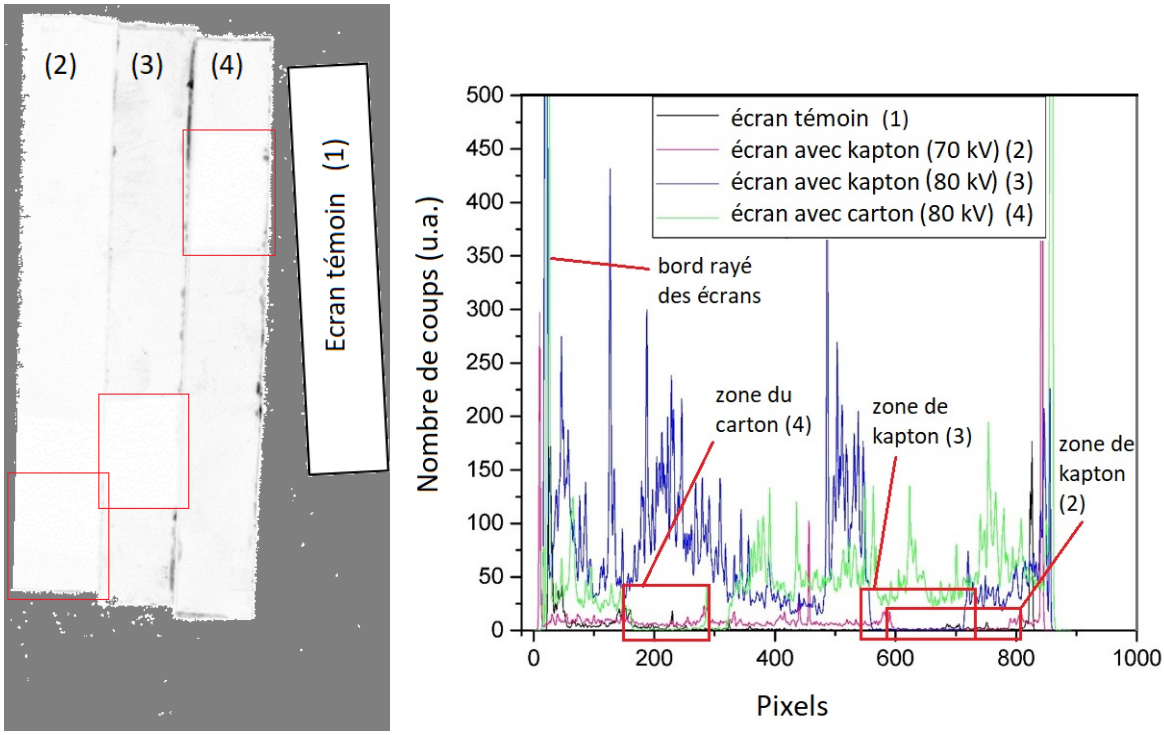


FIGURE 93 – a)Images après développement des écrans. Les numéros des écrans correspondent à la légende de b). Les encadrés rouges mettent en évidence les zones protégées par du kapton ou du carton. b) profils verticaux de chaque écran de a).

Les nombres d'impacts mesurés au niveau de la plaque de kapton et du carton sont identiques et très proches du nombre de coups de la plaque témoin. Ces résultats ne révèlent donc aucun rayonnements X. Toutefois, des doutes persistent à cause du bruit de fond, légèrement plus élevé pour des expositions plus longues à la décharge, et à cause d'impressions bien visibles au niveau de défauts de la plaques (des zones rayées qui pourraient faciliter l'impression). Il est également possible que l'émission de la raie K_α du titane soit trop absorbée par le kapton. Des

expériences avec une feuille plus fine permettraient d'augmenter la sensibilité de la détection. Par manque de temps, des expériences complémentaires n'ont pas pu être menées.

3.5 Conclusion partielle

L'étude de l'émission lumineuse de la décharge a permis de mettre en évidence différents régimes de décharge. Les principaux paramètres influençant la décharge sont l'amplitude et le temps de montée en tension. Pour des temps de montée de l'ordre de 2 ns et des amplitudes de quelques dizaines de kV, la décharge devient diffuse, de taille centimétrique (pour des gaps de 1 à 2 cm) mais inhomogène spatialement (la région de la pointe par exemple, semble beaucoup plus active que le reste du volume). Cependant, au cours de la propagation de la décharge, si la décharge est trop éloignée du plan au moment de la chute du courant, elle peut aussi transiter vers un régime filamentaire. Ainsi le gap est une caractéristique géométrique importante de la décharge. La tension étant coupée au bout d'une dizaine de ns, la décharge n'a pas le temps d'évoluer en étincelle ou en arc, malgré des amplitudes de courant de 200 A à 85 kV. Il s'agit donc d'une décharge hors-équilibre potentiellement très réactive. La région de la pointe est une région de très forte ionisation (observation de raies N autour de 744 nm) où la densité électronique atteint environ 3×10^{18} cm^{-3}. Ces fortes densités électroniques génèrent un continuum probablement composé à la fois de l'émission bremsstrahlung et de l'émission de recombinaison radiative.

Les mesures de champ électrique par spectroscopie d'émission optique (SEO) et par génération d'un champ électrique de seconde harmonique (EFISH) montrent que l'on retrouve un comportement général proche de celui du streamer avec la propagation d'un front de champ de la pointe vers le plan suivit d'une chute du champ après le passage du front. Cependant, la distribution de champ observe également d'importantes spécificités. La distribution est maximale au centre de la décharge pendant la propagation et s'étend radialement sur environ 8 mm, ce qui est en bon accord avec l'extension lumineuse. D'autre part, alors que la vitesse de propagation de la décharge (mesurée à partir de l'émission lumineuse) est très importante, environ 10 $mm.ns^{-1}$, la propagation du front de champ semble beaucoup plus lente (3 $mm; ns^{-1}$) tant que la jonction au plan n'est pas établie. Une simulation numérique fluide adaptée d'un modèle de streamer reproduit en partie les amplitudes et l'extension spatiale du champ aux premiers instants. Mais

elle ne reproduit pas l'accélération de la décharge au cours de la propagation et certaines caractéristiques décriraient mieux la décharge à plus basse tension (60 kV). Cela semble suggérer que certains phénomènes physiques présents à haute tension ne sont pas modélisés. Tandis que l'amplitude du champ dans le front varie peu avec la tension appliquée, la valeur du champ après le passage du front devient de plus en plus élevée, de l'ordre de 80 Td d'après les mesures EFISH à 3 mm de la pointe. Des champs proches du champ d'ionisation sont donc présents sur des temps longs, contrairement aux streamers où le champ réduit dans le canal est proche de 10 Td. Un travail important a également été réalisé pour mieux maitriser les méthodes de mesure du champ par SEO, qui sont fondés sur l'utilisation d'un modèle cinétique et la mesure d'un rapport de raies de deux espèces azotées. Un jeu de constantes de réactions plus précis a été proposé. Ce facteur correctif a été obtenu à partir de la comparaison des résultats obtenus avec le modèle cinétique stationnaire. D'importants ajustements ont également été proposés pour tenir compte de l'erreur faite à cause du délai d'émission d'$N_2(C, v' = 0) \rightarrow N_2(B, v'' = 0)$ et pour tenir compte du processus de production de $N_2^+(B)$ par un processus d'excitation en deux étapes. Pour les champs mesurés expérimentalement (>200 Td), les autres processus sont négligeables. Tout en étant conscient des incertitudes sur les constantes de réactions utilisés, la formule finale proposée peut être exprimée ainsi :

$$R_{391/394}(E/N) = 25.exp(-89(\frac{E}{N})^{-0.5})$$

où $R_{391/394}(E/N)$ est le rapport entre l'émission du premier système négatif et le second système positif du diazote.

Les champs mesurés dans la décharge génèrent d'importantes densités électroniques, de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} dans presque tout le volume. Cet ordre de grandeur est typique des décharges nanosecondes répétitives pulsées. Seule la région de la pointe atteint 3×10^{18} cm^{-3}. Les énergies efficaces alors obtenues sont importantes mais inhomogènes de l'ordre de 2 $MWcm^{-3}$ en moyenne, mais peuvent atteindre 1-2 $GWcm^{-3}$ au moment du pic de courant, près de la pointe, ce qui amène à être prudent sur les notions d'énergie spécifique. De telles densités de puissance électrique suggèrent que la décharge pourrait présenter une forte réactivité en volume. Une étude de la concentration du radical OH dans la décharge en présence de vapeur d'eau [31] a d'ailleurs estimé que 1 à 2 molécules OH étaient produites pour 100 eV. Cela est près de dix fois plus efficace que pour la décharge photo-déclenchée [30].

Enfin, la présence de rayons X qui pourraient expliquer le régime diffus de la décharge, est possible et pourraient affecter notamment la vitesse de propagation et la taille de la décharge, mais des mesures complémentaires sont encore nécessaires.

4 Réactivité chimique

Les plasmas hors-équilibre à pression atmosphérique sont utilisés pour produire de grandes quantités d'espèces réactives pour diverses applications comme le traitement de gaz, la combustion et le contrôle de flux ou bien encore le traitement de tissus biologiques. La compréhension de la cinétique des plasmas d'air atmosphériques requiert la détermination de la densité de ces espèces réactives et de leur processus de peuplement/dépeuplement. Ces processus dépendent fortement des caractéristiques physiques du plasma dont certaines ont été déterminées aux paragraphes précédents (champ électrique, densité électronique, FDEE) et d'autres font l'objet de ce chapitre (température du gaz, densités d'espèces).

Plus précisément, ce chapitre porte sur la détermination des distributions spatio-temporelles de la température du gaz et des espèces réactives principales : espèces atomiques (O, N), moléculaires (O_3) et des états excités de N_2 dans la décharge ($N_2(B)$, $N_2(C)$). L'état $N_2(X, v)$, qui est le principal réservoir d'énergie des plasmas d'air atmosphérique, sera analysée en détail par spectroscopie Raman au chapitre suivant. Dans l'air humide, OH est un radical très important pour la réactivité chimique de la décharge. Son étude dans la décharge diffuse par TALIF (Two photon Absorption Laser Induced Fluorescence) a fait l'objet d'une récente publication par Ouaras *et al.* [31] et ne sera pas reprise en détail ici. Néanmoins, nous aborderons les effets de la vapeur d'eau en terme de vitesses de propagation, d'émission lumineuse et de température du gaz. Un effet de seuil en fonction du degré d'humidité sera identifié à très haute tension. L'accent sera également mis sur l'oxygène atomique car son effet sur l'oxydation et le traitement de combustible est important à cause de son fort taux de réaction avec les hydrocarbures notamment (dans le cadre d'applications de traitement de gaz ou de combustion assistée). L'effet des forts champs est abordé, favorisant la formation des états excités A, B, C et a' de N_2 qui induisent davantage de dissociation d'O_2 et d'autres molécules essentiellement présentes et accentuent le chauffage rapide. Les spécificités de la région de forte ionisation et de forte dissociation entourant la pointe, identifiée au paragraphe 3.2, sera en particulier distinguée. Finalement, le potentiel de la décharge pour quelques applications sera discuté au regard des résultats et de la littérature.

4.1 Mesure de la température du gaz par spectroscopie d'émission optique (SEO) et spectroscopie Raman spontanée (SRS)

Comme rappelé dans l'état de l'art [27, 32], il a été montré que 40 à 50% de l'énergie consommée par des décharges nanosecondes d'air à pression atmosphérique sert au chauffage rapide ($\simeq 1\ \mu s$) du gaz lorsque des champs de l'ordre de $10^3\ Td$ sont maintenus. La décharge diffuse est a priori soumise aux mêmes mécanismes de chauffage rapide que les décharge étudiées dans [27, 32], principalement la dissociation de O_2 par le quenching des états excités de N_2 et les réactions avec les ions dans des conditions de fort champ. D'autres part, la température du gaz joue un rôle très important dans la cinétique chimique car certaines constantes de réaction dépendent significativement de ce paramètre. La décharge étant inhomogène et présentant des régions de plus ou moins forts champs et de densité électronique plus où moins élevée, comment la température est-elle distribuée dans le volume ? Une cartographie précise de la température du gaz est donc nécessaire. La méthode de mesure de la température du gaz par SEO est d'abord discutée puis appliquée à notre décharge. Á partir de cette cartographie une brève discussion sur la répartition de l'énergie dans les mécanismes de chauffage rapide sera proposée.

4.1.1 Validité de la méthode de mesure de T_{gaz} par SEO

Le principe de la méthode est fondé sur la similarité des températures du gaz et de la température rotationnelle du second système positif de l'azote $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$.

Selon la température du gaz, les distributions de population vibrationnelle et rotationnelle des molécules varient. Chacune des ces distributions est caractérisée respectivement par une température vibrationnelle et rotationnelle. Expérimentalement, pour certaines espèces, on peut avoir accès à ces distributions grâce aux émissions de désexcitation radiative. Ces émissions sont mesurées avec un spectromètre d'émission qui fournit un spectre en fonction de la longueur d'onde représentatif des distributions de population des niveaux vibrationnels et rotationnels de la molécule qui se désexcite. La SEO n'est donc applicable qu'à des espèces radiatives. Il existe d'autre part des modèles théoriques calculant ces spectres sous certaines hypothèses. Pour ces modèles, les températures vibrationnelles et rotationnelles des espèces sont des paramètres d'entrée. Ainsi, en faisant varier les températures dans le modèle et en déterminant celles pour

lesquelles les spectres mesurés expérimentalement et les spectres théoriques s'ajustent le mieux, on peut estimer les températures vibrationnelle et rotationnelle de la transition mesurée. L'estimation peut être donnée avec une bonne précision pour peu que le signal expérimental soit de qualité. Cependant, la température n'est pas le seul paramètre impactant ces distributions. Par exemple, la largeur des raies dépend de phénomènes comme l'effet Doppler ou l'élargissement collisionnel dû aux chocs élastiques. Il est donc nécessaire que le modèle intègre l'influence de l'ensemble des paramètres pour pouvoir faire une estimation correcte de la température du gaz.

Cependant, la température d'un groupe radiatif, estimée ainsi par SEO, ne correspond pas forcément à la température du gaz. Il faut choisir une espèce radiative et le type de température (rotationnelle ou vibrationnelle) qui respectent les hypothèses permettant de représenter correctement la température du gaz. Après un bref rappel de nos conditions expérimentales, ces hypothèses vont maintenant être discutées dans le cas de nos décharges.

Nos décharges sont effectuées dans l'air à pression atmosphérique où l'espèce majoritaire est l'azote dans son état fondamental : $N_2(X)$. La température du gaz est donc la température translationnelle de $N_2(X)$. Cette température n'est pas mesurable par SEO puisqu'une espèce dans son état fondamental n'est pas radiative. Cependant, dans l'air, une espèce radiative très émissive est bien connue pour cette mesure : il s'agit de l'état excité $N_2(C)$. La transition utilisée est la transition de désexcitation de l'état C vers l'état B, appelé second système positif de l'azote : $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$, en particulier les bandes correspondant aux transitions vibrationnelles (0,0) et (0,1) [60, 124, 125]. Des mesures préliminaires de SEO ont montré que le système $N_2(C, v' = 0) \rightarrow N_2(B, v'' = 0)$ est la source la plus émissive du plasma dans l'UV-visible auquel est sensible notre spectromètre, assurant un signal de qualité qui pourra être précisément comparé aux spectres théoriques. Il reste à vérifier que cette transition est effectivement adaptée à la mesure de la température du gaz dans le cas de nos décharges, ie vérifier si son spectre permet de remonter, théoriquement, à la température du gaz. Il faut pour cela que la distribution du niveau supérieur $N_2(C)$ ait une distribution rotationnelle très proche de celle du niveau fondamental et que la température rotationnelle de $N_2(X)$ soit égale à la température du gaz.

Pour répondre à cette question, nous analyserons d'abord la phase de thermalisation i.e. la

relaxation rotationnelle des molécules $N_2(C)$. Généralement, dans la littérature, l'application de ce diagnostic est justifié par la rapidité de la relaxation rotationnelle. Nous verrons que, en toute rigueur, cette justification n'est pas valable dans nos conditions. Puis nous évaluerons l'écart maximal entre la température du gaz et la température rotationnelle de $N_2(C)$ qui est obtenue pour une température du gaz donné.

Relaxation rotationnelle D'après la première piste d'étude, une condition suffisante pour atteindre l'équilibre thermique entre l'espèce excitée $N_2(C)$, minoritaire, et l'état fondamental, $N_2(X)$, est que la durée de vie de l'espèce excitée soit supérieur à son temps de relaxation rotationnelle. Si tel est le cas, la distribution rotationnelle de l'espèce radiative aura eu le temps de s'équilibrer avec celle du gaz avant de se désexciter, assurant l'égalité de la température rotationnelle de $N_2(C)$ et de la température du gaz [7].

Commençons par déterminer les ordres de grandeur de relaxation rotationnelle et la durée de vie. Le nombre de collisions nécessaires entre deux molécules d'azote pour atteindre la relaxation rotationnelle à 330K, est de l'ordre de 4 [7]. Dans les mêmes conditions, la fréquence moyenne de collision est de l'ordre de 0,1 ns d'après un calcul développé en table 8. Ainsi, on estime que le temps de relaxation rotationnel de l'état $N_2(C)$ est de l'ordre de 0,4 ns. Ce temps est à comparer à la durée de vie de l'espèce car on cherche à savoir si la molécule $N_2(C)$ qui se désexcite radiativement a, ou non, une forte probabilité d'être déjà à l'équilibre. Pour déterminer la durée de vie caractéristique de $N_2(C)$, listons les principales réactions pour lesquelles $N_2(C)$ se dépeuple :

$$N_2(C) \rightarrow N_2(B) + h\nu \tag{1}$$

$$N_2(C) + N_2(X) \rightarrow N_2(a') + N_2(X) \tag{2}$$

$$N_2(C) + O_2 \rightarrow N_2(X) + O + O \tag{3}$$

Les constantes de réactions correspondantes sont présentées en table 7.

La durée de vie s'obtient en calculant l'inverse de la somme des fréquences de réactions 1 à 3. On obtient 0,7 ns. Les constantes de réaction sont données en table 7.
La durée de vie de $N_2(C)$ est donc très similaire au temps de relaxation rotationnel qui a été

Réaction	**Constante de réaction**	Unité	Temps caractéristique [ns]	**Référence**
1	$2,8 \times 10^{7}$	s^{-1}	36	ref
2	10^{-11}	$[cm^3/s]$	5,6	ref
3	3×10^{-10}	$[cm^3/s]$	0,75	ref

TABLE 7: Constantes de réaction, à 300K.

estimé à 0,4 ns, ce qui suggère que les molécules de $N_2(C)$ n'ont pas forcément atteint l'équilibre rotationnel avant de se désexciter. Ces deux temps caractéristiques sont trop proches pour permettre de conclure sur la thermalisation de $N_2(C)$. Pour déterminer la température du gaz dans nos décharges, nous ne pouvons donc a priori pas utiliser l'hypothèse couramment utilisée selon laquelle le temps de relaxation de $N_2(C)$ est très petit devant son temps de vie.

Interprétation des raies rotationnelles de $N_2(C)$ Dans le cas où l'espèce radiative se désexcite avant de s'équilibrer avec le gaz, on recourt à la deuxième voie de réflexion évoquée précédemment. Dès lors que l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique n'est plus valable, on peut s'intéresser aux mécanismes gouvernant le peuplement des niveaux d'énergie des espèces concernées, à commencer par le mécanisme de création de l'espèce excitée. En effet, ce mécanisme détermine la distribution rotationnelle initiale de l'espèce. Or certains mécanismes d'excitation ne conservent pas la même distribution rotationnelle comme par exemple le quenching ou « pooling » et on peut constater des écarts entre les températures de l'état initial et de l'état final [27].

Il est donc nécessaire d'analyser plus en détails la distribution en énergie rotationnelle de $N_2(C)$. Commentons les mécanismes principaux de création de $N_2(C)$ dans nos décharges. Ces mécanismes sont les suivants :

$$N_2(X) + e \rightarrow N_2(C) + e \tag{4}$$

$$2N_2(A) \rightarrow N_2(C) + N_2(X) \tag{5}$$

$$N_2(B) + e \rightarrow N_2(C) + e \tag{6}$$

Les constantes de réaction des réactions par collisions électroniques dépendent du champ électrique réduit, or dans nos décharges il est suffisamment élevé ($>$ ou » 100Td) pour que le

mécanisme dominant sur le temps de la mesure ($\leq 10ns$) soit l'excitation par collision électronique à partir du fondamental (équation 4) [27]. Or ce type de collision s'effectue par transitions du type Franck-Condon : les excitations sont "verticales", c'est à dire que la fonction de distribution rotationnelle caractérisant les molécules avant et après l'excitation sont identiques. Pour une molécule donnée, le nombre quantique J, caractéristique de la rotation, est conservé [126, 33]. Dans le cas de distributions boltzmaniennes, on peut exprimer cela comme :

$$P_C(J) = P_X(J)$$

$$P_C(J) \propto (2J+1)e^{-\beta B_{N_2(C)}J(J+1)}, \qquad B_{N_2(C)} = 1.82677cm^{-1}$$

$$P_X(J) \propto (2J+1)e^{-\beta' B_{N_2(X)}J(J+1)}, \qquad B_{N_2(X)} = 1.99824cm^{-1}$$

$$e^{-\beta B_{N_2(C)}} = e^{-\beta' B_{N_2(X)}}$$

avec $P_i(J)$ la fonction de distribution rotationnelle des molécules dans l'état i, $\beta^{(\prime)} = \frac{hc}{kT^{(\prime)}}$ l'énergie, et $B_{N_2(i)}$ la constante rotationnelle de l'état i du diazote.

L'excitation moléculaire du type Franck-Condon assure l'égalité des fonctions de distribution rotationnelles de l'état initial et de l'état excité. Or chaque état est caractérisé par une constante rotationnelle propre. Pour que ces distributions rotationnelles soient égales, l'énergie, c'est-à-dire la température doit être différente. La température rotationnelle de $N_2(C)$ est donc différente de la température rotationnelle de $N_2(X)$ lorsque $N_2(C)$ est créé par excitation électronique. Cependant, les constantes rotationnelles de $N_2(X)$ et $N_2(C)$ sont très proches et l'écart entre les températures rotationnelles de $N_2(X)$ et $N_2(C)$ juste après l'impact est donc relativement faible. Il est possible de déterminer cet écart de température : pour cela, on va calculer la fonction de distribution rotationnelle normalisée pour une température fixée de l'état fondamental $N_2(X)$ puis ajuster la température rotationnelle de l'état excité $N_2(C)$ afin d'égaliser les fonctions de distributions rotationnelles. Pour simplifier, on restreint le modèle de l'énergie au cas du rotateur rigide, valable aux petits J. En effet, la résolution du spectromètre optique permet de résoudre au plus une quizaine de raies rotationnelles pour la transition vibrationnelle $N_2(C, v' = 0) \rightarrow N_2(B, v'' = 0)$, et l'erreur faite par apport à l'approximation de distorsion centrifuge qui augmente en J^4, reste inférieure à 0,1% jusqu'à J=15. La figure 94 présente les fonctions de distributions rotationnelles normalisées des états fondamental et excité C

calculées pour une température rotationnelle de 330 K pour l'état fondamental et les températures 302 K, 312 K et 292 K pour l'état excité C, ainsi que l'erreur entre ces distributions. On conclut que pour une température rotationnelle de l'état fondamental de 330K, la température rotationnelle de l'état excité C mesurée sera plus basse d'environ 28K. La température réelle est donc sous estimée de 28 K. Cet écart augmente à plus haute température. Dans l'air sec, la température rotationnelle de $N_2(C)$ mesurée à la pointe en fin de décharge atteint 750 K et la température rotationnelle du niveau fondamental correspondante est de 685 K, soit un écart de 65 K.

Ces remarques ne sont valables qu'au moment de l'impact électronique. On pourrait alors se demander comment évolue la distribution rotationnelle de la molécule $N_2(C)$ après l'impact. La distribution de $N_2(C)$ va tendre vers sa distribution à l'état d'équilibre caractérisée par sa constante de réaction propre. Ainsi, la fonction de distribution rotationnelle de l'état $N_2(C)$ va évoluer à chaque choc élastique pour tendre vers la température rotationnelle d'équilibre, ie la température du gaz. L'erreur de température mesurée diminue donc à mesure de la mise à l'équilibre de $N_2(C)$.
Les spectres mesurés par SEO sont constitués des rayonnements de désexcitation de molécules $N_2(C)$ ayant subi plus ou moins de chocs thermalisants. La température mesurée T_m est donc une moyenne entre la température d'équilibre T_{eq} et la température caractérisant $N_2(C)$ immédiatement après l'excitation électronique T_C : $T_{eq} - 28 < T_m < T_{eq}$.

Une autre conséquence importante est que tant que la principale réaction de formation de $N_2(C)$ est l'impact électronique à partir du diazote à l'état fondamental, l'équivalence des températures rotationnelles de $N_2(C)$ et $N_2(X)$ est valable quelle que soit le temps de mesure, donc est valable sur tout le temps de la décharge.

4.1.2 Mesures de T_{gaz} par SEO et par SRS

Nous avons discuté en détail de la méthode de mesure de la température du gaz par SEO au précédent paragraphe. Nous présentons ici les résultats de ces mesures. Pour illustrer la mesure

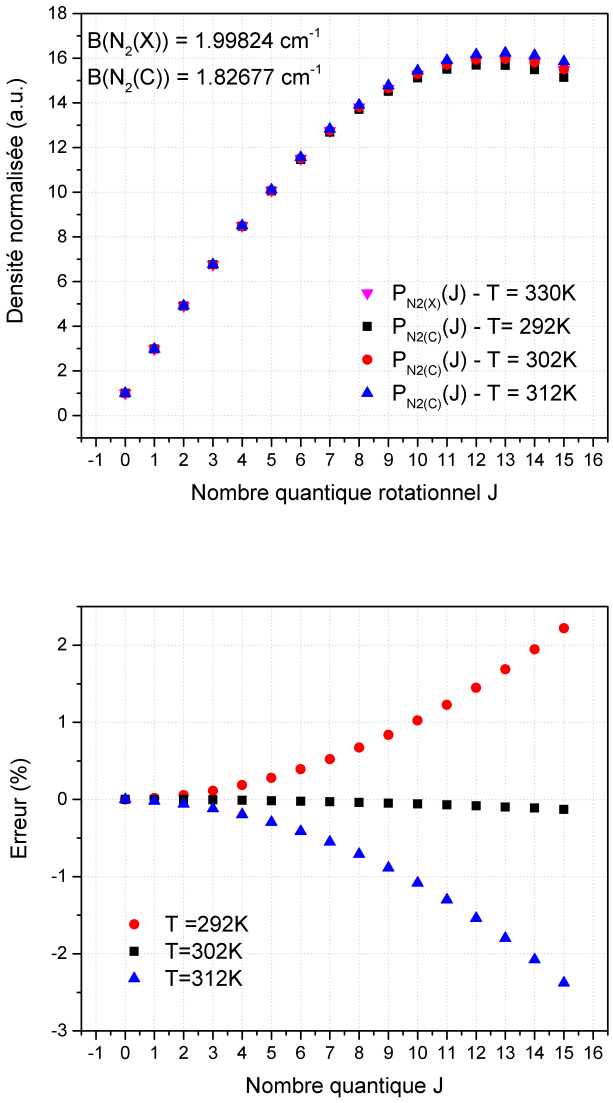


FIGURE 94 – a) Calcul d'une distribution normalisée avec les constantes rotationnelles propres de $N_2(X)$ et $N_2(C)$ dans l'approximation du rotateur rigide. La température rotationnelle de l'état $N_2(C)$ a été ajustée pour égaliser les fonctions de distribution rotationnelles des deux états. b) Erreur en pourcentage entre les deux distributions pour chaque température de $N_2(C)$.

	Temps entre deux collisions (τ_0)	**Nombre moyen de collisions nécessaire pour la relaxation RT (Z_{RT})**	**Temps de relaxation rotation-translation (τ_{RT})**
Unité	ns	sans unité	ns
Formule	$[10^{10} \times \sqrt{\frac{300}{T_{gaz}[K]} \times P[atm]}]^{-1}$	tables	$\tau_0 = Z_{RT} \times \tau_0$
Résultat	0,1	4 ou 5 à 330K pour N_2	0,4
Référence	[8]	[7]	[7]

TABLE 8: Calcul du temps de relaxation rotation-translation à 330K

de la température du gaz par SEO, la figure 95 présente des spectres rotationnels normalisés à la valeur du maximum d'intensité de la transition $N_2(C, v' = 0) \rightarrow N_2(B, v'' = 0)$ à la pointe, 10 ns après le début de la décharge, à 85 et 65 kV.

