



Université
de Toulouse

THÈSE

En vue de l'obtention du

DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par l'Université Toulouse III - Paul Sabatier

Discipline ou spécialité : Physique et Ingénierie des Plasmas de décharge

Présentée et soutenue par RODRIGUEZ AKERRETA PEYO
Le 25 Novembre 2010

Titre : *Étude Spectroscopiques et Cinétiques
des états singulets Métastables ($a^1\Pi_g$, $a^1\Sigma_u$ et $w^1\Delta_u$)
de l'azote moléculaire.*

JURY

G. ZISSIS Professeur à l'Université Toulouse III

F. MARCHAL, Maître de Conférences à l'Université de Toulouse III

G. LEDRU, Maître de Conférences à l'Université de Toulouse III

J. F. LOISEAU, Professeur à l'Université de Pau et des Pays de l'Adour

N. BONIFACI, Chargé de Recherche CNRS Grenoble

L. VERVISCH, Professeur des universités à l'INSA de Rouen

M. YOUSFI, Directeur de Recherche CNRS Toulouse

Président de Jury

co-Directeur de Thèse

co-Directeur de Thèse

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Invité

Ecole doctorale : GEET

Unité de recherche : Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie, UMR 5213, Toulouse III (UPS)

Directeur(s) de Thèse : Mr F. MARCHAL et Mr G. LEDRU

Rapporteurs : Mme N. BONIFACI et Mr J.F. LOISEAU

Remerciements

Je remercierai en premier lieu par droit d'aînesse mes différents directeurs de thèse.

- Je remercie Monsieur Mohammed Yousfi, Directeur CNRS et du groupe PRHE, pour m'avoir accueilli au sein du groupe et pour avoir co-dirigé mes travaux de thèse pendant les deux premières années. Je le remercie pour les discussions ainsi que les bilans que nous faisons chaque fin de semaine. Une mention particulière pour les blagues du vendredi qui permettaient de commencer de belle manière le week-end.
- Je remercie Monsieur Frédéric Marchal, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse III, pour l'apprentissage qu'il m'a donné, la confiance, la constante disponibilité et l'esprit critique qu'il a apporté dans mes travaux. Je te remercie profondément pour m'avoir laissé le champ libre pendant le stage de master 2 et la thèse.
- Je remercie Monsieur Gérard Ledru, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse III, pour m'avoir accompagné du milieu jusqu'à la fin de mes travaux. Ton opignacrité et ta vivacité ont permis de finaliser ce manuscrit dans les temps. Je te remercie pour avoir exploité une grosse partie des expériences que je menais seul avec le laser. Sans ton aide, je pense qu'à l'heure actuelle je n'aurais pas fini. Un seul regret : ne pas avoir pu installer la machine virtuelle et le code Fortran plus tôt dans l'ordinateur de la TaLiF. Enfin, un grand merci pour avoir bien précisé à l'assemblée que l'ensemble de ce travail avait été réalisé de décembre 2008 à fin avril 2010. Gageons que ton franc parlé ne te déserte pas.

Je présente mes sincères reconnaissances à Madame N. Bonifaci, chargée de recherches au CNRS Grenoble ainsi qu'à Monsieur J.F. Loiseau, Professeur à Université de Pau et des pays de l'Adour, de l'honneur qu'ils m'ont fait en acceptant de juger ce travail et en participant à ce jury en tant que rapporteurs.

J'adresse également mes remerciements à Monsieur L. Vervisch, professeur des universités à l'INSA de ROUEN qui a aimablement accepté d'examiner mes travaux de recherche.

Enfin, je souhaiterais remercier Georges Zissis, Professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse III, pour avoir accepté d'examiner mes travaux de recherche et surtout pour avoir accepté la présidence de mon Jury de thèse.

Je souhaite remercier chaleureusement Monsieur N. Sewraj, Maître de Conférences à l'Université Paul Sabatier de Toulouse III, pour l'expérience et les critiques qu'il m'a apporté sur la DBD. Je souhaite également le remercier pour sa bonne humeur tout le long des années passées dans le laboratoire.

Je remercie également Julien Hunel, Assistant Ingénieur au sein de groupe PRHE, pour ses compétences et ses explications lors des nombreuses actions sur la TaliF.

Je n'oublierai pas Madame Marie-Claude Bordage, Chargé de recherche CNRS, pour les heures de TD à Albi, pour sa gentillesse et les très bons moments passés lors de nos repas.

Je n'oublierai pas l'aide de Monsieur J.F.Sarrette, Chargé de recherche CNRS, dans la modélisation de mes résultats.

Une mention particulière pour l'ensemble du corps technique du Laplace, Jacques Salon (le soft développeur de la TaliF), Nordine (le maître soudeur réparateur de mon capricieux d'amplificateur), Patrice et Patrick (les filles de l'informatique) et Cathy et Lucile (le charmant personnel d'entretien qui égaillé mes journées)

Je finirai par les meilleurs, le cercle "Pelote Basque" :

- pour la pala, Thierry dit "La gâchette" un surnom trouvé par le bûcheron vraisemblablement du à la grande vivacité et aux grands réflexes du monstre. Séb dit "Le bucheron" la tronche du groupe avec des difficultés d'alignement et de coordinations des mouvements en somme "Monsieur Toit". Nico dit "Le Breton" ici total respect le bonhomme aurait été capable de jouer à jeûn, 2-3g d'alcool dans le sang et de satelliser toutes les pelotes. Par contre, de nombreux loupés qui lui ont valu l'appellation tant convoitée de "Monsieur Toit". FX dit "Le Gauché" sympathique, adroit et mon brobi. Enfin Stéf dit "Le Surfeur" le beau gosse de la cancha qui caresse la pelote. Futur prix Nobel à celui qui expliquera le transfert énergétique entre sa pala et la pelote. En effet, la force appliquée sur la pelote est toujours inversement proportionnelle à la puissance donnée. Une amitié envers Elsa, collègue de bureau de Stéf qui apportait la fraîcheur féminine et supportait les odeurs du casier de Stéf.
- pour le Joko-Garbi, Un grand merci au Colonel, Philippe Conrat-Bruat, merci pour cette dévotion. Autant d'année de travail dans l'armée que de temps passé à faire de la pelote. Un spécialiste du terrain à bientôt 80 ans en mai 2013 est toujours s'en

égale avec un chistera. Merci à JP, Jo, Séb, Adrien, Cédric, Josua, Thierry, Olivier, Borris, Ben, Serge, Axel
Merci à vous tous, les "pilotari" pour tout les moments passés ensemble.

Rien ne se perd, rien ne se crée tout se transforme.
par Antoine Lavoisier

*A des parents exceptionnels, Chemari eta Korpus,
A Alexia*

Table des matières

Remerciements	i
Resume	ix
Nomenclature	xiii
Introduction Générale	1
1 Données spectroscopiques	5
1.1 Formalisme quantique atomique	6
1.2 Description de l'azote atomique	9
1.2.1 Notation spectroscopique atomique	9
1.2.2 Règles de sélection	10
1.3 La molécule du diazote.	12
1.3.1 Notation spectroscopique moléculaire	13
1.3.2 Nombres quantiques	15
1.3.3 Le couplage rotationnel-électronique	16
1.3.4 Règles de sélection	17
1.4 Etat moléculaire de l'azote	19
1.4.1 Approche par les Orbitales Moléculaires	19
1.4.2 Approche par les puits de potentiels	23
1.4.3 Caractérisation rotationnelle	27
1.5 Fluorescence induite par laser	29

1.5.1	Préliminaire sur l'excitation multiphotonique	29
1.5.2	Principe de l'excitation multiphotonique	30
1.6	Etats moléculaires émettant dans la gamme des <i>UVL</i>	33
1.7	Estimation des sections efficaces généralisées	36
1.8	Décharges à barrières diélectriques (DBD)	42
1.8.1	Introduction	42
1.8.2	Principe des décharges à barrières diélectriques	43
1.8.3	Applications des DBD	44
1.8.4	Régime de décharge filamentaire	45
2	Dispositif Expérimental	47
2.1	Introduction	47
2.2	Le dispositif expérimental	48
2.2.1	Le dispositif d'excitation	49
2.2.1.1	Laser de pompe	49
2.2.1.2	Laser à colorant	50
2.2.1.3	Le cristal doubleur ou la génération du second harmonique	52
2.2.1.4	Le milieu amplificateur, le colorant	53
2.3	La cellule d'analyse et le banc de pompage	55
2.4	Système de détection de la luminescence fluorescente	57
2.4.1	Détection de la fluorescence au niveau du monochromateur	57
2.4.2	Détection de la fluorescence au niveau du photomultiplicateur	57
2.4.2.1	Méthode de la détection lumineuse par photoélectron unique	60
2.4.2.2	Avantage de cette méthode	61
2.4.2.3	Inconvénients	62
2.5	Enregistrement temporel de la luminescence	62
2.6	Traitement numérique des données expérimentales	64
2.6.1	Introduction	64

2.6.2	Fréquences de disparition et constantes de réaction	65
2.6.3	Estimations des incertitudes de mesure	66
2.7	Méthode de modification de la température	69
2.7.1	Introduction	69
2.7.2	Le refroidissement	69
2.7.3	Modélisation de la répartition de la température du gaz dans le volume cible	71
2.7.4	Le Chauffage	73
2.7.5	Valeur de l'incertitude de mesure dans la variation de température	75
3	Etude spectroscopique, cinétique et thermique	79
3.1	Introduction	79
3.2	Conditions de l'étude	80
3.3	Etudes préliminaires	81
3.4	Spectres d'excitation	83
3.5	Spectres d'émission	88
3.5.1	Préliminaires	88
3.5.2	Spectres d'émission	90
3.5.3	Conclusion	92
3.6	Etude temporelle de la fluorescence <i>UVL</i> de N_2	93
3.6.1	Condition d'étude	93
3.6.2	Excitation initiale de l'état $N_2(a^1\Pi_g(v = 0))$	95
3.6.2.1	Premier terme exponentiel	96
3.6.2.2	Second terme exponentiel	100
3.6.2.3	Conclusion	104
3.7	Modèle cinétique	105
3.7.1	Description du modèle	105
3.7.1.1	Le cas général	105
3.7.1.2	Application à nos conditions expérimentales	106

3.7.2	Résultats	106
3.8	Influence de la température	108
3.8.1	Condition d'étude	110
3.8.2	Etude cinétique	110
3.8.2.1	Premier terme exponentiel correspondant à la disparition de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$	111
3.8.2.2	Second terme exponentiel correspondant à la disparition de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$	114
3.9	Schéma cinétique	117
3.9.1	Récapitulatif des différentes réactions entrant dans le schéma cinétique	117
3.9.2	Le schéma cinétique	118
3.10	Influence de l'augmentation de la concentration du dioxygène	118
3.10.1	Conditions d'étude	119
3.10.2	Influence de la concentration de l'oxygène moléculaire après excitation de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g(0))$	119
3.11	Conclusion	125
4	DBD Mono-Filamentaire	127
4.1	Dispositif expérimental	129
4.2	Caractérisation électrique de la MF-DBD dans l'azote pur	132
4.2.1	Modélisation électrique macroscopique	132
4.2.1.1	Mesures électriques	133
4.2.1.2	Obtention des grandeurs non mesurables	134
4.2.2	Comportement électrique de la MF-DBD dans l'azote pur	135
4.3	Analyse spectroscopique de la <i>MF – DBD</i> dans l'azote pur	143
4.3.1	Spectre d'émission dans l'ultraviolet	143
4.3.2	Spectre d'émission dans le visible	145
4.3.3	Spectre d'émission dans le proche infrarouge	147
4.3.4	Spectre d'émission <i>UVL</i>	149
4.4	Conclusion	154

<i>TABLE DES MATIÈRES</i>	vii
Conclusion générale	157
Perspectives	159
Table des figures	161
Liste des tableaux	167
Bibliographie	171
Liste de productions scientifiques	191

Résumé

Depuis quelques années, le groupe PRHE du laboratoire LAPLACE concentre une partie de ses ressources dans l'étude de décharges électriques hors équilibre dans des gaz dont la pression est étudiée de quelques mbar jusqu'à la pression atmosphérique. Différentes applications peuvent être réalisées par ces décharges dans les gaz grâce à la formation d'espèces actives ou par l'intermédiaire d'interactions radiatives dans le domaine de l'Ultra Violet Lointain. Ces thématiques de recherche concernent les plasmas-bio, le traitement de surface, la stérilisation, la décontamination et la dépollution. Les études des données de base des plasmas réactifs se révèlent fondamentales, afin de comprendre la physique mais aussi les processus mis en oeuvre dans des milieux complexes. De ce fait, cette modélisation physique permet d'améliorer l'efficacité des réacteurs plasmas. Afin de comprendre les phénomènes mis en jeu dans les milieux complexes, comme une décharge mono-filamentaire dans l'azote, il est important de réaliser des études spectroscopiques et d'étudier la cinétique des mécanismes réactionnels. Mon travail a donc consisté à étudier certaines transitions du gaz azote (N_2) émettant dans le domaine des *UVL* afin de caractériser et quantifier les processus de formation et de disparition des espèces mises en jeu. Dans ce travail, je me suis tout particulièrement intéressé à la bande *LBH*, Lyman-Birge-Hopfield, d'où proviennent les émissions *UVL* les plus intenses pour l'azote moléculaire.

Pour ce faire, un dispositif d'excitation sélective par fluorescence induite par absorption à deux photons laser (TaLiF) a été utilisé pour venir peupler sélectivement certains niveaux quantiques responsables des émissions de la bande *LBH*. Ainsi grâce à ce mode d'excitation par absorption de deux photons laser, mon travail a consisté à étudier l'excitation et la disparition du niveau vibrationnel $N_2(a^1\Pi_g(0-0))$ de la bande *LBH* de longueur d'onde $\lambda = 144.94\text{ nm}$. La fluorescence induite est détectée par un photomultiplicateur sensible dans le domaine de l'*UVL* et enregistrée par un analyseur multi-canaux dont la résolution temporelle est fixée à 5 ns . De ce fait, l'enregistrement se fait suivant des cycles de 80 s pour obtenir un déclin de luminescence traité au moyen d'une méthode du maximum de vraisemblance appliquée à une distribution de Poisson. Cette dernière nous permet de remonter aux constantes de disparition des espèces.

Dans la première partie de mon travail, j'ai donc étudié les niveaux énergétiques correspondant à l'émission de la bande *LBH*. Pour se faire, j'ai entrepris d'une part des analyses spectroscopiques d'absorption et d'émission et d'autre part des études cinétiques afin de caractériser les durées de vie, radiatives ou non, les constantes collisionnelles dites "*Quenching*" et enfin les transitions électroniques induites par collisions. Ce travail a permis de mettre en évidence le couplage fort entre l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ et les deux autres états singulets $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(w^1\Delta_u)$. Ces derniers faisant partie avec l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$ du système de singulets observé en premier par McFarlane ([McF65]). Par la suite, la variation de la pression, de quelques mbar à 1 bar, a permis de montrer l'influence forte sur l'émission *UVL*. De plus les taux de réactions par collisions à deux corps de disparition des états singulets ont été déterminées. Ainsi, grâce à notre travail, nous avons pu caractériser la contributions de l'émission *UVL* par les états métastables singulets. Enfin, l'ensemble de ces travaux a été publié dans "*Physical Review*" ([RLBM10, SMG+11])

Dans un second temps, l'analyse sous excitation sélective s'est poursuivie par l'étude de l'influence de la température sur la formation de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g)$ et de sa disparition. Cette étude a été réalisée à la fois sur une large gamme de températures ($-80\text{ C} \leq T \leq 60\text{ C}$) et sur une large gamme de pressions ($1\text{ mbar} \leq P \leq 1\text{ bar}$). Nous avons ainsi pu déterminer des lois de variation des fréquences de disparition à deux corps de cet état métastable en fonction de la température. Elles montrent sans ambiguïtés que ces constantes de réaction varient fortement en fonction de la température. Par ailleurs, il apparaît nettement un seuil en température au dessous duquel le signal, reçu et enregistré, est très condensé dans les premiers canaux et donc non exploitable. L'explication de ce phénomène tient de la limite technologique de notre appareillage d'enregistrement. En effet ce dernier est limité par une résolution temporelle de 5 ns . De ce fait tout processus inférieur à cette limite de temps est masqué et pollué par le flash laser de la TaLiF qui apparaît dans les premiers canaux. Une solution serait de pouvoir enregistrer avec une résolution temporelle de 1 ns pour observer les phénomènes rapides.

Dans la dernière partie de mon travail, je me suis intéressé à l'influence que pouvait avoir l'ajout du dioxygène sur les émissions *UVL* du système Lyman-Birge-Hopfield (*LBH*). Pour compléter cette analyse, j'ai également entrepris de caractériser l'influence de la température sur le système ($N_2 - O_2$). Ces premiers résultats ont permis d'améliorer la compréhension du couplage entre les états singulets étudiés. L'augmentation de la concentration de dioxygène est en faveur de la réduction du couplage entre les états singulets. Par contre, la diminution de la température est en faveur du couplage

entre les états singulets.

En conclusion, les études spectroscopiques et temporelles conduites en excitation sélective par absorption de deux photons (TaLiF) dans l'azote moléculaire ont permis d'interpréter certaines mesures effectuées dans les décharges mono-filamentaires que nous avons réalisé dans l'étape de faisabilité de mes travaux de thèse et présentées lors du 29^{me} congrès de l'*ICPIG* à Cacun en 2009 ([RLM⁺09]). Par ailleurs, ces analyses ont permis de quantifier les taux réactionnels de disparition de l'état $N_2(a^1\Pi_g(0-0))$. Enfin un schéma cinétique montrant le couplage fort des trois états singulets peut être envisagé.

Nomenclature

$k_B = 1.38 \times 10^{-23} \text{J.K}^{-1}$	Constante de Boltzmann
$R = 8.314 \text{ J.K}^{-1}.\text{mol}^{-1}$	Constante des gaz parfaits
$h \approx 6,62606896 \times 10^{-34} \text{ J.s}$	Constante de Planck
λ	Longueur d'onde (m)
σ	Section efficace d'absorption (m^2)
$\sigma^{(2)}$	Section efficace généralisée à deux photons d'absorption ($\text{m}^4.\text{s}$)
ν	Fréquence de disparition
$A^3\Sigma_u^+$	Etat moléculaire triplet de N_2 (Végard-Kaplan)
$a^1\Pi_g$	Etat moléculaire singulet de N_2 (Lyman-Birge-Hopfield)
$a'^1\Sigma_u^+$	Etat moléculaire singulet de N_2 (Ogawa-Tanaka-Wilkinson-Mulliken)
$w^1\Delta_u$	Etat moléculaire singulet de N_2 (Ogawa-Tanaka-Wilkinson)
τ	Durée radiative (s)
k'	Fréquence de collision binaire
I_{UVL}	Intensité du rayonnement UVL
P	Pression (Torr)
T	Température ($^\circ\text{K}$)
$TaLiF$	Two Absorption Laser induced Fluorescence

Introduction Générale

Depuis déjà plusieurs années, le groupe Plasmas Réactifs Hors Equilibre consacre une grande partie de ses activités à l'étude des décharges hors équilibres dans l'azote et les mélanges azote-oxygène. Ces différents travaux ont été réalisés dans des gammes de pression allant de quelques mbar à la pression atmosphérique pour différents types de décharges qui sont fonction des applications visées. Les thématiques qui nous intéressent sont nombreuses et peuvent être regroupées suivant 2 axes :

- La production d'espèces actives : stérilisation par post-décharge au moyen d'une décharge micro-ondes dans l'azote, dépollution des gaz d'échappement par décharge couronne.
- La production de rayonnements Ultraviolets (*UV*) et Ultraviolets Lointains (*UVL*) dans des décharges à barrières diélectriques mono filamentaire.