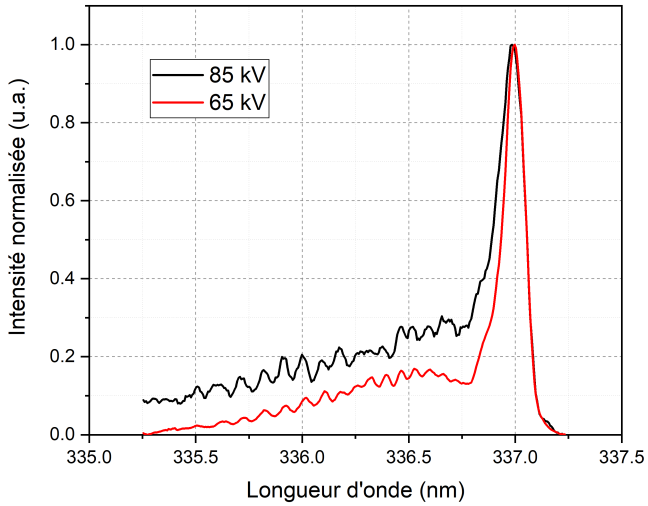


FIGURE 95 – Spectres rotationnels de la transition $N_2(C - B, v' = 0 - v'' = 0)$ à la pointe, 10 ns après le début de la décharge, à 85 et 65 kV.

Comme la SEO ne permet d'étudier que la phase lumineuse de la décharge, nous tirons également profit des mesures de température ro-vibrationnelles de $N_2(X)$ obtenues par spectroscopie Raman (SRS) pour compléter les mesures dans la post-décharge. Avec ce diagnostic, la température du gaz n'est précise que pour des températures supérieures à 500 K. Les com-

mentaires suivants seront donc restreints aux mesures faites au voisinage de la pointe, avec une précision spatiale de 300 μm et temporelle de 300 ns. Ce diagnostic sera utilisé au chapitre suivant pour déterminer les mécanismes de relaxation énergétique.

La figure 96 montre la répartition spatiale de la température sur un demi-plan de la décharge jusqu'à 10.5 ns, à 85 kV, dans l'air sec. La figure 97 montre les profils de température sur l'axe, dans l'air sec et dans l'air humide, obtenus par SEO a) et par SRS b). Lors de la phase lumineuse, malgré les forts courants atteints ($\simeq 200$ A), la température reste proche de la température ambiante dans presque tout le volume de la décharge, atteignant seulement 350 K proche du plan. Par contre, dans un voisinage d'environ 1 mm de la pointe, la température augmente jusqu'à 750 $K \pm 90$ K. D'autre part, l'effet de l'humidité semble visible dès les premières nanosecondes de la décharge (voir figure 97 a)). Pour une humidité relative de 72% (2% de vapeur d'eau), des variations reproductibles de 60 K sont mesurées à la pointe, bien qu'elles restent inférieures aux incertitudes de la mesure. Le chauffage est donc très inhomogène au sein de la décharge. Dans les premières centaines de nanosecondes de la post-décharge, les résultats de température par SRS montrent également une température plus élevée si l'air est chargé d'au moins 30% d'humidité : près de 600 K dans l'air sec et 800 K au-delà de 30% d'humidité. Ces espects seront rediscutés dans le chapitre suivants. Une forte augmentation de la température entre 10 et 500 μs, suggèrent que d'autres mécanismes de chauffage, lents, interviennent dans la post décharge. Il s'agit du mécanisme de relaxation vibration-translation des molécules d'azote qui sera détaillé au chapitre suivant.

Les principaux mécanismes de chauffage rapide dans les décharges d'air à pression atmosphérique, sont la dissociation d'O_2 par le quenching des états excités d'N_2 et des réactions avec les ions à fort champ [27, 24]. Or, la région de la pointe est caractérisée par des champs réduits supérieurs à 300 Td [111] tout au long de la phase lumineuse de la décharge. Des mécanismes de chauffage rapide différents peuvent-ils expliquer un chauffage plus intense à la pointe ? Dans le chauffage rapide nous incluons ici le chauffage ionique, de dissociation électronique, et l'excitation des rotationnels par les électrons [33, 24]. D'après un modèle cinétique décrit dans [27], ce n'est qu'à partir de 400 Td que la contribution du chauffage par des processus impliquant les ions commence tout juste à devenir plus importante que celle de la dissociation de l'oxygène

par quenching des états excités du diazote. Si le champ augmente de 200 à 400 Td comme dans la décharge étudiée, la fraction d'énergie électronique finissant dans le chauffage n'augmente que de 5% environ (30 à 35%). Ainsi, le changement de nature des réactions et les champs plus élevés au niveau de la pointe ne suffisent probablement pas à expliquer que la température soit si importante à la pointe par rapport au reste du volume. Il faut sans doute invoquer d'autres raisons. La raison la plus probable est que les densités électronique et ionique sont beaucoup plus importantes au niveau de la pointe, où les lignes de champs sont très resserrées par rapport au reste du volume, transférant bien plus efficacement l'énergie

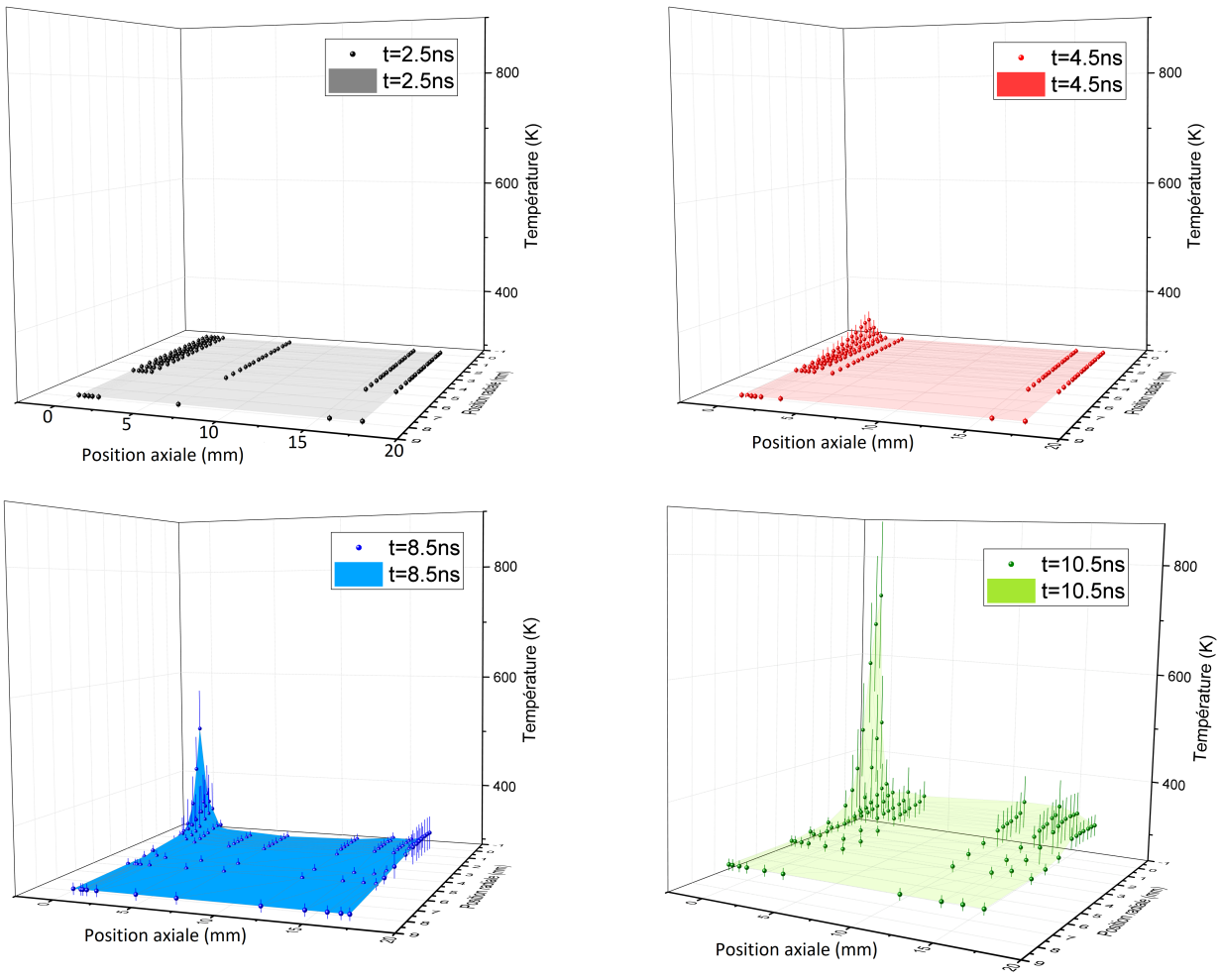


FIGURE 96 – Distribution spatiale de la température sur un demi-plan de la décharge à 2.5, 4.5, 8.5 et 10.5 ns, à 85 kV, dans l'air sec.

La cartographie spatiale de la température du gaz à 10.5 ns permet d'estimer la quantité d'énergie utilisée dans le chauffage rapide par les processus décrits dans [27]. En utilisant l'axi-

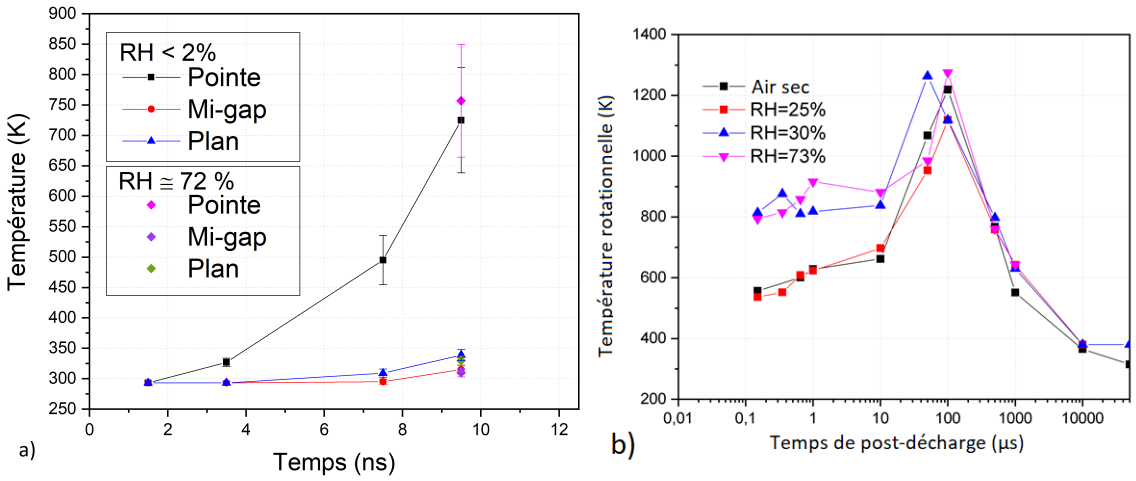


FIGURE 97 – a) Évolution temporelle de la température à la pointe, au plan et à mi-gap, à 85 kV, dans l'air sec et avec 2% de vapeur d'eau. b) Températures rotationnelles dans la post décharge à 3 mm de la pointe, sur l'axe et à différents degrés d'humidité.

symétrie de la décharge, la chaleur sensible $C_{air}\Delta T$ est déterminée dans tout le volume. C_{air} est la capacité calorifique massique, dépendante de la température, et ΔT est la différence entre la température du gaz en présence de la décharge et la température ambiante. Étant donné les incertitudes de mesure de la température et la sensibilité du calcul de la chaleur sensible en fonction des variations de température, la méthode ne fournit que l'ordre de grandeur de l'énergie dépensée en chauffage rapide. Dans l'air sec, à 85 kV, ces mesures suggèrent que 10 mJ sont dépensés en chauffage rapide. Cela représenterait environ 16% de l'énergie électrique injectée et 18% dans l'air humide. Si l'énergie totale de chauffage rapide est similaire dans l'air sec ou humide, elle est toutefois répartie différemment en volume. En différenciant les régions de la pointe, du plan et le reste du volume : plus d'énergie est dépensée à la pointe en présence de vapeur d'eau, environ la même énergie dans le volume, mais moins d'énergie est dépensée au plan. En effet, la décharge se propageant moins rapidement dans l'air humide, elle atteint le plan 500 ps plus tard et la phase de conduction responsable du chauffage est plus courte.

Même si la température est élevée dans la région de la pointe, une faible portion de l'énergie totale de chauffage rapide y est dépensée : le chauffage n'y représente que 1.0±0.4 mJ à 10.5 ns dans l'air sec, et atteint 2.1±0.4 mJ dans l'air humide. Au plan, environ 4±1 mJ sont dépensés à 10.0 ns dans l'air sec et à 10.5 ns seulement dans l'air humide, montrant l'importance du

temps de conduction.

La majorité de l'énergie électrique qui n'est pas dépensée en chauffage rapide est stockée dans les modes de vibration des molécules $N_2(X)$. Ainsi, le chauffage observé sur des échelles de temps de l'ordre de 500 μs vient des transferts V-T (vibration-translation) de $N_2(X)$ (voir figure 97 b)). Ensuite, le gaz relaxe par diffusion. Dans notre décharge diffuse, les variations de température ne sont suffisamment importantes, pour pouvoir être mesurées par SRS, qu'au voisinage de la pointe. Dans cette région, l'énergie de chauffage V-T obtenue en appliquant la même méthode que précédemment aux mesures de spectroscopie Raman, après la relaxation V-T, suggère que 2.6±0.4 mJ y sont dépensés au final, quel que soit le degré d'humidité. Cela représente près de trois fois l'énergie de chauffage rapide mesuré dans l'air sec. L'évolution de la température à la pointe n'est pas forcément représentative de l'évolution dans le reste du volume. Cependant, sous cette hypothèse, les mesures de spectroscopie Raman pourraient suggérer qu'un tiers de l'énergie est dépensée en chauffage rapide. Le reste de l'énergie serait dépensé dans la création d'espèces réactives, les mécanismes d'ionisation et de dissociation et par rayonnement.

Finalement, la température du gaz reste faible car le courant est coupé rapidement mais aussi parce que la décharge est volumique et donc l'énergie est déposée sur un plus grand volume.

4.2 Quantification en absolue d'espèces azotées ($N_2(C)$ et $N_2(B)$)

Parmi les espèces réactives de l'azote, $N_2(B)$ et $N_2(C)$ jouent un rôle cinétique important et sont des états radiatifs. Il est donc intéressant de mesurer leur densité par SEO avec la méthode qui a été décrite au paragraphe 2.8.3. Les spectres vibrationnels sont enregistrés sur 500 ps et les temps indiqués correspondent à la fin de la porte de la caméra d'acquisition. Les températures rotationnelles de $N_2(C)$ et de $N_2(B)$ ont été obtenues par comparaison avec les simulations du logiciel Specair et il a été vérifié qu'elles étaient cohérentes avec les résultats précédents de mesure de T_{gaz} à partir des spectres rotationnels de $N_2(C)$. Les températures vibrationnelles de $N_2(C)$ et $N_2(B)$ traduisent un fort hors-équilibre et sont respectivement de l'ordre de 3500 K et 6500 K. Ces ordres de grandeurs varient d'environ 1000 K au cours de la décharge.

La figure 98 a) décrit les distributions axiales des densités de $N_2(C)$ et $N_2(B)$ à différents instants de la décharge. Elles sont inhomogènes sur l'axe et évoluent très rapidement au cours du temps. Il est possible de retrouver les principales phases évolutives de la décharge à partir de l'évolution de la densité de $N_2(C)$: la phase de propagation avec des champs et des densités électroniques plus élevées à la pointe ($n(N_2(C))$ est de l'ordre de 10^{15} cm^{-3}), puis la jonction au plan qui s'accompagne du pic de courant de décharge. Suite à la jonction le champ s'homogénéise le long de l'axe ($n(N_2(C)) \simeq 3 \times 10^{15}$ cm^{-3}). Enfin, la phase de conduction se poursuit, durant laquelle la décharge se concentre sur l'axe et reste active jusqu'à la chute du courant ($n(N_2(C)) \simeq 4 \times 10^{15}$ cm^{-3} puis décroît). La densité de $N_2(B)$ est mesurée à partir de 4.9 ns car l'émission est trop faible aux temps précédents pour permettre la mesure. La région de la pointe favorise également la production de $N_2(B)$ et une densité de l'ordre de 9×10^{16} cm^{-3} est atteinte à 8.1 ns. 4 ns plus tard, la densité a chuté à 2×10^{16} cm^{-3}, mais reste significativement plus élevée que dans le reste du gap, contrairement à la densité de $N_2(C)$ qui s'est davantage homogénéisée. La figure 98 b) montre les profils radiaux de l'espèce $N_2(C)$ correspondants. L'élargissement de la décharge est plus important lors de la phase de propagation et reste significatif sur 3 à 4 mm, tandis que lors de la phase de conduction, les profils se concentrent sur l'axe (l'élargissement est alors limité à environ 2 à 3 mm) et s'homogénéisent, en particulier à t=5.2 ns. Ainsi, quels que soient l'espèce et le temps considérés, la densité est significativement plus élevée à la pointe mais cet effet est moins marqué au cours de la phase de conduction (voir t=5.2 ns de $n(N_2(C))$.

Un maximum de densité est atteint entre 2.5 et 4 ns pour $N_2(C)$ et vaut environ 8 et 4×10^{15} cm^{-3} à la pointe et à mi-gap, respectivement. Il semble correspondre à l'instant du maximum de courant (2.5 ns), surtout en tenant compte du temps de vie de l'espèce $N_2(C)$ qui est de 600 ps. Cette correspondance n'est pas surprenante puisque l'espèce $N_2(C)$ est principalement créée par impact électronique. Par contre, le maximum de densité de $N_2(B)$ est décalé temporellement et vaut environ 9×10^{16} cm^{-3} et 2×10^{16} cm^{-3} à la pointe et à mi-gap, respectivement : il a lieu entre 6.5 et 10 ns. La discrétisation temporelle des mesures ne permet pas d'être plus précis sur l'instant du maximum. Cela s'explique par le délai d'émission de $N_2(B)$ qui est de 5 ns dans ces conditions. Il faut noter l'importance d'autres mécanismes

de peuplement comme : $N_2(A) + N_2(X, (5 \leq v \leq 14)) \rightarrow N_2(B) + N_2(X, v = 0)$ ou bien $N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X) + N_2(B/C)$ et bien sûr la désexcitation radiative de $N_2(C)$ vers $N_2(B)$[61] que nous avons déjà vus.

L'incertitude des résultats présentés est importante. Elle est d'abord due à l'étape d'inversion de la transformée d'Abel sur des spectres souvent bruités malgré un grand nombre d'acquisitions. La décharge étant extrêmement transitoire, le temps d'acquisition est très court (500 ps) et le ratio signal/bruit des bandes de faible intensité du spectre ne permet pas toujours une inversion de la transformée d'Abel fiable. Pour améliorer cette étape, une fonction de filtrage est appliquée sur les profils latéraux (selon y d'après la figure 35 du paragraphe 2.8.2), à chaque longueur d'onde. Quatre fonctions de filtrage ont été testées, les fonctions Voigt, Gaussienne, Lorentzienne et Pearson VII. Ces fonctions n'ont pas pour objectif de représenter une physique de l'évolution latérale de l'émission mais simplement d'ajuster au mieux ce profil. Pour chaque instant de la décharge et chaque position sur l'axe de la décharge, la meilleur fonction de filtrage est déterminée et appliquée à l'ensemble du spectre. La fonction Pearson pouvait convenir le mieux pour chaque condition. Pour estimer une incertitude sur l'étape d'inversion de la transformée d'Abel, la densité a été déterminée pour la fonction Pearson et pour la deuxième fonction représentant au mieux le fit. Selon les cas, la deuxième fonction pouvait être soit la fonction gaussienne (comme c'est le cas pour le premier exemple de la figure 99), soit la fonction Voigt soit la fonction Lorentzienne (comme c'est le cas pour le deuxième exemple de la figure 99). L'écart entre les résultats ainsi obtenus a permis d'estimer cette incertitude. Un tel filtrage est illustré par la figure 99 a). Tous les profils d'un spectre donné sont filtrés avec la même fonction de filtrage puis l'inversion de la transformée d'Abel est appliquée. Enfin, les spectres sont reconstitués à une position radiale donnée. La figure 99 b) représente les spectres finaux déterminé avec les fonctions de filtrage présentées en a) sur l'axe de la décharge. Á ce traitement s'ajoute l'incertitude de la détermination des températures vibrationnelle et rotationnelle des espèces qui sont utilisées pour simuler les spectres sous Specair. Cette incertitude est de l'ordre de 30 % pour $N_2(B)$ et 30 à 50 % pour $N_2(C)$. Elle est notamment élevée lors de la phase de propagation car la décharge évolue alors particulièrement rapidement. La FDEE évolue fortement et elle est de plus très différente dans le front de la décharge et dans le canal. Durant les 500 ps du temps d'ouverture de la caméra (auxquels il faudrait ajouter les 600 ps de

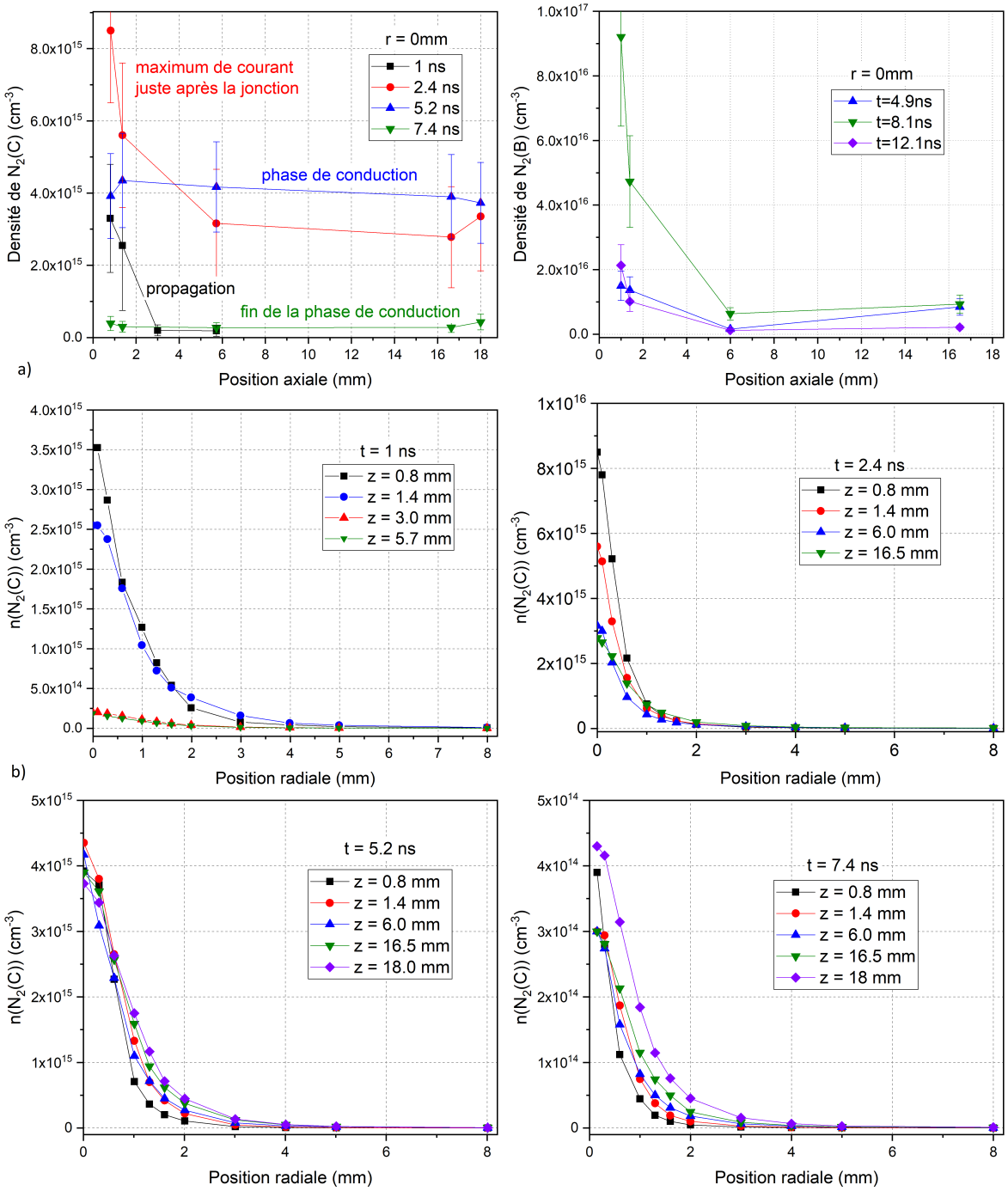


FIGURE 98 – a) Distributions axiales de la densité en fonction du temps de $N_2(C)$ et $N_2(B)$. b) Distributions radiales de la densité de $N_2(C)$ à t=1, 2.4, 5.2 et 7.4 ns à différentes distances sur l'axe pointe-plan.

délai d'émission d'$N_2(C)$), les émissions de molécules $N_2(C)$ créés dans le front de la décharge et dans le canal sont accumulées, qui ont probablement des caractéristiques différentes. Le spectre résultant est moyenné et son ajustement sous Specair est difficile, introduisant une incertitude estimée à 50 % lors de la propagation.

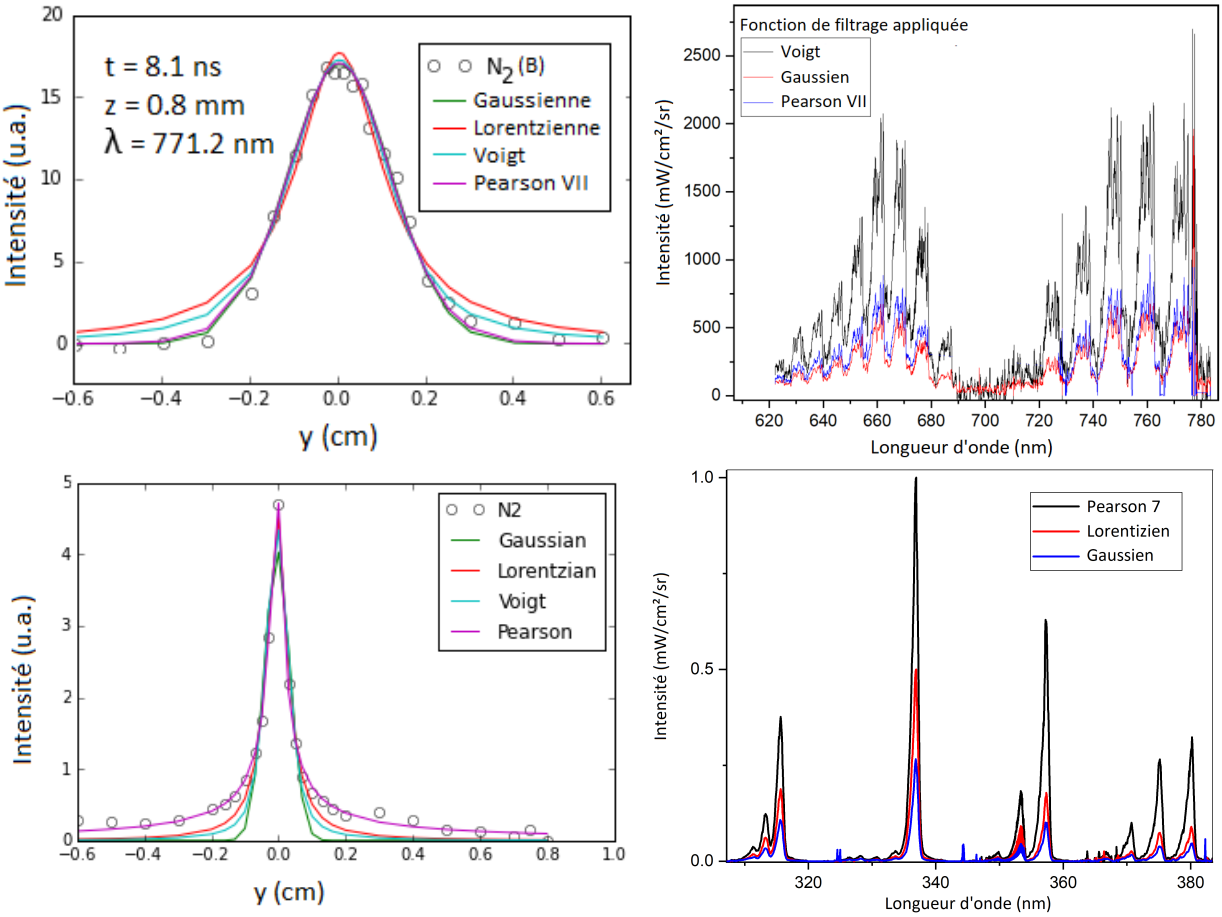


FIGURE 99 – a) Exemple de filtrage par les fonctions Voigt, Gaussienne et Pearson VII d'un profil latéral d'émission à 771.2 nm et 8.1 ns, au voisinage du plan. b) Comparaison des spectres obtenus après inversion de la transformée d'Abel avec l'utilisation de chacune des trois fonctions de filtrage. c) Exemple de filtrage par les fonctions Lorentzienne, Gaussienne et Pearson VII d'un profil latéral d'émission à 339.5 nm et 2.4 ns, au voisinage du plan. d) Spectres après inversion d'Abel correspondants.

La densité absolue de ces espèces a été mesurée ou simulée dans peu de décharges comparables [61, 27]. Nous pouvons comparer les évolutions temporelles relatives des densités de

$N_2(C)$ et $N_2(B)$ dans notre décharge à celles obtenues avec une décharge NRP pré-chauffée basse tension (U=6.0 kV) de [61]. Cette décharge est également dite "diffuse", pour la distinguer d'un autre régime de décharge dit "filamentaire" obtenu dans les mêmes conditions mais à plus haute tension. Cette dénomination vient, entre autres, de ce que la largeur à mi-hauteur de l'émission de ces décharges est respectivement de 0.5 et 0.35 mm et ne correspondent pas aux mêmes propriétés physiques de décharge. Le changement de régime de la décharge NRP s'effectue vers 6.4 kV. Dans tous les cas, l'impulsion de tension dure une dizaine de ns et le champ réduit estimé à partir de la tension, du gap et de la température est de l'ordre de 200 Td, similairement au champ mesuré dans notre décharge dans les premières nanosecondes de la phase de conduction. La comparaison des densités de $N_2(C)$ et $N_2(B)$ est présentée en figure 100 a). L'émission de $N_2(C)$ et $N_2(B)$ est plutôt synchronisée entre les deux décharges. $N_2(C)$ est la première espèce émissive et $N_2(B)$ est observée quelques 2 à 3 ns plus tard. Par contre, $n(N_2(C))$ atteint son maximum plus tôt dans notre décharge diffuse haute tension que dans la décharge diffuse basse tension NRP. Avec une amplitude de 6 kV et un temps de montée d'environ 4 ns, il est possible que la décharge NRP se propage plus lentement et que la jonction au plan soit plus tardive malgré un gap de 4 mm, retardant d'autant le pic d'activité de $N_2(C)$. Le décalage temporel du maximum de densité de $N_2(B)$ est également observé dans le cas de la décharge NRP et est de l'ordre de 2 ns par rapport à celui de $N_2(C)$, contre 6.5 à 10 ns pour $N_2(B)$ (la discrétisation temporelle des mesures ne permet pas d'être plus précis pour $N_2(B)$). D'autre part, le lien entre l'extension spatiale et la densité des espèces réactives qui a été décrit dans [61] est réaffirmé. En effet, les densités mesurées dans les deux régimes diffus (basse tension NRP et haute-tension) sont toutes deux inférieures d'environ un ordre de grandeur à celles mesurées dans la décharge NRP filamentaire. Finalement, $N_2(C)$ et $N_2(B)$ sont probablement soumis aux mêmes mécanismes de formation/dépeuplement dans les deux décharges diffuses.

Les densités mesurées peuvent également être comparées à celles d'une décharge basse pression et faible champ [27] et à celle de la décharge photo-déclenchée brièvement décrite au paragraphe 1.2.2 [30, 55].

La décharge basse pression, 0.5 $Torr$, de [27] est déclenchée dans l'air, et observe un rayon de

0.5 cm. Elle a été modélisée dans [27]. Au cours du temps, le champ réduit et la densité électronique se stabilisent vers 95 Td et $2-3\times10^{12}$ cm^{-3}. Dans ces conditions le ratio $n(N_2(B))/n(N_{tot})$ est d'environ 8×10^{-4}. Ces conditions de faible champ se rapprochent davantage du corps de la décharge diffuse haute tension plutôt que de la région de la pointe. Dans la décharge diffuse, le ratio $n(N_2(B))/n(N_{tot})$ à $z = 6$ mm est de l'ordre de 5×10^{-4} et est donc du même ordre de grandeur. Dans la décharge basse pression, le mécanisme principal contribuant au chauffage rapide est aussi le quenching de $N_2(B)$ avec l'oxygène [27]. Á nouveau, il est donc envisageable d'observer des similitudes dans les mécanismes de chauffage rapide et de production d'espèces réactives (N_2^*, O).

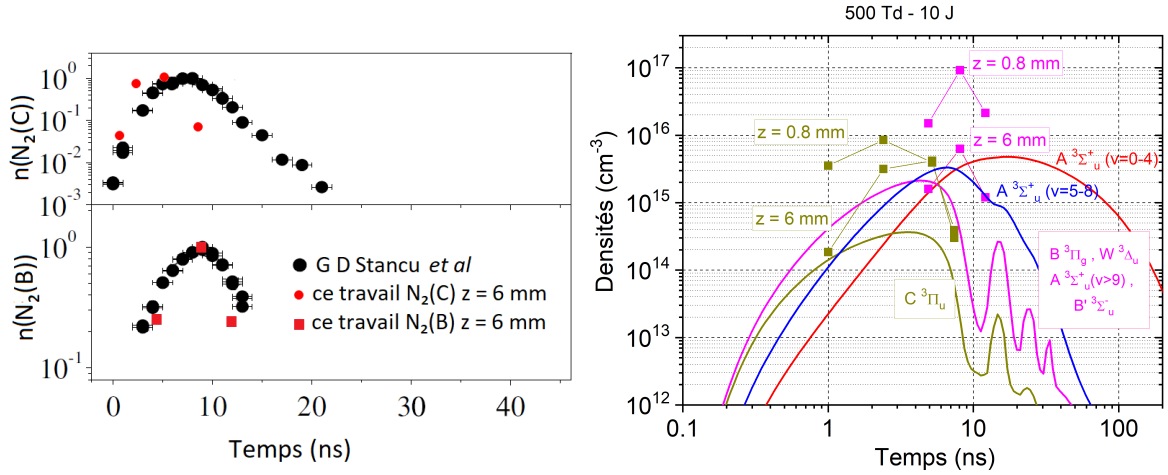


FIGURE 100 – a) D'après [61]. Comparaison des profils temporels des densités relatives de $N_2(C)$ et $N_2(B)$ mesurés dans notre décharge et dans une décharge NRP préchauffée à 1000 K (configuration pointe-pointe, U = 6 kV, $gap = 4$ mm) [61]. Dans la décharge NRP, la densité maximale de $N_2(C)$ est de 6.1×10^{15} cm^{-3} et celle de $N_2(B)$ est de 5×10^{16} cm^{-3}. b) Comparaison des profils temporels des densités de $N_2(C)$ et $N_2(B)$ mesurés dans notre décharge (ligne + symboles) et simulés dans la décharge photo-déclenchée de [30, 55], pour un champ initial de 500 Td.

Ainsi, notre décharge diffuse semble caractérisée par des densités d'espèces excitées du diazote inférieures à celles de streamers filamentaires ns, mais elles sont similaires à celles de streamers diffus comme observé dans [61] car l'énergie est déposée dans un volume étendu.

4.3 Quelques remarques sur la concentration d'ozone et d'oxygène atomique

4.3.1 Problématique

Dans les décharges d'air à pression atmosphérique, si la cinétique de l'oxygène atomique ($O(^3P)$) et de l'ozone (O_3)) dans la post-décharge est dominée par la réaction :

$$O(^3P) + O_2 + M \rightarrow O_3 + M$$

qui convertit chaque atome d'oxygène atomique en une molécule d'ozone, alors il est possible d'estimer la concentration d'oxygène atomique en fin de décharge, à partir de la concentration d'ozone en fin de post-décharge. Cependant, il faut être prudent avec cette analyse car d'autres processus peuvent intervenir dans les pertes d'oxygène atomique. Dans ce chapitre, nous reviendrons brièvement sur les limites connues de cette méthode en étudiant l'effet de la concentration initiale de $O(^3P)$ et l'effet du chauffage sur la cinétique. Également, à cause des importantes zones tampon du réacteur, le renouvellement du gaz est complexe et il est difficile de déterminer la concentration d'ozone produite par impulsion à partir de mesures d'ozone en sortie du réacteur, comme c'est le cas ici. Malgré tout, nous ferons une estimation de la concentration moyenne de $O(^3P)$ dans notre décharge et nous mettrons en évidence un lien entre l'extension spatiale de la décharge et la concentration de $O(^3P)$.

4.3.2 Brève analyse de la méthode d'estimation de la concentration de $O(^3P)$ à partir de la concentration de O_3

Nous allons justifier cette méthode à l'aide d'un modèle cinétique simplifié de post-décharge décrivant des conditions proches des nôtres. Ce modèle a été développé par Lionel Magne au LPGP.

Présentation du modèle cinétique Nous proposons de déterminer les réactions cinétiques dominant l'évolution des concentrations de O_3 et de $O(^3P)$ à l'aide d'un modèle cinétique simplifié de post-décharge. Ce modèle tient compte des espèces suivantes : N_2, O_2, $O(^3P)$, O_3, N, NO, NO_2, NO_3, N_2O, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5. Il est constitué de 31 réactions. Les réactions par impact électronique et radiatives ne sont pas prises en compte dans le modèle de post-décharge, elles n'interviennent qu'à travers les valeurs de densités d'espèces au début de la

post-décharge. Les coefficients de réactions tiennent compte de la température du milieu qui est fixée à 293 K ou 523 K dans cette étude. Ce programme nécessite des densités initiales pour chaque espèce. Ces densités initiales sont très difficiles à estimer dans le cas de notre décharge qui de plus est très inhomogène. Notons ici que le rôle de chaque réaction peut fortement varier en fonction des valeurs de densités initiales. Au paragraphe 1.2.2, nous avons décrit et utilisé un modèle cinétique de décharge photo-déclenchée dans l'air à pression atmosphérique pour estimer l'importance de certaines réactions sur la densité d'états excités de N_2. Nous proposons de réutiliser les densités prédites par ce modèle en fin de décharge (100 ns) et de les utiliser comme conditions initiales du modèle de la post-décharge. Á haute température, toutes les densités initiales sont corrigées par le rapport des températures. L'augmentation de la concentration initiale de NO avec la température du gaz est négligée.

Conversion presque totale de $O(^3P)$ en O_3 à température ambiante Á température ambiante, les processus dominants à prendre en compte sont les suivants :

$$O + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2, \qquad k_1 = 0.69 \times 10^{-45}(\frac{300}{T_g})^{1.28} \qquad [m^6/s] \tag{1}$$

$$O + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2, \qquad k_2 = 0.62 \times 10^{-45}(\frac{300}{T_g})^{2} \qquad [m^6/s] \tag{2}$$

qui forment de l'ozone à partir de l'oxygène atomique et aussi la recombinaison à trois corps de l'oxygène atomique :

$$O + O + O_2 \rightarrow O_2 + O_2, \qquad k_3 = 0.241 \times 10^{-42} T_g^{-0.63} \qquad [m^6/s] \tag{3}$$

$$O + O + N_2 \rightarrow O_2 + N_2, \qquad k_4 = 0.27 \times 10^{-45} e^{720/T_g} \qquad [m^6/s] \tag{4}$$

Enfin, les termes de perte principaux de l'ozone sont les suivants :

$$O + O_3 \rightarrow O_2 + O_2, \qquad k_5 = 0.12 \times 10^{-15} \qquad [m^3/s] \tag{5}$$

$$O_3 + N_2 \rightarrow O_2 + O + N_2 \tag{6}$$

$$O_3 + O_2 \rightarrow O_2 + O + O_2, \qquad k_6 = k_7 = 0.73 \times 10^{-15} e^{-11400/T_g} \quad [m^3/s] \tag{7}$$

Pour plus de clarté, les processus ci-dessus seront indexés par Ri, où i est le numéro correspondant à la réaction.

La figure 101 présente l'évolution temporelle simulée des densités de $O(^3P)$ et de O_3 dans la post-décharge à température ambiante (T=293 K).

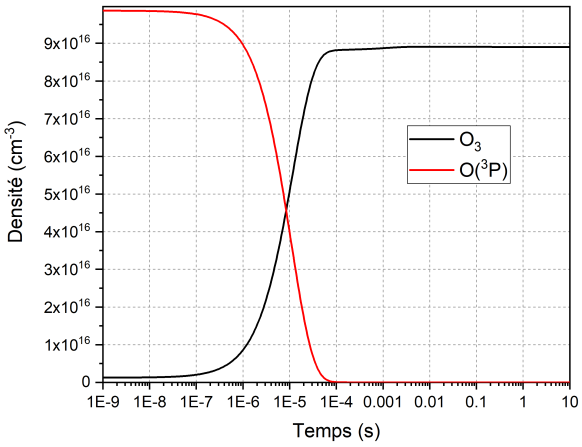


FIGURE 101 – Évolution temporelle des densités de $O(^3P)$ et de O_3 dans la post-décharge d'après le modèle cinétique décrit dans le texte pour une densité initiale d'oxygène atomique de 9.8×10^{16} cm^{-3} et une densité d'azote atomique de 2.5×10^{15} cm^{-3}.

Elle montre que les réactions à trois corps de formation de O_3 (R1 et R2) gouvernent bien la dépopulation de $O(^3P)$. En 10 à 100 μs, environ 90% des atomes d'$O(^3P)$ sont ainsi convertis en O_3. R1 et R2 étant les processus dominants, une estimation du temps de conversion de l'oxygène atomique en ozone peut se retrouver à partir de la fréquence de production de l'ozone par R1 et R2. Á température ambiante : $\nu_{O_3} = k_1[O_2][O_2] + k_2[O_2][N_2] = 7.8 \times 10^4 s^{-1}$. Ainsi, le temps de conversion de l'oxygène atomique est estimé à environ 13 μs. Les atomes n'ont donc pas le temps de diffuser et l'ozone est créé proche de l'endroit de formation de $O(^3P)$.

D'autre part, la figure 101 montre que peu d'ozone se recombine avec l'oxygène atomique (R5) et très peu d'ozone est dissocié par R6 et R7. En considérant les taux de réaction de R6 et R7, l'ozone ne se recombine qu'en 4×10^6 s : l'ozone perdure donc longtemps après la décharge et peut être détecté en sortie du réacteur. Ces observations justifient la méthode d'estimation de la concentration d'oxygène atomique à partir de la mesure d'ozone, dans ces conditions.

Effet de la recombinaison à trois corps de l'oxygène atomique Les processus de perte des atomes d'oxygène par R3 et R4 deviennent importants à forte concentration d'oxygène atomique puisqu'elles font intervenir deux atomes $O(^3P)$.

Cette situation affecte la correspondance entre les densités d'oxygène atomique et d'ozone. La figure 102 montre l'évolution temporelle des concentrations de $O(^3P)$ et de O_3 pour deux densités initiales de $O(^3P)$, à température ambiante. Dans le premier cas (traits pleins), la densité initiale de $O(^3P)$ est égale à la densité simulée par le modèle de la décharge au bout de 100 ns (9.9×10^{16} cm^{-3}), comme précédemment. Dans le deuxième cas, elle est artificiellement multipliée par dix, la densité de toutes les autres espèces étant conservées. Cette étude n'a pas vocation à être réaliste, simplement de démontrer l'effet de la réaction de recombinaison de $O(^3P)$ pré-citée (R3, R4). Les résultats montrent qu'en fin de post-décharge, à densité de $O(^3P)$ élevée, la concentration de O_3 ne représente plus que 50% de la concentration initiale de $O(^3P)$, contre 90% dans l'autre cas.

Dans la décharge diffuse haute tension, il pourrait y avoir des conditions de forte dissociation, en particulier au voisinage de la pointe, où le processus de recombinaison de $O(^3P)$ est non négligeable. Déterminons ici la fraction d'oxygène dissociée pour laquelle cet effet devient important, c'est-à-dire la concentration de $O(^3P)$ à partir de laquelle la réaction de recombinaison devient une perte plus importante de $O(^3P)$ que la réaction de formation de l'ozone. Notons α le rapport entre ces fréquences de production/destruction :

$$\alpha = \frac{[O_2]^2(k_1 + \frac{[N_2]}{[O_2]}k_2)}{2[O][O_2](k_3 + \frac{[N_2]}{[O_2]}k_4)} = \frac{[O_2]}{2[O]}\frac{(k_1 + \frac{[N_2]}{[O_2]}k_2)}{(k_3 + \frac{[N_2]}{[O_2]}k_4)}$$

D'autre part, la fraction de dissociation F_{diss} est définie par :

$$F_{diss} = \frac{0.5[O]}{[O_2]}$$

Alors,

$$\alpha = \frac{1}{4 \times F_{diss}}\frac{(k_1 + \frac{[N_2]}{[O_2]}k_2)}{(k_3 + \frac{[N_2]}{[O_2]}k_4)} \tag{8}$$

L'importance de chaque réaction pour la perte d'oxygène atomique est équivalente pour $\alpha = 1$ (équation 8). Ainsi, à température ambiante (300 K), la recombinaison devient plus importante ($\alpha < 1$) que la production d'ozone si la fraction d'oxygène dissocié est de 4 %.

Des mesures indirectes de la dissociation de O_2 à partir des mesures de spectroscopie Raman (SRS) (voir chapitre 5) ont permis d'estimer la densité d'oxygène atomique dans le volume de la décharge. Cette densité est très inhomogène. Dans le cas de référence (voie 1, 85 kV, gap de 18 mm, 5 Hz), à 1.5 mm de la pointe, elle a été estimée à environ 1.6×10^{18} cm^{-3} soit environ 8% de la densité totale. Á 2.5 mm, elle n'est plus que de l'ordre de 2%. Au delà, la densité de O est inférieure à la limite de détection par la méthode de SRS. Ainsi, dans le proche voisinage de la pointe, l'effet de la concentration d'oxygène atomique est très important. Cependant cette zone est très limitée. En première approximation, cette région peut-être approchée par une sphère (de pensée) de 2 mm de rayon, soit 0.034 cm^{-3}. Le volume total de la décharge étant environ 1.5 cm^{-3}, la région de la sphère où la mesure d'ozone est moindre à cause d'une forte concentration d'oxygène atomique est donc très réduite. De plus, nous verrons ci-après que l'ozone est effectivement produit dans tout le volume de la décharge. Nous ferons donc l'hypothèse que l'effet de la forte concentration de $O(^3P)$ dans le voisinage de la pointe n'affecte pas significativement la mesure d'ozone en sortie de réacteur (en voie 1 à 85 kV).

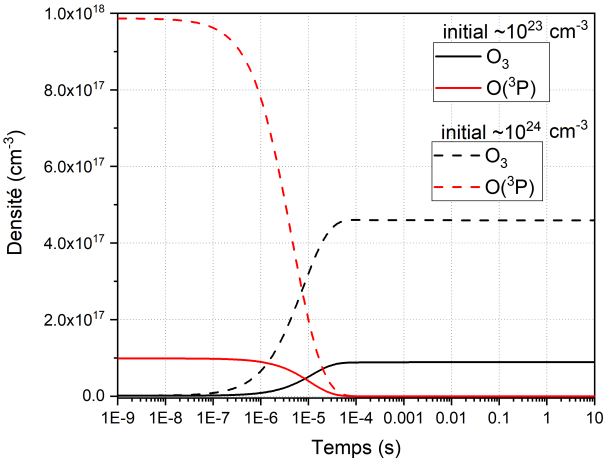


FIGURE 102 – Évolution temporelle des concentrations de $O(^3P)$ et de O_3 dans la post-décharge d'après le modèle cinétique décrit dans le texte pour une densité initiale de $O(^3P)$ réaliste de 9.8×10^{16} cm^{-3} et très concentrée de 1.10^{18} cm^{-3}.

Effet de la température et conversion partielle de $O(^3P)$ en O_3 Un autre paramètre peut fortement perturber la correspondance $O \rightarrow O_3$: la température du gaz. Á plus haute température, plusieurs effets interviennent. Tout d'abord, les réactions R1 et R2 sont moins efficaces à plus haute température. En passant de 300 à 523 K, la constante de réaction effective

chute à 36% de sa valeur, ce qui correspond assez bien à la chute de la concentration d'ozone par rapport au cas à 300 K : c'est l'effet le plus important.

Deux autres processus peuvent être importants, en fonction des densités initiales d'oxygène et d'azote atomiques. Pour des densités de l'ordre du pourcent, de l'oxygène atomique est recréé à partir de la dissociation de l'ozone (R7). Si une partie est effectivement réutilisée dans la production d'ozone, à haute température les réactions de production de NO_x consomment a priori significativement l'oxygène atomique :

$$NO + O + N_2 \rightarrow NO_2 + N_2$$

Pour des densités de O et N très faibles, c'est la réactions R5 de recombinaison de l'ozone et de l'oxygène atomique qui devient très importante, comme illustré en figure 103. Il y a donc trois pertes principales d'ozone par rapport au cas à température ambiante : la baisse de l'efficacité des réactions R1 et R2, la consommation d'oxygène atomique dans la production de NO et NO_2 et la réaction de recombinaison R5. Ici peu de NO_x sont formés, probablement à cause des faibles densités d'azote atomique. Finalement, à 523 K, la concentration d'ozone prédite par le modèle cinétique ne représente plus qu'environ 20% de la concentration de $O(^3P)$ en fin de décharge. La méthode de détermination de la densité de $O(^3P)$ à partir de la mesure d'ozone n'est donc pas immédiate à haute température.

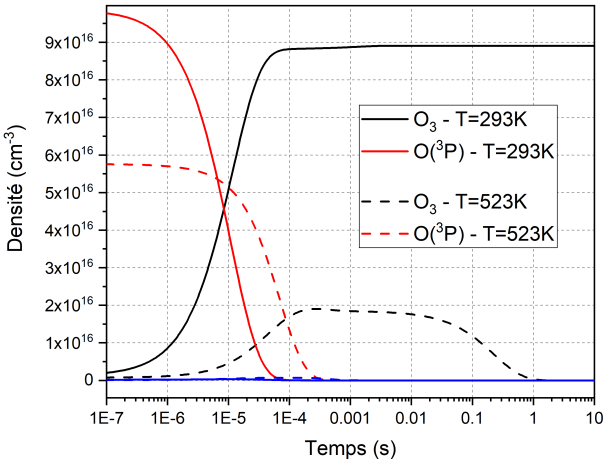


FIGURE 103 – Évolution temporelle des concentrations de $O(^3P)$, de O_3 et de NO dans la post-décharge d'après le modèle cinétique décrit dans le texte à 293 K et 523 K.

4.3.3 Mise en évidence de l'influence de l'extension spatiale de la décharge

En première approximation, considérons un modèle simple où la phase stationnaire de fonctionnement de la décharge, à une fréquence donnée, est un état d'équilibre entre les gains d'ozone par tir (i.e. une certaine concentration d'ozone est créé à chaque décharge) et les pertes par entrée de gaz frais. Pour un même flux et en considérant les décharges identiques quelle que soit la fréquence, il faudrait s'attendre à une augmentation linéaire de la concentration d'ozone avec la fréquence.

La figure 104 présente successivement des mesures de la concentration d'ozone pour différentes fréquences de fonctionnement de la décharge. Les paramètres sont inchangés (air sec, flux d'1 L/min, 85 kV, gap de 18 mm). Pour un fonctionnement classique de notre décharge (5 Hz), l'énergie par pulse est de l'ordre de 54 mJ et la concentration d'ozone est de l'ordre de 200 ppm. Á 10 Hz, la concentration d'ozone est d'environ 400 ppm et l'énergie est de 56 mJ. La linéarité semble à peu près respectée malgré une légère hausse de l'énergie injectée. Par contre, à 20 Hz, l'énergie a augmenté d'environ 5 mJ mais la concentration d'ozone reste proche de 400 ppm. Elle n'est donc pas proportionnelle à la fréquence entre 10 Hz et 20 Hz.

Il pourrait s'agir uniquement d'un effet de chauffage, comme expliqué au paragraphe précédent. Cependant il faut aussi remarquer que la décharge est bien plus réduite en taille à 20 Hz qu'à 10 Hz, tandis qu'elle est similaire entre 10 et 5 Hz (voir figure 69 du paragraphe 3.1.2). Cela pourrait suggérer une importante corrélation entre l'extension spatiale de la décharge et la concentration d'ozone. Une décharge large pourrait favoriser davantage la production d'oxygène atomique et donc la production d'ozone. Pour s'en assurer, il faudrait réaliser des mesures de température du gaz à 10 et 20 Hz.

Notons qu'en plus de l'extension spatiale de la décharge, il y a un effet du renouvellement du gaz dans le réacteur qui peut s'accentuer avec la fréquence de fonctionnement. Effectivement, nous avons montré au paragraphe 2.6 que le gaz était soumis à une dynamique complexe dans le réacteur, caractérisée par des mouvements de recirculation. Or l'ozone est une espèce stable qui va donc s'accumuler en partie dans le réacteur. Dans le cas où l'accumulation et la recirculation d'ozone dans le réacteur est négligeable, les temps caractéristiques de croissance et de décroissance de la concentration d'ozone lors de la mise en fonction et de l'arrêt, respecti-

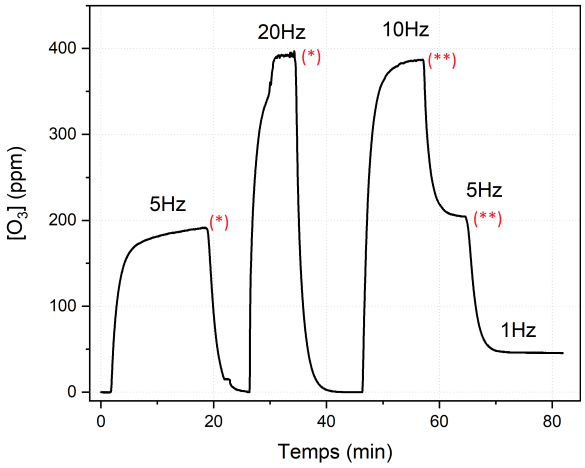


FIGURE 104 – Mesure de concentration de O_3 décrivant les phases de croissance, de stabilisation et de décroissance pour différentes fréquences de fonctionnement de la décharge (85 kV, gap de 18 mm, air sec). L'annotation (*) correspond à l'instant de coupure de la décharge, (**) à l'instant de changement de fréquence de fonctionnement sans coupure de la décharge.

vement, du réacteur, devraient être identiques. La figure 105 montre l'écart entre les temps de croissance et de décroissance à différentes tensions et différentes fréquences de fonctionnement. Il apparait que plus la fréquence et la tension augmente, plus l'écart devient important. Cet effet de recirculation étant très difficile à prendre en compte il sera négligé par la suite.

4.3.4 Estimation de la concentration de $O(^3P)$ par mesure de la concentration de O_3

La figure 106 a) présente quelques résultats de mesure d'ozone dans la phase stationnaire à différentes tensions, fréquences et pour différentes voies du générateur. De manière générale, la concentration d'ozone augmente avec la tension car la dissociation de O_2 est favorisée à haute tension. Également, elle augmente avec la fréquence car le débit d'air frais est bien trop faible pour chasser tout l'ozone produit entre deux décharges successives, donc il s'accumule. Mais, comme cela a été identifié aux paragraphes précédents, l'état physico-chimique du plasma dans ces différentes conditions de fonctionnement est très variable et peu affecter la conversion de $O(^3P)$ en O_3.

Identifions les cas où la concentration d'ozone est représentative de celle de l'oxygène ato-

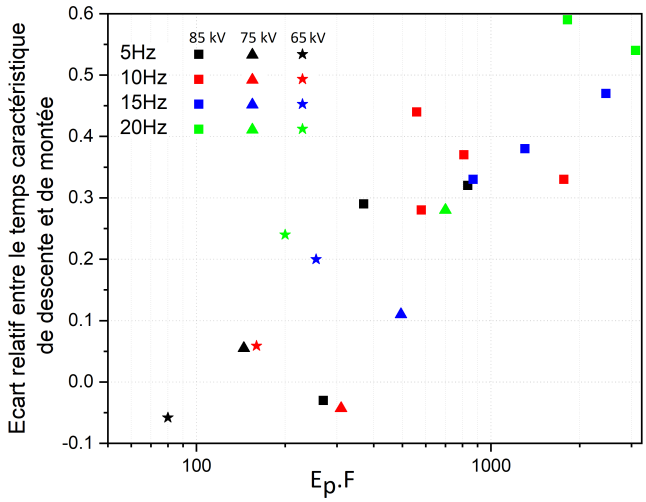


FIGURE 105 – Écart entre le temps caractéristique de croissance et de décroissance de la concentration d'ozone en fonction du paramètre $E_p.F$.