Les travaux présentés dans ce manuscrit s'inscrivent dans le second axe, à savoir l'étude des rayonnements *UVL* dans une décharge à barrières diélectriques mono filamentaire dans l'azote pour des pressions pouvant aller jusqu'à 1 bar. Les émissions *UVL* dans l'azote moléculaire ont déjà été le sujet de nombreuses études dans les années 60-70, en particulier pour étudier les rayonnements *UVL* de l'azote dans les hautes couches atmosphériques (aurores boréales) [LK77, Car77, ED96]. Ces travaux ont montré que les émissions observées entre 120 nm et 200 nm sont dues en majorité au système *LBH* (Lyman-Birge-Hopfield) correspondant aux transitions $N_2(a^1\Pi_g) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$ [Lym11, Bir14, BH28]. Dans la même gamme de longueur d'ondes, quelques émissions ont été attribuées au système *OTWM* (Ogaw-Tanaka-Wilkinson-Mulliken) , correspondant aux transitions $N_2(a^1\Sigma_u^-) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$. Il a été établi que les émissions *UVL* de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ sont affectées par un couplage de cet état avec les états $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(w^1\Delta_u)$. Les processus collisionnels et radiatifs impliquant ces trois états ne sont pas bien compris et plusieurs études temporelles de ces émissions ont été réalisées, conduisant à l'établissement de schémas cinétiques différents. La plupart de ces travaux ont porté sur les processus de disparition de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$

[vVBDB82b, MCV92, MCLF91, MGDB88, MKG89, MKGB89], quelques autres sur la disparition de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ [TB76, CG79, Pip87]. Ces différents auteurs ont trouvés les mêmes valeurs de constantes de collisions binaires associées à la disparition des états $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. L'interprétation des processus collisionnels varie suivant ces auteurs. En effet, Magne et al [MCLF91] associent la constante de disparition collisionnelle de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ à la création de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$, alors que Marinelli et al [MKGB89] associent cette même constante à la création de l'état $N_2(B^3\Pi_g)$. La plupart de ces mesures temporelles ont été faites pour des pressions comprises entre quelques mTorr et 1 Torr. Van Veen et al [vVBDB82b] ont effectués des mesures complémentaires en augmentant la pression d'azote jusqu'à 8 Torr. Dans ce cas ils mesurent une constante de collision à 2 corps plus faible que celle trouvée pour des pressions inférieures à 1 Torr. De plus, les études temporelles des émissions *UVL* de l'azote n'ont jamais été réalisées à des pressions pouvant aller jusqu'à la pression atmosphérique.

Les travaux présentés dans ce manuscrit porte donc sur l'étude spectroscopique et temporelle des émissions *UVL* de l'azote pour des pressions comprises variant de 1 Torr à la pression atmosphérique.

Le premier chapitre est consacré aux structures moléculaires de l'azote et aux notions essentielles nécessaires à la compréhension de la technique de mesure utilisée. Cette technique est la fluorescence induite par laser après absorption de 2 photons (TALIF). En s'appuyant sur les règles de sélections dipolaires électriques, il est possible de prévoir quels états moléculaires de l'azote peuvent être peuplés par l'absorption de 2 photons et quels états sont susceptibles d'émettre dans le domaine *UVL*. Enfin la fin du chapitre sera consacrée aux applications possibles des décharges hors équilibre dans l'azote.

Le deuxième chapitre décrit le dispositif expérimental mis en œuvre pour le peuplement sélectif d'états moléculaires par absorption de deux photons laser. Il porte également sur le traitement numérique des données expérimentales effectuées en montrant la nécessité d'employer une méthode de traitement des données expérimentales adaptée aux faibles flux de photons *UVL* détectés. Certaines mesures ont été effectuées en faisant varier la température du gaz, les moyens utilisés pour faire varier la température sont donc présentés.

Le troisième chapitre est consacré aux études spectroscopiques et temporelles des émissions *UVL* consécutives à un peuplement initial de l'état $N_2(a^1\Pi_g, \nu = 0)$. La spectroscopie d'absorption permet de connaître la longueur d'onde permettant de peupler cet état par absorption de 2 photons, la spectroscopie d'émission met en évidence la

gamme de longueur d'onde que nous pouvons détecter après avoir peuplé sélectivement cet état. Ces informations sont ensuite utilisées pour réaliser l'étude temporelle des émissions *UVL* de l'azote. Un modèle zéro-dimension de cinétique chimique, développé dans le groupe, a été utilisé afin de comparer les différents schémas cinétiques trouvés dans la littérature et de choisir le plus réaliste, en accord avec nos mesures temporelles. L'étude temporelle a été poursuivie en faisant varier la température de l'azote entre - 80 °C et + 60 °C. En effet, dans certaines applications utilisant des décharges dans l'azote, la température du gaz est assez éloignée de la température ambiante. Il est donc nécessaire de connaître la dépendance en température des constantes de collisions binaires que nous déterminons. Enfin, une petite partie est consacrée à l'effet de l'ajout d'une faible quantité d'oxygène sur les émissions *UVL* de l'azote à température ambiante.

Enfin le dernier chapitre porte sur les études électrique et spectroscopique réalisées dans une décharge monofilamentaire à barrières diélectriques dans le domaine *UVL*. Les différents paramètres électriques ont été mesurés. Les spectres ont été enregistrés pour des pressions comprises entre 100 Torr et la pression atmosphérique. Ces spectres sont très différents de ceux trouvés dans la littérature, enregistrés à des pressions inférieures à 1 Torr après un peuplement des différents états excités par un canon à électrons. Ce spectre nous a également permis de cibler la gamme de longueur d'onde d'émission étudiée dans le chapitre 3.

Chapitre 1

Données spectroscopiques de l'azote atomique et moléculaire

Le diazote, plus communément appelé azote, est une molécule diatomique homonucléaire composée à plus de 99% de deux atomes d'azote 14 (^{14}N). Les propriétés d'une telle molécule sont corrélées aux caractéristiques du couple énergétique atomique. La distribution du nuage électronique atomique rend compte de l'état de la configuration énergétique. Cette dernière est décrite de manière approchée dans le cadre d'un modèle faisant appel aux orbitales atomiques dont la forme s'adapte pour tenir compte de la répulsion entre électrons. L'état du nuage s'analyse alors en terme de configurations électroniques qui représentent le mode d'affectations des électrons sur les orbitales. Des règles de remplissage régissent l'établissement de la configuration de l'état fondamental des atomes et par la suite des états excités. La compréhension rigoureuse de la classification et de la description des états quantiques passe impérativement par la résolution de l'équation de Schrödinger. Les solutions d'une telle équation sont appelées fonctions d'ondes et notées $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$ (ou orbitales atomiques). Ces dernières représentent des fonctions de distribution traduisant différentes positions ou états possibles de (ou des) particule(s). La forme de ces distributions, figure 1.1, dépend de la configuration électroniques mais aussi de la configuration rovibrationnelle. Chaque orbitale atomique est caractérisée par une partie radiale, représentant l'amplitude, et une partie angulaire schématisée de façon simplifiée sur la figure 1.1. La partie grise représente la partie positive de la fonction d'onde. La parité paire ou impaire rend compte du changement (ou pas) de signe de la fonction d'onde par inversion.

Dans la première partie de ce chapitre nous allons traiter du formalisme quantique atomique adapté à l'atome d'azote pour, dans un second temps, comprendre les

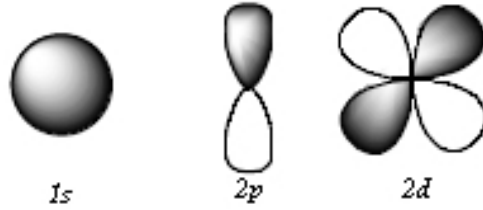


FIGURE 1.1 – Représentation d'orbitales atomiques

implications dans le domaine moléculaire. Enfin nous présenterons les principes de l'excitation multiphotonique par absorption de deux photons laser qui permet de peupler des états singulets de la molécule d'azote.

1.1 Formalisme quantique atomique

La résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps, équation 1.1, permet de donner les fonctions d'ondes stationnaires électroniques $\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi)$.

$$\hat{H}_{el}\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \hat{E}_n\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad (1.1)$$

où \hat{H}_{el} est le Hamiltonien du système, \hat{E}_n est l'énergie du système et (r, θ, φ) sont les coordonnées sphériques. L'hamiltonien \hat{H}_{el} (équation 1.2) est composé de deux termes, \hat{H}_0 étant la somme de l'énergie cinétique et du potentiel central d'interaction \hat{V}_C et \hat{W} jouant le rôle d'un terme correctif.

$$\hat{H}_{el} = \hat{H}_0 + \hat{W} \quad (1.2)$$

$$\hat{H}_0 = \sum_{i=1}^N h_i = \sum_{i=1}^N \frac{P_i^2}{2m_i} + \hat{V}_c(r_i) \quad (1.3)$$

où P et m représentent respectivement la quantité de mouvement et la masse de l'électron considéré.

De la résolution de l'équation de Schrödinger (équation 1.1) il est possible de discriminer un système par ces nombres quantiques n, l, m . Ces derniers étant respectivement les nombres quantiques principal, cinétique (ou orbital) et magnétique.

	K	L				M								
n	1	2				3								
ℓ	0	0	1			0	1			2				
	s	s	p			s	p			d				
m_ℓ	0	0	-1	0	1	0	-1	0	1	-2	-1	0	1	2
m_s	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$	$\uparrow\downarrow$

TABLE 1.1 – Nomenclature des orbitales

Les équations aux valeurs propres pour ces nombres quantiques propres sont données ci-dessous :

$$n \quad \hat{H}_{el}\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = -\frac{Z^2}{n^2}\epsilon_i\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad \text{Énergie} \quad (1.4)$$

$$\ell \quad \hat{\ell}^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = \ell(\ell + 1)\hbar^2\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad \text{Moment cinétique} \quad (1.5)$$

$$m \quad \hat{\ell}_z\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) = m\hbar\psi_{nlm}(r, \theta, \varphi) \quad \text{Projection du Moment cinétique} \quad (1.6)$$

Ces trois nombres quantiques sont reliés par les inégalités suivantes :

$$n > 0 \quad (1.7)$$

$$0 \leq \ell < n - 1 \quad (1.8)$$

$$-\ell \leq m \leq \ell \quad (1.9)$$

Ainsi, suivant le nombre d'électrons composant l'atome, il est donc possible de connaître la configuration et la distribution électronique autour de la région du noyau. En utilisant l'hypothèse de l'approximation orbitale, l'orbitale atomique de cette configuration indique la probabilité de présence de l'électron autour du noyau et dépend de la fonction d'onde de l'électron (plus précisément de son module au carré). La nomenclature des orbitales atomiques est ainsi définie par une succession de couches et de sous-couches dépendantes des nombres quantiques principal n et azimutal ℓ . Le remplissage des couches et des sous-couches des états électroniques peut-être symbolisé par une représentation en cases quantiques où les électrons vont se disposer deux à deux par des paires anti-symétriques (principe d'exclusion de Pauli), tableau 1.1.

Les couches sont définies par le nombre n auquel on associe une lettre dans la série K, L, M, \dots dans l'ordre croissant de n (tableau 1.2a). La valeur du nombre quantique secondaire ℓ détermine la sous-couche auquel on associe également une lettre dans la série s, p, d, f, \dots dans l'ordre croissant de ℓ (tableau 1.2b).

n	1	2	3	4
Couche	K	L	M	N

(a) Nom des couches

ℓ	0	1	2	3
Sous-couche	s	p	d	f

(b) Nom des Sous-couches

TABLE 1.2 – Nomenclature des couches et sous-couches

Une description généralisée de ces niveaux d'énergie est donnée par la notation de Russell-Saunders relative au couplage orbite-spin ($L - S$). Ce couplage rend compte de l'interaction entre le moment magnétique orbital et le moment magnétique de spin des électrons qui sont soumis au champ magnétique créé par le mouvement orbital. Le couplage ($L - S$). et la notation de Russell-Saunders s'applique parfaitement aux atomes légers comme l'azote. Les différents états de l'atome s'écrivent de la façon suivante :

$$^{2S+1} | L |^0_J \quad (1.10)$$

avec :

- les lettres romaines indiquant les valeurs du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe internucléaire :

$$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$$

- et notées S, P, D, F, \dots pour les valeurs de $|L| = 0, 1, 2, 3, \dots$
- S est le spin total des électrons tel que :

$$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$$

- J est le moment cinétique total de l'électron :

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} = \sum_i \vec{\ell}_i + \sum_i \vec{s}_i$$

avec L le moment cinétique orbital total

– l'indice ⁰ rend compte de la parité impaire (odd)

Pour une valeur de $|L|$, on obtient des groupes de configurations de même terme spectral, on parle alors d'états multiplets. La valeur du terme $a = 2S + 1$ indique la multiplicité de l'état. Si $a = 1$ alors la configuration électronique est dite singulet, par contre si $a > 1$ alors la configuration est dite multiplet. Doublet lorsque $a = 2$, triplet lorsque $a = 3$ et quartet lorsque $a = 4$, etc...

Enfin, un dernier paramètre rend compte de la dégénérescence des niveaux d'énergie, c'est le poids statistique noté g . Ce nombre renseigne sur le nombre de sous-couches possibles d'un état bien que par la suite seule une partie de ces niveaux soient possibles (règles d'exclusion). Ainsi, l'équation 1.11 traduit la dégénérescence du niveau ℓ :

$$g = \sum_{l=0}^{n-1} (2\ell + 1) = n^2 \quad (1.11)$$

1.2 Description de l'azote atomique

1.2.1 Notation spectroscopique atomique

L'application du formalisme précédent à l'atome d'azote nous permet de donner la nature des orbitales occupées (figure 1.2). L'atome d'azote, de numéro atomique 7, possède sept électrons et a comme configuration électronique :

$$1s^2 2s^2 2p^3 \quad (1.12)$$

Cette configuration électronique correspond à l'état fondamental. En règle générale, les électrons des couches profondes ne participent pas aux échanges électroniques de part leurs liaisons fortes au noyau. C'est pourquoi on prend l'habitude d'écrire l'équation 1.12 en fonction de l'élément de la classification des gaz rares le précédent. Cette nouvelle écriture devient donc :

$$[He]2s^2 2p^3 \quad (1.13)$$

L'état fondamental est obtenu en occupant les orbitales de plus basse énergie. On construit les états excités en dépeuplant les orbitales au profit d'orbitales d'énergie supérieure. En règle générale, le remplissage des orbitales atomiques, symbolisé au moyen de cases quantiques, respecte trois règles :

- principe d'exclusion de Pauli : deux particules ne peuvent avoir le même état quantique, au moins un paramètre doit être différent.
- la règle de Klechkowski : l'ordre de remplissage des sous-couches correspond, en règle générale, à l'ordre énergétique des orbitales, (1s)(2s)(2p)(3s)(3p)(4d)(3d)(4p)(5s)
...
- les règles de Hund : le maximum de cases quantiques est utilisé avec une répartition optimisée de spins parallèles.

De la loi sur la dégénérescence, g , d'une couche électronique, équation 1.11, le nombre total d'états possibles de l'atome peut-être connu. Le dernier terme de la configuration électronique donne la valeur du moment orbital l et le nombre d'électrons qui vont participer aux échanges énergétiques. La configuration $2p^3$ de l'azote nous apprend que $\ell = 1$ et que le système a trois électrons qui participent aux échanges avec un spin, $s = 1/2$. Donc, d'après les règles de vectorisation du spin total et du moment orbital total on obtient les valeurs suivantes : $L = \{0, 1, 2\}$ et $S = \{1/2, 3/2\}$.

Toutes les configurations ne sont pas autorisées, du fait d'une part de l'anti-symétrisation de la fonction d'onde et d'autre part par le principe d'exclusion de Pauli. Ainsi dans la configuration de Russell-Saunders dite de couplage (L-S), compte tenu des valeurs de L et S pour les 3 électrons dans la configuration $2p^3$, on peut former uniquement les termes 4S , 2P et 2D .

Les propriétés des ces trois états fondamentaux, des premiers états excités, du dernier état excité et du seuil d'ionisation sont données dans le tableau 1.3.

1.2.2 Règles de sélection

Toutes les transitions énergétiques ne sont pas autorisées. Il faut que le moment dipolaire électrique associé, μ , des deux fonctions d'onde Ψ_n et Ψ_m des niveaux énergétiques, soit non nul en vérifiant la relation 1.14. Des transitions quadripolaires électriques ou dipolaires magnétiques peuvent exister entre deux états pour lesquels les transitions dipolaires sont interdites.

$$\int_{\tau} \Psi_m^* \mu \Psi_n d\tau \neq 0 \quad (1.14)$$

Dans le cadre du couplage L-S, les règles de sélection dans l'approximation dipolaire électrique sont :

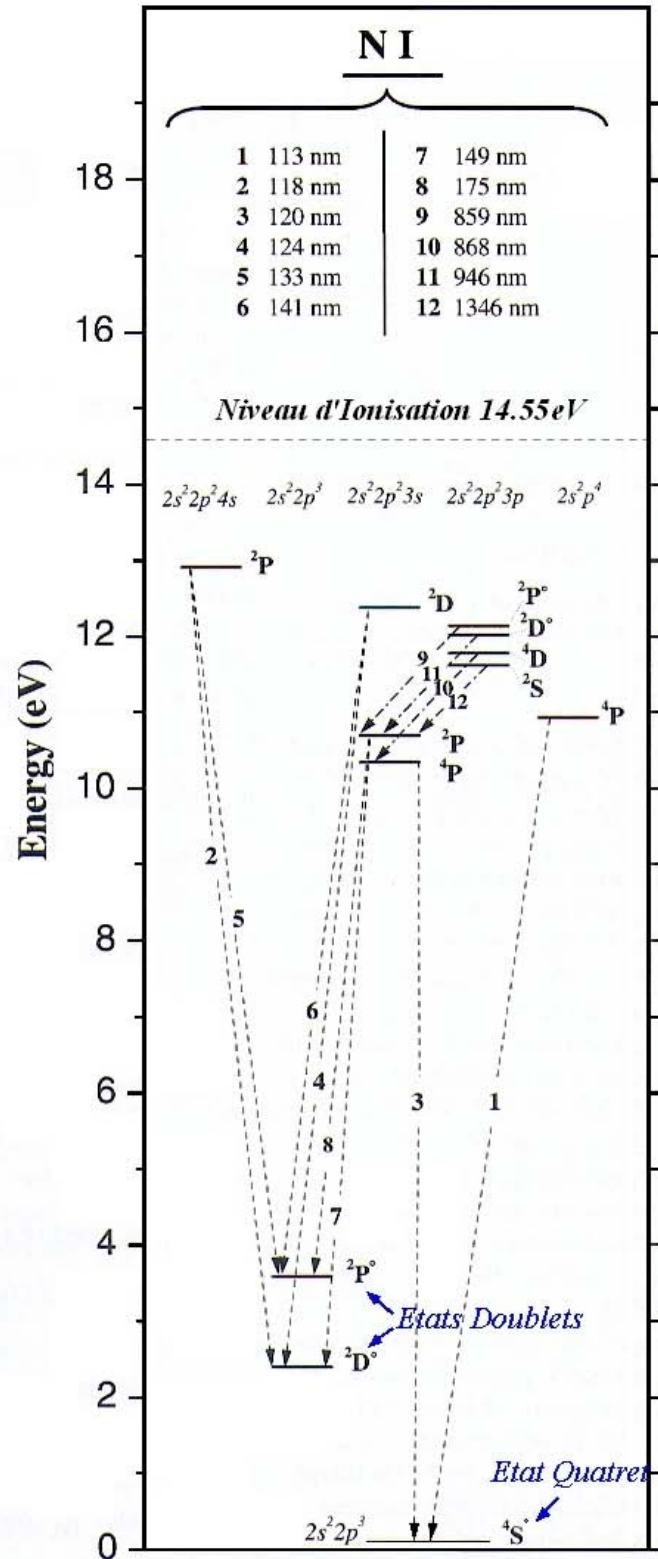


FIGURE 1.2 – Diagramme énergétique des premiers états atomiques de l'azote et première niveau d'ionisation

Etat	Config. élec.	$L - S$	L_{Total}	Spin total	J_{Total}	Energie (cm^{-1})
Fondamental	$2s^2 2p^3$	$^4S_{3/2}^0$	$L = 0$	$S = 3/2$	$J = 3/2$	0
Fondamental	$2s^2 2p^3$	$^2D^0$	$L = 2$	$S = 1/2$	$J = \begin{matrix} 5/2 \\ 3/2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 19224.464 \\ 19233.177 \end{matrix}$
Fondamental	$2s^2 2p^3$	$^2P^0$	$L = 1$	$S = 1/2$	$J = \begin{matrix} 1/2 \\ 3/2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 28838.920 \\ 28839.306 \end{matrix}$
1 ^{er} état excité	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s^1$	4P	$L = 1$	$S = 3/2$	$J = \begin{matrix} 1/2 \\ 3/2 \\ 5/2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 83284.070 \\ 83317.830 \\ 83364.620 \end{matrix}$
2 ^{ème} état excité	$2s^2 2p^2 ({}^3P) 3s^1$	2P	$L = 1$	$S = 1/2$	$J = \begin{matrix} 1/2 \\ 3/2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 86137.350 \\ 86220.510 \end{matrix}$
dernier état excité	$2s^2 2p^3 12d$	2D	$L = 2$	$S = 1/2$	$J = \begin{matrix} 3/2 \\ 5/2 \end{matrix}$	$\begin{matrix} 116625 \\ 116625 \end{matrix}$
1 ^{er} seuil d'ionisation	$N_{II}({}^3P_0)$	3P_0	$L = 1$	$S = 1$	$J = 0$	117225.7

TABLE 1.3 – Propriétés des états fondamentaux, du premier et dernier état excité et du seuil d'ionisation de l'azote atomique

- $\Delta L = 0, \pm 1$ ($L = 0 \leftrightarrow L = 0$)
- $\Delta M = 0$
- $\Delta S = 0$ (pas de transition entre niveaux de multiplicités différentes)
- $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0 \leftrightarrow J = 0$)

1.3 La molécule du diazote.

Pour décrire les structures électroniques des molécules, la théorie des orbitales moléculaires est très adaptée. Ce modèle est destinée à la détermination d'une structure moléculaire dans laquelle les électrons sont traités comme se déplaçant sous l'influence des noyaux de la molécule dans son ensemble. Dans cette théorie, chaque molécule est dotée d'un ensemble d'orbitales moléculaires dans lequel on postule que la fonction d'onde moléculaire est une combinaison linéaire des fonctions d'ondes atomiques.