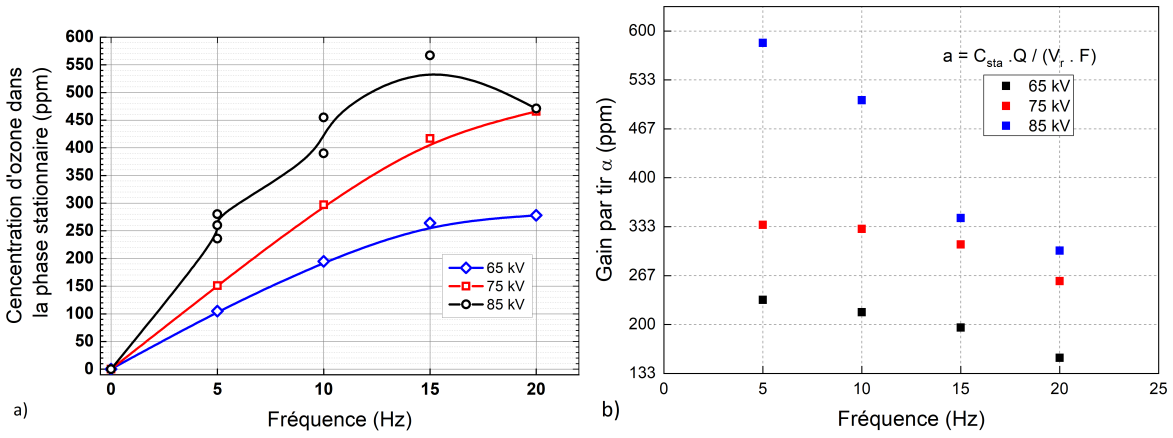


FIGURE 106 – a) Mesures de la concentration de O_3 stationnaire à différentes tensions, fréquences et en voie 1 et 2 du générateur. b) Concentration d'oxygène atomique en fonction de la fréquence de fonctionnement.

mique. Á 65 et 75 kV, la concentration d'ozone double entre 5 et 10 Hz puis l'augmentation ralentit. Comme expliqué ci-dessus, cet effet pourrait venir soit d'un effet de chauffage, soit d'une diminution de la région de production de $O(^3P)$, la décharge devenant plus petite. Ne pouvant distinguer les effets de chauffage et de taille de la décharge, à 15 et 20 Hz, la concentration d'ozone n'est donc peut-être plus si étroitement liée à la concentration de $O(^3P)$ qu'elle ne semble l'être à 5 et 10 Hz.

Á 85 kV, la concentration d'ozone n'est en fait déjà plus tout à fait linéaire entre 5 et 10 Hz. Elle est d'environ 250 ppm à 5 Hz et 425 ppm à 10 Hz. La taille de la décharge étant quasiment identique entre 5 et 10 Hz, il est probable qu'il s'agisse d'un effet de chauffage. En voie 1, le chauffage est très limité en volume, il est de l'ordre de + 50 K en fin de décharge (voir paragraphe 4.1). Seule la région au voisinage de la pointe atteint une température élevée, de l'ordre de 700 K. Sans tenir compte du renouvellement complexe du gaz, la mesure d'ozone à 85 kV et 5 Hz peut donc être considérée comme une limite basse et proche de la concentration de $O(^3P)$ en fin de décharge. Entre 15 et 20 Hz, la concentration d'ozone diminue montrant l'importance des effets de chauffage et de la taille de la décharge.

Á partir des mesures de concentration d'ozone, déterminons le gain par tir (dans tout le volume) en fonction de la fréquence (figure 106 b)). Le gain par tir α est déterminé comme :

$$\alpha = [O_3]_{sta} \frac{Q}{V_p F}$$

où $[O_3]_{sta}$ est la concentration d'ozone dans la phase stationnaire, Q est le débit de gaz, F la fréquence de fonctionnement et V_p est le volume de la décharge (estimé à 1.5 cm^3). Cette mesure nous permet de déterminer une limite basse de la densité d'oxygène atomique moyenne formée par décharge. Á 85 kV et 5 Hz, elle vaut environ : 10^{16} cm^{-3}.

Vérifions que cette densité est inférieure à la densité pour laquelle la recombinaison à trois corps de l'oxygène atomique est la source la plus importante de perte de $O(^3P)$. La fraction de dissociation correspondante vaut : 0.3 %, ce qui est négligeable devant les 4% nécessaires. Nous sommes bien dans des conditions où la mesure d'ozone peut être utilisée pour déterminer une limite basse de la densité moyenne d'oxygène atomique par tir en fin de décharge.

Afin de pouvoir comparer l'efficacité énergétique de la décharge diffuse haute tension (en terme de production d'oxygène atomique) à d'autres décharges, déterminons la concentration d'ozone produite en fonction de l'énergie spécifique par intervalle de temps. L'énergie spécifique E_s est ici définie par l'énergie déposée par la décharge en une impulsion E_{totale} par unité de volume plasma V_{plasma} : $E_s = \frac{E_{total}}{V_{plasma}}$. Cette définition est un peu inhabituelle car généralement, l'énergie spécifique est plutôt rapportée au débit Q qu'au volume de plasma : $E_s = \frac{E_{total}}{Q}F$ (où F est la fréquence). Mais l'utilisation du débit n'est valable que lorsque tout le volume de flux est traité, comme cela peut être le cas dans certains réacteurs de type piston par exemple. Or ici le plasma ne représente qu'une toute petite partie du volume du réacteur.

La figure 107 a) représente la concentration moyenne d'ozone en fonction du produit de l'énergie spécifique (E_s) et de la fréquence de fonctionnement (F) dans toutes les conditions expérimentales et en particulier dans les cas identifiés précédemment où [O] $\simeq [O_3]$. Il apparait que [O] augmente linéairement avec le produit $E_s.F$ jusqu'à 300 $J.L^{-1}s^{-1}$. Les mécanismes de production de l'oxygène atomique sont donc probablement similaires dans les conditions identifiées. Pour des énergies plus importantes, la concentration moyenne d'ozone sature progressivement.

Des mesures expérimentales de la concentration d'ozone produit par une décharge fil-cylindre, très haute tension, dans l'air à pression atmosphérique sont également indiquées [127]. Cette décharge, appelée décharge DCNHC, a été utilisée pour étudier la fragmentation de molécules organiques. Elle est créée par une impulsion nanoseconde de 100 kV avec un front de montée d'environ 6 ns. Ces conditions de déclenchement sont comparables à celle de notre décharge en voie 3 mais avec une géométrie de décharge différente. Cette décharge est en partie filamentaire et le volume de décharge est estimé à un tiers du volume total du réacteur. L'énergie spécifique indiquée dans [127] a donc été multipliée par trois pour la ramener à la définition utilisée ici. L'incertitude sur l'énergie spécifique de ces mesures représente l'incertitude du volume de décharge. L'efficacité de production de l'oxygène atomique semble similaire entre les deux décharges pour les énergies spécifiques où la mesure est fiable.

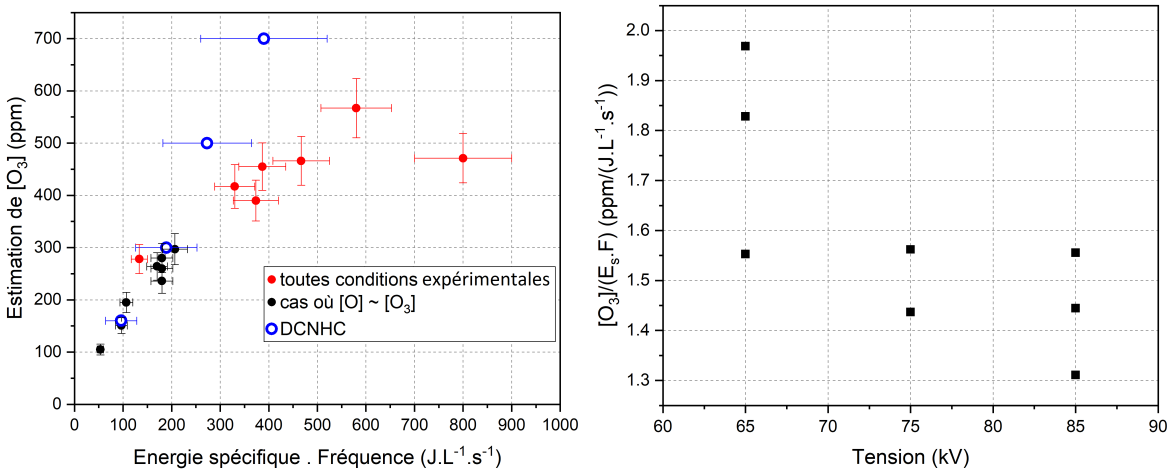


FIGURE 107 – Comparaison de la concentration d'ozone en fonction de l'énergie spécifique de la décharge diffuse haute tension et d'une décharge fil-cylindre haute-tension (100 kV, temps de montée 6 ns, 130 mJ par pulse, volume de 14 cm^3). La méthode de mesure est identique pour les deux décharges. b) Rapport de la concentration d'ozone sur le produit de l'énergie spécifique et de la fréquence dans les conditions retenues où [O] $\simeq$ [O_3].

Dans [127], il a été montré que la décharge DCNHC était deux fois plus efficace qu'une décharge DBD haute-tension filamentaire [128] et trois fois plus efficace que la décharge photo-déclenchée homogène déjà évoquée [30].

La figure 107 b) représente le rapport de la concentration d'ozone sur le produit de l'énergie spécifique et de la fréquence dans les conditions retenues où [O] $\simeq$ [O_3] (correspondant aux cas noirs de la figure 107 a)). Ce rapport semble diminuer légèrement avec la tension entre 65 et 85 kV. Cela signifierait qu'en augmentant la tension, la fraction d'énergie participant à la formation d'atomes d'oxygène atomique diminue. Cette observation avait déjà été faite dans cette décharge pour le radical OH, dans l'air humide avec des concentrations de vapeur d'eau de 0.5 à 2 % [31]. Remarquons tout de même que la variation de la fraction d'ozone produit avec la tension est faible.

4.4 Conclusion partielle

En conclusion, nous avons utilisé les résultats d'un modèle cinétique 0D de décharge homogène dans l'air à pression atmosphérique pour étudier les conditions d'application de la méthode

d'estimation de la densité d'oxygène atomique à partir de la mesure de densité d'ozone en sortie de réacteur. La densité d'oxygène atomique moyenne ainsi estimée est supérieure à 10^{22} m^{-3} correspondant à une efficacité énergétique de 0.1 $molecules.eV^{-1}$. Nous avons montré que la majeure partie de l'oxygène atomique était produite dans le volume de la décharge (bien que la densité maximale de $O(^3P)$ soit mesurée à la pointe) et donc le caractère diffus de la décharge semble favoriser la production d'oxygène atomique. Pour une énergie spécifique donnée, la densité d'oxygène atomique formée est similaire dans les décharges diffuses haute tension pointe-plan et fil-cylindre, bien que la décharge fil-cylindre se développe en partie sous la forme de filaments diffus [127]. D'après les études menées par [127], notre décharge diffuse serait donc 2 à 3 fois plus efficace pour produire de l'oxygène atomique que des décharges DBD haute-tension purement filamentaires ou la décharge photo-déclenchée homogène, probablement dû aux plus fortes valeurs de champ électrique. Par contre, d'après le paragraphe précédent et avec ces estimations de la densité d'oxygène atomique, son efficacité est similaire à celle d'autres décharges NRP diffuses plus basse tension [61]. Cela peut s'expliquer par des valeurs de champ réduit moyen similaires ($\simeq$ 200 Td) dans ces décharges. D'autre part, l'étude de l'effet de la haute tension a révélé que le rapport de la concentration moyenne d'ozone ($\simeq$ [O]) sur l'énergie spécifique est moindre lorsque que la tension augmente. Rappelons que ces résultats sont fondés sur des hypothèses fortes et des mesures plus précises sont nécessaires pour conclure sur la cartographie de la concentration de $O(^3P)$ produite.

5 Cinétique chimique et mécanismes de relaxation en post-décharge

L'efficacité énergétique d'une décharge plasma est évaluée par la répartition de l'énergie injectée dans les différents processus d'excitation, de stockage et de chauffage rapide et par les mécanismes contribuant à la relaxation de cette énergie. Or, les plasmas atmosphériques hors équilibre sont soumis à de multiples processus de transfert d'énergie.

La figure 4 du paragraphe 1.1.2 décrit la fraction d'énergie dissipée par les électrons dans les différents modes d'excitation du diazote et du dioxygène en fonction du champ électrique réduit (excitation vibrationnelle, dissociation, ionisation). Elle met en évidence qu'à fort champ, à

partir de 100 Td, une part grandissante de l'énergie est dépensée dans l'excitation électronique puis l'ionisation du diazote et du dioxygène.

Une étude numérique de la cinétique des décharges d'air à champs relativement forts (150-300 Td), tenant compte de tous les atomes formés, estime que jusqu'à 50 % de l'énergie de ce type de décharge est dépensée dans la dissociation des molécules [110]. Dans la décharge diffuse haute tension, où des champs de 200 Td sont maintenus durant la phase de conduction, nous avions estimé au chapitre précédent une limite basse de la densité d'oxygène atomique produite dans le corps de la décharge : 10^{16} cm^{-3}. Cette densité correspond à une dépense minimum d'énergie de 11 mJ, soit environ 20% de l'énergie dissipée dans la décharge. Une part importante de l'énergie participe donc effectivement à la formation d'atomes réactifs.

Dans les plasmas d'air, la deuxième voie importante de distribution de l'énergie est l'excitation vibrationnelle du diazote. Elle est le mécanisme de stockage largement dominant à champ modéré, entre 10 et 100 Td. Généralement [129, 25, 9], la fonction de distribution vibrationnelle du diazote au tout début de la post-décharge est hors-équilibre (sous l'effet de l'excitation vibrationnelle par impact électronique (transferts e-V) et par quenching d'états excités ($N_2(A)$) [129]. Le plasma est alors décrit par plusieurs températures vibrationnelles, qui sont des paramètres indispensables notamment pour déterminer les chaines réactionnelles et permettre la modélisation de la cinétique chimique. Cette énergie est stockée jusque dans la post-décharge où elle est soumise à différents processus de transferts énergétiques dont les temps caractéristiques sont très variables (de quelques dizaines de ns à quelques ms). Au cours des premières dizaines de microsecondes, la distribution de population vibrationnelle du diazote s'équilibre par des transferts entre niveaux de vibration (transferts V-V). Puis ces réservoirs d'énergie se relaxent vers la translation et participent au chauffage modéré du gaz (transferts V-T).

L'objectif de ce chapitre est double. Dans un premier temps, il est de déterminer si la distribution de champ électrique spécifique de la décharge diffuse haute tension modifie la distribution de population vibrationnelle du diazote et ses mécanismes de relaxation. Dans un deuxième temps, il est de déterminer si cette distribution de champ spécifique permet effectivement de favoriser d'autres modes d'excitation comme l'excitation électronique, l'ionisation

et la formation de radicaux, plus bénéfiques aux applications de dépollution ou de combustion assistée par exemple.

Durant la décharge, l'émission radiative permet d'analyser les transferts d'énergie par SEO. Cependant, pour les espèces non radiatives ou bien durant la post-décharge, l'absence d'émission radiative nécessite l'emploi d'autres techniques pour sonder l'excitation des niveaux ro-vibrationnels de ces espèces. Il existe peu de méthodes de détermination de la température ro-vibrationnelle des espèces non émissives $N_2(X)$ et $O_2(X)$ et de la relaxation énergétique en post-décharge [9]. Les travaux d'A. Lo notamment ont montré que la spectrosopie Raman spontannée est un diagnostic fiable pour l'étude des dépôts d'énergie dans les décharges nanosecondes pulsées [12]. Cette technique a été peu étudiée principalement en raison de la faible efficacité du signal de diffusion Raman, du moins dans le visible. Une application récente de la diffusion Raman dans l'ultraviolet semble montrer que le diagnostic est fiable également à ces gammes spectrales [130]. La stabilité de la décharge permet d'accumuler le signal sur un nombre suffisant d'évènements et rend donc la méthode pertinente pour nos études. Il existe cependant d'autres difficultés. Entre autres, le diagnostic Raman nécessite l'utilisation d'un laser intense qui peut générer de la luminescence, rendant difficile l'analyse du signal Raman. De tels lasers sont très coûteux et nécessitent une certaine expertise. Les mesures qui seront présentées dans ce paragraphe ont donc été réalisées au laboratoire C.O.R.I.A. à Rouen dans le cadre du programme ANR-EXFIDIS, dans l'équipe d'Armelle Cessou.

Pour répondre à la problématique, des expériences utilisant l'effet Raman ont donc été dédiées aux mesures des températures vibrationnelles et rotationnelles du diazote et du dioxygène dans leur état fondamental, durant la post décharge. Ces mêmes mesures permettent également de déterminer les concentrations de ces espèces ainsi que de la pression du gaz et la répartition de l'énergie dans les modes internes des molécules sondées.

5.1 Évolution temporelle des températures rotationnelles et vibrationnelles de $N_2(X)$ sur l'axe

5.1.1 Dans l'air sec à très haute tension

La majorité des études suivantes est réalisée dans l'air ambiant pour s'approcher de conditions d'application de la décharge plus réalistes. Cependant, pour mieux caractériser l'évolution des températures ro-vibrationnelles de $N_2(X)$ dans la décharge diffuse, des expériences préliminaires ont été faites dans l'air sec. Les résultats sur l'axe de la décharge à 1.5 mm de la pointe et 85 kV sont présentés par la figure 108. L'évolution temporelle des différentes températures sont typiques des décharges d'air hors-équilibre à pression atmosphérique. Durant les premières 10 μs, la distribution de population vibrationnelle est hors-équilibre, elle est décrite par deux températures : une température de 1500 K caractérisant la population des niveaux 0 et 1 et une température proche de 5000 K caractérisant tous les niveaux v supérieurs à 1. En 10 à 50 μs, la distribution de population vibrationnelle s'équilibre par des transferts V-V. Sur une échelle de 50 à 500 μs, l'énergie stockée dans les modes de vibration est transférée aux modes de translation et la température du gaz augmente de $+700\ K \pm 200\ K$. Ensuite, la température décroît par diffusion. Cependant, certaines spécificités de la distribution de $N_2(v)$ sont propres à la décharge diffuse et nous allons maintenant nous attarder sur les détails.

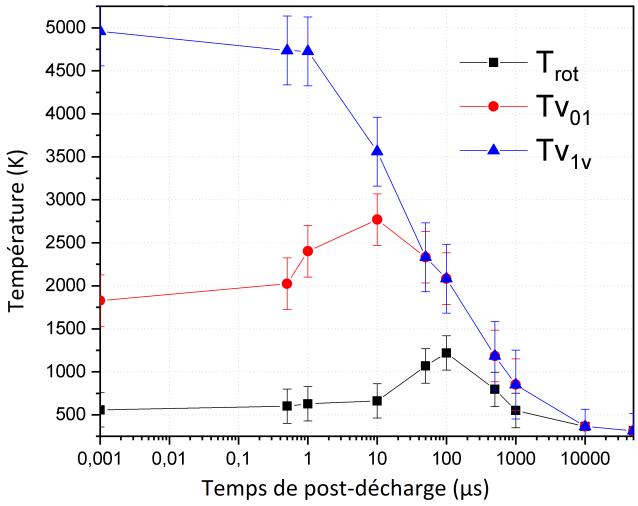


FIGURE 108 – Évolution temporelle des températures vibrationnelles de $N_2(X, v)$ et de la température du gaz au cours de la post-décharge (voie 1, 85 kV, air sec, gap de 18 mm).

Juste après la décharge Dans les premières 300 ns de la post-décharge, l'excitation vibrationnelle des molécules de diazote est due à l'excitation par impact électronique direct ayant eu lieu dans les dix premières nanosecondes et à la désexcitation de hauts niveaux excités du diazote par quenching [110].

La température rotationnelle du diazote est assimilée à la température du gaz (voir paragraphe 4.1.1). Durant les premières 300 ns de la post-décharge, la température du gaz est d'environ 500 $K \pm 200$ K à 1.5 mm de la pointe et 85 kV. Comme rappelé au chapitre précédent, le chauffage du gaz sur de si petites échelles de temps est appelé chauffage rapide (fast heating) et a été précisément décrit par plusieurs auteurs à faible et fort champ [16, 27, 32, 131]. Dans l'air sec, le chauffage rapide est dominé par la dissociation d'O_2 par le quenching des états électroniques excités du diazote, en particulier les états $A^3\Sigma_u^-$, $B^3\Pi_g$, $C^3\Pi_u$, $a'^1\Sigma_u^-$ et $a^1\Pi_g$. Le chauffage rapide est également dû au quenching de $O(^1D)$ avec N_2 et O_2 et à forts champs ($>$400 Td) à la dissociation dO_2 et N_2 par impact électronique [110].

Jusqu'à 10 μs Les processus d'excitation des particules lourdes durant la décharge sont principalement gouvernés par les électrons et sont donc très rapides. Au contraire, les interactions entre particules lourdes ont lieu sur des échelles de temps allant jusqu'à la milliseconde et les distributions de population sont progressivement modifiées. Dans l'air à pression atmosphérique, les mécanismes vibrationnels les plus rapides faisant intervenir les particules lourdes sont les transferts d'énergie entre niveaux de vibration (V-V). L'équilibre est restauré en 10 à 50 μs. Dans le même temps, les transferts vibration-translation (V-T) restent faibles, a priori. Cependant, une augmentation de la température de l'ordre de 100 K est observée suggérant que d'autres processus chimiques ont lieu. D'autre part, ces autres processus de chauffage pourraient être modérés par le refroidissement adiabatique du gaz dû au développement d'une onde de pression (entre 500 ns et 1 μs) qui sera décrite dans ce chapitre.

De 10 à 50 μs Les transferts V-T dominent de 10 à 500 μs, ce qui entraîne le chauffage du gaz. Au niveau de la pointe où une grande quantité d'énergie a été stockée dans les niveaux vibrationnels du diazote, le chauffage du gaz est important et à 100 μs la température du gaz atteint un maximum de 1200 $K \pm 200$ K.

De 500 μs à 1 ms Une fois que toute l'énergie stockée lors de la décharge dans les modes internes des molécules a été libérée sous forme de chauffage, le gaz se refroidit par diffusion thermique et convection.

5.1.2 Effet de la vapeur d'eau

La plupart des applications dont la dépollution de l'air, la combustion assistée par plasma ou le contrôle de flux, se font dans l'air ambiant. Or l'étude de l'effet de l'humidité sur le comportement des décharges a récemment suscité un regain d'intérêt en raison de son impact significatif sur les mécanismes de chauffage et la cinétique en post-décharge [132, 36].

Dans notre étude, des mesures de températures ro-vibrationnelles à très haute tension (85 kV en voie 1) ont été réalisées à quatre degrés d'humidité différents : <1%, 25%, 30% et 73%. L'humidité relative mesurée dans l'air ambiant était de 30%, correspondant à une concentration d'eau de 1,1% à 28°C. Les variations de la concentration de vapeur d'eau étaient de l'ordre de 0,1 %, ce qui est négligeable pour cette étude.

La figure 109 montre l'évolution temporelle des températures de rotation et de vibration de $N_2(X)$ à 1,5 mm de la pointe à 85 kV à différents degrés d'humidité. Il apparait que la concentration de vapeur d'eau doit être supérieure à 1.1% (RH=30%) pour jouer un rôle dans l'excitation rotationnelle et vibrationnelle. La température de rotation dans l'air ambiant atteint 800 $\pm$ 150 K en moins de 300 ns, soit environ 300 K de plus que dans l'air sec. La température des premiers niveaux vibrationnels 0 et 1 est également plus élevée dans l'air humide : elle atteint 2500 K $\pm$ 200 K si RH>30% et 1800 K $\pm$ 200 K sinon. Par contre, les niveaux vibrationnels plus élevés ne semblent pas affectés par la présence de vapeur d'eau. D'autre part, l'allure générale de l'évolution temporelle des différentes températures au cours de la post-décharge est similaire quelle que soit le degré d'humidité. Les mécanismes généraux qui régissent la distribution vibrationnelle de $N_2(X)$ pendant la période de post-décharge semblent donc similaires dans l'air sec et humide.

L'effet de la vapeur d'eau sur la température du gaz a déjà été étudiée dans [36]. Il a été démontré que le chauffage rapide additionnel provient des transferts rapides V-T entre les molécules d'eau ainsi que de la formation exothermique de OH, quel que soit le mécanisme considéré.

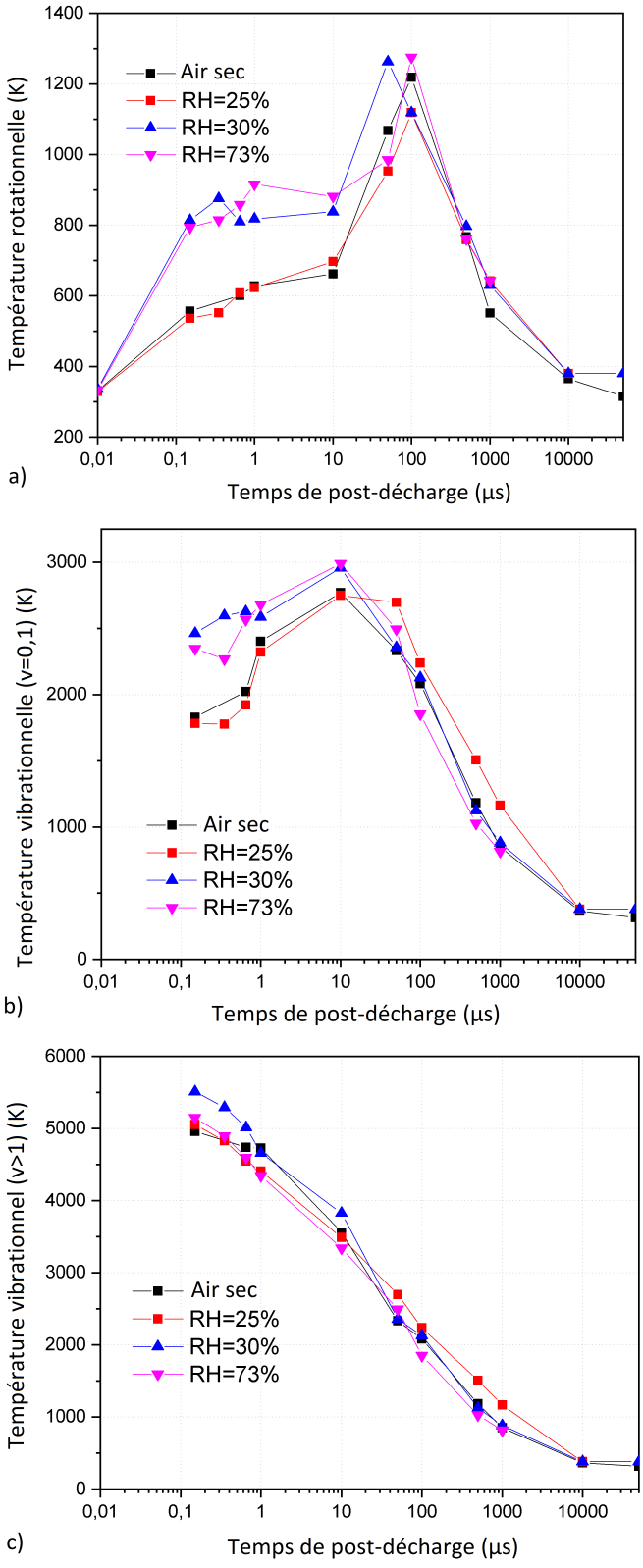


FIGURE 109 – Évolution temporelle des températures rotationnelle (a), vibrationnelle (v=0,1) (b) et (v>1) (c) de $N_2(X)$ sur l'axe de la décharge à 1.5 mm de la pointe, au cours de la post-décharge pour différents degrés d'humidité (air sec, RH=25%, RH=30% et RH=73%) (voie 1, 85 kV, gap de 18 mm).