La molécule de diazote, N_2 , est une molécule parmi les plus stable puisque chaque atome d'azote met en partage l'ensemble de ces électrons libres de la couche de valence. Une liaison triple est obtenue et maintient la molécule dans le plus bas niveau d'énergie. Cette molécule possède un grand nombre de bande de transitions, figure 1.10, dont certaines émettent dans des longueurs d'onde couvrant les domaines UV et UVL . Dans le cas présent, nous avons consacré une grande partie de notre étude à la bande de

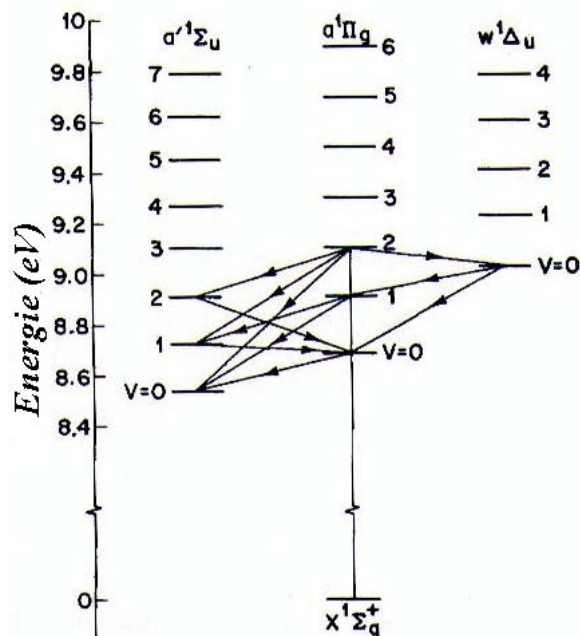


FIGURE 1.3 – Schéma d’une désexcitation possible de la transition $N_2(a^1\Pi_g, \nu = 2)$ vers les deux autres états singulets $a'^1\Sigma_u^-$ et $w^1\Delta_u$ [Fre72]

Lyman-Birge-Hopfield¹, associée aux transitions de l’état $a^1\Pi_g$ à l’état fondamental de la molécule d’azote. La bande LBH couvre une gamme de longueur d’onde de 120 à 260 nm. Par ailleurs, il existe un couplage fort avec deux autres états singulets qui participent à l’émission dans l’infrarouge [McF66b]. Les puits de potentiels de ces deux singulets, l’état $a'^1\Sigma_u^-$ et l’état $w^1\Delta_u$, sont très proches de celui de l’état $a^1\Pi_g$, ce qui favorise ainsi les transitions énergétiques. Lorsque l’état $a^1\Pi_g$ est peuplé, il a tendance à se désexciter vers les deux autres états, figure 1.3. McFarlane est le premier à l’avoir constaté et à décrire ces phénomènes [McF65,McF66b,McF66a]. Par ailleurs, comme nous le verrons par la suite, ces transitions dipolaires sont autorisées car ces trois états singulets ont des moments cinétiques, des parités et des symétries qui respectent les règles de sélection régissant les transitions.

1.3.1 Notation spectroscopique moléculaire

Dans l’approximation de Born-Oppenheimer, la résolution de l’équation de Schrödinger (équation 1.1), de notre système peut se résoudre de manière simplifiée. En effet, on peut traiter indépendamment les variables nucléaires de celles électroniques. Ainsi la détermination des niveaux d’énergies \hat{E}_n est rendue possible. Pour décrire notre molécule

1. Noté *LBH*

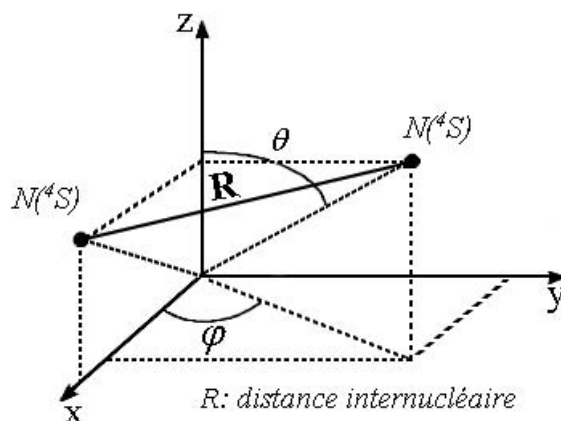


FIGURE 1.4 – Représentation de la molécule d'azote N_2 dans l'état fondamental en coordonnées polaire (φ, θ, z)

d'azote, on doit construire l'hamiltonien du système, \hat{H}_{el} (équation 1.1), avec la contribution de la partie électronique et des deux noyaux dans leur configuration énergétique la plus basse : $N(4S)$. Si on se place dans le repère fixe du laboratoire, figure 1.4, l'opérateur \hat{H}_0 (équation 1.3) s'écrit comme la somme des énergies cinétiques nucléaires et électroniques et la somme des interactions potentielles. Le terme perturbatif \hat{W} , équation 1.15, rend compte de la somme du terme correcteur électronique \hat{W}_{el} et du terme de structure fine \hat{H}_{sf} qui prend en compte les effets relativistes.

$$\hat{W} = \hat{W}_{el} + \hat{H}_{sf} \quad (1.15)$$

Ces effets corrélés aux spin électroniques et nucléaires proviennent de l'interaction magnétique créée par les mouvements d'une part orbitaux électroniques et d'autre part rotationnels nucléaires. L'effet attendu est la levée de la dégénérescence du spin électronique qui est obtenu par mélange électronique entre multiplets de même ordre ou pas.

Tout comme pour l'atome d'azote, l'hamiltonien moléculaire peut s'exprimer aux moyens des couplages entre moments angulaires. Ainsi, le moment cinétique total de la molécule diatomique N_2 , noté \vec{F} , s'écrit comme la somme vectorielle des moments nucléaires et électroniques :

$$\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I} + \vec{R} = \vec{J} + \vec{I} + \vec{R} \quad (1.16)$$

Atomes séparés	Molécule
singulet + singulet	singulet
singulet + doublet	doublet
singulet + triplet	singulet et triplet
doublet + doublet	singulet et quartet
doublet + triplet	singulet et quartet
triplet + triplet	singulet, triplet et quintet
quartet + quartet	singulet, triplet, quintet, sextet

TABLE 1.4 – Multiplicité des états moléculaires

avec

- \vec{R} le moment angulaire dû à la rotation des noyaux de la molécule
- \vec{I} le moment du spin nucléaire, nul pour le N_2
- \vec{J} le moment cinétique total en l'absence de spin nucléaire
- $\vec{N} = \vec{L} + \vec{R}$ le moment cinétique total en absence de spin

1.3.2 Nombres quantiques

Quand deux atomes forment une molécule, un champ électrique apparaît dans la direction de l'axe internucléaire. Cela entraîne une quantification spatiale des moments cinétiques de chaque atome par rapport à cette direction. Si les composantes sur l'axe sont M_{L_1} et M_{L_2} , le moment cinétique orbital dans la direction de l'axe internucléaire est la somme $M_{L_1} + M_{L_2}$ et le nombre quantique associé est :

$$\Lambda = |M_{L_1} + M_{L_2}|$$

Les lettres symboles affectées à chaque valeur de Λ sont respectivement $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour $\Lambda = 0, 1, 2, \dots$

Le spin résultant d'une molécule diatomique est la somme vectorielle des spins des deux atomes S_1 et S_2 . Le nombre quantique S correspondant peut prendre les valeurs :

$$S = (S_1 + S_2), \dots, |S_1 - S_2|$$

$2S + 1$ est la multiplicité de l'état moléculaire. Le tableau 1.4 donne la multiplicité des états électroniques moléculaires formés à partir d'atomes séparés de différentes multiplicités.

1.3.3 Le couplage rotationnel-électronique

Pour rendre compte de l'influence de l'interaction entre le mouvement des électrons et le mouvement nucléaire il est important de tenir compte des différents couplages liant les moments angulaires. Il est également nécessaire de prendre en compte les mouvements rotationnels et vibrationnels qui apparaissent simultanément avec les mouvements électroniques. Le formalisme utilisant les courbes de potentiel rend compte suffisamment des mouvements électroniques et vibrationnels. De même l'interdépendance entre vibration et rotation associe à chaque fréquence une gamme de niveaux rotationnels. Ainsi le dernier cas de couplage entre le mouvement de rotation et électronique est représenté par la nomenclature dite des cinq cas de Hund [Her67]. Cette description permet d'interpréter un grand nombre de transitions moléculaires, des phénomènes de perturbations et de prédissociations. Pour se faire, il nous faut définir maintenant de nouveaux nombres quantiques qui seront associés aux niveaux rotationnels corrélés à la configuration électronique.

Pour les distances internucléaires courtes, l'interaction spin-orbite est négligeable en regard de l'énergie vibronique. Le spin, \vec{S} , est donc un bon nombre quantique. Le champ électrostatique domine toutes les interactions, l'axe internucléaire est donc l'axe de quantification. Ce cas, présent, correspond au cas (a) de Hund qui considère le couplage vectoriel $\Lambda - S$, figure 1.5a. Pour représenter les états moléculaires la notation suivante est utilisée :

$$^{2S+1} | \Lambda |_{(g,u)\Omega}^{\pm} \quad (1.17)$$

avec

- Λ : la projection du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe internucléaire
- S : le spin total des électrons et Σ sa valeur propre associée lors de la projection sur l'axe internucléaire
- $g | u$: Symétrie d'inversion des noyaux par rapport au centre de masse ou de symétrie observable pour les molécules homonucléaires
- $+ | -$: Symétrie de réflexion des coordonnées des orbitales des électrons par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire (utilisée lorsque $\Lambda = 0$)
- $\Omega = \Lambda + \Sigma$: le moment électronique angulaire total

Lorsque $\Lambda = 0$ et $S \neq 0$, le spin S n'est plus couplé avec l'axe internucléaire. Ce qui signifie que $\vec{\Omega}$ n'est plus définie. De ce fait le cas (a) ne peut plus s'appliquer. Parfois,

pour les molécules légères comme le diazote, le spin \vec{S} peut avoir un faible couplage avec l'axe internucléaire, on passe donc au cas (b), figure 1.5b. Ici le moment cinétique $\vec{\Lambda}$, lorsque sa valeur est différente de zéro, et le moment angulaire \vec{N} forment un nouveau vecteur appelé \vec{K} . Le nombre quantique K corrélé à \vec{K} prend les valeurs : $K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$. Le moment cinétique total \vec{J} est alors défini par la somme des vecteurs \vec{K} et \vec{S} et vaut : $J = (K + S), (K + S - 1), (K + S - 2), \dots, |K - S|$.

Les (a) et (b) sont les couplages les plus importants dans la nomenclature de Hund. A ce titre, le passage du cas (a) vers le cas (b) est fait par l'augmentation de la rotation moléculaire ce qui tend à induire une dégradation de la structure fine due aux spins des électrons.

Dans le cas (c) de Hund, figure 1.5c, l'interaction spin-orbite ne peut plus être négligée, cependant ce cas présent ne s'applique que pour les molécules lourdes et pour des distances internucléaires grandes. Ici $\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$ ne sont pas définis. On leur préfère \vec{S} et \vec{L} dont la résultante est \vec{J}_a couplé sur l'axe internucléaire avec $\vec{\Omega}$.

Pour mémoire, nous citons les cas (d) et (e) car ils n'interviennent pas dans le cas présent. En effet ces derniers correspondent à des niveaux rotationnels élevés. Le cas (d) s'applique lorsque une faible interaction se produit entre le moment \vec{L} et l'axe internucléaire. Le cas (e) est l'application du cas (c) pour les niveaux rotationnels élevés sans pour autant avoir observé d'exemple [Her67].

Il est à noter que les cas de Hund représentent les conditions idéales où l'on peut négliger certaines interactions en faveur d'autres. Aussi les molécules se trouvent-elle généralement dans des cas de couplages intermédiaires, le modèle le plus proche sera toujours choisi.

1.3.4 Règles de sélection

Le spectre de la molécule diatomique est affecté par les propriétés des nombres quantiques et leurs sommes qui ont été introduites. On parle alors de règles de sélection pour connaître les transitions possibles. Inversement si ces règles de sélection sont connues, il est possible de déterminer les propriétés des nombres quantiques et de leurs sommes issue des niveaux d'énergie en observant les bandes spectrales. Les règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques permises entre niveaux électroniques sont les suivantes :

- règles non basées sur la symétrie
- $\Delta S = 0$

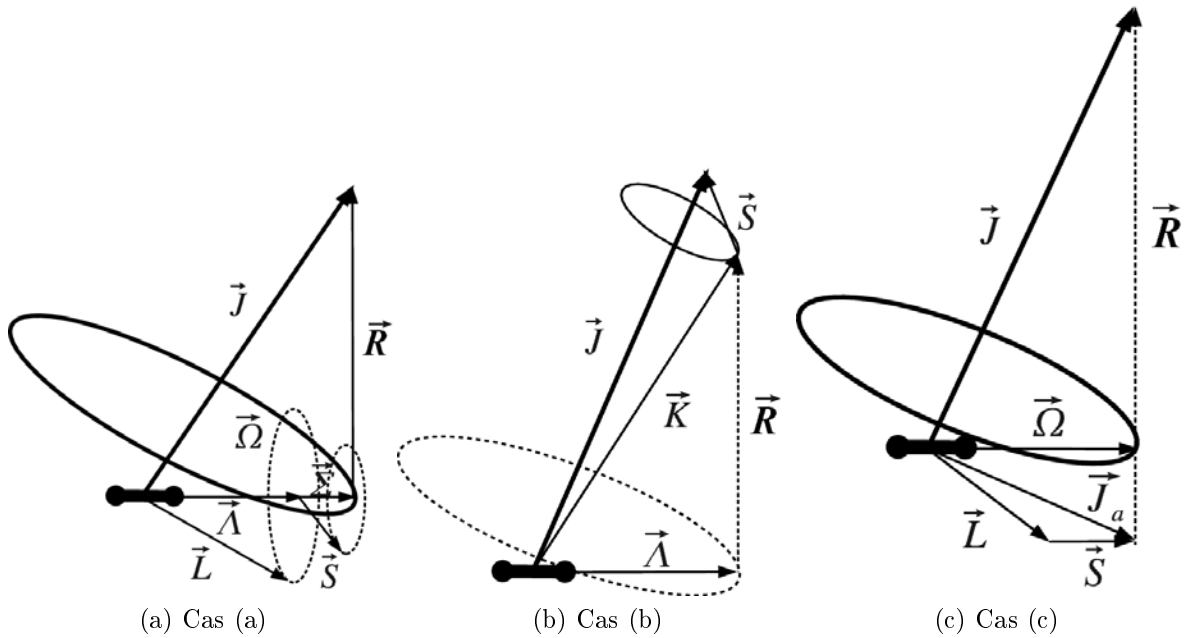


FIGURE 1.5 – Diagramme vectoriel des cas de Hund

- $\Delta J = 0, \pm 1$ ($J = 0 \leftrightarrow J = 0$)
- règles basées sur la symétrie
- $+ \leftrightarrow -, \pm \leftrightarrow \pm$
- $g \leftrightarrow u$
- $s \leftrightarrow a$

Cas (a) de Hund

- $\Delta \Lambda = 0, \pm 1$
- $\Sigma \leftrightarrow \Delta$
- $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$
- $\Delta S = 0$ (conservation du spin)
- $\Delta \Sigma = 0$
- $\Delta \Omega = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$ ($\Delta J = 0, \Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0$)

Cas (b) de Hund

- $\Delta K = 0, \pm 1$ ($\Delta K = 0, \Sigma = 0 \leftrightarrow \Sigma = 0$)
- $\Sigma \leftrightarrow \Delta$
- $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-, \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$
- $\Delta S = 0$
- $\Delta \Sigma = 0$

1.4 Etat moléculaire de l'azote

Les termes électroniques de la molécule d'azote peuvent être obtenus à partir des atomes séparés. Ainsi, à partir de deux atomes d'azote dans l'état 4S , on peut obtenir les états moléculaires $^1\Sigma_g^+$, $^3\Sigma_u^+$, $^5\Sigma_g^+$ et $^7\Sigma_u^+$. L'état fondamental de la molécule d'azote est noté $X^1\Sigma_g^+$. De façon générale en spectroscopie, les états successifs sont désignés par les lettres A, B, C, ... par ordre d'énergie croissante s'ils ont la même multiplicité que le fondamental et par a, b, c, s'ils ont une multiplicité différente. L'azote fait exception à cette règle. Les premiers états moléculaires excités, notés $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$ sont des états triplets. Les états singulets $a^1\Pi_g$, $a^1\Sigma_u^-$ et $w^1\Delta_u$, formés à partir de deux atomes d'azote dans la configuration 2D , sont notés par des lettres minuscules.

Compte tenu des règles de sélection, les transitions dipolaires électriques permises conduisent aux bandes suivantes :

$$\text{Premier positif : } B^3\Pi_g \longrightarrow A^3\Sigma_u^+$$

$$\text{Second positif : } C^3\Pi_u \longrightarrow B^3\Pi_g$$

$$\text{Goldstein-Kaplan : } C'^3\Pi_u \longrightarrow B^3\Pi_g$$

$$\gamma \text{ bands : } E^3\Pi_g^+ \longrightarrow A^3\Sigma_u^+$$

Les transitions interdites conduisent aux bandes suivantes :

$$\text{Vegard Kaplan : } A^3\Sigma_u^+ \longrightarrow X^1\Sigma_g^+ (\Delta t \text{ proportionnel à la seconde})$$

$$\text{Lyman-Birge-Hopfield : } a^1\Pi_g \longrightarrow X^1\Sigma_g^+ (\Delta t \text{ proportionnel à la dizaine } \mu\text{s})$$

$$\text{Wilkinson-Ogawa-Tanaka I : } B'^3\Sigma_u^- \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$$

Wilkinson-Ogawa-Tanaka-Mulliken : $a^1\Sigma_u^- \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$ (Δt proportionnel à la dizaine de ms)

Tanaka $w^1\Delta_u \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$ (vue à haute pression en absorption, durée de vie mal mesurée)

Les transitions interdites se produisent à partir de règles issues d'autres approximations détaillées par la suite. Leurs durées radiatives associées sont encore mal connues néanmoins elles sont supérieures aux transitions permises.

1.4.1 Approche par les Orbitales Moléculaires

Pour décrire la structure moléculaire (figure 1.6), tout particulièrement l'état fondamental, le modèle des orbitales moléculaires introduit par Lennard-Jones [Len29] est

le plus employé pour les structures diatomiques. Pour construire les orbitales moléculaires du $N_2(X^1\Sigma_g^+)$, dans l'approximation $LCAO^2$, on utilise des éléments de symétrie, figure 1.7. Dans cette configuration, on distingue deux types de symétries : l'axe (Oy) qui est axe de révolution et deux plans perpendiculaires contenant cet axe. Dans le cas d'une molécule homonucléaires, comme N_2 , le point O est le centre de symétrie. On dénombre alors trois types de symétries :

- la symétrie σ , invariante par rotation autour de l'axe de liaison
- la symétrie Π_x , impaire par rapport au plan (yOz)
- la symétrie Π_z , impaire par rapport au plan (xOy)

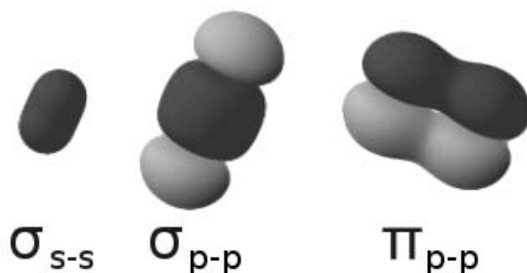


FIGURE 1.6 – Distribution des premières orbitales Moléculaires

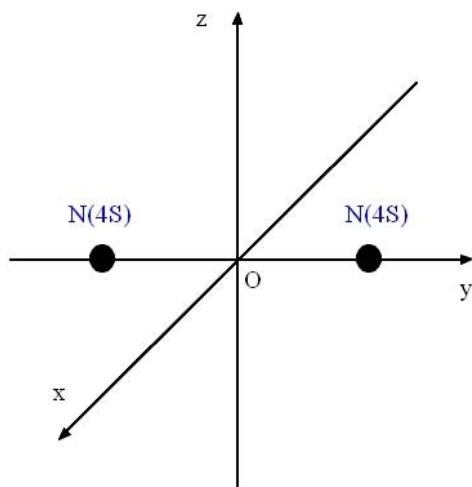


FIGURE 1.7 – Molécule N_2 dans le repère cartésien

De la notation de l'atome unifié, la configuration électronique de l'azote moléculaire à l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ s'écrit $(1s\sigma_g)^2(1s\sigma_u)^2(2s\sigma_u)^2(2s\sigma_u)^2(2p\Pi_u)^4(2p\sigma_g)^2$

2. Combinaisons Linéaires des Orbitales Atomiques

(figure 1.8). Les propriétés de symétries imposent de respecter certaines règles de construction à partir des orbitales atomiques. La symétrie σ est formée à partir des orbitales atomiques s et p_y . La symétrie Π_x (Π_z) est formée à partir des orbitales atomiques p_x (p_z) possédant le même plan d'antisymétrie. Par la suite le caractère liant ou anti-liant (*) détermine si l'électron se trouvant sur cette orbitale contribue à la liaison ou participe à sa rupture. Pour le diazote à l'état fondamental, on constate l'absence d'orbitales moléculaires anti-liantes de classe 3 ce qui contribue à la très grande stabilité de cette molécule³.

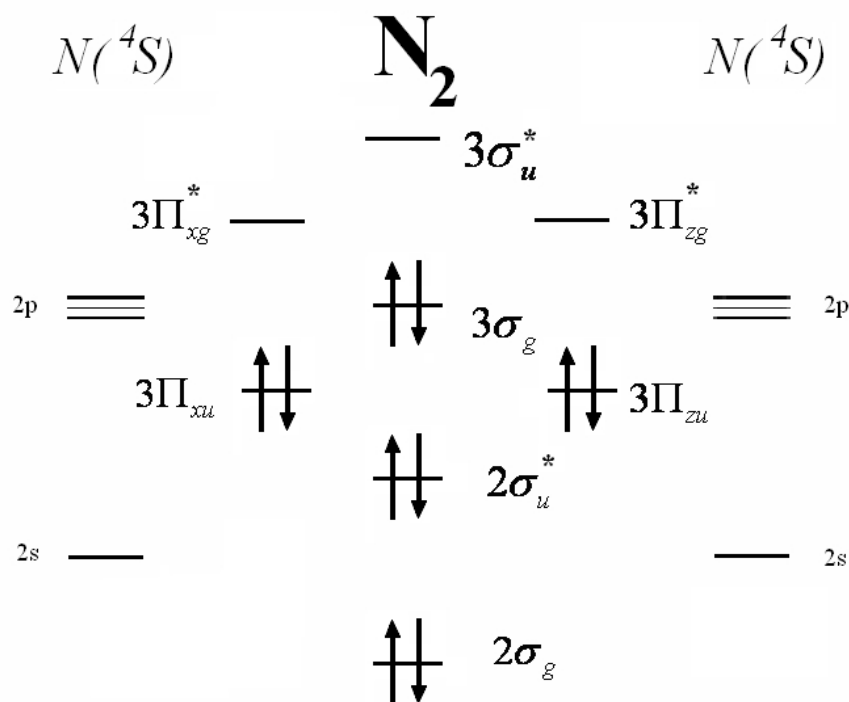


FIGURE 1.8 – Diagramme de corrélation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$

Dans nos travaux, nous nous sommes intéressés à certaines bandes de l'azote qui émettent dans le domaine fréquentiel des UV et UVL , et donc tout particulièrement aux états singulets. La configuration électronique de ces différents états, tableau 1.5, rend compte de la stabilité de la molécule. Certaines configurations électroniques sont identiques, $A^3\Sigma_u^+$ et $a^1\Sigma_u^-$, $w^1\Delta_u$ et $B^3\Sigma_u^-$. La différence entre ces états se fait au niveau de la construction moléculaire. En effet, partie 1.4, la molécule de diazote donnant naissance à l'état $A^3\Sigma_u^+$ est dans un niveau énergétique plus bas, donc plus stable, que la molécule de diazote dont est issu l'état $a^1\Sigma_u^-$. L'explication est la même pour les

3. Les orbitales profondes (orbitales non-liantes), $1\sigma_g$ et $1\sigma_u^*$, ne sont pas représentées puisqu'elles ne participent pas aux échanges.

Configuration électronique				
Etat	$3\Pi_u$	$3\sigma_g$	$3\Pi_g$	$3\sigma_u^*$
$X^1\Sigma_g^+$	4	2	0	0
$A^3\Sigma_u^+$	3	2	1	0
$a'^1\Sigma_u^-$	3	2	1	0
$a^1\Pi_g$	4	1	1	0
$w^1\Delta_u$	3	2	1	0
$B'\Sigma_u^-$	3	2	1	0

TABLE 1.5 – Configuration électronique de certaines orbitales moléculaires de N_2

deux autres états.

1.4.2 Approche par les puits de potentiels

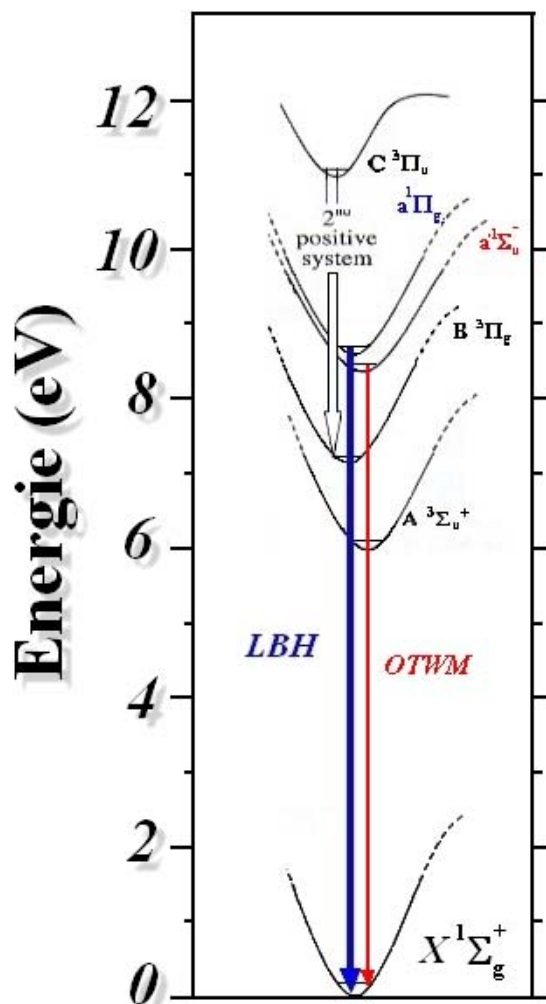


FIGURE 1.9 – Puit de potentiel de la molécule de diazote

Pour comprendre la quantification des niveaux énergétiques de l'état fondamental ou des états excités, l'approche par les puits de potentiels est nécessaire, figure 1.9. Comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la configuration des orbitales moléculaires est primordiale pour comprendre la stabilité de la molécule. En effet, si la molécule se trouve dans une configuration liante, comme l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$, les électrons appariés vont se disposer préférentiellement entre les deux atomes d'azote. Il en vient donc un effet écran négatif qui va avoir tendance à attirer les atomes. De ce fait, la molécule va atteindre un maximum de stabilité jusqu'à une distance limite à laquelle l'effet écran est obsolète. A l'inverse, si la molécule se trouve dans une configuration non liante, les électrons par respect du principe d'exclusion de Pauli vont placer leurs

électronégativités à l'arrière de chaque molécule. Il en résulte une absence d'effet écran entre les atomes et une attraction à l'opposé l'un de l'autre. Les orbitales moléculaires, orbitale liante ou non, se comportent comme un potentiel où se mêle attraction et répulsion. La représentation par des puits de potentiels montrent le rôle majeur que jouent les électrons dans le caractère attractif ou répulsif d'une interaction moléculaire lieu dans lequel évoluent les noyaux. Au voisinage des minima, r_{min} et r_{max} , le potentiel peut s'approcher par un profil parabolique et les noyaux se retrouvent par conséquent soumis aux lois de l'oscillateur harmonique quantique.

Chaque puits de potentiel est composé de niveaux de vibrations discrets pour lesquels la distance internucléaire oscille avec une amplitude correspondant à la largeur du niveau d'énergie. La densité de probabilité de présence du système est maximum lorsque la distance internucléaire atteint les extrema correspondant à son niveau de vibration. Cette propriété de l'oscillateur harmonique quantique est d'autant plus marquée que le niveau de vibration est élevé. Ainsi, statistiquement les noyaux passent plus de temps éloignés d'une distance correspondant aux extrema de l'amplitude de leur mouvement de vibration. Donc lorsqu'une transition électronique se produit elle est considérée comme instantanée comparée au mouvement des noyaux, principe de Frank-Condon, et la distance internucléaire a une forte probabilité de se situer en limite.

Les courbes de potentiels de la molécule d'azote [Gil65], traduisent bien le couplage vibronique. Par la méthode de Rydberg-Klein-Rees⁴, Vanderslice et al [VM60], puis Jarman [Jar60] sont les premiers à présenter des courbes de potentiels avec des transitions vibrationnelles des premiers états excités de N_2 . Lofthus et al [Lof60] apporte des précisions sur les transitions vibrationnelles et rotationnelles de ces états excités. Les courbes de potentiels de l'état fondamental et des états excités sont décrites, dans une première approximation, par l'équation :

$$V = f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 \quad (1.18)$$

où g est un coefficient beaucoup plus petit que f et r_e représente la position d'équilibre.

Par la suite, en utilisant la même méthode, de R-K-R, Jain [Jai64] améliore les coefficients f et g . A la différence de la méthode de Morse, la méthode précédemment exposée rend mieux compte de la forme du potentiel au voisinage de la position d'équilibre. Le potentiel de Morse s'avère être aussi une bonne approximation pour car-

4. R-K-R

actériser l'énergie potentielle de la molécule diatomique N_2 . Le modèle de l'oscillateur harmonique quantique peut également caractériser la quantification énergétique. Toutefois, le potentiel de Morse [Mor29, Her51] est une bien meilleure approximation pour la structure vibrationnelle de la molécule. En effet, il comprend de manière explicite d'une part les effets d'une rupture de liaison, comme l'existence des états non liés et d'autre part de l'anharmonicité des liaisons réelles. Le modèle de Morse apparaît comme étant l'approximation la plus propre à caractériser la forme du potentiel énergétique électronique et vibrationnelle d'une molécule diatomique telle que la molécule N_2 . Ce potentiel peut s'écrire de la façon suivante :

$$V(r - r_e) = D_e(1 - \exp(-\beta(r - r_e)))^2 \quad (1.19)$$

avec $\beta = \omega_e \sqrt{\frac{2\pi^2 c \mu}{D_e \hbar}}$ et $D_e = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e}$ étant la formule de Birge-Spooner

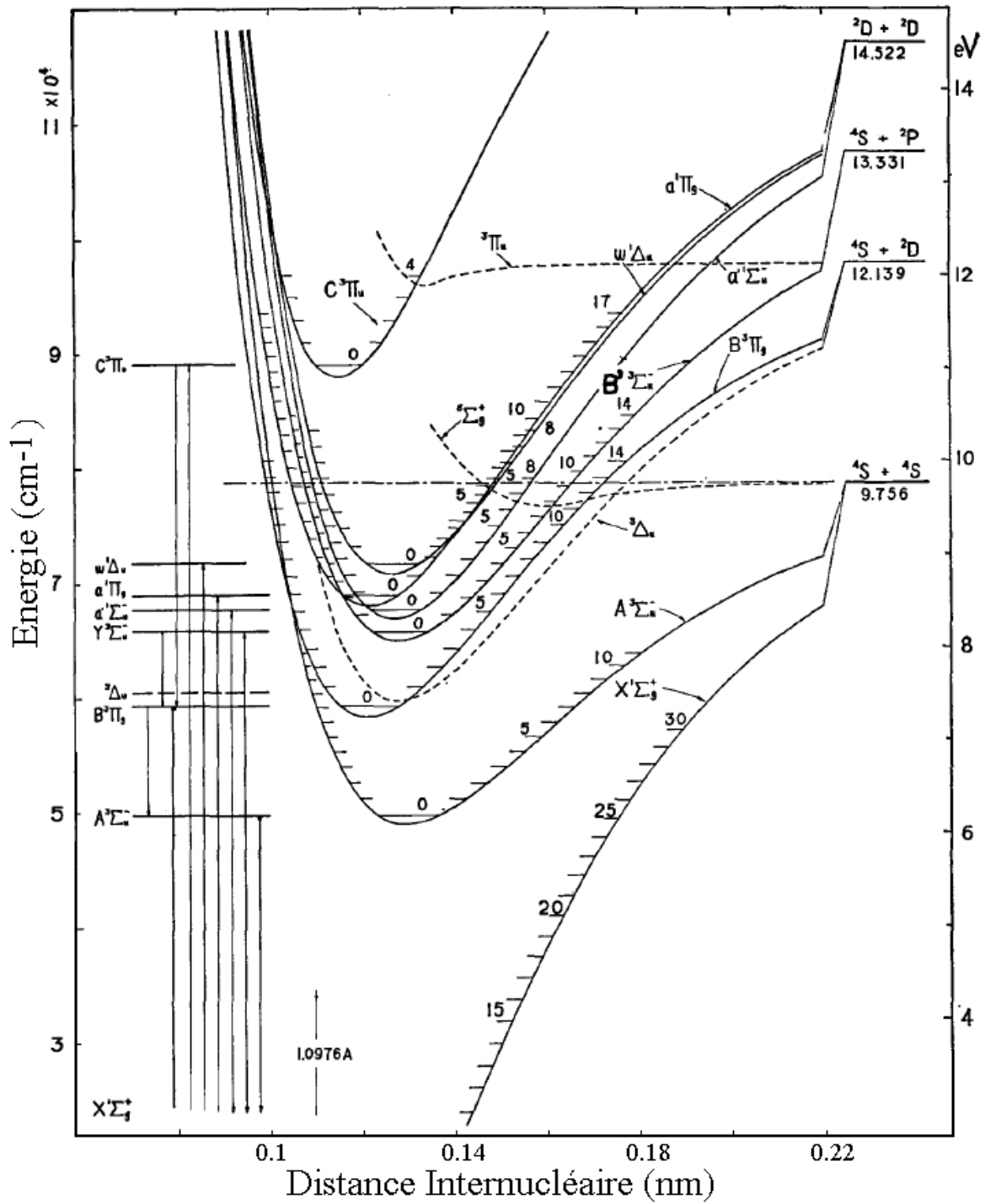
La courbe de potentiel de Morse, V de l'équation 1.19, se superpose au voisinage du minimum avec le modèle quantique de l'oscillateur harmonique et caractérise un oscillateur anharmonique où la force de rappel n'est plus proportionnelle à la distance. Contrairement au modèle harmonique dont l'espacement entre deux niveaux vibrationnels est identique, $\epsilon = \hbar\nu$, celui du potentiel de Morse décroît lorsque l'énergie de la particule tend vers l'énergie de dissociation D_e .

En remplaçant dans l'équation de Schrödinger (équation 1.1) la valeur du potentiel V , une nouvelle équation de l'énergie est obtenue. Un nouveau nombre quantique, ν , apparaît et correspond aux états vibrationnels qui sont de fait discriminés et suivent l'équation :

$$\frac{E_\nu}{hc} = G(\nu) = \omega_e(\nu + 1/2) - \omega_e x_e(\nu + 1/2)^2 + \dots \quad (1.20)$$

où $G(\nu)$ est le terme spectral en cm^{-1} , ω_e et $\omega_e x_e$ sont respectivement les constantes de vibration et d'anharmonicité ($\omega_e \gg \omega_e x_e$). Les valeurs de ces constantes sont présentées dans le tableau 1.6.

Dans leurs travaux, Lofthus et al, [LK77], apporte une contribution significative sur les niveaux électroniques et vibrationnels de tous les états, fondamental ou excités, de la molécule de diazote. Cette molécule, figure 1.10, possède beaucoup de puits de potentiel qui sont dépendants de la configuration énergétique de base atomique qui forme par la suite la molécule de diazote. Ces configurations, comme l'a montré Heath [Hea60], apparaissent à partir des seuils de dissociations et prennent à partir du premier, les formes de $^4S + ^2D$, de $^4S + ^2P$, et enfin de $^2D + ^2D$ (tableau 1.7).

FIGURE 1.10 – Courbe Potentiel de N_2

Etat	ω_e (cm ⁻¹)	$\omega_e x_e$ (cm ⁻¹)	Références
$X^1\Sigma_g^+$	2358.07	14.188	[WM57]
$a^1\Pi_g$	1694.06	13.86	[WM57]
	1694.20	13.9491	[VTW65a]
$a^1\Sigma_u^-$	1516.88	12.181	[TVW65]

TABLE 1.6 – Valeurs des constantes de vibration et d'anharmonicité

$N_2(X^1\Sigma_g^+)$	T_0 (cm ⁻¹)	Energie (eV)
$^4S + ^4S$	0	0
$^4S + ^2D$	19224	2.383
$^4S + ^2P$	28839	3.576
$^2D + ^2D$	38449	4.767

TABLE 1.7 – Energies des quatre états possibles de l'état $X^1\Sigma_g^+$ [Moo49]

1.4.3 Caractérisation rotationnelle

Lors de l'excitation d'une molécule, d'un état fondamental vers un état excité, les électrons mis en cause dans ces échanges énergétiques vont, en plus d'avoir des transitions vibroniques, peuplés différents états rotationnels. Les transitions vibrationnelles et rotationnelles se font en conjonction, phénomène caractéristique des molécules diatomiques [LK77]. Pour calculer les niveaux d'énergie, on utilise l'équation suivante qui prend en compte les deux transitions énergétiques :

$$E_{\nu,J} = hc [T_0 + G(\nu) + F_\nu(J)] \quad (1.21)$$

$$\frac{E_J}{hc} = F_\nu(J) = B_\nu J(J+1) + \dots \quad (1.22)$$

où $F_\nu(J)$ est le terme spectral en cm⁻¹, ν est le nombre quantique de vibration, T_0 est la valeur moyenne énergétique de l'état ($\nu = 0$, $J = 0$) et B_ν est la constante rotationnelle pour les différents niveaux vibrationnels (tableau 1.9). Le diagramme de niveaux d'énergie de la molécule en rotation apparaît comme une série de lignes horizontales représentant les différents niveaux possibles et séparés de $\Delta F_\nu(J) = 2B(J+1)$ (tableau 1.8).