Dans [36], un modèle cinétique d'une décharge d'air nanoseconde prend en compte la cinétique vibrationnelle de $N_2(v)$, $O_2(v)$ et $H_2O(v)$ ainsi que les réactions formant OH. D'après [36], OH peut être formé par impact électronique à partir de H_2O :

$$H_2O + e \rightarrow H + OH + e(e_{th} = 7eV)$$

$$H_2O + e \rightarrow OH^- + H(e_{th} = 3,58eV)$$

$$H_2O + e \rightarrow H^- + OH(e_{th} = 4,36eV)$$

Cependant, la fraction molaire de H_2O est faible et la fraction de l'énergie électronique utilisée pour produire OH par impact électronique est donc faible. D'autres processus de formation de OH sont les réactions de dissociation de H_2O par quenching avec $O(^1D)$ et $N_2(a)$:

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow 2OH$$

$$N_2(a) + H_2O \rightarrow N_2(v) + OH + H$$

Mais si les atomes $O(^1D)$ sont efficacement quenchés par N_2 et O_2, seule une petite partie d'entre eux interagit avec H_2O. Finalement, d'après [36] la contribution majeure au chauffage du gaz impliquant OH est le processus en deux étapes :

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

où M est soit $O_2(v)$ soit $N_2(v)$ suivit de :

$$O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + O_2(v)$$

Une autre source importante de chauffage rapide due à la vapeur d'eau provient des transferts V-T très rapides de $H_2O(v)$. Effectivement, les vitesses de transfert V-T des modes d'étirement (v1,v3) et de flexion (v2) de H_2O sont respectivement de 100 ns et 40 ns dans l'air atmosphérique à 300 K.

La présence de vapeur d'eau permet aussi d'accélérer la relaxation vibrationnelle des molécules d'oxygène et d'azote car des modes résonnant et quasi résonnant de respectivement $O_2(v = 1)$ et $N_2(v = 1)$ avec H_2O(0,v2,0) ont été identifiés dans [131] :

$$O_2(v) + H_2O(0, 0, 0) \rightarrow O_2(v - 1) + H_2O(0, v2, 0)$$

où $\tau \simeq 3\ \mu s$

$$N_2(v) + H_2O \rightarrow N_2(v-1) + H_2O(v)$$

où $\tau \simeq 170\ \mu s$ à 300 K et 15 μs à 1000 K

Ensuite, $H_2O(0, v2, 0)$ relaxe rapidement par transferts V-T (40 ns).

Parmi ces mécanismes (production de OH et relaxation V-T), l'étude [36] montre que l'augmentation du chauffage rapide en présence de vapeur d'eau est majoritairement due aux transferts V-T des molécules d'eau.

Cependant, il convient de noter que quelques hypothèses ont été faites dans le modèle cinétique utilisé dans [36] qui ne reflètent peut-être pas les particularités de la décharge étudiée ici. Tout d'abord, le modèle cinétique ne prend pas en compte les réactions ion-molécule qui deviennent importantes à des champs élevés (plus de 400 Td). Cette hypothèse peut être une simplification pertinente compte tenu du fait que la prise en compte des réactions ion-molécule (O_2^+, O_4^+ avec H_2O et les réactions impliquant H_3O^+ dans [27]) dans l'air humide n'ont pas d'impact significatif [27, 32]. L'hypothèse la plus importante est que la densité du gaz évolue instantanément avec la température selon la loi des gaz parfaits sur les courtes périodes de chauffage rapide. Or, la variation de la densité de l'air en réponse à une augmentation de la température n'est pas immédiate mais prend une centaine de ns pour les streamers à pression atmosphérique. Cette inertie est d'ailleurs confirmée par les densités du diazote et du dioxygène moléculaires mesurées dans ce travail (figure 113) et sera détaillée dans une prochaine section. Par conséquent, le champ réduit pourrait être surestimé dans la simulation conduisant à une modification de la production des espèces radicalaires. Les champs élevés favoriseraient la dissociation de l'eau par impact électronique par rapport à l'excitation vibrationnelle. Ainsi les échanges V-T précités pourraient être sous-estimés par le modèle et leur rôle dans le chauffage rapide serait en fait plus important. Pourtant, le modèle tient compte d'une équation d'énergie et utilise la loi des gaz parfait comme relation de fermeture. Ce point nécessiterait une étude plus approfondie du modèle numérique.

Comme une part importante d'énergie est stockée dans $N_2(v)$, malgré des temps de relaxation V-V longs entre $N_2(v)$, $O_2(v)$ et H_2O (170 et 3 μs respectivement), il est possible que

ce mécanisme de relaxation en deux étapes ait un rôle dans le chauffage rapide du gaz [110]. Cela aurait pour effet de diminuer la population des niveaux vibrationnels 0 et 1. D'autre part, comme expliqué dans [36], la population de $N_2(v = 1 - 8)$ en présence de vapeur d'eau (RH>30%) diminue du fait qu'une fraction significative de l'énergie des électrons excite désormais les niveaux vibrationnels des molécules d'eau. Malgré ces deux mécanismes, la température des niveaux vibrationnels 0 et 1 mesurée expérimentalement dans la décharge diffuse est plus importante en présence d'eau (RH>30%), et les niveaux supérieurs ne sont pas affectés. Cela pourrait suggérer que ces mécanismes ne sont pas dominants.

5.1.3 Effet de l'amplitude de tension

Au paragraphe 3.2, nous avons observé de nettes modifications du profil de champ en fonction de l'amplitude de tension. Notamment, nous avons observé une forte extension spatiale du champ pendant la propagation et également le maintien de champs élevés, proches du champ critique d'ionisation dans le canal de plasma. En présence également de fortes densités électroniques (voir paragraphe 3.3.3), les densités de puissance électrique à haute tension sont donc particulièrement élevées. Comment cela affecte-t-il la distribution ro-vibrationnelle de $N_2(X)$? Des mesures ont été réalisées à 65 et 85 kV dans l'air ambiant (1% de vapeur d'eau). La figure 110 présente l'évolution temporelle des températures rotationnelle et vibrationnelles de $N_2(X)$ sur l'axe de la décharge à 1.5, 9 et 16.5 mm.

A 1.5 mm et 65 kV, malgré 1% de concentration de vapeur d'eau, il n'y a pas de chauffage significatif du gaz par des mécanismes de chauffage rapide et le chauffage dû aux transferts V-T est aussi très limité ($T_{gaz} \simeq 450\ K$ à 500 μs). La distribution vibrationnelle est toujours fortement hors-équilibre mais la température vibrationnelle est assez faible : $T_{v1v} = 4000\ K$, $T_{v01} = 1000\ K$. Á 85 kV, la durée de la décharge est aussi courte mais la distribution vibrationnelle de N_2 est excitée au moins jusqu'au niveau 10, tandis que seuls les 5 premiers niveaux sont observés à 65 kV, montrant que les mécanismes d'excitation sont favorisés par la très haute tension. Une explication probable est que la densité électronique est plus importante à 85 kV. Une autre explication pourrait venir d'une répartition différente de l'énergie électronique à 65 et 85 kV. Nous avons dit au précédent paragraphe que la distribution de champ dans la décharge diffuse favorisait l'excitation électronique de N_2 par rapport à l'excitation vibrationnelle et également

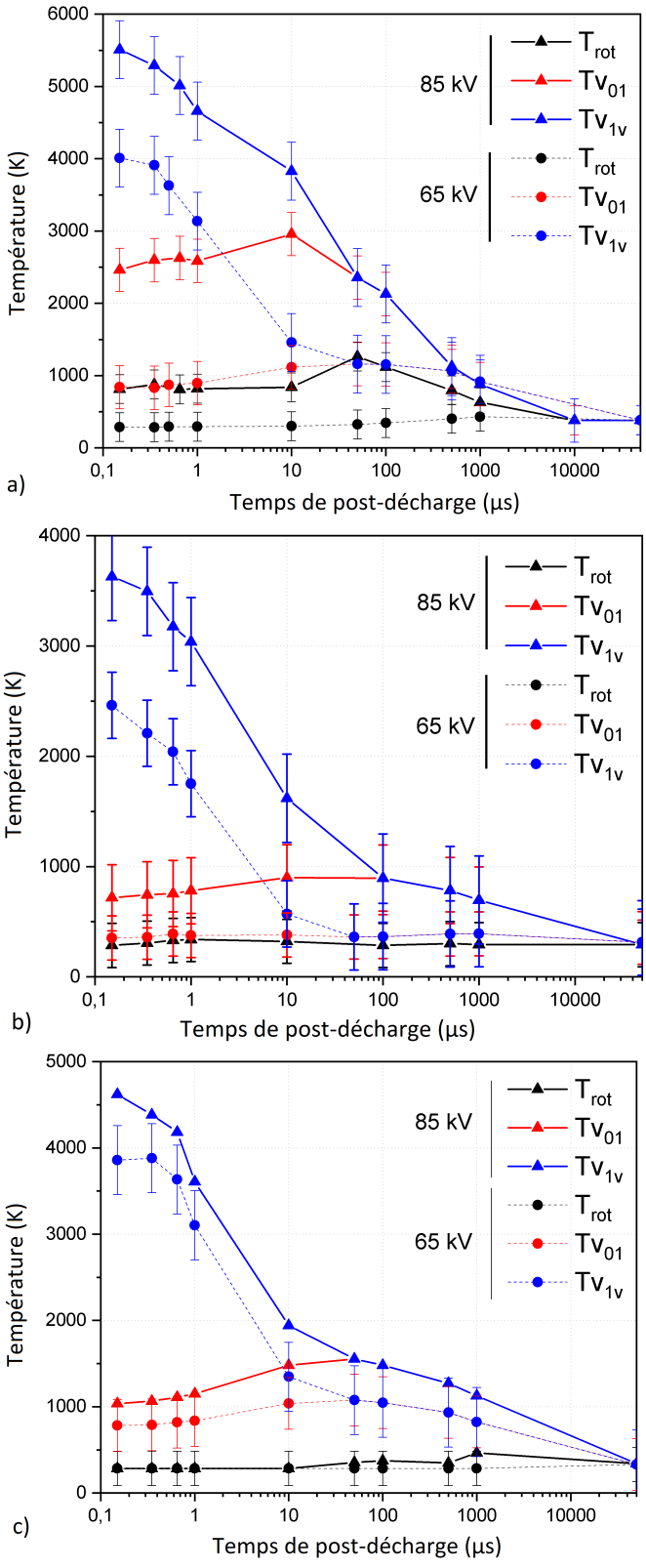


FIGURE 110 – Évolution temporelle des températures rotationnelle et vibrationnelles (v=0,1 et v>1) de $N_2(X)$ au cours de la post-décharge à 65 et 85 kV dans l'air ambiant (voie 1, gap de 18 mm, RH=30%) à différentes positions sur l'axe : a ($z = 1.5mm$), b ($z = 9mm$), c ($z = 16.5mm$).

la formation d'ions. Ainsi, une grande part des mécanismes d'excitation vibrationnelle de N_2 pourraient être des mécanismes indirects, nécessitant la formation préalable des ions ou des molécules N_2^*. Une explication possible de la faible excitation vibrationnelle à 65 kV est donc la moindre proportion de l'excitation vibrationnelle par quenching avec des états excités du diazote.

Á 9 mm et 65 kV, l'excitation vibrationnelle de N_2 est très limitée et la température des premiers niveaux vibrationnels (0,1) est à l'équilibre avec la température du gaz, dans la limite de sensibilité de la méthode. La température des niveaux vibrationnels supérieurs à 1 s'équilibre toujours en 10 à 50 μs avec les autres températures mais il n'y a pratiquement pas de chauffage du gaz. Á 85 kV, L'excitation vibrationnelle des premiers niveaux est suffisante pour être mesurée mais la température du gaz reste inférieure à la limite de détection.

A 17 mm, les différences entre l'excitation vibrationnelle des décharges à 65 et 85 kV sont faibles. Les températures vibrationnelles sont proches et observent exactement les mêmes évolutions temporelles. Cela pourrait peut-être signifier que la phase de propagation a un rôle très important dans l'excitation vibrationnelle de $N_2(X)$. En effet, au niveau du plan, le gaz est uniquement soumis à la phase de conduction, contrairement aux autres positions où des différences significatives entre les distributions rotationnelles et vibrationnelles ont été observées. Au paragraphe 3.2, nous avons observé d'importantes différences dans les distributions de champs réduits à 65 et 85 kV lors de la propagation de la décharge pouvant favoriser l'excitation du diazote à haute tension, tandis qu'elles étaient très proches dans les premiers instants suivants la jonction au plan. Dans les deux cas de tension, le chauffage du gaz est inférieur à la limite de la sensibilité de la méthode.

En conclusion, il apparait qu'à 65 kV, les mécanismes de relaxation vibrationnelle sont similaires et se produisent sur les mêmes échelles de temps qu'à 85 kV, mais sont plus ou moins efficaces. L'effet de la tension dépend fortement de la position le long de l'axe pointe-plan. Á la pointe, le chauffage du gaz est inférieur à la limite de détection à 65 kV, suggérant une faible production d'espèces excités de N_2. Á 9 mm, La température des premiers niveaux vibrationnels (0,1) est à l'équilibre avec la température du gaz et à 16.5 mm les distributions de $N_2(X, v)$ sont similaires, suggérant que la phase de propagation a un rôle important dans la distribution

de $N_2(X)$.

5.1.4 Effet des caractéristiques de l'impulsion de tension

L'augmentation de la durée de l'impulsion de 6 à 10 ns (passage de la voie 1 à la voie 2 du générateur) ne modifie pas fondamentalement les mécanismes régissant la distribution de $N_2(v)$ et la relaxation de l'énergie (figure 111). La succession des transferts e-V, puis V-V et V-T explique toujours l'évolution des distributions et les temps caractéristiques de ces transferts sont toujours identiques. Cependant, une durée d'impulsion rallongée en conservant tous les autres paramètres identiques (le temps de montée est presque identique : 2.8 ns au lieu de 2 ns) favorise une légère excitation vibrationnelle pendant la décharge, en particulier dans le corps faiblement excité de la décharge et au niveau de la pointe le chauffage du gaz est plus rapide et plus intense (jusqu'à 2000 K à 100 μs). Les résultats obtenus avec la décharge diffuse en voie 2 sont proches de ceux obtenus avec une impulsion près de deux fois plus longue mais avec des tensions plus faibles [12]. Dans [12], un générateur FID est aussi utilisé, fonctionnant à 10 Hz. L'amplitude de l'impulsion est de 25 kV avec une durée à mi-hauteur de 25 ns et un temps de montée de 5 ns. Elle engendre une impulsion de courant de 65 A et l'énergie déposée par la décharge dans le milieu est de 20 mJ par impulsion (elle est calculée avec la même méthode que cette étude). L'évolution de la température du gaz est très similaire au cas de la décharge diffuse. Juste après la décharge, le chauffage rapide conduit a une température de 1000 K à 1.5 mm de la pointe. Pour N_2, les processus V-T entre 10 et 100 μs conduisent à une augmentation de la température de translation de 1000 à 2000 K. La distribution vibrationnelle par contre est différente puisqu'elle est presque à l'équilibre à 1.5 mm de la pointe, avec 5800 K pour les premiers niveaux vibrationnels et 7000 K pour les autres niveaux. L'équilibre vibrationnel est néanmoins atteint en 10 à 50 μs également. Après 100 μs, l'énergie vibrationnelle emmagasinée est devenue faible et les températures décroissent par diffusion et convection.

5.1.5 Distribution radiale de $N_2(X)$

Les mesures de champ réduit ont montré que pendant la propagation des champs supérieurs au champ critique d'ionisation étaient maintenus radialement jusqu'à 8 mm de l'axe, au centre

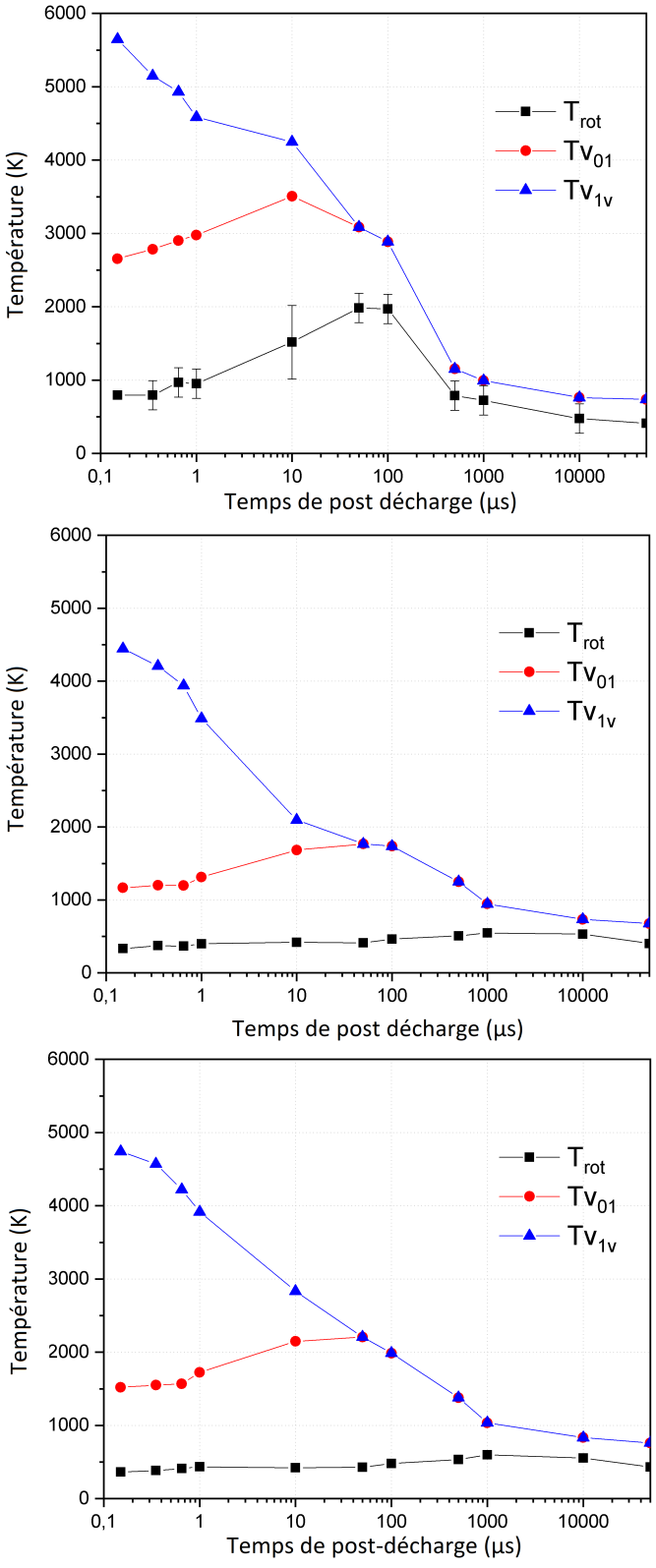


FIGURE 111 – Évolution temporelle des températures rotationnelle et vibrationnelles (v=0,1 et v>1) de $N_2(X)$ au cours de la post-décharge à 85 kV en voie 2 (temps de montée 2.8 ns, durée de l'impulsion à mi-hauteur 10 ns) dans l'air ambiant (gap de 18 mm) à différentes positions sur l'axe : a ($z = 1.5mm$), b ($z = 9mm$), c ($z = 16.5mm$).

du gap. La distribution de $N_2(X, v)$ est effectivement étendue radialement sur des distances comparables. La figure 112 montre la distribution radiale de $N_2(X, v)$ juste après la décharge à 1.5 mm de la pointe et à 500 μs à 9 mm pour une impulsion de 85 kV en voie 1 dans l'air ambiant (gap de 18 mm). L'extension radiale et la forme de la distribution radiale dépend de la température considérée. Au voisinage de la pointe, les températures rotationnelles et des premiers niveaux vibrationnels sont très piqués tandis que la température des niveaux vibrationnnels supérieurs décroit linéairement. La température roationnelle n'est déterminée avec une bonne précision qu'au delà de 500 K car entre 300 et 500 K, les spectres ro-vibrationnels Raman sont quasiment identiques. En deçà de 500 K, le résultat de la température rotationnelle est très influencé par la fonction de distribution instrumentale comme observé sur la figure 112 b) : les oscillations sont dues à de légères différences de la fonction d'appareil de chacune des 7 régions d'intérêt tracées correspondant à une mesure. On retrouve également sur ces figures les variation des profils de température vibrationnelle selon l'axe pointe-plan : très étroit et intense à la pointe, plus large et homogène au centre mais avec une rupture brutale aux bords.

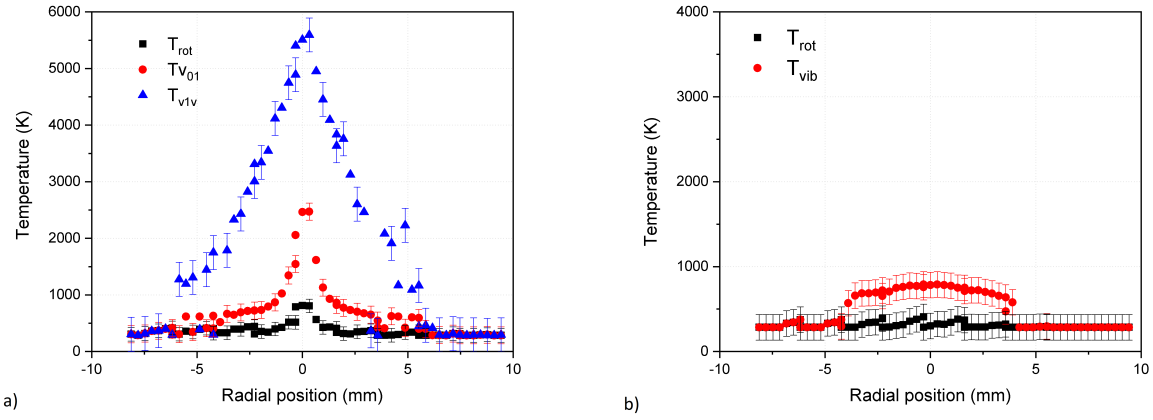


FIGURE 112 – Évolution radiale des températures rotationnelle et vibrationnelles (v=0,1 et v>1) de $N_2(X)$ juste après la décharge à 1.5 mm de la pointe (a) et à 500 μs à 9 mm (b) pour une impulsion de 85 kV en voie 1 dans l'air ambiant (gap de 18 mm).

5.2 Profils temporels de densité et de pression

L'évolution temporelle des densités d'azote et d'oxygène moléculaire sont présentées en figure 113. Elles sont obtenues en calibrant le système avec l'intensité du signal dans un cas de

référence, en l'occurrence dans l'air ambiant sans décharge. Le rapport des intensités du signal Raman en présence de décharge et sans décharge ne dépend alors plus que des rapports des densités avec et sans décharge et du rapport des sections efficaces de diffusion Raman.

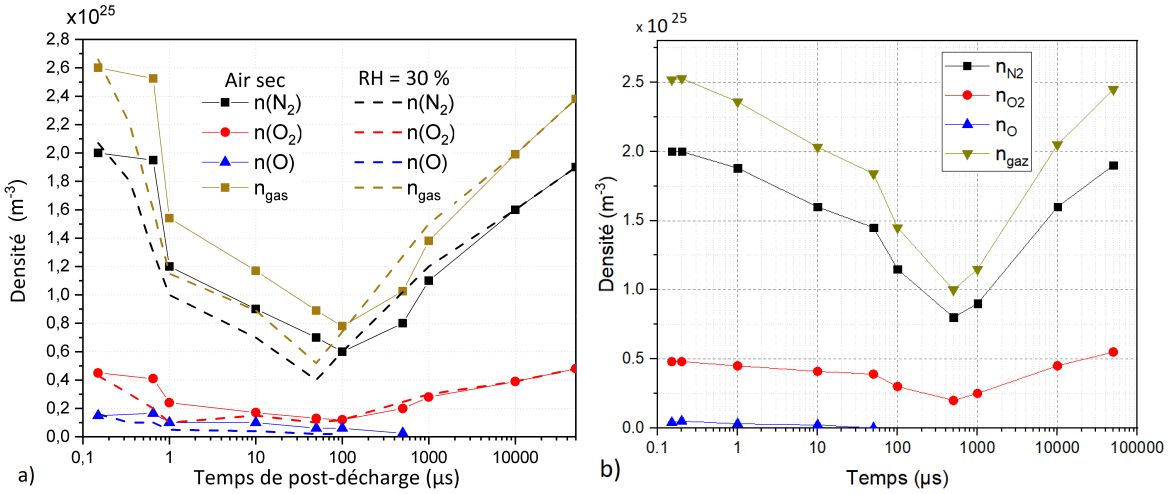


FIGURE 113 – Évolution temporelle des densités de $N_2(X)$ et $O_2(X)$ à 1.5 mm a) et 2.5 mm b) de la pointe pour une impulsion de 85 kV en voie 1 dans l'air sec et dans l'air ambiant (gap de 18 mm).

Sur les premières 500 ns de la post-décharge, les densités moléculaires ne sont pas affectées par le chauffage rapide qui est donc considéré comme isochore. La pression augmente alors proportionnellement à la température. Par contre, les valeurs des densités sont impactées par la dissociation du diazote et du dioxygène. La dissociation du diazote est faible à 1.5 mm puisque la densité mesurée par SR à 150 ns est égale à la densité de l'air sans décharge, aux incertitudes près. Par contre, la dissociation des molécules d'oxygène est très élevée à 1.5 mm de la pointe avec 15% de dissociation dans l'air sec dans les premiers instants, et 5% à 2.5 mm (figure 114 a)). Ce taux de dissociation est classique pour les décharges pulsées nanosencondes dans l'air [129, 60, 25]. La densité d'oxygène atomique est estimée à partir de l'évolution du quotient des densités de N_2 et de O_2 dans la décharge par rapport au cas sans décharge (1 :4), comme présenté au paragraphe 2.9.3. Malgré une cohérence et une répétabilité des résultats, la mesure est définie à un facteur 2 près, elle provient des incertitudes sur les densités de N_2 et O_2 (incertitude sur la détermination de la température, sur les constantes spectroscopiques et la qualité du signal) et des hypothèses de la méthode (pas de dissociation du diazote). Ce taux

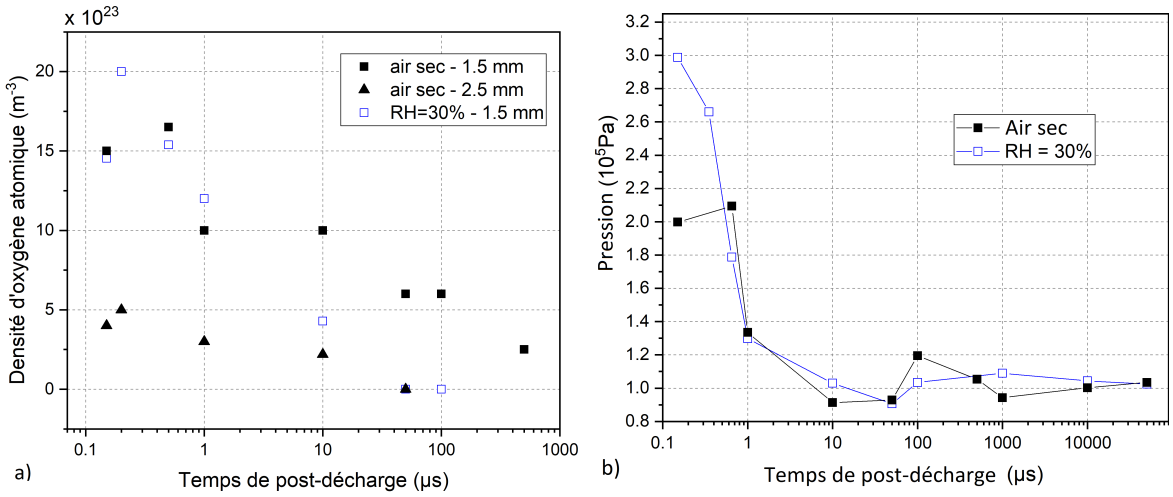


FIGURE 114 – Évolution temporelle de la densité d'oxygène atomque a) et de la pression du gaz b) à 1.5 mm de la pointe pour une impulsion de 85 kV en voie 1 dans l'air sec et dans l'air ambiant (gap de 18 mm).

de dissociation de 15% est très élevé par rapport au taux minimum d'environ 0.2% qui avait été estimé au chapitre précédent dans le corps de la décharge (correspondant à une densité de $1-2\times10^{22}$ m^{-3}), signifiant qu'il y a un fort gradient de densité entre la pointe et le corps de la décharge.

Entre 500 ns et 10 μs, une onde de choc se développe qui rétablit la pression (figure 114 b)). Elle s'accompagne de l'expansion du gaz, la densité totale chute de 2.45 à 1.2×10^{25} m^{-3} en 1 μs.

Entre 50 et 500 μs, l'expansion du gaz est accentuée par le chauffage dû aux transferts V-T. Á 1.5 mm de la pointe, dans l'air sec, la densité du diazote atteint un minimum de 6×10^{24} m^{-3} à 100 μs, où la température vaut 1200 K et 8×10^{24} m^{-3} à 2.5 mm où la température est de l'ordre de 400 $K\pm200$ K.