Pour une molécule symétrique comme la molécule d'azote, à la différence des non symétriques, les transitions entre niveaux de rotation d'un même niveau de vibration sont interdites. On parle alors de bandes qui correspondent aux variations du nombre

J	0	1	2	3	4
$F_\nu(J)$	0	$2B$	$6B$	$12B$	$20B$

TABLE 1.8 – Premières valeurs des niveaux d'énergie rotationnel

Etat	$B_\nu(\nu = 0)(\text{cm}^{-1})$	Références
$X^1\Sigma_g^+$	1.9987 / 1.9895	[WM57]/ [LK77]
$a^1\Pi_g$	1.6155 / 1.6079	[WM57] / [LK77]
$a'^1\Sigma_u^-$	1.4736 / 1.4718	[TWV65]/ [LK77]
$w^1\Delta_u$	1.49	[LK77]

TABLE 1.9 – Valeurs de la constante rotationnelle B_ν

quantique $\Delta\nu$. Les transitions entre niveaux de rotation respectent la règle de sélection de $\Delta J = 0, \pm 1$ (branches P avec $\Delta J = -1$, Q avec $\Delta J = 0$ et R avec $\Delta J = 1$) où la transition $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$ interdite est appelée *l'origine* de la bande.

La population des niveaux vibrationnels est donnée par une fonction de Boltzmann. Pour les molécules telles que l'azote qui possèdent une large séparation entre les niveaux d'énergie vibrationnelle, seuls les états $\nu = 0$ sont significativement peuplés.

En règle générale, la population d'un état vibrationnel découle du processus d'excitation de l'état fondamental ou d'un autre état vibrationnel. Par contre, le peuplement des états rotationnels est fixé par la température et suit une distribution de Boltzmann. De sorte que, la population d'un niveau rotationnel est donnée par :

$$n_{\nu,J} = N_\nu \frac{2J+1}{Q_R} \exp\left(-\frac{B_\nu J(J+1)hc}{kT}\right) \quad (1.23)$$

où N_ν est la population totale de l'état vibrationnel ν avec Q_R , la fonction de répartition du niveau vibrationnel, donnée par :

$$Q_R \approx \frac{k_B T}{B_\nu hc} \quad (1.24)$$

et B_ν est une constante proportionnelle à l'inverse du moment d'inertie, I , de la molécule.

Pour le couplage $L - S$, les règles de sélection dans l'approximation dipolaire et quadripolaire électrique sont :

- $\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$. On appelle raies O, P, Q, R, S les branches suivantes :
 - O pour $\Delta J = J' - J'' = -2$
 - P pour $\Delta J = J' - J'' = -1$

- Q pour $\Delta J = J' - J'' = 0$
- R pour $\Delta J = J' - J'' = +1$
- S pour $\Delta J = J' - J'' = +2$

Notons que les branches P , Q , R sont doublement peuplées par des transitions dipolaires magnétique et quadripolaire électrique et que les branches O et S sont uniquement peuplées par des transitions quadripolaires électriques.

Dans les travaux que nous présentons dans ce manuscrit, des analyses spectroscopiques et cinétiques ont été réalisées à partir d'un peuplement initial des états métastables singulets de la configuration moléculaire $N_2(^2D) + N_2(^2D)$. En s'appuyant sur les études précédemment menées sur d'autres gaz, comme les gaz rares [JRM⁺08, RJM⁺08], nous allons décrire les principes de l'excitation de ces états par excitation à deux photons laser.

1.5 Fluorescence induite par laser

1.5.1 Préliminaire sur l'excitation multiphotonique

La spectroscopie repose sur l'analyse de la luminescence d'un échantillon de gaz excité. La fluorescence est la propriété qu'à une molécule d'émettre un photon suite à l'absorption d'un photon incident. L'interaction entre les orbitales moléculaires et une onde électromagnétique est possible si elle respecte deux conditions :

- le moment dipolaire électrique doit être non nul
- le quanta incident correspond exactement à la différence d'énergie entre les deux transitions.

L'interaction est alors traduite par la modification de la distribution électronique de l'orbitale moléculaire concernée par la transition. En effet ceux sont les électrons, ou plutôt leurs trajectoires qui vont déterminer la nature de la molécule. Les transitions entre états initiaux et états excités sont corrélées aux coefficients d'Einstein. Ces derniers sont proportionnels à la densité d'énergie photonique, $\rho_{\nu_{if}}$, et par voie de conséquence liées à l'intensité lumineuse de la transition.

Trois coefficients se distinguent :

- l'émission spontanée A_{fi} (s^{-1})

- l'absorption B_{if} ($\text{W}^{-1}.\text{m}^3$)
- l'émission stimulée B_{fi} ($\text{W}^{-1}.\text{m}^3$)

A l'équilibre (Principe de microréversibilité) on obtient :

$$n_f B_{fi} \rho_{\nu_{if}} + n_f A_{fi} = n_i B_{if} \rho_{\nu_{if}} \quad (1.25)$$

Où n_i et n_j représentent respectivement les densités des états moléculaires des niveaux initial $|i\rangle$ et final $|f\rangle$ et $\rho_{\nu_{if}}$ correspond à une densité d'énergie par unité de fréquence.

Pour une transition donnée, les raies émises n'ont pas la même intensité. Ces intensités sont dépendante des fonctions d'onde des niveaux vibrationnels et rotationnels des deux états électroniques. Cette propriété est alors décrite par le facteur de Franck-Condon, $q_{\nu'\nu''}$, décrivant la probabilité de transition entre états vibrationnels et traduisant qu'un saut électronique se produit si les fonctions d'onde associées aux deux états se chevauchent [LK77, Her67]. Cette probabilité est proportionnelle au coefficient d'Einstein d'émission spontanée et à la longueur d'onde de la transition et est décrite par :

$$A_{\nu'\nu''} \propto \frac{q_{\nu'\nu''}}{\lambda_{\nu'\nu''}} \quad (1.26)$$

1.5.2 Principe de l'excitation multiphotonique

La spectroscopie par excitation multiphotonique est donc l'analyse de la fluorescence induite après l'absorption de plusieurs photons par un atome ou une molécule. La spectroscopie d'excitation a tout d'abord été utilisée par excitation particulière à l'aide d'atome d'hélium et de mercure ou à l'aide de dihydrogène [SG88]. Néanmoins, afin de peupler sélectivement des états énergétiques désirés, des méthodes moyennant un faisceau monochromatique ont été développées [CO62].

L'excitation multiphotonique est une technique qui a vu son essor avec l'apparition des lasers pulsés accordables en longueur d'ondes dans les années 1970. Ces derniers permettent de s'affranchir de la largeur Doppler, observée dans les mesures spectroscopiques, pour ouvrir des applications sur la croissance de niveaux ou le battement quantique [CGB73]. Toutefois, les calculs de la probabilité de transition à deux photons sont connus depuis les années 1930 [GM31].

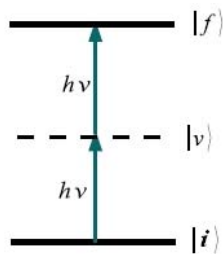


FIGURE 1.11 – Excitation à deux photon d'un état initial, $|i\rangle$, vers un état final, $|f\rangle$ par l'intermédiaire d'un état relais virtuel

Dans notre cas, un électron lié à la molécule est soumis au champ électrique du rayonnement laser et va recevoir l'énergie correspondante à la transition énergétique entre les deux états $|i\rangle$ et $|f\rangle$. L'excitation multiphotonique à 2 photons obéit alors à la relation suivante :

$$E_f - E_i = 2.h\nu_{if} \quad (1.27)$$

Avec E_f et E_i respectivement les énergies de l'état final et initial, ν_{if} est la fréquence du rayonnement et h est la constante de Planck. (figure 1.11)

Sous un flux photonique important, une molécule, l'azote moléculaire, peut absorber deux photons pour passer d'un état initial, $|i\rangle$, vers un état final, $|f\rangle$. Cette absorption à deux photons, figure 1.11, passe par un état relais, dit virtuel, pouvant se déplacer entre les deux autres états. On appelle également ce type de processus une excitation par échelon. Ainsi, on peut venir peupler sélectivement une transition auparavant interdite. Les règles de sélection des transitions à deux photons sont obtenues par application répétée des règles relatives aux transitions dipolaires.

La probabilité de transition par absorption à n photons par unité de temps entre deux états moléculaires est donnée par la relation :

$$W_{i \rightarrow f}^{(n)} = 2\pi(2\pi\alpha F\omega)^n |K_{i,f}^{(n)}|^{(n)} \delta(\omega_{i,f}) \quad (1.28)$$

Où F est le flux lumineux qui représente le nombre de photons par unité de surface et unité de temps délivré par le laser, $\alpha = 1/137$ est la constante de structure fine, $\delta(\omega_{i,f})$ la fonction Dirac, $\omega_{i,f} = \frac{(E_i - E_f)}{h}$ la pulsation relative aux photons incidents avec E_i et E_f les niveaux d'énergie de l'hamiltonien non perturbé incluant les énergies du champ du rayonnement et les énergies atomiques et :

$$K_{i,f}^{(n)} = \sum_v \frac{\langle i | R | v \rangle \langle v | R | f \rangle}{\omega_{v,g} - \omega} \quad (1.29)$$

La sommation porte sur tous les niveaux discrets de la molécule qui sont accessibles à partir de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ par absorption d'un photon.

Dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique, l'opérateur R traduit l'interaction rayonnement matière. Ce dernier est fonction du champ électrique $\vec{\epsilon}$ et de l'onde incidente de vecteur d'onde \vec{k} et prend la forme :

$$R = \exp(i\vec{k} \cdot \vec{r}) \vec{\epsilon} \cdot \vec{r}. \quad (1.30)$$

Enfin, la probabilité de transition à n photons peut s'écrire de la façon suivante :

$$W_{i \rightarrow f}^n = \sigma^{(n)} \cdot F^n \quad (1.31)$$

où $\sigma^{(n)}$ est la section efficace d'excitation à n photons (en $\text{cm}^{2n} \cdot \text{s}^{n-1}$).

Les valeurs des sections efficaces généralisées, $\sigma^{(n)}$, sont fonction du type de processus multiphotoniques résonant ou non résonant, des propriétés atomiques ou moléculaires des états et des propriétés de fréquence, cohérence et polarisation du rayonnement laser. A titre d'exemple, dans les études menées dans le krypton par notre équipe on observe pour une excitation à trois photons des premiers états résonants du krypton et du xénon des sections efficaces généralisées de l'ordre de $\sigma^{(3)} \simeq 10^{-81} \text{cm}^6 \cdot \text{s}^{+2}$ et pour une excitation à deux photons des premiers états métastables de ces gaz $\sigma^{(2)} \simeq 10^{-55} \text{cm}^4 \text{s}$ [Mar96, Jab09]. Les faibles valeurs des sections efficaces généralisées rendent nécessaire l'utilisation de faisceaux lasers de grandes intensités et de faibles largeurs spectrales. C'est la condition nécessaire à l'observation des phénomènes multiphotoniques.

Deux états énergétiques pourront être reliés par une transition à deux photons s'il est possible de trouver un niveau relais réel ou virtuel relié à ces deux niveaux par des transitions permises à un photon. Dans ces conditions, le niveau relais est de parité opposé au niveau fondamental et au niveau excité. Le niveau fondamental et le niveau excité ont donc la même parité. Une transition directe à un photon entre ces deux états est donc exclue suivant les règles de sélections présentées dans le tableau 1.10. Ce type d'excitation est également un moyen privilégié pour atteindre les états métastables. Dans le cas de l'azote, il est ainsi possible de peupler à deux photons les états moléculaires excités $a^1\Pi_g$ et $a^1\Sigma_u^-$ responsables des émissions des bandes *LHB* et *OTWM*.

		Transition à 1 photon	Transition à 2 photons
Moment Cinétique Orbital Total	ΔL	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2
Moment Magnétique de Spin	ΔS	0	0
Moment Cinétique Total de l'atome	ΔJ	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2
Moment Nucléaire de l'atome	ΔI	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2
Moment Cinétique Total de molécule	ΔF	0, ± 1	0, ± 1 , ± 2

TABLE 1.10 – Règles de sélection

1.6 Etats moléculaires émettant dans la gamme des UVL

Nom	Bandes	Range (nm)	$T_e(\text{eV})^5$	Références
Végard-Kaplan	$A^3\Sigma_u^+ \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$	125-533	6.17	[CO62, GSL03, BS67]
Ogawa Tanaka Wilkinson	$B'^3\Sigma_u^- \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$	112-224	8.17	[TOJ64]
Ogawa Tanaka Wilkinson Mulliken	$a'^1\Sigma_u^+ \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$	108-200	8.40	[McF65, McF66b]
LBH	$a^1\Pi_g \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$	100-260	8.55	[Lym11, BH28]
Tanaka	$w^1\Delta_u \longrightarrow X^1\Sigma_g^+$	114-140	8.89	[TOJ64]

TABLE 1.11 – Bandes de N_2 émettant dans le domaine de l'UVL

La gamme des *UV* et *UVL* est un domaine de longueur d'onde intéressant pour des applications biologiques car le rayonnement émis interagit fortement avec la matière du vivant. La molécule d'azote possède de nombreuses bandes d'émission, interdites par les règles de sélections du moment dipolaires, dont certaines sont susceptibles d'émettre dans ce domaine des *UVL* (tableau 1.11). Tous les premiers états singulets ou triplets de cette molécule sont susceptibles d'émettre dans ce domaine de longueur d'onde.

De nombreux travaux ont été consacrés à la bande de Lyman-Birge-Hopfield qui domine de par son intensité la gamme des longueurs d'ondes des *UV* et *UVL* [MN66]. Cette bande s'étendant de 100 à 260 nm correspond à des transitions dipolaires électriques interdites d'après les règles de sélection (section 1.3.4). Les premières études spectroscopiques d'émissions ont été effectuées par Lyman [Lym11] à basse pression avec une lampe à décharges à haute tension. Birge et Hopfield [BH28] ont complété les travaux de Lyman en spectroscopie d'absorption et d'émission et ont réalisé une étude

exhaustive de la structure vibrationnelle de la bande (tableau 1.13). D'autres travaux, [App32, HH42, TOJ64, GH46], ont permis d'étendre la gamme des longueurs d'ondes jusqu'à 260 nm qui impliquent le niveau de l'état vibrationnel $\nu = 27$. Dans le même temps Herman et al [HH48] observent une prédissociation à basse pression de l'état $a^1\Pi_g$ pour un niveau vibrationnel supérieur à $\nu = 6$. Ce phénomène a été confirmé par la suite par Herzberg [Her46] puis par Lofthus [Lof56]. Il est dû en partie à la cassure de la structure rotationnelle au dessus de la configuration ($\nu' = 6$ et $J' = 13$). Les travaux de Mulliken, [Mul30, Mul31, Mul32], précisent bien que la transition $a^1\Pi_g \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$ est une transition dipolaire interdite cependant le système est observable grâce à l'apport de deux phénomènes concurrents [Her46, WM57, VWT65, LML65, DO86] :

- une transition quadripolaire électrique ($\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$)
- une transition dipolaire magnétique ($\Delta J = 0, \pm 1$)

$\frac{Q_e}{D_m}$	Référence
0.15	[WM57]
0.33	[VTW65a]
0.04	[PBB71]

TABLE 1.12 – Contribution de l'intensité de la bande LBH .

Plusieurs études ont été menées pour déterminer la contribution de chaque phénomène permettant l'obtention des durées radiatives des niveaux vibrationnels. Il est établi que pour le système LBH , jusqu'à l'état vibrationnel $\nu = 30$ (tableau 1.12) la contribution amenant à l'observation de cette bande est en grande partie due au moment dipolaire. Au niveau du branching, on constate que les branches P , Q , R sont dues aux deux transitions alors que les branches O et S sont purement dues au moment quadripolaire électrique. Ceci est en accord avec les calculs théorique menés par Chiu sur le poids de chaque branche dans l'émission de la bande [Chi65]. Cependant ce dernier a également été constaté que le rapport de la contribution quadripolaire par le rapport à la contribution dipolaire pouvait varier suivant la longueur d'onde considérée [VWT65].

$\nu' - \nu''$	Absorption	Emission
0-1	150	150
1-1	146.45	146.4
0-0	145	145
1-0	141.59	141.59
2-0	138.38	138.38

TABLE 1.13 – Niveau vibrationnel de la bande LBH

τ en μs	Moyen d'excitation	Références
170 ± 30	faisceau moléculaire	[Lic57]
170	Lampe à Krypton	[Wil59]
120 ± 50	Faisceau électronique	[ONS65]
80	Spatial decay of LBH	[Hol69]
115 ± 20	Faisceau électronique TOF	[BZ71]
55	Décharge	[MCV92]
56 ± 4	Laser	[vVBDB82a, MKG89]
58.6	Méthode de propagation	[DO86]
120 ± 20	Faisceau électronique	[Mas90]
39	TaLiF	[RLBM10]
30	Oscillator strenght	Ching
1-100	Modèle numérique	[Fre72]

TABLE 1.14 – Durée radiative de l'état $a^1\Pi_g$

L'observation des durées de vie de l'état $a^1\Pi_g$, a été réalisée avec différents dispositifs expérimentaux par excitation, sélective ou non, de l'état singulet. Dans un premier temps, l'excitation de la bande est réalisée avec un faisceau moléculaire [Lic57], avec une source lumineuse de krypton [Wil59], avec un faisceau électronique [ONS65, LML65, Hol69, BZ71, MGDB88, Mas90] et avec des décharges [Mil70, MCV92]. Les durées de vie observées, dont les travaux Lichten [Lic57] étaient les premiers, sont en moyennes comprises entre 80 et 180 μs .

Dans un second temps, la bande *LBH* est produite par fluorescence induite par laser [vVBDB82a, MKG89] (mesure par TaLiF⁶) [RLM⁺09]. Suivant la configuration vibrationnelle, la valeur de la durée de vie radiative est plus précise et se rapproche de 60 μs . Toutes ces valeurs sont exposées dans le tableau 1.14.

Depuis les travaux de McFarlane, [McF65, McF66b], on sait qu'il existe un couplage fort entre les états $a^1\Pi_g$, $a'^1\Sigma_u^+$ et $w^1\Delta_u$ qui ont même multiplicité. Lorsqu'un état est peuplé il peut alors se désexciter sur un des deux autres états au lieu d'émettre directement vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ [Gol75].

L'intérêt du domaine des longueurs d'onde correspondant aux *UV* et aux *UVL* est important puisqu'il ouvre des perspectives dans différents domaines d'applications. Depuis plusieurs années, notre groupe s'intéresse aux mécanismes d'émissions UVL dans l'azote à haute pression. C'est pourquoi notre travail a été consacré à l'étude de

6. Two absorption Luminescence induced by laser

$a^1\Pi_g \longleftrightarrow a'^1\Sigma_u^+$	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	λ (μ m)	$a^1\Pi_g \longleftrightarrow w^1\Delta_u$	$\tilde{\nu}$ (cm ⁻¹)	λ (μ m)
0-0	1217.99	8.210	0-0	2742.26	3646
1-0	2883.54	3.468			
2-1	3015.62	3.316			

(a) McFarlane I

(b) McFarlane II

TABLE 1.15 – Bandes du système Infrarouge McFarlane I et II

la bande Lyman-Birge-Hopfield qui émet dans cette gamme de longueurs d'ondes. Pour accomplir nos travaux, une source laser pulsée à colorant⁷ a été utilisée pour réaliser le peuplement sélectif des états singulets. Ces résultats permettront d'interpréter les émissions de l'azote excité par décharges à barrières diélectriques [RLM⁺09].

1.7 Estimation des sections efficaces généralisées d'excitation à 2 photons

Les systèmes de bandes d'émission que nous avons analysés, la bande *LBH* et la bande *OTWM*, sont des systèmes qui émettent très peu du fait que les transitions sont interdites dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Pour obtenir des flux de fluorescence UVL suffisamment importants, il est nécessaire d'augmenter le nombre d'états excités créés et donc la probabilité de transition à 2-photons. Nous avons utilisé des lentilles convergentes qui permettent d'augmenter la fluence énergétique du faisceau doublé au centre de la cellule d'interaction. Deux lentilles minces convergentes, L_1 et L_2 , ont été utilisées avec comme distance focale, f , respective 200 mm et 60 mm. La première partie de ce travail, Chapitre 3, a été réalisée avec l'aide de la lentille L_1 puis par la suite, surtout lors des mélanges $N_2 - O_2$, l'emploi de L_2 a été nécessaire.

Dans le cadre de l'approximation paraxiale, on utilise les faisceaux gaussiens pour résoudre l'équation de propagation d'une lumière monochromatique telle que le laser (figure 1.12). Le champ électrique $E(r, z)$ et la distribution de l'intensité moyenne temporelle (radiance), $I(r, z)$, de notre faisceau laser s'écrivent respectivement :

$$E(r, z) = E_0 \frac{\omega_0}{\omega(z)} \exp\left(-\frac{r^2}{\omega^2(z)}\right) \exp\left[-jkz - jk\frac{r^2}{2R(z)} + j\zeta(z)\right] \quad (1.32)$$

⁷. Fonctionnement et caractéristiques seront traités dans le *Chapitre 2*

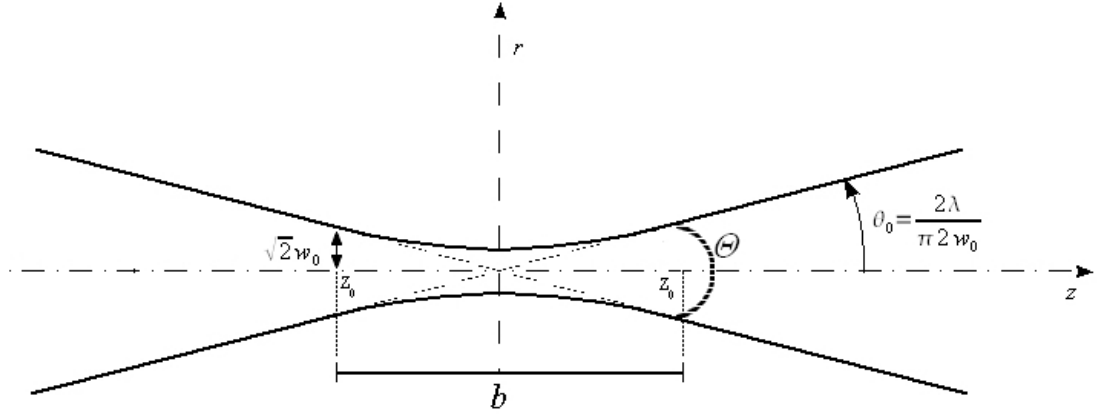


FIGURE 1.12 – Représentation du faisceau issu du laser à colorant

$$I(r, z) = \frac{|E(r, z)|^2}{2\eta} = I_0 \left(\frac{\omega_0}{\omega(z)} \right)^2 \exp\left(-\frac{2r^2}{\omega^2(z)}\right) \quad (1.33)$$

Avec les paramètres du faisceau laser :

- $\omega(z) = \omega_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2}$, la demi largeur du faisceau (distance au centre de l'axe du faisceau où $E(r, z)$ a diminué de $1/e$, et $I(r, z)$ de $(1/e)^2$
- $\omega_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_0}{\pi}}$, rayon de la tache focale au point de focalisation appelé également « Beam-Waist »
- $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, le nombre d'onde
- $z_0 = \frac{\pi \omega_0^2}{\lambda}$, le centre apparent du front d'onde ou la portée de Rayleigh
- $\omega(\pm z_0) = \omega_0 \sqrt{2}$ la largeur du faisceau
- $b = 2z_0 = \frac{2\pi}{\lambda} \omega_0^2$, le paramètre confocal
- $R(z) = z \left(1 + \left(\frac{z}{z_0}\right)^2\right)$, R_0 le rayon de courbure du front d'onde du faisceau laser
- $\Theta = 2\theta$ l'angle d'ouverture du faisceau où θ est la divergence
- $\zeta(z) = \arctan \frac{z}{z_0}$ le délais longitudinal de la phase de l'onde ou *Phase de Gouy* du faisceau
- η la constante caractéristique de l'impédance du matériel traversé par l'onde (Pour le vide, $\eta = \eta_0 \approx 377 \Omega$)

La divergence du faisceau issu de notre laser à colorant s'écrit : $\theta_0 = \frac{\lambda}{\pi \omega_0}$. D'après les données constructeurs, Chapitre 2, on peut considérer qu'à $\lambda = 300 \text{ nm}$ la divergence du faisceau laser à la sortie du laser à colorant vaut 0.5 mrad . Puisque ω_0 s'écrit aussi $\omega_0 = \frac{\lambda}{\pi \theta_0}$, on en déduit que la taille du faisceau vaut 0.2 mm et donc la largeur du faisceau au centre, $2\omega_0$, dans la cellule est de l'ordre de 0.4 mm . De la même manière, la profondeur de focalisation du faisceau laser, $2z_0$, est de l'ordre de 0.76 m .

Si on place une lentille de focalisation devant la cellule, figure 1.13, la position de

	w_0	w'_0	f	z	z'	$2z_0$	$2z'_0$
Sans Lentille	2 mm			2.5 m		0.76 m	
L_1		17.2 μm	200 mm		220 mm		5.6 mm
L_2		4.86 μm	60 mm		61 mm		0.45 mm

TABLE 1.16 – Paramètres du faisceau gaussien avec ou sans la présence de lentilles convergentes

la tache focale et la profondeur de focalisation sont données par :

$$(z' - f) = M^2(z - f) \quad (1.34)$$

$$2z'_0 = M^2 \cdot 2z_0 \quad (1.35)$$

où

$$M = \left| \frac{f}{z - f} \right| \cdot \frac{1}{\sqrt{1 + \left(\frac{z_0}{z - f}\right)^2}} \quad (1.36)$$

Pour la suite de nos travaux, tous ces paramètres ont été calculés (tableau 1.16). Ces calculs permettent de connaître la géométrie du faisceau laser avec et sans lentille de focalisation afin d'estimer l'intensité du flux lumineux dans le volume d'interaction avec le gaz [ST91]. L'influence sur l'excitation de l'état singulets métastable $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est grande.

Quelque soit la lentille convergente utilisée le foyer image a toujours coïncidé avec le centre de la cellule. On trouve alors respectivement pour la lentille L_1 et L_2 une tache au point focal de 35 μm et 10 μm de diamètre et une profondeur de focalisation de l'ordre de 6 mm et 0,5 mm.

En outre on sait que la puissance moyenne délivrée par le laser est liée à l'énergie lumineuse d'une impulsion laser :

$$P = \frac{\Delta E}{\Delta t} \quad (1.37)$$

avec Δt la durée d'impulsion du laser Nd :YAG égale à 7 ns.

Dans le domaine des longueurs où nous avons travaillé, l'énergie du faisceau n'exède pas les 1,6 mJ, elle est typiquement de l'ordre de 1 mJ. Dans ce cas, les puissances ainsi atteintes sont un peu inférieures au Giga Watt (environ 0,15 GW). Dans le cas du faisceau non focalisé de diamètre 2 mm et pour une énergie de 1 mJ on obtient une intensité lumineuse au centre du faisceau dans la cellule égale à : $I_0 \approx 4 \text{ MW.cm}^{-2}$

Par ailleurs lorsque le faisceau est focalisé (tableau 1.17) par la lentille L_1 la largeur du faisceau est réduite à $\omega_0 = 17,2 \mu\text{m}$. On atteint ainsi une densité d'énergie de

	Largeur Faisceau ($2w_0$)	Intensité (W.cm^{-2})	I_0/I_{Lentille}
Sans Lentille	2 mm	$3.6 \cdot 10^6$	
L_1	17.2 μm	$48.5 \cdot 10^9$	13500
L_2	4.86 μm	$604.9 \cdot 10^9$	168000

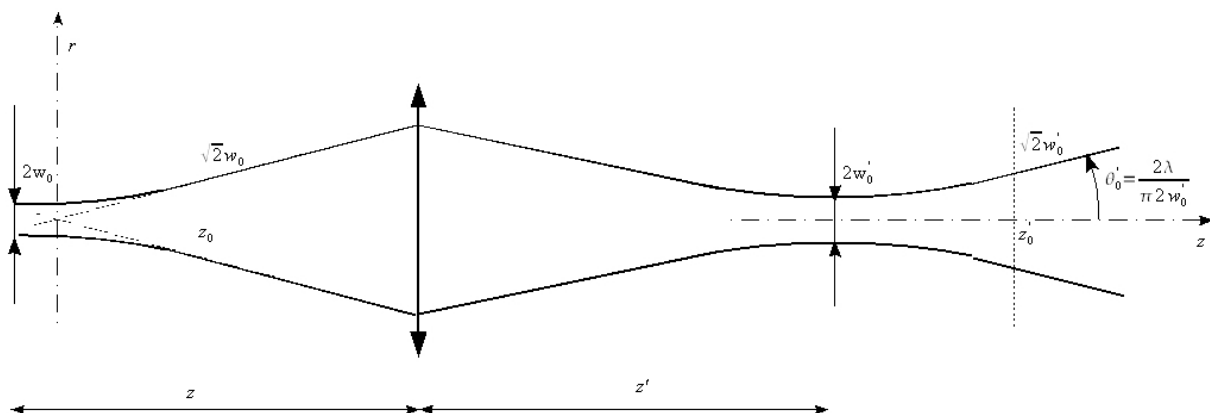
TABLE 1.17 – Influence des lentilles convergentes sur l'intensité, I , du faisceau laser

FIGURE 1.13 – Représentation du chemin optique du faisceau laser en présence d'une lentille convergente

$I_{L_1} \approx 50 \text{ GW.cm}^{-2}$. De ce fait la densité d'énergie est multipliée au plus par un facteur de l'ordre de 13500. Cette valeur est surestimée car les aberrations géométriques de la lentille augmentent la taille de la tache focale.

Enfin, on sait que lors de l'excitation à deux photons de l'état métastable, la densité de métastable créée est proportionnelle au carré du flux de photon $F = \frac{I}{h\nu}$ du faisceau laser :

$$[N_2(a^1\Pi_g)] = \sigma^{(2)} F^2 [N_2(X^1\Sigma_g^+)] \Delta t \quad (1.38)$$

Où $\sigma^{(2)}$ est la section efficace généralisée d'excitation à deux photons. Ainsi la focalisation permet d'augmenter considérablement la probabilité d'excitation de l'état métastable du diazote.

De l'ensemble des spectres d'excitation obtenus, il est possible d'estimer la section efficace généralisée à deux photons par excitation multiphotonique.

Les photons *UUV* sont émis par le volume d'interaction entre le gaz et le faisceau laser. Compte tenu des incertitudes sur les dimensions du volume d'interaction, nous avons choisi de prendre en compte les données des spectres obtenus avec un faisceau non focalisé.

Le nombre de photons collectés par flash peut alors s'écrire sous la forme [Jab09] :

$$n = T_1 \times T_2 \times \eta \times \int_{-\theta_{PM}}^{+\theta_{PM}} \frac{N.S. \cos^2 \theta}{4\pi.Y_{PM}.L} .d\theta \quad (1.39)$$

où :

- $T_1 = 85 \%$, coefficient de transmission du hublot en *fluorure de magnésium* placé en entrée du photo-multiplicateur
- $T_2 = 8,5 \%$, coefficient de transmission du filtre interférentiel de 145 nm
- $\eta = 10,5 \%$, le rendement quantique du photo-multiplicateur (Section 2.9)
- N le nombre total de photons émis dans le volume d'interaction
- S la surface utile de la photocathode déterminant l'angle solide
- Y_{PM} distance à l'axe du faisceau à la photocathode du photomultiplicateur
- L la longueur de détection sous l'angle $\theta_{PM} = \frac{\Pi}{6}$

Après intégration de l'équation 1.39, la proportion du flux de photons collectés par le photomultiplicateur par rapport au flux total émis par l'ensemble du faisceau dans la cellule pendant l'intervalle de temps devient donc :

$$\frac{n}{N} = T_1 \times T_2 \times \eta \times \frac{S}{4\pi.Y_{PM}.L} (\theta_{PM} + \sin 2\theta_{PM}) = T_1 \times T_2 \times \eta \times \frac{S}{4\pi.Y_{PM}.L} \left(\frac{\pi}{6} + \sqrt{3}\right) \quad (1.40)$$

Dans nos conditions expérimentales, la surface de la photocathode est égale à $S = 32,2 \text{ mm}^2$, la distance égale à $Y_{PM} = 40 \text{ mm}$ et la longueur utile du faisceau est égale à $L = 46 \text{ mm}$. Ainsi dans ces considérations, grâce à un programme MatLab, un photoélectron détecté par la photocathode est équivalent à l'émission dans la cellule de $(9,89 \pm 0.5) \times 10^4$ photons *UVL*. Enfin, pour obtenir le nombre de photons émis par chaque tir laser il suffit de prendre le nombre de photons détectés par unité de temps pour la transition considérée (figure 3.1 et figure 3.4) et de le diviser par la fréquence de tir laser de 30 Hz. Le résultat est présenté sur le tableau 1.18.

État	$a^1\Pi_g$
$n_{\gamma_{UVL}/pulse} (\times 10^4)$	9.89
$W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow \text{état excité})} (\times 10^{-7})$	2.55
$\sigma^{(2)} (\text{cm}^4 \cdot \text{s})$	9×10^{-57}

TABLE 1.18 – Nombre de photons émis par chaque tir laser de fréquence 30 Hz

Dans la configuration d'un gaz parfait (neutre), on peut calculer la densité de molécule d'azote dans l'état fondamental (équation 1.41). Où k_B est la constante de

Boltzmann, P_{gaz} est la pression du gaz et T est la température du gaz dans la cellule d'interaction.

$$n_0 = [N_2(X^1\Sigma_g^+)] = \frac{P_{gaz}}{k_B T} [en\ cm^{-3}] \quad (1.41)$$

Toutefois, lors de la formation par excitation multiphotonique à deux photons des états métastables singulets, la probabilité de transition à deux photons est donnée par la formule suivante :

$$W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g)} = \sigma^{(2)} \left(\frac{I}{h\nu} \right)^2 \quad (1.42)$$

où $\sigma^{(2)}$ est la section efficace généralisée par excitation à deux photons et s'exprime en $cm^4.s$, I est l'intensité du faisceau laser en $W.cm^{-2}$ et $h\nu$ est l'énergie d'un photon laser incident. En estimant que les phénomènes d'ionisation multiphotonique sont improbables, on peut estimer que la création d'état excité conduit à l'émission d'un photon *UVL* via la formation d'états métastables que se soit $a^1\Pi_g$ ou bien $a'^1\Sigma_u^-$.

Le nombre d'état métastables créés par flash laser s'écrit en fonction de la probabilité de transition :

$$N_{(a^1\Pi_g)} = W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g)} \frac{L.P_{N_2}}{760} V \Delta t \quad (1.43)$$

$$N_{(a'^1\Sigma_u^-)} = W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a'^1\Sigma_u^-)} \frac{L.P_{N_2}}{760} V \Delta t \quad (1.44)$$

où $L = 2.5 \times 10^{19} cm^3$ est le nombre de Loschmidt à 20 °C, $V = (0,37 \pm 0,05) cm^3$ est le volume estimé d'interaction et $\Delta t = (7,0 \pm 0,5) ns$ est la durée de l'impulsion laser. La probabilité de transition de l'état $a^1\Pi_g$ vers l'état fondamental $X^1\Sigma_g^-$ pour une pression atmosphérique et en l'absence de lentille vaut donc :

$$W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g)} = 2.55 \times 10^{-7} s^{-1} \quad (1.45)$$

Ainsi, de l'expression 1.45, on peut remonter à une valeur approchée de la section efficace généralisée à deux photons (équation 1.42). L'obtention de cette dernière est corrélée à l'énergie des deux photons absorbées lors de la réalisation des spectres d'excitation et vaut :

$$\sigma^{(2)} = 3,8 \times 10^{-57 \pm 1} cm^4 s \quad (1.46)$$

A notre connaissance il n'existe pas d'auteurs ayant donné une valeur d'une section efficace généralisée pour la molécule de diazote. Toutefois, on peut constater que la valeur de l'expression 1.46 est cohérente par rapport à celles obtenues pour les premiers états métastables des gaz rares par le groupe, $\sigma_{Kr(3P_2)}^{(2)} = 3,8 \times 10^{-55 \pm 1} \text{ cm}^4.s$ et $\sigma_{Xe(3P_2)}^{(2)} = 1,0 \times 10^{-54 \pm 1} \text{ cm}^4.s$, [Led05, Jab09]. En effet, plus la valeur de cette section généralisée est faible et plus il devient difficile d'exciter les transitions en question. De ce fait, pour obtenir un signal exploitable il faudra faire attention à bien contrôler l'ensemble des paramètres d'acquisition.

De la très faible valeur de la section efficace généralisée de l'état $a^1\Pi_g$ (équation 1.46) on comprend les difficultés expérimentales que l'on peut rencontrer lorsqu'on cherche à peupler sélectivement cet état. Pour se faire, il est nécessaire de répondre à plusieurs contraintes. Le faisceau laser doit d'une part avoir une forte intensité pour obtenir une probabilité de transition à deux photons élevée et d'autre part avoir la plus faible largeur spectrale (équation 1.42). L'intensité du faisceau laser doit cependant rester suffisamment faible pour limiter la probabilité d'ionisation multiphotonique à (2+2) photons qui conduirait à peupler par cascade un grand nombre d'états. D'autres contraintes comme l'absence de dérive en longueur d'onde et comme la stabilité énergétique du faisceau ont également leur importance.

1.8 Décharges à barrières diélectriques (DBD)

1.8.1 Introduction

Les décharges à barrières diélectriques (DBD), également appelées décharges silencieuses, permettent de générer un plasma hors-équilibre thermodynamique à des pressions proches de la pression atmosphérique [KEE97, EHK87]. Pour les applications qui nécessitent soit un grand flux de matière, soit des fortes pressions qui favorisent la cinétique des réactions souhaitées, les DBD présentent certains avantages vis-à-vis des décharges d'arc plus classiques comme les décharges couronnes. La fabrication industrielle de l'ozone à grande échelle est un bon exemple du premier cas, par exemple un flux de plusieurs centaines de kilogrammes de gaz par heure et une puissance électrique de quelques MW [EK88, EK91b] peuvent être obtenus. La lampe à excimères (molécules excitées de gaz rares) est une parfaite illustration pour le second cas, car ces excimères de gaz rares sont produits par collisions à trois corps.

1.8.2 Principe des décharges à barrières diélectriques

La décharge à barrières diélectriques est caractérisée par la présence d'au moins une couche diélectrique située à l'intérieur de la décharge (figure 1.14). On trouve également des dispositifs à DBD qui comportent une ou deux couches diélectriques directement en contact avec les armatures métalliques [EK91a]. Le rôle principal du diélectrique est d'éviter la formation d'un arc électrique qui se produirait entre électrodes métalliques. Comme on le verra plus tard, ceci conduit à une phase de courant brève pendant laquelle les électrons et le gaz se trouvent hors équilibre thermodynamique. A des fortes pressions, la décharge à barrières diélectriques est bien souvent constituée d'une multitude de filaments de faible durée [EK91b, Kog00, Kog02, HMM04], et le développement d'un filament peut schématiquement comporter trois phases [EK88].

(i) Le claquage ou la formation de la décharge. Sous l'action d'un champ électrique suffisamment élevé appliqué à l'espace gazeux (une distance de l'ordre de quelques millimètres), une avalanche électronique peut être initiée dans le gaz. Ce phénomène d'amorçage ne dépend pratiquement pas de la présence du diélectrique [KEE97].

(ii) Le transport des charges dans l'espace inter-électrodes (l'impulsion de courant). Un canal de conduction s'établit, conduisant à l'apparition d'une charge d'espace. L'accumulation des charges au voisinage ou sur les diélectriques entraîne une diminution rapide de la différence de potentiel de l'espace gazeux. Par ailleurs, les mécanismes de destruction des électrons (recombinaison et attachement) deviennent plus importants que les mécanismes de production (ionisation). La décharge s'interrompt : le courant engendré est donc impulsionnel.