Á 100 μs, un rebond de pression est observé dont la raison n'est pas certaine. Elle ne peut pas correspondre à l'arrivée de l'onde de choc partant du plan car le rebond est très tardif. Il s'agit probablement d'un artéfact dû à l'incertitude importante de la mesure de température à ces temps de post-décharge. En effet, la densité du gaz étant faible à 100 et 500 μs à cause des hautes températures, le signal Raman et donc le rapport signal/bruit est faible et l'ajustement des spectres plus incertain.

Enfin, entre 500 μs et 10 ms, le gaz relaxe par diffusion.

Détaillons les temps de décroissance de l'oxygène atomique mesurés (figure 114a)). Dans l'air sec, il est de l'ordre de 500 μs à 1.5 mm de la pointe et 50 μs à 2.5 mm. Dans l'air humide (RH=30%), il est de 200 μs à 1.5 mm (figure 114 a)). Au chapitre précédent, nous avons discuté de la cinétique de l'oxygène atomique dans l'air sec. Nous avons établi qu'une grande partie de l'oxygène atomique est convertie en ozone ou se recombine avec l'ozone en quelques dizaines de μs à température ambiante et quelques centaines de microsecondes à 500 K. Une augmentation de température ralentit donc la perte d'oxygène atomique. La température mesurée par SRS à 1.5 mm de la pointe et à 2.5 mm était respectivement environ 1200 K et environ 350 K. Le taux de recombinaison est plus rapide à haute température et vaut 5×10^{-46} $m^6 s^{-1}$ à 1200 K. Cela correspond à un temps de décroissance de l'oxygène de $\frac{1}{k[O][N_2]} \simeq 200$ μs pour une densité initiale d'O de 1.5×10^{24} m^{-3} comme mesurée à 1.5 mm. Le temps de décroissance expérimental estimé est de 500 μs dans ces conditions. Á 2.5 mm, la température est estimée à environ 350 K et c'est la réaction de formation de l'ozone qui conduit au taux de décroissance le plus court, 25 μs pour une densité initiale d'O de 4×10^{23} m^{-3}. Ces ordres de grandeur correspondent bien aux mesures des temps de décroissance de $O(^3P)$ mesurés dans la décharge diffuse. Notons que la différence des temps de décroissance entre 1.5 et 2.5 mm aurait aussi pu être due à des mouvements de convection plus importants à 2.5 mm qu'à 1.5 mm. Mais les vitesses du gaz modélisées par la simulation fluide et présentées au paragraphe 2.6 sont beaucoup trop faibles.

Entre l'air sec et l'air humide, il pourrait également y avoir un effet de la température. Á 1.5 mm de la pointe, la température du gaz est initialement de 500 K dans l'air sec et 800 K dans l'air humide puis atteint environ 1200 K vers 50 à 100 μs dans les deux cas. L'augmentation de température due à l'humidité ayant sur le temps de décroissance l'effet inverse de celui observé, un autre phénomène doit donc influencer davantage la densité d'oxygène atomique. Dans [36], il a été montré qu'en présence de 2% de vapeur d'eau, la concentration de $O(^3P)$ est plus faible qu'en présence de seulement 0.1% de vapeur d'eau à cause des réactions de formation de OH et du quenching de l'oxygène avec OH et H_2O :

$$H + O_2 + M \rightarrow HO_2 + M$$

suivi de

$$O(^3P) + HO_2 \rightarrow OH + O_2(v)$$

et

$$OH + O(^3P) \rightarrow O_2(v) + H$$

$$O(^1D) + H_2O \rightarrow OH + OH$$

Ces réactions constituent des pertes importantes d'oxygène atomique au cours de la post-décharge et peuvent expliquer les évolutions temporelles observées en figure 114 a).

5.3 Mesures de pression et de température par imagerie Schlieren synthétique (BOS : Background Oriented Schlieren)

Des mesures d'imagerie Schlieren synthétique ont été réalisées afin de mesurer le champ de masse volumique au sein du fluide. Le traitement de ces mesures n'est pas encore finalisé. Nous montrons seulement ici quelques résultats préliminaires en figure 115 et 116 qui ont pour seul objectif de démontrer la faisabilité de l'application de cette méthode à notre décharge. Puisque plus le gaz est chaud, plus le signal est important, nous montrons des résultats obtenus avec la voie 2 du générateur.

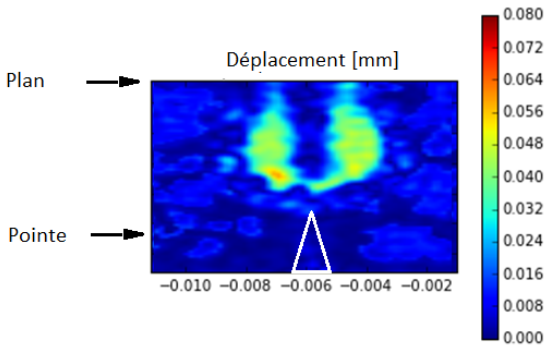


FIGURE 115 – Déplacement observé avec la voie 2 à 85 kV, avec un gap de 14 mm, à 46 μs.

La figure 115 a) montre le déplacement mesuré à 46 μs après le déclenchement de la décharge, c'est-à-dire la déviation des rayons lumineux par les gradients d'indice optique liées à la variation de la masse volumique du plasma lors sa traversée. Les positions de la pointe

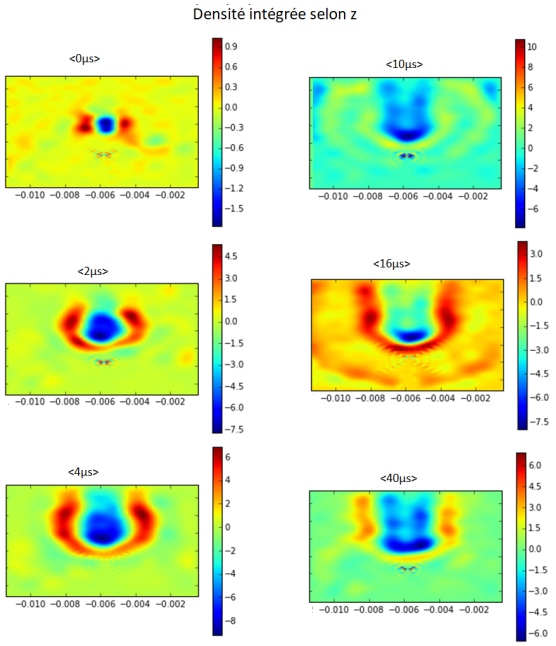


FIGURE 116 – Évolution temporelle des densités intégrées juste après la décharge puis à 2, 4, 10, 16 et 40 μs.

et du plan sont indiquées par des flèches. Le triangle blanc représente la pointe. Á ces temps de post-décharge, l'onde de choc a déjà eu lieu et est sortie du champ de vision. La pression atmosphérique a été rétablie et le déplacement mesuré est uniquement dû aux gradients de température. La trajectoire des faisceaux lumineux n'est pas déviée sur l'axe car les gradients de masse volumique sont dans l'axe des faisceaux. Des tâches de faible intensité sont observées qui apparaissent après la procédure d'inter-corrélation décrite au paragraphe 2.9.4. Elles sont probablement liées aux variations d'intensité tir à tir du faisceau laser. Cela semble montrer qu'une source continue serait plus adaptée dans le cas de notre décharge. (Le choix d'un laser haute fréquence était dû à l'étude parallèle avec le même dispositif de phénomènes de turbulence dans des flammes et des jets continus d'acétone dans l'air et des mesures haute fréquence permettaient de suivre les mouvements turbulents.)

La figure 116 met en évidence la propagation de l'onde de choc et permet de mesurer sa vitesse de propagation qui est de 0.4 $mm.\mu s^{-1}$.

Une étude plus approfondie de ces mesures est en cours.

5.4 Énergie par molécule

Nous avons vu que les mécanismes de relaxation en post-décharge dépendaient du gaz et de la forme de l'impulsion de tension. Dans le cas du diazote, déterminons en eV/molecule les quantités d'énergie stockées dans les différents modes de stockage internes de la molécule (vibration, translation) selon ces conditions. En particulier, nous allons comparer dans l'air ambiant les impulsions de tension des voies 1 et 2 à 85 kV.
L'énergie cinétique moyenne des molécules de diazote est déterminée selon :

$$E_{cin} = E_{trans} + E_{rot} = \frac{5}{2}kT$$

L'énergie vibrationnelle moyenne des molécules de diazote est déterminée selon :

$$E_{vib} = \Sigma_V \Sigma_J f_{V,J}(T, T_{v01}, T_{v1v}) \times [E_{vib}(v) - E_{vib}(v=0)]hc$$

où $f_{V,J}(T, T_{v01}, T_{v1v})$ est la fonction de distribution ro-vibrationnelle de $N_2(X)$ qui est mesurée par diffusion Raman et $E_{vib}(v)$ est l'énergie vibrationnelle du niveau v, qui est une donnée tabulée sur le site du NIST.

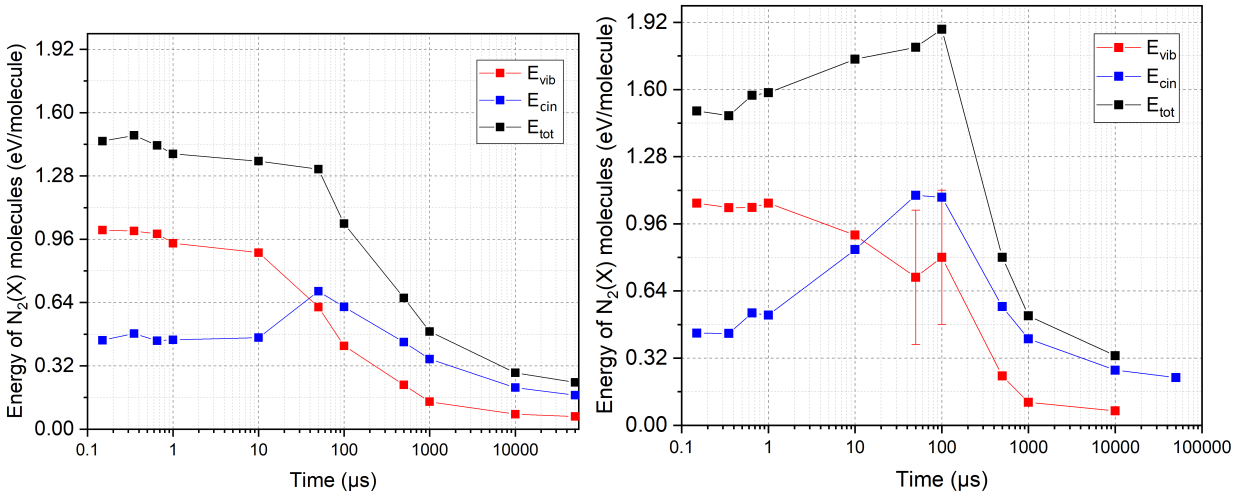


FIGURE 117 – Évolution temporelle des énergies cinétique et vibrationnelle moyenne des molécules N_2 au cours de la post-décharge à 1.5 mm de la pointe, pour une impulsion de 85 kV, dans l'air ambiant en voie 1 (a) et 2 (b) (gap de 18 mm).

En voie 1, l'énergie de translation reste constante tant que les processus de transfert V-T ne sont pas importants (figure 117 a)). Jusqu'à 10 μs, l'énergie cinétique par molécule de $N_2(X)$ est de 0.48 $eV/molecule$. La part d'énergie stockée dans les niveaux vibrationnels est environ

3 fois supérieure au début de la post-décharge. Au bout de 1 μs, l'onde de choc a induit une baisse détectable de l'énergie vibrationnelle de $N_2(X)$. Entre 10 et 500 μs, les transferts V-T induisent un chauffage du gaz important : la baisse de l'énergie vibrationnelle s'accompagne d'une montée importante de l'énergie cinétique qui atteint 0.65 $eV/molecule$. Dès 50 μs, autant d'énergie est stockée sous forme cinétique que sous forme vibrationnelle. La diffusion induit une baisse de l'énergie cinétique dès 500 μs et le gaz est totalement relaxé au bout d'une dizaine de ms.

Si dans l'air humide, juste après la décharge, un tiers de l'énergie des molécules d'azote dans leur état fondamental est stockée sous forme cinétique, elle ne représente plus que 10% dans l'air sec. Ainsi, en voie 1, dans l'air sec, la part d'énergie utilisée pour le chauffage du gaz est considérablement limitée. Cette tendance est confirmée par un modèle numérique de la cinétique d'une décharge dans l'air humide [36], où plus de 70% de l'énergie est stockée dans $N_2(v)$, contre près de 90% dans l'air sec (et 3% dans $H_2O(v)$).

Insistons sur le fait que le pourcentage d'énergie vibrationnelle par rapport à l'énergie totale d'une molécule décrit uniquement l'énergie stockée dans les niveaux vibrationnels de N_2 et l'énergie cinétique. Il ne peut pas rendre compte de l'importance des processus de dissociation, d'ionisation ou d'autres processus par rapport à l'excitation vibrationnelle. Ainsi ce n'est pas un calcul du pourcentage d'énergie électrique allant dans $N_2(v)$ mais plus simplement une répartition entre énergie vibrationnelle et cinétique de $N_2(X)$.

Par rapport à la décharge de [129] (air sec), puisque la décharge diffuse chauffe moins, l'énergie est préférentiellement stockée dans les niveaux vibrationnels d'$N_2(X)$. Dans [129], seule 48% de l'énergie est stockée dans $N_2(v)$, 2% dans $O_2(v)$ et 19% dans le chauffage rapide. Ainsi, un traitement nécessitant un fort hors-équilibre et peu de chauffage aura avantage à considérer une décharge de temps de montée rapide et une durée d'impulsion courte.

5.5 Conclusion partielle

Les mécanismes d'excitation et de relaxation ro-vibrationnels du diazote dans la décharge diffuse haute-tension sont très standards. Lors de la décharge, le diazote est excité par impact

électronique et par quenching d'états excités comme $N_2(A)$. La distribution vibrationnelle est hors-équilibre, elle est caractérisée par deux températures de vibration. L'une décrit les premiers niveaux vibrationnels 0 et 1, l'autre décrit tous les autres niveaux vibrationnels (v>1) qui sont surpeuplés par rapport à une distribution Boltzmanienne. L'équilibre vibrationnel s'établit en 10 à 50 μs sous l'effet des transferts V-V. Puis l'énergie stockée dans ces modes de vibration est convertie en énergie cinétique par les transferts V-T en 100 à 500 μs. D'autre part, l'excitation ro-vibrationnelle initiale est inhomogène le long de l'axe. La température du gaz atteint jusqu'à environ 1200 K à la pointe (85 kV, 18 mm, air ambiant) tandis qu'elle reste inférieure à 500 K, dans le reste du volume.

Outre la tension, il a aussi été montré que la durée de l'impulsion de tension permet de contrôler l'excitation vibrationnelle et le chauffage de la décharge. Ainsi, entre les voies 1 et 2 du générateur, pour lesquelles la FWHM de la tension est respectivement de 5 et 10 ns, la température du gaz a augmenté de 1200 à 2000 K après la relaxation V-T. Il est donc possible de contrôler le chauffage de la décharge sans modifier profondément les mécanismes de transfert énergétique en ajustant la durée de l'impulsion de tension.

La distribution spatiale de l'excitation ro-vibrationnelle de la décharge diffuse est également très étendue radialement, en accord avec le maintien de champs supérieurs à 100 Td sur près de 8 mm durant la propagation (voir paragraphe 3.2). A mesure que le gaz se dilate sous l'effet du chauffage, l'excitation ro-vibrationnelle des molécules s'étend légèrement au cours de la post-décharge. L'humidité a pour principal effet d'amplifier le chauffage rapide, comme il a été montré au chapitre précédent. Cela est principalement dû à la formation exothermique des molécules OH et au transfert V-T très rapide des molécules d'eau (quelques dizaines de ns). Les mesures de densité et de température ont permis de déterminer la pression dans le gaz (2 bar dans l'air sec à la pointe et 3 bar dans l'air ambiant) et d'identifier le départ de l'onde de choc vers 500 ns. La densité d'oxygène atomique est également estimée à 1.5 mm de la pointe (où la densité est suffisante). Elle est évaluée à environ 1.6×10^{24} m^{-3} correspondant à près de 20 % de dissociation.

Il apparait donc que les différences principales avec les autres décharges sont plutôt visibles en début de décharge avec une distribution spatiale volumique et un hors-équilibre vibrationnel important entre v=0,1 et v>1. Mais l'excitation vibrationnelle des molécules d'azote reste

élevée malgré les forts champs et les processus de relaxation sont similaires. En terme de réactivité, les densités d'oxygène atomique élevées semblent très localisées au niveau de la pointe ($10^{24}\ m^{-3}$). Le reste du volume est moins actif avec des densités estimées au minimum à quelques $10^{22}\ m^{-3}$ ce qui représente environ 20 % de l'énergie totale dissipée dans la décharge ($simeq$ 10 mJ). Cette inhomogénéité traduit la répartition de l'énergie dans le volume de la décharge. Pour déterminer si la décharge diffuse haute-tension induit une cinétique plus réactive que des décharges filamentaires de tension modérée, il faudrait encore déterminer précisemment l'énergie dépensée dans l'excitation vibrationnelle de $N_2(X)$ par rapport à l'énergie totale dissipée dans la décharge. Aussi, des mesures beaucoup plus précises de la densité d'azote et d'oxygène atomique par TALIF par exemple sont nécessaires pour mieux décrire les zones réactives du plasma.

Du point de vue des applications, les températures faibles mesurées en voie 1 peuvent être intéressantes pour certaines applications de dépollution ou de contrôle de flux. Dans le domaine de la combustion assistée au contraire, des décharges de plus longues durées seraient plus favorables. A ce titre, il serait intéressant d'approfondir l'étude en voies 2 et 3 et de déterminer l'influence du taux de montée en tension sur l'excitation ro-vibrationnelle et le chauffage.

Conclusion générale et perspectives

Dans l'air à pression atmosphérique, de nouveaux types de décharges électriques ont été mises en évidence ces dernières années, avec l'application de surtensions très élevées (de l'ordre de 50 $kV.ns^{-1}$). Leurs caractéristiques générales de diffusivité et de rapidité soulèvent des interrogations sur les mécanismes fondamentaux qui prennent part dans des conditions de champ électrique intense. En particulier, grâce à ces fortes intensités de champ, la génération d'électrons de haute énergie dans des proportions plus importantes que dans d'autres types de décharges diffuses pourrait favoriser une chimie spécifique des hautes énergies. Des mesures récentes de densité du radical OH dans ce type de décharge (Ouaras et al. [31]) montrent d'ailleurs une efficacité énergétique de production importante, de l'ordre de 1-2 molécules/100 eV, bien plus élevée que dans d'autres types de décharge tels que les décharges photo-déclenchées homogènes étudiées au LPGP. Ces résultats sont probablement le signe d'une réactivité spécifique aux conditions de forts champs électriques et attestent du grand intérêt de ces décharges pour les applications industrielles.

Dans l'état de l'art, nous avons rappelé certains résultats d'études portant sur ce type de décharge diffuse très haute tension. Ces études ont identifié les principaux paramètres permettant de les créer et de les stabiliser dans un régime diffus : l'amplitude de tension, le temps de montée, la distance inter-électrodes et le rayon de courbure de la pointe. Elles ont également montré que les hautes surtensions généraient en polarité négative des électrons très énergétiques et des rayons X laissant envisager une physique spécifique à ces décharges. Néanmoins, ces études sont très incomplètes autant du point de vue des mécanismes de développement de la décharge que de la chimie induite et l'objectif de ce travail a été d'apporter de nouveaux

éléments de compréhension.

Au cours de cette thèse, de nombreux diagnostics ont été mis en place afin de lier la succession des processus physiques et chimiques couvrant l'ensemble du développement temporel de la décharge diffuse depuis son déclenchement jusqu'à sa relaxation complète au bout de quelques dizaines de ms. L'objectif a donc été d'obtenir une description globale de la décharge par le développement et l'utilisation de diagnostics complémentaires les plus résolus possible. Ils ont donc permis de conforter certains résultats concernant la décharge. Utilisons les résultats obtenus pour répondre aux questions posées en introduction.

Tout d'abord, il n'est pas évident que la décharge très haute tension soit toujours du type streamer.

Il semblerait que tant que le front de montée reste relativement faible (30 $kV.ns^{-1}$), la décharge conserve la grande majorité des caractéristiques du streamer. En effet, le maximum de champ et le maximum d'intensité d'émission lumineuse coïncident avec le front de la décharge. La charge d'espace est très localisée au niveau de ce front et est suivie d'un canal de champ très faible (quelques $kV.cm^{-1}$).

Pour des fronts de montée supérieurs à (35 $kV.ns^{-1}$), il semblerait que l'évolution temporelle générale de la décharge soit toujours induite par la propagation d'un front de champ dans l'espace, caractéristique d'une onde d'ionisation, mais certaines particularités apparaissent.

L'une d'elles est la structure des distributions d'émission lumineuse et de champ électrique. Contrairement aux streamers, elles sont maximales sur l'axe de la décharge et s'étendent radialement sur environ 1 cm lors de la propagation. L'émission lumineuse est aussi continue entre le front de la décharge et la pointe durant la propagation. Cette observation suggère que les électrons en arrière du front sont suffisamment énergétiques pour exciter les molécules. Á 85 kV, le champ réduit mesuré dans le canal est de 20 $kV.cm^{-1}$ (80 Td), ce qui est proche du seuil d'ionisation, et donc très cohérent avec l'émission lumineuse. Les températures électroniques moyennes (T_e) mesurées par diagnostic Thomson sont cohérentes avec des champs importants à l'arrière du front : à 9 mm de la pointe, t=1.6 ns, T_e vaut 5±3 eV.

Les mesures de champ ont également révélé que durant la propagation, le maximum de champ n'est plus localisé au front de la décharge comme dans les streamers plus basse tension.

Dans les premiers instants de la propagation, le maximum de champ se propage à 2-3 $mm.ns^{-1}$ tandis que le front de la décharge se propage à 10 $mm.ns^{-1}$. Sur l'axe, le champ s'étend et décroit lentement entre le maximum de champ et le front de la décharge alors que dans les streamers, le champ de charge d'espace est très localisé et la chute du champ est abrupte devant le maximum de champ. Une première hypothèse avait été avancée pour expliquer comment le champ et les électrons s'étendent dans l'espace bien en avant du maximum de champ et radialement. Sous cette hypothèse des électrons très énergétiques sont générés dès les tous premiers instants du développement de la décharge qui génèrent des rayons X par interaction avec les surfaces. Ces rayons X sont émis de manière isotrope et peuvent photo-ioniser le gaz sur des distances de l'ordre du centimètre selon leur énergie favorisant ainsi l'extension spatiale de la décharge. La valeur du champ réduit à la pointe qui a été mesurée par SEO dans les premières 500 ps du développement est de l'ordre de 1500 Td et les variations temporelles du champ sont très rapides. Ces champs sont en théorie suffisants pour produire des électrons très énergétiques voir runaway. Une observation expérimentale pourrait aussi soutenir l'hypothèse de la photo-ionisation par des rayons X : la vitesse de propagation de la décharge semble dépendre du matériau de la pointe à très haute tension mais pas à basse tension, ni en polarité négative. Effectivement, l'énergie des raies caractéristiques du spectre d'émission des rayons X, qui sont les plus intenses, dépend du matériau de la pointe. Il y aurait un compromis entre la facilité à émettre des rayons X et la distance d'absorption de ces rayons dans l'espace inter-électrode, en fonction de leur énergie qui pourraient influencer la vitesse de propagation de la décharge. Mais en polarité positive, ces rayons n'ont pas encore été détectés. D'autre part certains modèles numériques semblent décrire correctement l'extension spatiale de la décharge sans ajout de la physique correspondante.

Ces différents résultats suggèrent un comportement particulier de la décharge à très haute surtension. Il serait intéressant de mieux décrire l'efficacité de l'écrantage du champ géométrique par la charge d'espace durant la phase de propagation. Des précisions pourraient être obtenues grâce à des mesures complémentaires par diagnostic EFISH en collaboration avec I. Adamovitch et le Laboratoire de Physique des Plasmas et une comparaison des résultats avec ceux d'un modèle numérique développé par Y. Zhu.

Il serait aussi très intéressant de réaliser le même type d'études approfondies avec des fronts de montée en tension encore plus raides, de l'ordre de 100 $kV.ns^{-1}$, en s'assurant de conser-

ver une très bonne stabilité, afin peut-être de mieux mettre en valeur les particularités observées.

Ces distributions de champ ont produit une densité électronique de l'ordre de 10^{15} cm^{-3} dans le corps de la décharge et la température électronique est de quelques eV. Les densités et températures électroniques ont été mesurées par diffusion Thomson et quelques estimations ont été faites par l'étude de l'élargissement Stark qui demandent cependant à être plus approfondies. Ces résultats ont notamment permis d'estimer les densités de puissance électroniques moyennes et résolues en temps et en espace. Si la densité de puissance moyenne est typique de celles des streamers (quelques $MW.cm^{-3}$), il faut remarquer qu'elle est distribuée dans un volume beaucoup plus important.

De hautes densités de puissance électroniques combinées à de hautes températures électroniques suggèrent qu'il peut y avoir une chimie intéressante. Pour pouvoir aborder la chimie nous avons d'abord déterminé la distribution spatio-temporelle de la température à partir de la mesure de la température rotationnelle de $N_2(C)$ par spectroscopie d'émission et de la température rotationnelle de $N_2(X)$ par spectroscopie Raman spontanée. Nous avons observé que pour des impulsions de tension courtes (FWHM de 5 ns), le gaz ne chauffait pratiquement pas sauf au voisinage de la pointe. La température du gaz restant proche de la température ambiante, la production d'ozone par la décharge est efficace par rapport à d'autres décharges utilisées au LPGP. Le gaz chauffant peu, nous avons aussi pu réaliser une première approximation de la densité d'oxygène atomique moyenne à partir de la mesure de la concentration d'ozone. La densité moyenne ainsi estimée est de l'ordre de 10^{16} cm^{-3}, soit une dissociation d'environ 0.1% du dioxygène. Des mesures complémentaires résolues par spectroscopie Raman ont montré qu'à 1.5 mm de la pointe, au tout début de la post-décharge, la densité d'oxygène atteignait plus de 10^{18} cm^{-3} soit environ 8% de dissociation. Ces pourcentages de dissociation sont typiques des autres décharges impulsionnelles nanosecondes atmosphériques. Le pourcentage de dissociation chute rapidement pour des distances plus éloignées de la pointe avec 2% à 2.5 mm de la pointe. Nous avons également vu que si l'on considère le mécanisme de chauffage rapide principal qui est la dissociation du dioxygène par quenching des états excités du diazote, ces mesures de dissociation du dioxygène sont cohérentes avec les mesures de température et de densités absolues de $N_2(C)$ et $N_2(B)$.

Ainsi, la décharge produit des espèces réactives (O, OH, O_3, N_2^*) en grande quantité, sur

de grands volumes et en des temps très courts.

Les mesures de spectroscopie Raman ont également montré une forte excitation vibrationnelle de $N_2(X)$. Cette population est hors-équilibre et doit être décrite avec deux températures de vibrations dans les premières mircosecondes de la post-décharge. Elle suit les mécanismes de relaxation standards par rapport aux autres décharges impulsionnelles nanosecondes. Nous avons vu que le choix de la durée de l'impulsion de tension permet de contrôler l'excitation vibrationnelle et le chauffage de la décharge sans modifier profondément les mécanismes de transfert énergétique. Ce type de décharge peut donc également être envisagé pour des applications nécessitant un chauffage modéré du gaz comme la combustion assistée. Les mesures de densité de N_2 et O_2, également obtenues par spectroscopie Raman, montrent que le chauffage du gaz au cours de la 85 kV décharge est isochore, la pression augmente et atteint 2 bar. Une onde de choc se développe alors et rétablit la pression en quelques microsecondes. Elle a été observée par imagerie Schlieren synthétique mais son étude nécessite des approfondissements.

Du point de vue méthodologique, les travaux présentés apportent également différents résultats.

Tout d'abord, nous avons analysé différentes méthodes de mesure du champ réduit à partir du rapport des intensités des raies d'émission des transitions $N_2(C, v' = 2) \rightarrow N_2(B, v'' = 5)$ et $N_2^+(B, v' = 0) \rightarrow N_2^+(X, v'' = 0)$. Nous en avons déduit un facteur correctif à appliquer à la formule expérimentale initialement proposée par Paris *et al.*, donnant finalement : $R_{391/394}(E/N) = 25.exp(-89(E/N)^{-0.5})$ où $R_{391/394}(E/N)$ est le rapport entre l'émission du premier système négatif et le second système positif du diazote.