(iii) la cinétique des réactions des espèces excitées (la chimie de la décharge). Pendant le bref passage du courant, les électrons énergétiques excitent les espèces, précurseurs des radicaux ou des excimères à produire. Cette production peut s'étendre dans la phase de post-décharge, bien au-delà de l'extinction du courant. L'efficacité de production des densités des espèces excitées précurseurs dépend de l'énergie des électrons pendant la première phase [EK88]. Le claquage est normalement achevé au bout de quelques nanosecondes ou quelques dizaines de nanosecondes, le transport des charges dure de quelques nanosecondes à quelques centaines de nanosecondes. Ensuite, la durée de production des radicaux ou des excimères dépendra seulement des processus chimiques mis en jeu. Le réamorçage de la DBD est facilité par l'emploi d'une source de tension alternative qui permet de s'affranchir de l'effet de l'accumulation des charges sur les diélectriques.

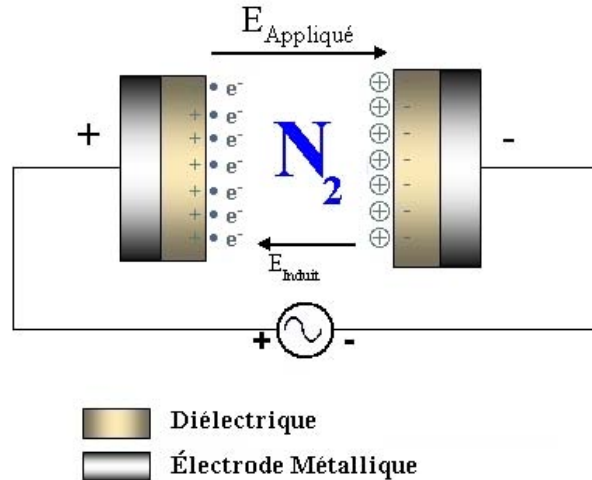


FIGURE 1.14 – Schéma de la DBD

1.8.3 Applications des DBD

Les premières expériences utilisant des décharges à barrières diélectriques à pression atmosphérique furent réalisées par Siemens, en 1857, qui obtint ainsi la première synthèse de l’ozone dans l’air à partir d’une DBD [Sie57]. La production d’ozone fut l’objet de nombreuses recherches finalisées qui aboutirent à la réalisation de réacteurs industriels largement utilisés de nos jours [EK91b, BVS83, BR85]. L’ozone est principalement utilisé dans le traitement de l’eau pour la rendre potable ainsi que dans l’industrie du papier ou en association avec de l’oxygène et de l’hydroxyde d’hydrogène, il permet de traiter la pâte à papier sans intervention de chlore. Au cours de ces dernières décennies, les applications des décharges à barrières diélectriques ont été diversifiées. Selon l’objectif recherché soit la décharge filamentaire, soit la décharge luminescente est privilégiée. A titre d’exemple, le traitement des films de polymères par décharges à barrières diélectriques luminescente à pression atmosphérique dans l’azote permet de modifier l’état de surface des films. Une autre application en plein développement concerne des études sur la dépollution des gaz d’échappement des moteurs à combustion interne [MSE⁺97]. Il est apparu très tôt que ces décharges à barrières diélectriques constituaient un moyen privilégié afin de créer des excimères de gaz rares [Tan55]. En effet, en plus d’un fonctionnement à haute pression, une condition supplémentaire doit être réunie pour former les excimères [EK91a]. Des électrons très rapides (entre 8 et 20 eV) sont nécessaires pour former les états atomiques précurseurs de ces excimères. La DBD est un candidat idéal pour réaliser la lampe à excimères, car ce sont des décharges fonctionnant à haute pression, et dont les électrons très énergétiques évoluent dans

un champ électrique élevé, proche de la tension d'amorçage [EK91a]. Etant donné le caractère transitoire de la décharge, les électrons ne sont pas "thermalisés" : la température des électrons est de l'ordre de quelques milliers de Kelvin, tandis que le gaz est proche de la température ambiante [HMM04]. Les applications développées utilisent le rayonnement ultraviolet lointain (*UVL*) émis par ces milieux gazeux.

Les radiations dans le domaine des UVL permettent d'initier des réactions chimiques, de briser des liaisons moléculaires, ou de modifier les propriétés de surface. Les applications concernées sont principalement le dépôt de couches minces en micro-électronique [Kog00, BZ97, KEE97], le traitement de surface [GDV⁺01, KB92, EK92, HY96, BCL⁺04, BCC⁺99, Kog02], la photo-oxidation du silicium à basse température [BZ97, ZB02], la photo-dégradation de micropolluants [BZ97, MC01, KEE97, Kog02] ou le traitement de l'eau et des gaz d'échappement [MSE⁺97, KEE97].

1.8.4 Régime de décharge filamentaire

Pour les décharges haute pression, le mécanisme de claquage détermine le type de décharge filamentaire ou luminescente qui en résulte. De nos jours, il est admis que le produit pression x distance inter-électrodes ($P \times d$) joue un rôle déterminant dans le développement de ces décharges [EK88, HMM04]. A pression atmosphérique ou plus, les filaments ont des diamètres de quelques dixièmes de millimètre et des durées de l'ordre de la centaine de nanosecondes [EK88]. Ces paramètres dépendent, entre autres, de la pression, de la distance inter-électrodes et de la nature du gaz utilisé. L'échange d'énergie entre les électrons et les atomes est alors très efficace et d'après Eliasson [EK88], il n'est pas inhabituel de transformer 90% ou plus d'énergie cinétique en énergie "stockée" dans les espèces excitées. Les pertes par collisions élastiques sont très faibles, et donc très peu d'énergie est perdue sous forme de chaleur.

A des pressions inférieures, le diamètre ainsi que le nombre des filaments augmentent. L'aspect de la décharge devient plus diffus et si la pression diminue encore, une décharge luminescente peut être obtenue. Cependant, sous certaines conditions particulières, des décharges luminescentes, ou même homogènes, peuvent être réalisées même à forte pression. Elles sont principalement utilisées pour le traitement de surface car elles permettent des traitements plus uniformes et de meilleure qualité que les décharges filamentaires [Ma-2] [La-2], [Ki-1] [He-2]. Toutefois, ces décharges homogènes ne sont pas aussi stables que les décharges filamentaires et ne sont pas obtenues dans tous les gaz ou mélanges de gaz d'intérêt industriel.

Pour des valeurs du produit $P \times d$ de l'ordre de quelques Torr.cm, un claquage de type Townsend est obtenu, en revanche, pour des valeurs de $P \times d$ supérieures à quelques dizaines de Torr.cm, le claquage normalement observé est de type " filamentaire " (aussi appelé streamer) [Ra-1]. Dans le dispositif utilisé pour notre étude, la distance inter-électrodes est de 1 mm et la pression du travail est la pression atmosphérique. Ainsi, le produit $P \times d$ est de l'ordre de quelques dizaines de Torr.cm et le mécanisme de claquage du gaz le plus probable est de type streamer. La théorie du streamer a été développée en 1939 à la fois par Raether [Ra-2] et par Meek et Loeb [Me-2] et permet d'expliquer le développement des filaments ou streamers. Plusieurs auteurs [EK88,EK91a,HMM04] et surtout des récents travaux de modélisation d'une DBD filamentaire dans l'azote [Ces04], font état d'une décharge qui débute du côté de la cathode. En effet, sous l'effet du champ appliqué entre l'espace inter électrodes, des électrons germes acquièrent de l'énergie et créent des avalanches électroniques. Ces électrons qui ont une mobilité plus importante que les ions, se propagent vers l'anode, laissant ainsi derrière eux les ions quasi-immobiles. Lorsque la densité de paire électron-ion devient assez importante pour modifier le champ appliqué, il se forme deux zones (aux extrémités de l'avalanche) où le champ électrique induit devient plus important que le champ appliqué. D'après les calculs de Kogelschaz [KEE97] et ceux de Cesses [Ces04], on peut s'attendre à une densité maximale de charge d'espace de l'ordre de 10^{14} à 10^{15} *charges.cm*⁻³ dans l'azote.

Sous l'effet de ce champ de charge d'espace, une onde d'ionisation se propage, elle est appelée streamer. La propagation d'un streamer vers la cathode nécessite un apport d'électrons se dirigeant de la zone cathodique vers la tête du streamer [HMM04]. Ces électrons produisent des avalanches secondaires qui se dirigent donc vers la tête du streamer. L'hypothèse la plus probable qui a été avancée pour la création de ces électrons réside dans l'effet photoélectrique sur la cathode ou la photo-ionisation [EK88, Gar98, Ces04]. La tête, négative, de ces avalanches sera alors drainée vers la zone de charge d'espace positive et laissera à son tour une "traînée" positive. Ainsi, se propageant vers les deux électrodes, le filament finit par court-circuiter l'espace gazeux, laissant place à une zone à champ faible, composée de charges positives et négatives en proportions égales.

Chapitre 2

Dispositif Expérimental

2.1 Introduction

Le dispositif expérimental utilisé permet d'exciter brièvement (7 ns) et sélectivement certains états moléculaires du diazote. Dans ce travail, nous allons procéder à l'exploitation des données spectroscopiques et temporelles des émissions *UVL* de ces états moléculaires. L'ensemble de la gamme *UVL* de la bande *LBH*, 120 à 230 nm, est ainsi couverte et analysée. Toutefois, la majeure partie de notre travail a été axée sur le premier état vibrationnel de l'état métastable $N_2(a^1\Pi_g)$. La transition $N_2(X^1\Sigma_g^+) \longleftrightarrow N_2(a^1\Pi_g)$ est interdite dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique mais possible en tant que transition quadripolaire électrique ou dipolaire magnétique.

Le dispositif expérimental a été conçu pour étudier la fluorescence induite par absorption laser. Plus précisément, nos études sont réalisées par absorption de deux photons, c'est pourquoi on qualifie ce type de mesure par la dénomination TaLiF pour *Two Photon Absorption Laser induced Fluorescence*. Ainsi la mise en œuvre d'un tel dispositif permet par spectroscopie d'excitation de déterminer très précisément l'état moléculaire susceptible d'être peuplé par l'absorption de deux photons. La spectroscopie d'émission consécutive au peuplement de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ donne des informations pertinentes sur la nature des émissions. Enfin, l'analyse temporelle de cette fluorescence induite à deux photons nous renseigne sur les mécanismes mis en œuvre dans la disparition de cet état excité. De ces mesures, on peut donc déterminer les fréquences de disparitions des espèces excitées et en déduire les durées de vies et les constantes de réactions associées.

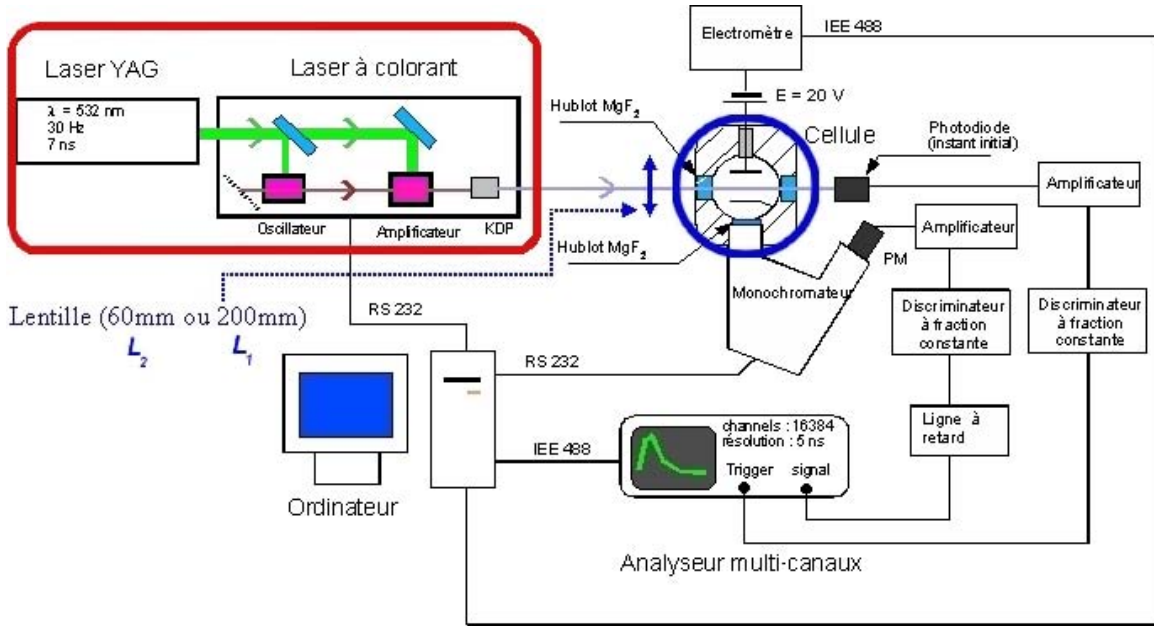


FIGURE 2.1 – Schéma simplifié du dispositif expérimental de la TaLiF

2.2 Le dispositif expérimental

Le dispositif utilisé a déjà été décrit en ce qui concerne la détection de la fluorescence par Ledru [Led05] et en ce qui concerne l'exploitation des histogrammes expérimentaux par la méthode du maximum de vraisemblance par Marchal [Mar96]. Par ailleurs la description détaillée du dispositif d'excitation sélective a été effectuée par Ledru et Jabbour [Jab09, Led05]. Toutefois pour la compréhension de ce travail, les principales caractéristiques seront rappelées.

Le dispositif expérimental est constitué d'une source laser d'excitation, d'une cellule d'analyse et d'un ensemble de moyens de diagnostics de la fluorescence induite par laser. La source d'excitation qui peut délivrer des impulsions laser pulsés, de 7 ns , à une fréquence de tir de 30 Hz . Ces impulsions sont brèves, énergétiques, de faibles largeur spectrale et enfin accordables en longueur d'onde. La figure 2.1 est la représentation simplifiée du dispositif expérimental utilisé (un laser à colorant¹, une cellule d'analyse² et un système électronique de diagnostic). Le faisceau laser accordable en longueur d'onde pénètre au centre de la cellule d'analyse à travers d'un hublot de *quartz tétrasil A*. La

1. Carré rouge
2. Cercle bleu

fluorescence émise après interaction du gaz avec le faisceau laser est détectée perpendiculairement à l'axe du faisceau. Elle est filtrée puis détectée par un photomultiplicateur dont le signal est par la suite enregistré par un analyseur multicanaux. Finalement grâce à ce dispositif, des études spectroscopiques d'absorption, d'émission et temporelles sont possibles.

2.2.1 Le dispositif d'excitation

Le dispositif laser d'excitation est composé de deux parties. La première est un laser pulsé Nd :YAG dit de pompe et la seconde est un laser à colorant. Nous allons maintenant détailler les spécificités de ces lasers.

2.2.1.1 Laser de pompe

Le laser de pompe est un laser *Quanta – Ray* pulsé Nd :YAG modèle Lab-150-30 (Spectra Physics). Le milieu amplificateur est un cristal de grenat d'alumine à yttrium ($Y_3Al_5O_{12}$ ou *YAG*) dopé au néodyme (Nd^{3+}). L'inversion de population est réalisée par pompage optique (lampe flash à 810 nm). Ainsi on obtient un faisceau laser intense à $\lambda = 1064\text{ nm}$. Ce faisceau est ensuite doublé ou triplé en fréquence par un cristal non-linéaire, de KDP³. Le faisceau de sortie obtenu peut être soit le fondamental à 1064 nm, soit la seconde harmonique à 532 nm ou soit la troisième harmonique à 355 nm et de largeur temporelle de 7 ns et cadencée à 30 Hz. Ces trois longueurs d'onde sont séparées par des miroirs dichroïques. L'ensemble constitue le générateur d'harmoniques.

Par la suite, suivant la longueur d'onde de pompe choisie, le fondamental ou les harmoniques, l'énergie d'impulsions laser sera différente. Le tableau 2.1 donne quelques caractéristiques typiques.

	$\lambda(\text{nm})$	<i>Energie (mJ/pulse)</i>	<i>Energie (MW/pulse)</i>
Fondamental	1064	473	68
2 nd harmonique	532	268	38
3 ^{ème} harmonique	355	150	21

TABLE 2.1 – Caractéristiques du laser Nd :YAG

L'impulsion laser définit l'instant initial du peuplement des espèces excitées. Elle est détectée par une photodiode. Le signal issue de la photodiode déclenche les acquisitions de l'analyseur multicanaux.

3. KDP , cristal non linéaire de dihydrogénophosphate de potassium

2.2.1.2 Laser à colorant

Ce deuxième laser a deux fonctions. La première est d'avoir un laser accordable en longueur d'onde et la deuxième obtenir une largeur spectral très faible. Le modèle de laser utilisé est un Sirah *Cobra – Stretch* dont les schémas de principe sont présentés sur la figure 2.2.

Ce modèle à laser à colorant est composé de deux parties et d'un ensemble d'optiques et de miroirs. La première partie, la cavité résonnante est composée d'une cuve(1) en quartz de 20 mm de largeur, d'un système d'expandeur *PE*, d'un réseau R_1 en incidence rasante, d'un réseau R_2 en configuration de Littrow^{4 5} et du miroir de sortie. La seconde partie est la cavité amplificatrice composée d'une cuve (2) en quartz de 40 mm de largeur et qui sert à amplifier la longueur d'onde accordable. Le phénomène laser se produit dans les cuves où une inversion de population va se produire sous l'action du faisceau de pompe. Le choix du colorant déterminera la gamme de longueurs d'ondes disponible en sortie.

Le faisceau de pompe, dans la configuration utilisée, le second harmonique de 532 nm, vient pomper la cuve(1) après réflexion sur le miroir M_1 . Le faisceau laser généré dans l'oscillateur est alors collecté perpendiculairement à la pompe, traverse d'une part un expandeur *PE* pour éclairer le réseau et d'autre part un système de trois lames de Brewster (*LB*) qui le polarise rectilignement. Les deux prismes placés en continuité vont permettre de polariser verticalement l'onde électromagnétique et ainsi renvoyer le faisceau à une hauteur plus haute dans la cuve(1). A cette hauteur, le second harmonique du YAG, réfléchi par le miroir M_4 , pré-amplifie le faisceau polarisé. Ce dernier tombe sur le réseau pour la sélection la longueur d'onde. La cuve 1 est donc le siège de deux phénomènes, l'oscillation et la pré-amplification rendues possible par deux miroirs M_1 et M_2 qui renvoient une fraction de 10% du faisceau de pompe focalisé par deux lentilles cylindriques L_1 et L_2 . La succession des prismes à 180° M_2 et M_3 permettent de créer un retard dans le pompage des faisceaux. Le faisceau accordable est amplifié dans la cuve 2 où 80% du faisceau de pompe est focalisé par la lentille cylindrique L_3 et le miroir M_5 . Enfin I_1 et I_2 sont des interrupteurs qui servent à bloquer le faisceau lors de réglages.

4. Configuration accordée entre l'angle, noté θ_L , et le réseau afin de réfléchir la lumière après diffraction du réseau.

5. En raison de la dispersion chromatique du réseau une seule longueur d'onde (λ) est produite avec une faible largeur spectrale $\Delta\lambda$.