Nous avons également analysé la méthode de détermination de la température du gaz à partir des distributions rotationnelles de $N_2(X)$ et $N_2(C)$. Cette analyse nous a permis de déterminer l'écart de température maximal entre la température rotationnelle de $N_2(C)$ ($T_{rot}^{N_2(C)}$) et celle de $N_2(X)$ (T_{gaz}) dans nos conditions (air à pression atmosphérique), et pour une température rotationnelle de $N_2(X)$ donnée. Ainsi, à 300 K, l'écart maximal de température est de 28 K et à 685 K l'écart maximal est de 65 K.

Enfin, nous avons appliqué des diagnostics nouveaux (génération d'un champ de seconde harmonique) ou inhabituels (spectroscopie Raman spontanée, imagerie Schlieren synthétique) à la caractérisation d'une décharge très transitoire de très forts champs et nous espérons avoir

participé à convaincre de l'intérêt de ces techniques et de la faisabilité de leur application aux plasmas froids.

Annexe 1 : génération de rayons X par impact électronique à l'anode

Dans nos décharges, les rayons X pourraient être produits par l'interaction d'électrons rapides avec la pointe, jouant le rôle d'une cible métallique. La pointe, bombardée par ces électrons, pourrait émettre deux types de spectres X selon l'énergie des électrons :

• A basse énergie :

Le spectre d'émission de rayons X du matériau est continu et présente un seuil en longueur d'onde. Il est dû au freinage des électrons incidents dans le matériau cible, c'est le rayonnement bremsstrahlung. Certains électrons transfèrent en un seul choc toute leur énergie cinétique, ce sont eux qui donneront naissance aux rayons X les plus énergétiques correspondant au seuil en longueur d'onde du spectre continu (voir figure 118).

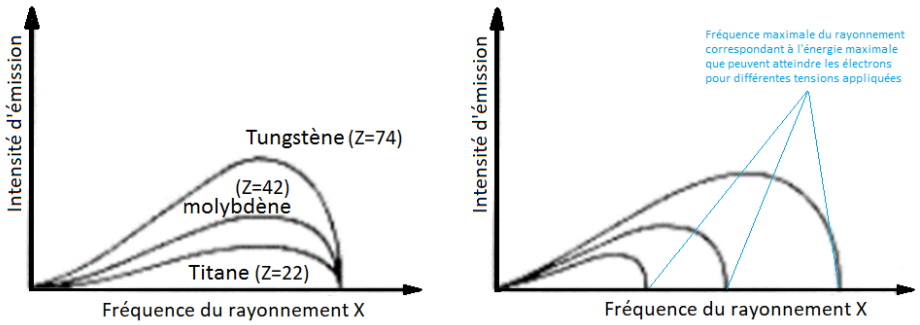


FIGURE 118 – Schéma du spectre continu d'un atome dû au freinage bremsstrahlung. Il présente une valeur seuil correspondant à l'énergie cinétique maximale des électrons impactant la cible.

• A haute énergie :

Le spectre d'émission de rayons X du matériau présente des raies d'émission très intenses,

qui se superposent au spectre continu. Ce sont les raies caractéristiques. Le mécanisme de production des photons X à ces longueur d'ondes caractéristiques est différent du mécanisme de freinage bremsstrahlung : ils sont produits par des transitions électroniques faisant intervenir les couches électroniques internes. Le mécanisme est le suivant : lorsqu'un électron énergétique entre en collision avec un atome du matériau cible, il peut créer un trou de coeur en éjectant un électron d'une couche électronique interne de cet atome. Il faut pour cela que son énergie soit supérieure à l'énergie de liaison de cet électron cible. Les couches internes ayant les énergies de liaison les plus faibles étant dans l'ordre les couches K, L... Après la collision, l'atome est donc dans un état excité. Pour se désexciter, un électron d'une couche électronique supérieure peut remplir le trou et l'énergie de transition peut être émise sous la forme d'un photon X. L'énergie de ce photon étant la différence d'énergie entre les deux orbitales électroniques, elle est caractéristique de l'atome. En notant ΔE l'énergie perdue par un électron lors de sa transition de la couche électronique initiale à la couche électronique du trou de coeur, la longueur d'onde du rayonnement X émis est alors : $\lambda_{ph_X} = \frac{hc}{\Delta E}$.

Annexe 2 : Théorie de la diffusion Raman spontannée appliquée à la mesure des températures ro-vibrationnelles de $N_2(X)$

La technique de diffusion Raman a connu une grande avancée avec l'utilisation des laser qui ont permis d'améliorer considérablement l'intensité du signal Raman. Dans ce chapitre, nous réalisons un court rappel de la théorie Raman et commenterons les étapes clefs pour la modélisation numérique. Des sources plus complètes sur la théorie peuvent être trouvées notamment dans l'ouvrage de Demtroder [99]. Les notations utilisées dans ce paragraphe seront celle de cet ouvrage.

Diffusions Raman selon une approche classique La diffusion Raman est un mécanisme de collision inélastique de la lumière avec des molécules. Si la matière est excitée par une source lumineuse énergétique monochromatique, comme un laser, une majeur partie de la lumière sera transmise (95%) et le reste est diffusé. La lumière diffusée détectée est constituée d'un signal de diffusion Rayleigh (1 à 2 %) à la même longueur d'onde que le rayonnement incident ainsi que de deux signaux de diffusion Raman de longueur d'onde différente : une longueur d'onde inférieure, on parle de diffusion Raman Stokes et une longueur d'onde supérieure, on parle de diffusion Raman anti-Stokes. Notons que l'intensité des rayonnements Raman sont plusieurs ordres de grandeur inférieurs au rayonnement Rayleigh. Le mécanisme de diffusion se déroule en plusieurs étapes. La collision du photon incident d'énergie $\hbar\omega_i$ provenant de la source laser peut porter la molécule, initialement d'énergie E_i, vers un état virtuel d'énergie

supérieure. Suite à cet état transitoire, un photon est émis dont l'énergie peut être soit inférieure à l'énergie du photon initial : c'est la diffusion Stokes ($\hbar\omega_s$) et la molécule est alors dans un état d'énergie E_f supérieure à celle de son état initial, ou bien l'énergie du photon émis est supérieure à l'énergie du photon initial : c'est la diffusion anti-Stokes ($\hbar\omega_{as}$) et la molécule est alors dans un état d'énergie E_f inférieure à son état initial (figure 119). Le cas de la diffusion anti-Stokes suppose donc que la molécule était initialement excitée pour pouvoir retomber à un état d'énergie inférieure après la collision.

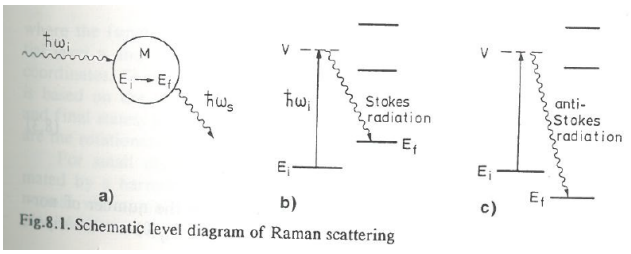


FIGURE 119 – Schéma des niveaux d'énergie de la diffusion Raman [99].

En fait, durant la collision, l'onde électromagnétique (laser) incidente fait osciller le nuage électronique de la molécule créant un moment dipolaire oscillant. Un rayonnement résulte alors de l'oscillation du moment dipolaire de la molécule, l'émission Raman est un rayonnement qui n'est pas de la même énergie que le rayonnement incident. Cependant, dans le cas général où l'énergie apportée par le laser ne correspond pas à une différence entre des niveaux d'énergie propres de la molécule, il est bien plus probable d'observer un rayonnement émis de la même fréquence que le rayon incident, l'énergie de la molécule n'est pas modifiée lors de la collision et on parle de diffusion Rayleigh. Pour une molécule M d'énergie initiale E_i et d'énergie finale E_f soumise à un rayonnement laser de photons d'énergie $\bar{h}\omega_i$, le phénomène Raman peut être décrit par :

$$\hbar\omega_i + M(E_i) \rightarrow M^*(E_f) + \hbar\omega_{s/as}$$

où ω_s est la pulsation du rayonnement Raman Stokes et ω_{as} celle du Raman anti-Stokes. Dans le cas où l'énergie laser correspond à une différence entre des niveaux d'énergie propres de la molécules, on parle d'effet Raman résonnant. Expérimentalement, on se place dans des conditions de diffusion non résonnantes pour s'affranchir d'effets non-linéaires.

La différence d'énergie entre le rayonnement incident provenant de l'onde laser et le rayonnement émis après la collision correspond à la modification d'énergie rotationnelle, vibrationnelle

ou électronique de la molécule.

$$\hbar(\omega_i - \omega_{s/as}) = E_f - E_i$$

Pour déterminer les caractéristiques de l'émission Raman, il faut évaluer la modification du moment dipolaire de la molécule par le champ électrique incident. Le moment dipolaire induit par le laser est proportionnel à la polarisabilité de la molécule et au champ incident. Ce champ est simplement constitué d'une amplitude et d'un cosinus caractérisé par la fréquence de l'onde laser :

$$\vec{p} = \vec{\mu_0} + \tilde{\alpha}\vec{E_0}cos(2\pi\nu_0 t)$$

où $\vec{p}$ est le moment dipolaire total, $\vec{\mu_0}$ est le moment dipolaire permanent éventuel, $\tilde{\alpha}$ est la polarisabilité de la molécule décrivant la réponse de la molécule à un champ extérieur et $\vec{E} = \vec{E_0}cos(2\pi\nu_0 t)$ est le champ électrique appliqué de fréquence ν_0. $\tilde{\alpha}\vec{E_0}cos(2\pi\nu_0 t)$ correspond donc au moment dipolaire induit par le laser.

La polarisabilité caractérise le mouvement du nuage électronique sous l'effet de l'onde laser. Il est donc décrit par une fonction de déplacement qui dépend de la molécule. Ce déplacement, couramment noté q, se fait selon des modes de vibrations et de rotation propres à la molécule. Ces modes de vibration spécifiques induiront des changements de fréquence à l'origine des diffusions Raman. La polarisabilité est donc une notion fondamentale de l'effet Raman. Étant soumis à une perturbation oscillante, le nuage répond également selon une forme oscillante dans la limite des faibles oscillations. Tant que l'énergie du niveau virtuel de la molécule atteint sous l'effet du rayonnement incident ne coïncide pas avec un mode propre de la molécule le déplacement du nuage électronique reste faible : c'est un cas hors résonance. Le moment dipolaire et la polarisabilité peuvent alors être exprimés par une série de Taylor sur un mode propre d'excitation n donné de la molécule :

$$\vec{\mu} = \vec{\mu_0} + \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial\vec{\mu}}{\partial q_n}\right)_0 q_{n0}cos(\omega_n t) + ...$$

où μ est le moment dipolaire, μ_0 est le moment dipolaire pour un déplacement nul $q_n = 0$, Q est le nombre de modes vibrationnels de la molécule et ω_n est la pulsation du mode propre d'excitation n de la molécule (que l'on assimilera dans la suite à la fréquence). Pour une molécule à

N noyaux, de géométrie linéaire comme N_2 et O_2, $Q = 3N - 5$, sinon, $Q = 3N - 6$.

$$\alpha_{ij}(q) = \alpha_{ij0} + \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} cos(\omega_n t) + ...$$

où $\alpha_{ij}(q)$ est la notation tensorielle de la polarisabilité pour un déplacement q. α_{ij0} est le tenseur de polarisabilité à la position d'équilibre $q_n = 0$.

En remplaçant chaque expression, le moment dipolaire dans l'approximation de Taylor est donc :

$$\vec{p} = \vec{\mu_0} + \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} cos(\omega_n t) + \alpha_{ij}(0) E_0 cos(\omega t) + \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} cos(\omega_n t) \vec{E_0} cos(\omega t)$$

$$\vec{p} = \vec{\mu_0} + \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} cos(\omega_n t) + \alpha_{ij}(0) E_0 cos(\omega t)$$

$$+ \frac{1}{2} \vec{E_0} \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} [cos((\omega - \omega_n)t) + cos((\omega + \omega_n)t)]$$

On voit apparaitre dans cette expression les composantes élastiques et inélastiques du signal Raman résultant de l'interaction avec le champ électrique oscillant :

• le terme $\sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q_n} \right)_0 q_{n0} cos(\omega_n t)$ oscillant à la fréquence ω_n

• le terme $\alpha_{ij}(0) E_0 cos(\omega t)$ correspond au rayonnement Rayleigh à la même fréquence que celle du champ perturbateur. Ce terme est dominant hors résonance.

• les termes en $cos((\omega - \omega_n)t)$ correspondent au rayonnement Raman Stokes de plus basse fréquence que celle du champ perturbateur.

• les termes en $cos((\omega - \omega_n)t)$ correspondent au rayonnement Raman anti-Stokes de plus haute fréquence que celle du champ perturbateur.

La somme des émissions microscopiques de chaque molécule construit les ondes macroscopiques mesurées par le spectroscope. Cependant, si la théorie classique de la diffusion Raman décrit correctement les fréquences induites, elle ne donne pas les bonnes intensités.

Diffusions Raman selon une approche quantique L'intérêt du traitement quantique est double : il permet de déterminer correctement les intensités des ondes émises, ce qui est in-

dispensable pour l'analyse des spectres et il aborde la description des excitations d'un point de vue énergétique. La description des niveaux d'énergie ro-vibrationnels et électroniques sera directement reliée aux spectres mesurés.

De nombreux ouvrages traitent de la spectroscopie moléculaire avec clarté et précision dont [33]. On ne s'attardera donc pas ici sur la théorie de l'énergie et des position des raies spectrales. Plutôt, on s'attachera a décrire les hypothèses utilisées pour modéliser les spectres de diffusion Raman expérimentaux, ainsi que les constantes spectroscopiques choisies. Dans ce paragraphe nous mettrons l'accent sur les différentes notions utiles à la description des plasmas hors-équilibre.

Position des raies spectrales La connaissance précise de l'énergie de chaque niveau ro-vibrationnel des molécules et des transitions autorisées donne la position des raies spectrales. A basse température où peu de niveaux vibrationnels sont peuplés, l'énergie de vibration d'une molécule diatomique est bien décrite par le modèle de l'oscillateur harmonique qui suppose une courbe parabolique de l'énergie potentielle de la molécule : $E_v(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2})$ où $E_v(v)$ est l'énergie vibrationnelle d'un niveau vibrationnel v et ω_e est le nombre d'onde de la molécule à l'équilibre. Cependant, dans les plasmas hors équilibre, où des niveaux vibrationnels élevés peuvent être peuplés, l'approximation parabolique n'est plus valide et le modèle anharmonique devient nécessaire pour décrire correctement l'énergie des niveaux vibrationnels :

$$E_v(v) = \omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + ...$$

où $\omega_e x_e$ et $\omega_e y_e$ sont les constantes anharmoniques. La correction anharmonique est apportée par l'ensemble des termes d'ordre supérieurs ou égale à 2.

De même, pour tenir compte des interactions entres les composantes rotationnelles et vibrationnelles d'une molécule résultant de l'effet de distorsion centrifuge, l'énergie ro-vibrationnelle d'un niveau vibrationnel v et rotationnel J, $E_r(v, J)$, s'écrit :

$$E_r(v, J) = B_v J(J + 1) - D_v J^2(J + 1)^2$$

avec

$$B_v = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \gamma_e(v + \frac{1}{2})^2$$

$$D_v = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \delta_e(v + \frac{1}{2})^2$$

B_e et D_e sont les constantes spectroscopiques de rotation pure : $B_e = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ avec h la constante de Planck et I le moment d'inertie de la molécule et $D_e = \frac{4B_e^3}{\bar{h}^2\omega_v^2}$ avec ω_v la fréquence de vibration. Pour tenir compte du couplage ro-vibrationnel, on remplace les constantes de rotation par des constantes ro-vibrationnelles B_v et D_v dépendantes du niveau vibrationnel v où $\alpha_e, \gamma_e, \beta_e, \delta_a$ sont des constantes spectroscopiques. La valeur de chaque constante utilisée est donnée en table 9.

Molécule	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	α_e	D_e
N_2	2359,61	14,456	0,00751	2,010	0,0187	$5,83 \times 10^{-6}$
O_2	1580,193	11,981	0,04747	1,4376766	0,01593	$4,839 \times 10^{-6}$

TABLE 9: Facteurs de correction d'Herman-Wallis pour les branche S et O du diazote et du dioxygène [134].

Intensité des raies spectrales L'énergie de chaque niveau et des transitions autorisées donne la position des raies spectrales de l'émission Raman. Pour connaitre l'intensité de chaque raie, nous devons développer la formulation quantique du moment dipolaire de la molécule soumise à un champ électrique oscillant.

Rappelons que la formulation quantique introduit les notions d'observable (quantité mesurée), de vecteur d'état (fonctions propres des états) et son évolution temporelle : la fonction d'onde. L'opérateur quantique qui nous intéresse ici est la polarisabilité.
On définit le tenseur de polarisabilité de transition <v,J|$\tilde{\alpha}$|v',J'> où v,J sont les niveaux vibrationnel et rotationnel initiaux, et v', J' sont les niveaux finaux.
On définit le moment dipolaire de transition $\overrightarrow{P} =< \tilde{\alpha} > \overrightarrow{E}$
Plus précisément, le tenseur de polarisabilité est décrit en fonction des états initial et final :

$$< \alpha_{ij} >_{v,J-v',J'} = \int u^*_{v',J'}(q)\alpha_{ij}u_{v,J}(q)dq$$

où $u_{v,J}$ et $u^*_{v',J'}$ sont les fonctions propres moléculaires initiale et finale respectivement v, J, v' et J' les niveaux de vibration et rotation initiaux et finaux. En terme de moment dipolaire :

$$\vec{p} = \vec{\mu_0} + < \alpha_{ij} >_{v,J-v',J'} \vec{E}$$

Comme pour le cas classique, hors résonance, il est possible de traiter le déplacement sous forme d'une série de Taylor. On néglige donc les couplages entre les modes de vibration c'est-à-dire que les fonctions propres vibrationnelles sont séparables :

$$u(q) = \prod_{n=1}^{Q} w_n(q_n, v_n)$$

où ω_n sont les fonctions propres vibrationnelles, donnant pour la polarisabilité (avec les relations d'orthogonalité) l'expression simplifiée suivante :

$$< \alpha_{ij} >_{v,j-v',J'} = (\alpha_{ij})_0 + \sum_{n=1}^{Q} \left(\frac{\partial \alpha_{ij}}{\partial q_n} \right)_0 < q_n >_{v,J-v',J'}$$

Le premier terme est à l'origine de la diffusion Rayleigh, le second est à l'origine de la diffusion Raman, il est non nul si les états v et v' respectent certaines règles de sélection. Les transitions les plus probables respectent les règles de sélection suivantes :

$$v' = v \pm 0, 1$$

$$J' = J \pm 0, 2$$

Le code numérique tient compte de X transitions pour le diazote et Y pour l'oxygène. L'écart entre les niveaux vibrationnels initial et final correspondent aux différentes catégories de signaux : $\Delta v = 0$ est à l'origine de la diffusion Rayleigh ($\Delta J = 0$) ou des raies Raman rotationnelles pures si $\Delta J \neq 0$. Le cas $\Delta v = +1$ correspond à la diffusions Raman Stokes, et $\Delta v = -1$ la diffusion anti-Stokes. Enfin, les transitions rotationnelles déterminent les bandes Raman Q ($\Delta J = 0$), S ($\Delta J = +2$) et O ($\Delta J = -2$).

L'intensité des raies Raman peut être exprimée soit en terme de densité de population et de section efficace de transition d'un état (v,J) à un état (v', j') :

$$I = N_{v,J}(E_{v,J})\sigma_R(v, J \rightarrow v', J')I_0 = \Lambda V(\frac{\partial \sigma}{\partial \Omega})_{v,J \rightarrow v',J'} N_{v,J} I_0$$

soit en terme de polarisabilité :

$$I(\theta) = \frac{\pi^2 c}{2\epsilon_0}(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J \rightarrow v',J'})|\overrightarrow{P}|^2 sin^2(\theta)$$

Dans le premier cas, l'intensité dépend de la population $N_{v,J}(E_{v,J})$ des molécules dans l'état initial, de l'intensité (ou irradiance) du rayonnement incident I_0 et de la section efficace de transition entre les états inital et final $\sigma_R(v, J \to v', J')$. Λ est le coefficient de transmission du montage optique, V le volume sondé, $(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega})_{v,J\to v',J'}$ la section efficace différentielle de transition de ces mêmes états. Dans le second cas, $|\overrightarrow{P}|^2 = | < v, J|\tilde{\alpha}|v', J' > |^2|\overrightarrow{E}|^2$ est le module du moment dipolaire, θ est l'angle entre la direction d'observation et la direction de propagation du laser dans le plan de diffusion, σ_0 est le nombre d'onde du laser et $\Delta\sigma_{v,J\to v',J'}$ le décalage Raman pour la molécule. Il faut donc maintenant déterminer le tenseur de polarisabilité.

Section efficace de diffusion Raman La section efficace de diffusion Raman s'exprime en fonction de la longueur d'onde du rayonnement diffusé et du tenseur de polarisabilité selon :

$$(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega})_{v,J\to v',J'} = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_{v,J\to v',J'})^4 < v, J|\tilde{\alpha}|v', J' >^2$$

Pour les raies Raman Stokes Q, S et O, polarisées parallèlement, on peut exprimer ces section efficaces différentielles en fonction des coefficients de Placzek-Teller $b_{J,J'}$ d'après [94] :

$$(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega})^Q_{v,J\|} = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_Q)^4(< v, J|\alpha|(v+1), J >^2 + \frac{4}{45}b_{J,J} < v, J|\gamma|(v+1), J >^2)$$

$$(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega})^S_{v,J\|} = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_S)^4(\frac{4}{45}b_{J,J+2} < v, J|\gamma|(v+1), J+2 >^2)$$

$$(\frac{\partial\sigma}{\partial\Omega})^O_{v,J\|} = \pi^2(\sigma_0 - \Delta\sigma_O)^4(\frac{4}{45}b_{J,J-2} < v, J|\gamma|(v+1), J-2 >^2)$$

où $\Delta\sigma_Q$, $\Delta\sigma_S$, $\Delta\sigma_O$ sont les décalages spectraux Raman des branches Q, S et O. Les termes $b_{J,J'}$ sont les coefficients de Plazczek-Teller [94] :

$$b_{J,J} = \frac{J(J+1)}{(2J-1)(2J+3)}$$

$$b_{J,J+2} = \frac{3(J+1)(J+2)}{2(2J+1)(2J+3)}$$

$$b_{J,J-2} = \frac{3(J-1)}{2(2J+1)(2J-1)}$$

Le dispositif expérimental sélectionne uniquement la composante parallèle du signal Raman.

Tenseur de polarisabilité Pour caractériser complètement l'intensité Raman, il reste à déterminer le tenseur de polarisibilité. Le tenseur de polarisabilité représente le déplacement du nuage électronique lorsqu'il est soumis à l'oscillation d'un champ électrique. C'est cette propriété qui détermine la diffusion du rayonnement laser incident. Dans le cas des molécules, la polarisabilité dépend de l'orientation du champ électrique par rapport à la molécule, c'est un tenseur d'ordre 3.

En spectroscopie, l'énergie d'un niveau ro-vibrationnel peut-être formulée par divers modèles selon les hypothèses faites sur le système. Pour l'étude de la diffusion Raman, il a été montré qu'il était important de tenir compte de la distorsion centrifuge au moins pour les petites molécules afin de correctement décrire l'intensité des spectres [134]. Le tenseur de polarisabilité est donc usuellement noté :

$$< v, J|\tilde{\alpha}|v', J' >^2 = F^{\tilde{\alpha}}_{vv'}(J, J') < v|\tilde{\alpha}|v' >^2 = F^{a,\gamma}_{vv'}(J, J') < v|a, \gamma|v' >^2$$

où $F^{\alpha}_{vv'}(J, J')$ est le tenseur d'Herman Wallis qui caractérise l'effet de la distorsion centrifuge sur les niveaux d'énergie de la molécule. $< v|a|v' >$ et $< v|\gamma|v' >$ représentent les parties isotropes et anistropes du tenseur de polarisabilité, $F^{a}_{vv'}$ et $F^{\gamma}_{vv'}$ les parties isotropes et anisotropes des facteurs d'Herman Wallis. Nous remarquons que ces facteurs sont donnés pour une transition v,v' donnée. Divers expressions des facteurs d'Herman-Wallis peuvent être trouvées dans la littérature. Pour tenir compte au mieux de l'existence de hauts niveaux vibrationnels excités, l'expression de Buldakov et al. [134] est utilisée dans le modèle numérique dont l'expression et les valeurs des paramètres sont également rappelées dans la thèse d'A. Lo et ci dessous en table 10 et 11 :

$$F^{a,\gamma}_{vv+1}(m) = 1 + A^{a,\gamma}_{vv+1} + B^{a,\gamma}_{vv+1} m + C^{a,\gamma}_{vv+1} m^2$$

Paramètres	N_2	O_2
A^{γ}_{vv+1}	$1,04(76) \times 10^{-5}$ - $0,09(17)v \times 10^{-16}$	$1,95(40) \times 10^{-5}$ - $0,34(18) \times 10^{-6}$
B^{γ}_{vv+1}	$-2,20(22) \times 10^{-3} + 0,11(77)v \times 10^{-7}$	$-2,51(22) \times 10^{-3}$ - $0,32(14)v \times 10^{-4}$
C^{γ}_{vv+1}	$0,47(25) \times 10^{-5} + 0,11(77)v \times 10^{-7}$	$0,81(14) \times 10^{-5}$ - $0,75(77)v \times 10^{-7}$

TABLE 10: Facteurs de correction d'Herman-Wallis pour les branche S et O du diazote et du dioxygène.

Paramètres	N_2	O_2
B^a_{vv+1}	$1,10(15)\times10^{-5}$ - $0,61(28)v\times10^{-7}$	$2,28(16)\times10^{-5}$ - $0.24(15)v\times10^{-6}$
B^γ_{vv+1}	$0,14(10)\times10^{-4}+0,12(23)v\times10^{-6}$	$2,60(54)\times10^{-5}$ - $0,46(25)v\times10^{-6}$

TABLE 11: Facteurs de correction d'Herman-Wallis pour les branche Q du diazote et du dioxygène. $A^{a,\gamma}_{vv+1}$ et $C^{a,\gamma}_{vv+1}$ sont nuls.

Déterminons les parties isotropes et anisotropes du tenseur de polarisabilité a et γ. A nouveau, pour tenir compte de l'excitation des niveaux vibrationnels élevés, ont est amené à considérer une modélisation poussée. En l'occurence, on doit ici tenir compte de l'anharmonicité de l'oscillateur comme expliqué en début de chapitre. Les corrections utilisées dans le modèle numérique sont celles développées par Buldakov et al. [134] :

$$< v|a,\gamma|v+1 >= \sqrt{(v+1)(\frac{B_e}{\omega_e})}(c_0^{a,\gamma}+c_1^{a,\gamma})v$$

A. Lo a montré au cours de sa thèse que la non prise en compte de l'ahnarmonicité de l'oscillateur et de dioxygène pouvait induire à v=16 des erreur de 10 à 15% pour pour les molécules de diazote et 15 à 25% pour le dioxygène. Leur prise en compte est donc essentielle pour une bonne modélisation des fonctions de distribution de populations.

Finalement, ces quantités permettent de modéliser les fonctions de distribution ro-vibrationnelles $N_{v,J}$. Le code numérique d'ajustement contient quatre modèles d'ajustement de la distribution de population en fonction de l'importance relative des échanges d'énergie électron-vibration (e-V), vibration-vibration (V-V) et vibration-translation (V-T). Ces modèles sont brièvement rappelés ci-dessous. De plus amples informations pourront être trouvées dans [12]. Le choix du modèle pour la détermination de la température a été discuté dans le paragraphe 5.

Références

[1] O. P. Solonenko. *Thermal Plasma Torches and Technologies - Vol.1 - Plasma Torches. Basic Studies and Design.* Cambridge international science publishing edition, 2003.

[2] Megan E. MacDonald, Carolyn M. Jacobs, Christophe O. Laux, Fabian Zander, and Richard G. Morgan. Measurements of air plasma/ablator interactions in an inductively coupled plasma torch. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 29(1) :12–23, 2015.

[3] P Freton, J J Gonzalez, A Gleizes, F Camy Peyret, G Caillibotte, and M Delzenne. Numerical and experimental study of a plasma cutting torch. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35(2) :115–131, dec 2001.

[4] E. Gomez, D. Amutha Rani, C.R. Cheeseman, D. Deegan, M. Wise, and A.R. Boccaccini. Thermal plasma technology for the treatment of wastes : A critical review. *Journal of Hazardous Materials*, 161(2) :614 – 626, 2009.

[5] Korolov I., Donko Z., Hubner G., Bischoff L., Hartmann P., Gans T., Liu Y., Mussenbrock T., and Schulze J. Control of electron dynamics, radical and metastable species generation in atmospheric pressure rf plasma jets by voltage waveform tailoring. *Plasma Sources Science and Technology*, 2019.

[6] T. Martens, A. Bogaerts, and J. van Dijk. Pulse shape influence on the atmospheric barrier discharge. *Applied Physics Letters*, 96(13) :131503, 2010.

[7] Capitelli M., Ferreira C. M., Gordiets B. F., and Osipov A. *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases.* Springer edition, 2013.

[8] Laux C. O., Spence T. G., Kruger C. H., and Zare R. N. Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 12 :125–138, 2003.

[9] Lempert W. R. and Adamovich I. V. Coherent anti-stokes raman scattering and spontaneous raman scattering diagnostics of nonequilibrium plasmas and flows. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(43) :433001, 2014.

[10] Simek M., DeBenedictis S., Dilecce G., Babicky V., Clupek M., and Sunka P. Time and space resolved analysis of n2(c) vibrational distributions in pulsed positive corona discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35(16) :1981–1990, 2002.

[11] Yoshiyuki Teramoto and Ryo Ono. Measurement of vibrationally excited n2(v) in an atmospheric-pressure air pulsed corona discharge using coherent anti-stokes raman scattering. *Journal of Applied Physics*, 116(7) :073302, 2014.

[12] A. Lo, G. Ceon, P. Vervisch, and A. Cessou. Spontaneous raman scattering : a useful tool for investigatins the afterglow of nanosecond scale discharges in air. *Applied Physics B : Lasers and optics*, pages 229–242, 2012.

[13] K. A. Vereshchagin, V. V. Smirnov, and V. A. Shakhatov. Cars study of the vibrational kinetics of nitrogen molecules in the burning and afterglow stages of a pulsed discharge. *Technical Physics*, 42(5) :487–494, 1997.

[14] Devyatov A., Dolenko S., Rakhimov A., Rakhimova T., Roi N., and Suetin N. Investigation of kinetic processes in molecular nitrogen by the cars method. *Zh. Eksp. Teor. Fiz*, 90 :429–436, 1986.

[15] Francesco Taccogna and Giorgio Dilecce. Non-equilibrium in low-temperature plasmas. *The European Physical Journal D*, 70(11) :251, Nov 2016.

[16] Marode E. The mechanism of spark breakdown in air at atmospheric pressure between a positive point and a plane. i. experimental : Nature of the streamer track. *Journal of Applied Physics*, 1975.

[17] G. G. Lister, Y.M. Li, and V. A. Godyak. Electrical conductivity in high frequency plasmas. *Journal of Applied Physics*, 79(12) :8993–8997, 1996.

[18] Carman R. and Mildren R. Electron energy distribution functions for modelling the plasma kinetics in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(19) :L99–L103, 2000.

[19] T. Hoder, D. Loffhagen, J. Vorac, M. M. Becker, and R. Brandenburg. Analysis of the electric field development and the relaxation of electron velocity distribution function for nanosecond breakdown in air. *Plasma Sources Science and Technology*, 25, 2016.

[20] Winkler R., Loffhagen D., and Sigeneger F. Temporal and spatial relaxation of electrons in low temperature plasmas. *Applied Surface Science*, 2002.

[21] Raizer Y. P. *Gas Discharge Physics*. 1987.

[22] Popov N. A. Investigation of the mechanism for rapid heating of nitrogen and air in gas discharges. *Plasma Physics Reports*, 27(10), 2001.

[23] Kossyi I. A., Kostinsky A .Y., Matveyev A. A., and Silakov V. P. Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures. *Plasma Sources Science and Technology*, 1(3) :207–220, aug 1992.

[24] E Marode, D Djermoune, P Dessante, C Deniset, P Segur, F Bastien, A Bourdon, and C Laux. Physics and applications of atmospheric non-thermal air plasma with reference to environment. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 51(12) :124002, 2009.

[25] S J Pendleton, S Bowman, C Carter, M A Gundersen, and W Lempert. The production and evolution of atomic oxygen in the afterglow of streamer discharge in atmospheric pressure fuel/air mixtures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(30) :305202, jul 2013.

[26] Cosby P. C. Electron impact dissociation of nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 98(12) :9544–9553, 1993.

[27] N. A. Popov. Fast gas heating in a nitrogen-oxygen discharge plasma : I. kinetic mechanism. *Journal of Physics D : Applied Physics*, page 285201, 2011.

[28] Peter Bruggeman and Daan C Schram. On oh production in water containing atmospheric pressure plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(4) :045025, 2010.

[29] Winters C., Y.-C. Hung, Jans E., Eckert Z., Frederickson K., Adamovich I. V., and Popov N. Oh radical kinetics in hydrogen-air mixtures at the conditions of strong vibrational nonequilibrium. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 50(50) :505203, 2017.

[30] Rozoy M., Postel C., and Puech V. No removal in a photo-triggereddischarge reactor. *Plasma Sources Science and Technology*, 1999.

[31] Ouaras K., Magne L., Pasquiers S., Tardiveau P., Jeanney P., and Bournonville B. Oh density measured by plif in a nanosecond atmospheric pressure diffuse discharge in humid air under steep high voltage pulses. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(4) :045002, 2018.

[32] N L Aleksandrov, S V Kindysheva, M M Nudnova, and A Yu Starikovskiy. Mechanism of ultra-fast heating in a non-equilibrium weakly ionized air discharge plasma in high electric fields. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(25) :255201, 2010.

[33] Marode E. *The glow-to-arc transition - Electrical Breakdown and Discharges in Gases*. E., kunhardt, l., luessen edition, 1983.

[34] Marode E., Bastien F., and M.Bakker. A model of the streamer induced spark formation based on neutral dynamics. *Journal of Applied Physics*, 50(1) :140–146, 1979.

[35] E. H. Holt and R. E. Haskell. *Foundations of Plasma Dynamics*. 1965.

[36] Komuro A. and Ono R. Two-dimensional simulation of fast gas heating in an atmospheric pressure streamer discharge and humidity effects. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(15) :155202, 2014.

[37] Ryo Ono and Tetsuji Oda. Ozone production process in pulsed positive dielectric barrier discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(1) :176–182, dec 2006.

[38] K. V. Kozlov, H. E. Wagner, R. Brandenburg, and P. Michel. Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34, 2001.

[39] Massines F. and Gouda G. A comparison of polypropylene-surface treatment by filamentary, homogeneous and glow discharges in helium at atmospheric pressure. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 31 :3411–3420, 1998.

[40] *Gazeous electronics*. M., hirsh and h., oskam edition, 1978.

[41] Nijdam S., van Veldhuizen E., Bruggeman P., and Ebert U. *An Introduction to Nonequilibrium Plasmas at Atmospheric Pressure*. John Wiley and Sons, Ltd, 2012.

[42] Bastien F. and Marode E. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 12 :249, 1979.

[43] Zdenko Machala, Marcela Morvová, Emmanuel Marode, and Imrich Morva. Removal of cyclohexanone in transition electric discharges at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(24) :3198–3213, nov 2000.

[44] Pai D., Lacoste D., and Laux C. Transitions between corona, glow, and spark regimes of nanosecond repetitively pulsed discharges in air at atmospheric pressure. *British Journal of Applied Physics*, 107(093303) :0, 2010.

[45] A. G. Rep'ev and P. B. Repin. Dynamics of the optical emission from a high-voltage diffuse discharge in a rod-plane electrode system in atmospheric-pressure air. *Plasma Physics Reports*, 32(1) :72–78, Jan 2006.

[46] A. G. Rep'ev and P. B. Repin. Spatiotemporal parameters of the x-ray radiation from a diffuse atmospheric-pressure discharge. *Technical Physics*, 53(1) :73–80, Jan 2008.

[47] S. Pancheshnyi, P. Segur, J. Capeillere, and A. Bourdon. Numerical simulation of filamentary discharges with parallel adaptive mesh refinement. *Journal of Computational Physics*, 227(13) :6574 – 6590, 2008.

[48] A Bourdon, Z Bonaventura, and S Celestin. Influence of the pre-ionization background and simulation of the optical emission of a streamer discharge in preheated air at atmospheric pressure between two point electrodes. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(3) :034012, 2010.

[49] Sigmond R. S. The residual streamer channel : Return strokes and secondary streamers. *Journal of Applied Physics*, 56(5) :1355–1370, 1984.

[50] Loeb L. B. *Electrical Coronas, Their Basic Physical Mechanisms.* 1965.

[51] Nijdam S., Miermans K., van Veldhuizen E. M., , and Ebert U. A peculiar streamer morphology created by a complex voltage pulse. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2011.

[52] Takahashi K., Yagi I., Takaki K., and Satta N. Development of pulsed discharge inside bubble in water. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 39(11) :2654–2655, Nov 2011.

[53] Rozoy M. *Etude d'une decharge photo-declenchee dans l'air, Application au traitement des effluents gazeux.* PhD thesis, Universite de Paris-Sud, 1997.

[54] Pasquiers S., Blin-Simiand N., and Magne L. Dissociation against oxidation kinetics for the conversion of vocs in non-thermal plasmas of atmospheric gases. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 75(2), 2016.

[55] L. Magne, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, and C. Postel. Production and reactivity of the hydroxyl radical in homogeneous high pressure plasmas of atmospheric gases containing traces of light olefins. *Journal of Physics D : Applied Physics*, pages 3112–3127, 2007.

[56] Orriere T., Moreau E., and Pai D. Z. Ionization and recombination in nanosecond repetitively pulsed microplasmas in air at atmospheric pressure. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 2018.

[57] M S Benilov. Understanding and modelling plasma–electrode interaction in high-pressure arc discharges : a review. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 41(14) :144001, jul 2008.

[58] Orrià¨re T. *Confinement micrometrique de decharges pulsees nanosecondes dans l'air à pression atmospherique et effets electro-aerodynamiques.* PhD thesis, Universite de Poitiers, 2018.

[59] Kruger C. H., Laux C. O., Yu L., Packan D. M., and L. Pierrot. Nonequilibrium discharges in air and nitrogen plasmas at atmospheric pressure. *Pure and Applied Chemistry*, 2002.

[60] Rusterholtz D. L., Lacoste D. A., Stancu G. D., Pai D. Z., and Laux C. O. Ultrafast heating and oxygen dissociation in atmospheric pressure air by nanosecond repetitively pulsed discharges. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 2013.

[61] G D Stancu, F Kaddouri, D A Lacoste, and C O Laux. Atmospheric pressure plasma diagnostics by OES, CRDS and TALIF. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(12) :124002, 2010.

[62] Stepanyan S., Hayashi J., Salmon A., Stancu G. D., and Laux C. O. Large-volume excitation of air, argon, nitrogen and combustible mixtures by thermal jets produced by nanosecond spark discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(4) :04LT01, 2017.

[63] H. L. Olsen, R. B. Edmonson, and E. L. Gayhart. Microchronometric schlieren study of gaseous expansion from an electric spark. *Journal of Applied Physics*, 23(10) :1157–1162, 1952.

[64] Maly R. and Vogel M. Initiation and propagation of flame fronts in lean ch4-air mixtures by the three modes of the ignition spark. *Symposium (International) on Combustion*, 17(1) :821 – 831, 1979. Seventeenth Symposium (International) on Combustion.

[65] Stepanyan S., Minesi N., Tibere-Inglesse A., Salmon A., Stancu G. D., and Laux C. O. Spatial evolution of the plasma kernel produced by nanosecond discharges in air. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 52(29) :295203, 2019.

[66] Valentin I Gibalov and Gerhard J Pietsch. Dynamics of dielectric barrier discharges in different arrangements. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(2) :024010, apr 2012.

[67] Shcherbanev S. *Filamentary nanosecond surface dielectric barrier discharge at elevated pressures. Strealer-to-filament transition and application for plasma assisted combustion.* PhD thesis, Universite Paris-Saclay, 2016.

[68] E.M. Veldhuizen, van. *Electrical discharges for environmental purposes : fundamentals and applications*. Nova Science, 2000.

[69] Stepanyan S., Soloviev V., and Starikovskaia S. An electric field in nanosecond surface dielectric barrier discharge at different polarities of the high voltage pulse : spectroscopy measurements and numerical modeling. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(48), 2014.

[70] Starikovskaia S. M., Allegraud K., Guaitella O., and Rousseau A. On electric field measurements in surface dielectric barrier discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(12) :124007, mar 2010.

[71] Y.L.M Creyghton. *Pulsed Positive Corona Discharges*. 1994.

[72] Kostyrya I. D., Tarasenko V. F., Tkachev A. N., and Yakovlenko S. I. X-ray radiation due to nanosecond volume discharges in air under atmospheric pressure. *Technical Physics*, 2006.

[73] Briels T. M. P., van Veldhuizen E. M., , and Ebert U. Time resolved measurements of streamer inception in air. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2008.

[74] Clevis T. T. J., Nijdam S., and Ebert U. Inception and propagation of positive streamers in high-purity nitrogen, effects of the voltage rise rate. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 46(4) :045202, dec 2012.

[75] Chen S., Heijmans L. C. J., Zeng R., Nijdam S., and Ebert U. Nanosecond repetitively pulsed discharges in n2-o2 mixtures, inception cloud and streamer emergence. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 48(17) :175201, mar 2015.

[76] A. G. Rep'ev, P. B. Repin, and N. G. Danchenko. Transition of an atmospheric-pressure glow discharge from the diffuse to spark phase. *Technical Physics Letters*, 33(12) :1011–1014, Dec 2007.

[77] P Tardiveau, L Magne, E Marode, K Ouaras, P Jeanney, and B Bournonville. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2016.

[78] Moreau N. *Decharge nanoseconde dans l'air et en melange air/propane Application au declenchement de combustion*. PhD thesis, 2010.

[79] E. Marode, P. Dessante, and P. Tardiveau. 2d positive streamer modelling in ntp air under extreme pulse fronts. what about runaway electrons ? *Plasma Sources Science and Technology*, page 064004, 2016.

[80] Segur P., Bourdon A., Marode E., Bessieres D., and Paillol J. The use of an improved eddington approximation to facilitate the calculation of photoionization in streamer discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 15(4) :648–660, jul 2006.

[81] Salmon A. *Diagnostics and kinetics of reactive oxygen and nitrogen species in atmospheric pressure non-equilibrium discharges for bio-decontamination.* PhD thesis, Universite Paris-Saclay, 2018.

[82] Laux C. O. *Optical diagnostics and radiative emission of air plasmas.* PhD thesis, Stanford University, 1993.

[83] P. Segur, M. Yousfi, and M. C. Bordage. Comparisons between different methods of solution of the boltzmann equation adapted to the calculation of swarm parameters in a weakly ionised medium. *Journal of Physics D : Applied Physics*, pages 2199–2214, 1984.

[84] M. Yousfi, P. Segur, and T. Vassiliadis. Solution of the boltzmann equation with ionisation and attachment : application to sf6. *Journal of Physics D : Applied Physics*, pages 359–375, 1985.

[85] L.C. Pitchford and J.P. Boeuf. Siglo.

[86] M. Zubek. Excitation of the c state of n2 by electron impact in the near-threshold region. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, pages 573–581, 1994.

[87] S.V. Pancheshnyi, S.M. Starikovskaia, and A.Yu. Starikovskii. Collisional deactivation of n2(c, v=0, 1, 2, 3) states by n2, o2, h2 and h2o molecules. *Chemical Physics*, pages 349–357, 2000.

[88] S.V. Pancheshnyi, S.M. Starikovskaia, and A.Yu. Starikovskii. Measurements of rate constants of the n2(c,v=0) and n2+(b,v=0) deactivation by n2, o2, h2, co and h2o molecules in afterglow of the nanosecond discharge. *Chemical Physics Letters*, pages 523–527, 1998.

[89] G. Dilecce, P. F. Ambrico, and S. De Benedictis. Ch spectroscopic observables in he-ch4 and n2-ch4 atmospheric pressure dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, page 124004, 2010.

[90] Lo A., Ceon G., Vervisch P., and Cessou A. Spontaneous raman scattering : a useful tool for investigatins the afterglow of nanosecond scale discharges in air. *Applied Physics B : Lasers and optics*, pages 229–242, 2012.

[91] A. Obrusnik, P. Bilek, T. Hoder, M. Simek, and Z.Bonaventura. Electric field determination in air plasmas from intensity ratio of nitrogen spectral bands : I. sensitivity analysis and uncertainty quantification of dominant processes. *Plasma Sources Science and Technology*, page 085013, 2018.

[92] J. Vorac, P. Synek, L. Potocnakova, J. Hnilica, and V. Kudrle. Batch processing of overlapping molecular spectra as a tool for spatio-temporal diagnostics of power modulated microwave plasma jet. *Plasma Sources Science and Technology*, page 025010, 2017.

[93] J. Vorac, P. Synek, V. Prochazka, and T. Hoder. State-by-state emission spectra fitting for non-equilibrium plasmas : Oh spectra of surface barrier discharge at argon/water interface. *Journal of Physics D : Applied Physics*, page 294002, 2017.

[94] Eckbreth A. *Laser diagnostics for combustion temperature and species.* Gordon and breach publishers edition, 1996.

[95] T L Chng, A Brisset, P Jeanney, S M Starikovskaia, I V Adamovich, and P Tardiveau. Electric field evolution in a diffuse ionization wave nanosecond pulse discharge in atmospheric pressure air. *Plasma Sources Science and Technology*, 28(9) :09LT02, sep 2019.

[96] Dogariu A., Goldberg B., O'Byrne S., and Miles R. Species-independent femtosecond localized electric field measurement. *Phys. Rev. Applied*, 7 :024024, Feb 2017.

[97] B L M Klarenaar, M Grofulovic, A S Morillo-Candas, D C M van den Bekerom, M A Damen, M C M van de Sanden, O Guaitella, and R Engeln. A rotational raman study under non-thermal conditions in a pulsed co 2 glow discharge. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(4) :045009, 2018.

[98] Klarenaar B. L. M., Guaitella O., Engeln R., and Sobota A. How dielectric, metallic and liquid targets influence the evolution of electron properties in a pulsed he jet measured by thomson and raman scattering. *Plasma Sources Science and Technology*, 27(8) :085004, 2018.

[99] W. Demtroder. *Laser Spectroscopy : Basic Concepts and Instrumentation.* Springer, 2003.

[100] Markus Raffel. Background-oriented schlieren (bos) techniques. *Experiments in Fluids*, 56(3) :60, Mar 2015.

[101] J. Orphal. A critical review of the absorption cross-sections of o3 and no2 in the ultraviolet and visible. *Journal of Photochemistry and Photobiology A : Chemistry*, 157(2) :185 – 209, 2003. Atmospheric Photochemistry.

[102] E. G. Danchenko, P. B. Repin, and A. G. Rep'ev. Experimental study of the discharge glow structure in the initial phase of a nanosecond breakdown of an insulating gap. *Technical Physics*, 50(7) :876–880, Jul 2005.

[103] Tardiveau P., Moreau N., Bentaleb S., Postel C., and Pasquiers S. Diffuse mode and diffuse-to-filamentary transition in a high pressure nanosecond scale corona discharge under high voltage. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2009.

[104] F. Pechereau, P. Le Delliou, J. Janska, P. Tardiveau, S. Pasquiers, and A. Bourdon. Large conical discharge structure of an air discharge at atmospheric pressure in a point-to-plane geometry. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 42(10) :2346–2347, Oct 2014.

[105] Zhu Y. *Numerical Study of Nanosecond Capillary and Surface Dielectric Barrier Discharges : Kinetics, Transport and Fluid Responses.* PhD thesis, Universite Paris-Saclay, 2018.

[106] Naidis G. V. Positive and negative streamers in air : Velocity-diameter relation. *Physical Review E*, 2009.

[107] S. Pancheshnyi. Role of electronegative gas admixtures in streamer start, propagation and branching phenomena. *Plasma Source Science and Technology*, 2005.

[108] Nijdam S., Wormeester G., van Veldhuizen E., and Ebert U. Probing background ionization : positive streamers with varying pulse repetition rate and with a radioactive admixture. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 44 :455201, 2011.

[109] N. Popov. Evolution of the negative ion composition in the afterglow of a streamer discharge in air. *Plasma Physics Reports*, 2010.

[110] Popov N. A. Kinetics of plasma-assisted combustion : effect of non-equilibrium excitation on the ignition and oxidation of combustible mixtures. *Plasma Sources Science and Technology*, 2016.

[111] Brisset A., Gazeli K., Magne L., S. Pasquiers, Jeanney P., Marode E., and Tardiveau P. Modification of the electric field distribution in a diffuse streamer-induced discharge under extreme overvoltage. *Plasma Sources Science and Technology*, 2019.

[112] S. Pancheshnyi. Comments on intensity ratio of spectral bands of nitrogen as a measure of electric field strength in plasmas. *Journal of Physics D : Applied Physics*, pages 1708–1710, 2006.

[113] M. Simek. Optical diagnostics of streamer discharges in atmospheric gases. *Journal of Physics D : Applied Physics*, page 463001, 2014.

[114] T. Hoder, M. Simek, Z. Bonaventura, V. Prukner, and F. J. Gordillo-Vazquez. Radially and temporally resolved electric field of positive streamers in air and modelling of the induced plasma chemistry. *Plasma Sources Science and Technology*, 25, 2016.

[115] Janda M., Martisovits V., Hensel K., Dvonc L., and Z. Machala. Measurement of the electron density in a transient spark discharge. *Plasma Sources Sci. and Technol.*, 23 :065016, 2014.

[116] Bastien F. and Marode E. Stark broadening of hα and hβ in ionized gases with space-charge field. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 1977.

[117] Griem H. R., Kolb A. C., and Shen K. Y. Stark broadening of hydrogen lines in a plasma. *Physical Review Journals Archive*, 1959.

[118] van der Horst R. M., T. Verreycken, van Veldhuizen E. M., and P. J. Bruggeman. Time-resolved optical emission spectroscopy of nanosecond pulsed discharges in atmospheric-pressure n2 and n2/h2o mixtures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2012.

[119] Lo A., Cessou A., Lacour C., Lecordier B., Bouber P., Xu D. A., Laux C. O., and P. Vervisch. Streamer-to-spark transition initiated by a nanosecond overvoltage pulsed discharge in air. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 2017.

[120] Carbone E., Hubner S., Jimenez-Diaz M., Palomares J. M., Iordanova E., Graef W., Gamero A., and van der Mullen J. Experimental investigation of the electron energy distribution function (eedf) by thomson scattering and optical emission spectroscopy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 2012.

[121] Schulze J., Schangel E., Donka Z., Luggenhascher D., and Czarnetzki U. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43, 2010.

[122] Boffard J. B., Jung R. O., Lin C. C., Aneskavich L. E., and Wendt A. E. Optical diagnostics for characterization of electron energy distributions : argon inductively coupled plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 2011.

[123] Moss G., Pasko V., Liu N., and Veronis G. Monte carlo model for analysis of thermal runaway electrons in streamer tips in transient luminous events and streamer zones of lightning leaders. *Journal of Geophysical Research : Space Physics*, 111(A2), 2006.

[124] Sainct F. *Etude de la reactivite de decharges electriques nanosecondes à la pression atmospherique dans la vapeur d'eau.* PhD thesis, Ecole Centrale Paris, 2014.

[125] Gazeli K. *Etude experimentale de micro-plasmas froids à la pression atmospherique generes par des hautes tensions de formes differentes.* PhD thesis, Universite de Pau et des pays de l'Adour, 2015.

[126] Park C. *Nonequilibrium Hypersonic aerothermodynamics.* New york, wiley edition, 1989.

[127] Chollet A. *Etude experimentale et theorique de la fragmentation de Composes Organiques Volatils pour des applications environnementales.* PhD thesis, Universite Paris-Sud, 2015.

[128] Blin-Simiand N., Jorand F., Magne L., Pasquiers S., Postelet C., and Vacher J.-R. Plasma reactivity and plasma-surface interactions during treatment of toluene by a dielectric barrier discharge. *Plasma Chem.Plasma Process.*, 28(4), 2008.

[129] A Lo, A Cessou, P Boubert, and P Vervisch. Space and time analysis of the nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air : I. gas temperature and vibrational distribution function of n2 and o2. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 47(11) :115201, 2014.

[130] McGuire S., Tibere-Inglesse A., and Laux C. Ultraviolet raman spectroscopy of n2 in a recombining atmospheric pressure plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 26(11) :115005, oct 2017.

[131] Komuro A., Ono R., and T. Oda. Kinetic model of vibrational relaxation in a humid-air pulsed corona discharge. *Plasma Source Science and Technology*, 19 :055004, 2010.

[132] Ono R., Teramoto Y., and Oda T. Effect of humidity on gas temperature in the afterglow of pulsed positive corona discharge. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 19, 2010.

[133] Buldakov M., Cherepanov V., Korolev B., and Matrosov I. Role of intramolecular interactions in raman spectraof n2 and o2 molecules. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 217 :1–8, 2003.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France

université PARIS-SACLAY | ÉCOLE DOCTORALE Ondes et Matière (EDOM)

Titre : Physique des décharges nanosecondes diffuses générées sous champ électrique extrême

Mots clés : Plasma non-thermique, surtension, impulsion nanoseconde, décharge diffuse, traitement de gaz

Résumé : Les plasmas non-thermiques à haute pression sont très étudiés pour comprendre en détails les mécanismes de développement des décharges qui les créent et les processus cinétiques induits. Ils activent une chimie hors-équilibre spécifique très intéressante pour de nombreuses applications. De fortes concentrations d'espèces très réactives sont ainsi générées avec un coup énergétique relativement faible. A pression atmosphérique, la décharge est généralement filamentaire et instable. Ces dernières années, des études ont mis en évidence de nouveaux types de décharges stables et diffuses, au sens de l'extension spatiale de la décharge qui peut s'étendre sur des échelles centimétriques. Ces décharges sont très intéressantes car elles combinent à la fois un important volume plasmagène, et des champs électriques très élevés. Cependant, la physique de ces décharges est mal connue.
Les travaux menés dans cette thèse aborderont tout d'abord des mécanismes physiques de déclenchement de la décharge. Différents régimes de décharge seront présentés par des mesures d'imagerie rapide et par l'étude des signaux électriques. En particulier ils détermineront l'influence de la tension sur les vitesses de propagation et les profils d'intensité lumineuse. Nous mesurerons ensuite la distribution spatio-temporelle du champ électrique et étudierons ces spécificités. Puis nous étudierons comment l'énergie injectée participe à la réactivité chimique de la décharge. Notamment, la température et les densités absolues d'espèces réactives majoritaires (O, O_3, N_2(B,C)) sont mesurées. Enfin, nous nous intéresserons aux mécanismes de relaxation énergétique en post-décharge. De nombreux diagnostics, souvent complémentaires, permettront de lier la succession des processus physico-chimiques au cours du développement temporel de la décharge depuis son déclenchement jusqu'à sa relaxation complète.

Title : Physics of nanosecond diffuse discharges under very high electric fields

Keywords : Non-thermal plasma, overvoltage, nanoseconde pulse, diffuse discharge, gas depollution

Abstract : Non-thermal high-pressure plasmas are extensively studied to understand in detail the development mechanisms of the discharges that create them and the kinetic processes induced. They activate a specific non-equilibrium chemistry that is very interesting for many applications. High concentrations of highly reactive species are thus generated with a relatively low energy consumption. At atmospheric pressure, the discharge is generally filamentary and unstable. In recent years, studies have identified new types of stable and diffuse discharges, in the sense of the spatial extension which can extend over centimetre scales. These discharges are very interesting because they combine both a large plasma volume and very high electric fields. However, the physics of these discharges is not well known.
The work carried out in this thesis will address Different discharge regimes will be presented through rapid imaging measurements and the study of electrical signals. In particular, they will determine the influence of voltage on propagation rates and light intensity profiles. We will then measure the spatial and temporal distribution of the electric field and study its specificities. Then we will study how the injected energy contributes to the chemical reactivity of the discharge. In particular, the temperature and absolute densities of the majority of reactive species (O, O3, N2(B,C)) are measured. Finally, we will look at the mechanisms of energetic relaxation in post-discharge. Many diagnostics, often complementary, will make it possible to link the succession of physico-chemical processes during the temporal development of the discharge from its initiation to its complete relaxation.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France