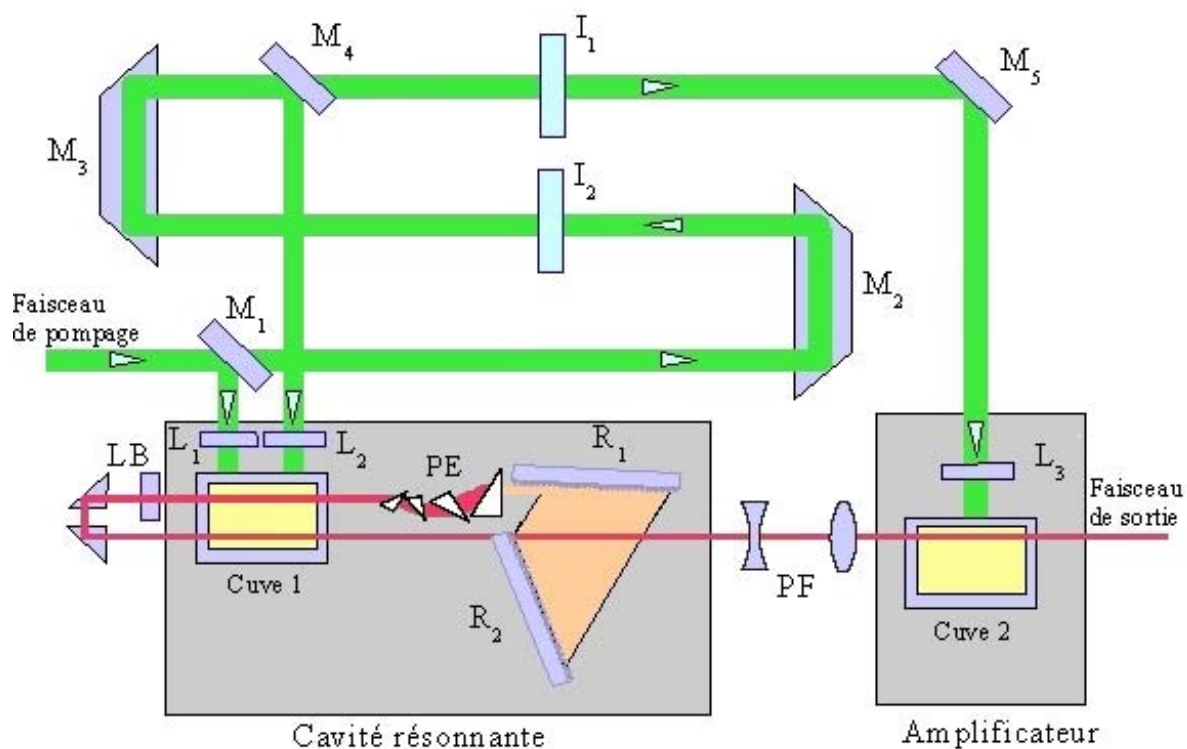
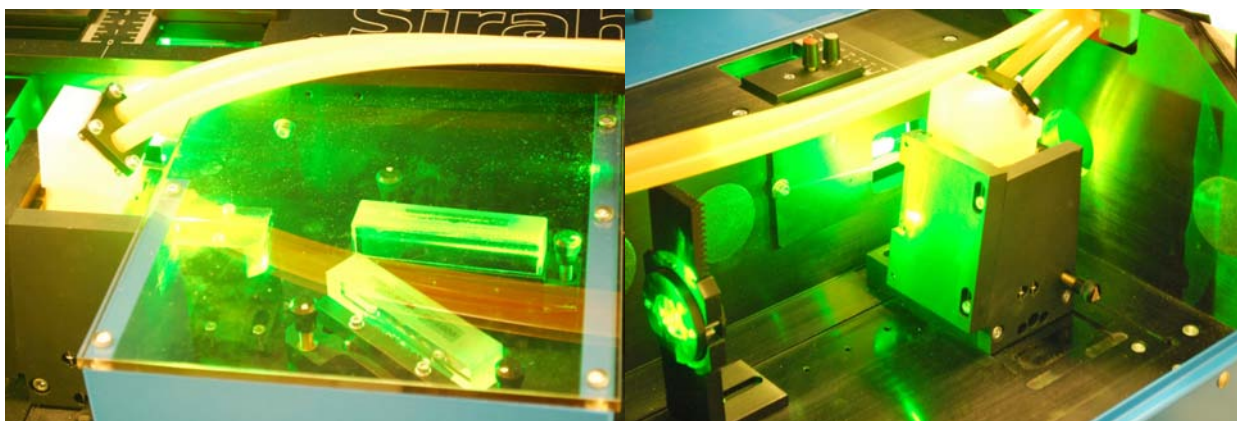


FIGURE 2.2 – Schéma du laser à colorant



(a) Cuve 1 et Réseaux

(b) Cuve 2 : Cavité Amplificatrice

FIGURE 2.3 – Cavité résonnante et Amplificatrice du laser à colorant Sirah

Les caractéristiques du faisceau laser délivrées par Sirah *Cobra – Stretch* dépendent de la configuration du laser et des réseaux utilisés. Ces derniers possèdent une densité G de 1800 traits/mm et peuvent générer une gamme en longueur d’onde accordables comprises entre 410 nm et 900 nm. La largeur spectrale correspondante est de $\Delta\lambda = 1.7$ pm et peut varier sensiblement jusqu’à 1.9 pm pour $\lambda = 630$ nm. Le tableau 2.2 fournit des données constructeurs ⁶.

Divergence	0.5mrad	Précision Absolue de longueur d’onde	< 30pm
Polarisation verticale	> 98%	Repositionnement de la longueur d’onde	< 4pm
Amplification de la SE	< 0.5%	Stabilité de la longueur d’onde	< 2pm/°C

(a) Caractéristiques du faisceau laser

(b) Caractéristiques de la longueur d’onde

TABLE 2.2 – Caractéristiques du faisceau laser

2.2.1.3 Le cristal doubleur ou la génération du second harmonique

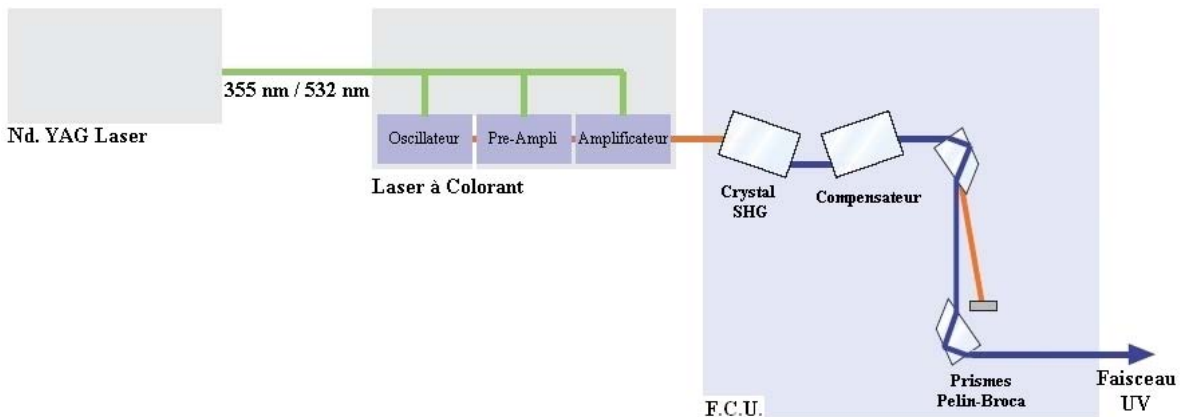


FIGURE 2.4 – Principe de génération du faisceau UV Lointain accordable

En sortie du laser à colorant, suivant le type de colorant que nous avons utilisé, la gamme de longueurs d’onde varie s’étend de 590 à 600 nm. La fréquence du faisceau laser est doublée par une unité de conversion de fréquence (FCU ⁷) figure 2.4. Cette unité est composée d’un cristal ayant des propriétés optiques non linéaires ^{8 9} et d’un compensateur qui corrige le déplacement parallèle du faisceau laser. Enfin la disposition de deux prismes Pellin-Broca sur la trajectoire du faisceau permet de séparer les longueurs d’onde doublées et non doublées.

6. www.sirah.com

7. Frequency Conversion Unit

8. un cristal KDP pour les longueurs d’onde correspondants au 2nd harmonique à 532 nm

9. un cristal BBO pour les longueurs d’onde correspondants au 3^{ème} harmonique à 355 nm

Le cristal KDP, doubleur de fréquence dans la gamme de 260 à 380 nm, possède des propriétés optiques telles que le champ électrique \vec{E} et la polarisation \vec{P} soient non-linéaires et que les ordres supérieurs au second ordre soient négligeables. La forme générale de la polarisation suit l'équation 2.1 suivante :

$$\vec{P}(\omega_1 + \omega_2) = \epsilon_0 \chi^n(\omega_1, \omega_2) \vec{E}(\omega_1) \vec{E}(\omega_2) \quad (2.1)$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et $\chi^n(\omega_1, \omega_2)$ est le tenseur de susceptibilité électrique d'ordre n qui dépend du milieu traversé.

Les fréquences étant identiques et puisque le terme du second ordre reste faible on obtient après un développement de série de Taylor une nouvelle équation pour la polarisation :

$$P = 2dE \quad (2.2)$$

où d est le coefficient optique de non-linéarité de second ordre en $C.V^{-2}$ et E est le champ électrique en $V.m^{-1}$.

L'intensité de l'onde du second harmonique est donc proportionnelle à d^2 à ω^4 et à I^2 où I est l'intensité de l'onde incidente. L'efficacité de génération de la seconde harmonique est donc proportionnelle à $I = P/A$ avec P la puissance du faisceau incident en W et A la section du cristal traversée par le faisceau. Il est donc essentiel de focaliser un faisceau incident de forte puissance sur une section aussi petite que possible afin de générer une forte radiation d'harmonique deux. Les lasers pulsés sont donc bien indiqués à la génération de ce type d'harmonique.

2.2.1.4 Le milieu amplificateur, le colorant

Les transitions laser proviennent de différents niveaux d'énergie des molécules du colorant organique dissout dans un solvant. Ce système doit posséder un nombre très élevé de transitions électroniques, vibrationnelles et rotationnelles pour proposer une multitude de niveaux énergétiques.

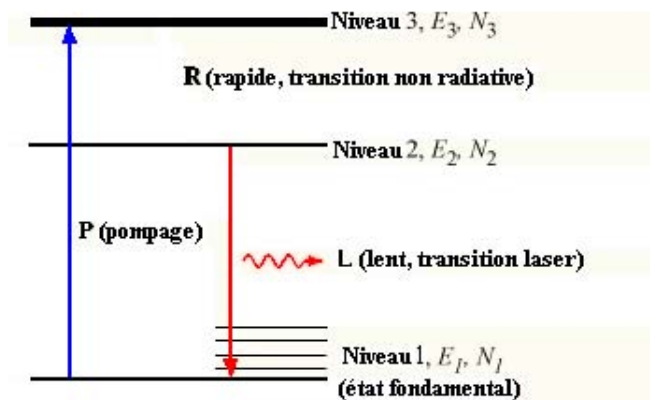


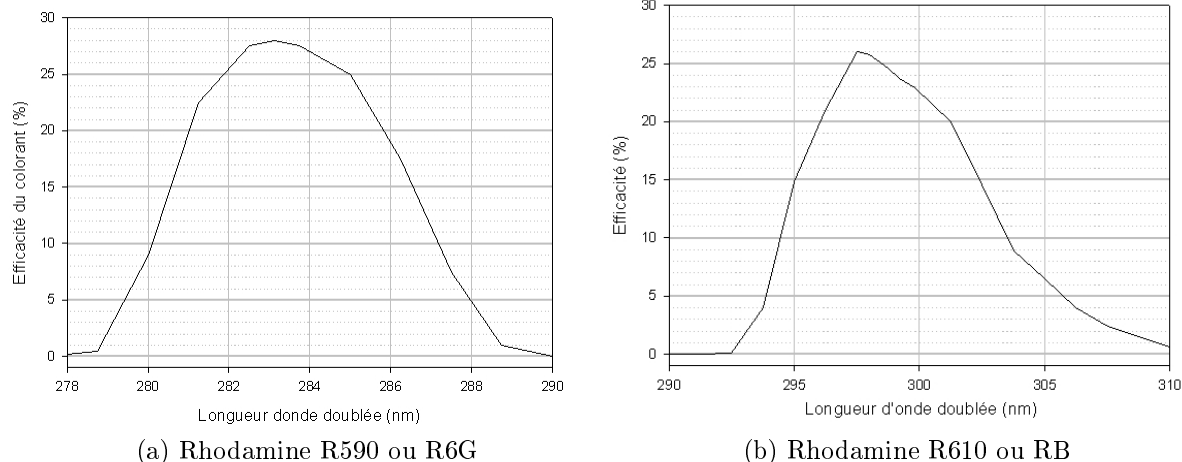
FIGURE 2.5 – Principe l'inversion de population

Le cycle pompage-déexcitation-émission laser peut-être modélisé à l'aide du système à trois niveaux (figure 2.5). L'absorption du faisceau de pompage focalisé dans la cuve à colorant peuple à partir d'un niveau fondamental (Niveau 1) un niveau excité (Niveau 3) correspondant à des niveaux vibrationnels ou rotationnels. Une relaxation non radiative très rapide, 10^{-12} s, de ces états se produit vers un niveau inférieur (Niveau 2). L'émission laser, avec un ordre de temps de 10^{-9} s, va alors s'effectuer de ce niveau intermédiaire (Niveau 2) vers la bande du niveau fondamental (Niveau 1). Les transitions électroniques en émission peuvent donc se produire sur une bande d'énergie de largeur égale aux différences énergétiques entre niveau 2 et 1. En fonction du colorant choisi, l'émission stimulée aura cette gamme d'énergie.

Dans le cas de nos colorants, les niveaux d'énergie sont des multiplets de type singulet ou triplet dont la transition la plus probable est du type singulet-singulet. Avec un pompage optique continu, la probabilité de peupler les états triplets par auto-absorption augmente. L'efficacité laser va donc être réduite par ce biais mais aussi par l'accumulation d'énergie due au pulse laser de pompe. Ainsi, afin de maintenir la qualité du colorant, ce dernier est placé en circulation permanente dans les cuves pour régénérer les espèces et pour le refroidir.

Pour la réalisation de nos expériences, deux types de colorant ont été utilisés la Rhodamine R590, la Rhodamine R610 et leurs mélanges¹⁰. Un maximum d'efficacité, figure 2.6, est observé autour des longueurs d'onde non doublées de 590 nm et 610 nm. Ces derniers, composés de molécules polyatomiques organiques, possèdent des transitions électroniques fortes capable d'absorber et d'émettre dans le visible d'où la nature de leur coloration.

10. www.excitation.com

FIGURE 2.6 – Courbe de réponse des rhodamines après doublement par cristal *KDP*

Le choix du colorant dissout dans un solvant, l'éthanol, est fonction de la gamme de longueurs d'onde nécessaires pour exciter l'état $N_2(a^1\Pi_g)$. L'efficacité, des colorants et des mélanges, n'excède pas les 30 % dans la gamme que nous exploitons. En ce qui concerne la réponse du cristal doubleur *KDP*, l'efficacité est de l'ordre de 30 %. De sorte que l'énergie du faisceau doublé atteint quelques mJ.

Ainsi, l'ensemble du dispositif d'excitation permet d'obtenir un faisceau laser pulsé de longueur d'onde accordable dans une gamme spectrale correspondante à l'ultra violet. La gamme de longueur d'onde atteinte s'étend de 281 à 300 nm. L'énergie varie en fonction d'une part du colorant utilisé et du solvant et d'autre part de l'usage plus ou moins intensif de ce dernier qui réduit son efficacité. Quelques caractéristiques des colorants utilisés sont données dans le tableau 2.3.

	E_{Max} (mJ)	Gamme en λ (nm)	λ_{max} (nm)	Durée de vie	C_{Osci} (mol)
R590	2	281-291	286	3 semaines	$5 \cdot 10^{-4}$
R610	3	292-302	296	3 semaines	$4,2 \cdot 10^{-4}$
R6G + RB	>3	287-293	289.46	1 semaine	$3,5 \cdot 10^{-4}_{R590} + 510^{-5}_{R610}$

TABLE 2.3 – Energie du faisceau doublet en fonction des variables

En sortie du laser, le faisceau *UV* est ensuite envoyé sur un prisme à réflexion totale d'angle 90, qui le renvoie vers la cellule d'interaction renfermant le gaz.

2.3 La cellule d'analyse et le banc de pompage

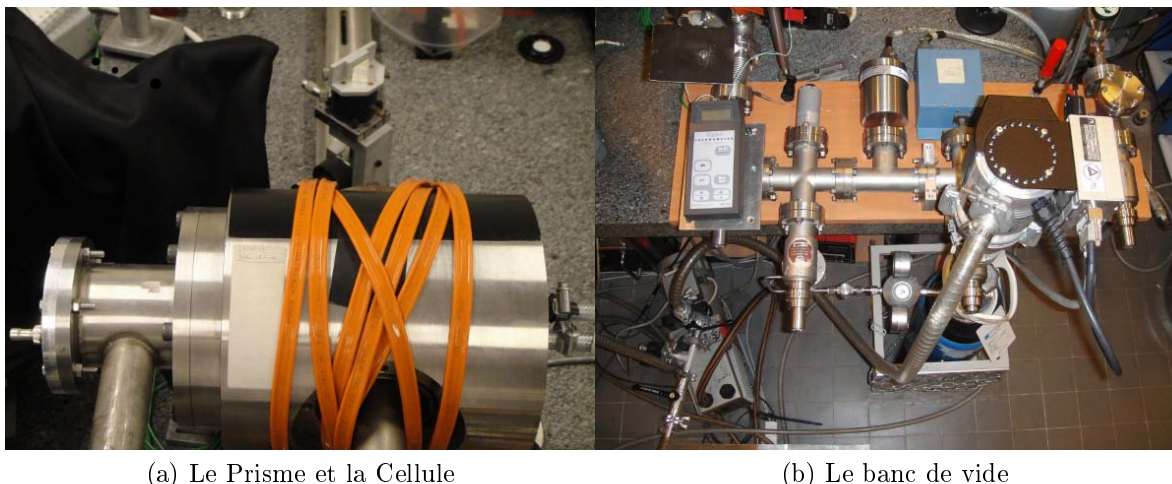


FIGURE 2.7 – La cellule et le banc de pompage

La cellule d'analyse, figure 2.7a, est une enceinte en acier inoxydable composée de quatre entrées / sorties fermées par des hublots en MgF_2 et en *quartz tétrasil A*. Avant le remplissage de l'enceinte, un banc de vide (figure 2.7b) constitué d'une pompe primaire (Edwards¹¹) et d'une pompe turbomoléculaire à palettes (Leybold¹²) permet d'obtenir une pression résiduelle comprise entre 7.10^{-8} et 10^{-7} Torr. La pression régnant dans le système est mesurée alors par un manomètre à capacitance variable *Datametrics* relié à trois capteurs couvrant la gamme de 1 Torr à 1000 Torr, d'un *Mks Baratron 627B* couvrant le domaine 10^{-2} Torr à 10 Torr et d'une jauge ionique *Varian MBA 200* couvrant le domaine 10^{-8} à 10^{-4} Torr. Pour la première partie de notre travail, le gaz contenu dans la cellule d'analyse est du diazote pur (*Alphagaz*). Par la suite, ce gaz est mélangé avec différents volumes de dioxygène (*Air Liquide*). Les caractéristiques spécifications de chaque gaz sont données dans le tableau 2.4. Ainsi le faisceau laser *UV* réfléchi par le prisme pénètre dans une cellule et rentre en interaction avec un volume de gaz bien connu. La détection de la fluorescence se fait alors perpendiculaire au faisceau par un système sensible aux longueurs d'ondes *UV* et *UVL*.

11. Edwards 5 E2M5 Rotary Vane Dual Stage Mechanical Vacuum Pump Rebuilt Refurbished

12. Pompe turbovac TW 70 H avec convertisseur de fréquence

Gaz	O_2	C_NH_M	CO	CO_2	H_2	H_2O	Pureté Globale (%)
N_2	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	99.9999
O_2	n.d.	<0.1	<0.1	<0.1	<0.1	<0.5	99.9995

TABLE 2.4 – Spécifications de N_2 et de O_2 .

Longueur d'onde	128 nm	145 nm	168 nm
Largeur à mi-hauteur	10.5 nm	17.5 nm	18 nm
Transmission	16 %	10.5 %	12 %

TABLE 2.5 – Caractéristiques des filtres interférentiels utilisés

2.4 Système de détection de la luminescence fluorescente

2.4.1 Détection de la fluorescence au niveau du monochromateur

La détection de la fluorescence UV se fait perpendiculairement au faisceau incident à travers des filtres interférentiels ou un monochromateur qui permettent de sélectionner la longueur d'émission. Pour sélectionner les longueurs d'ondes, deux dispositifs ont été utilisés. Tout d'abord, nous avons utilisés des filtres interférentiels, dont les caractéristiques sont rappelées sur le tableau 2.5, qui permettent d'enregistrer la fluorescence sur une bande de moins de 20 nm de largeur spectrale. Ensuite, pour augmenter la résolution spectrale, nous avons utilisé un monochromateur qui permet l'enregistrement de la fluorescence UVL avec cette fois-ci une largeur spectrale de 1 nm. Ce dernier est un McPherson Model 218 en configuration optique *Czerny – Turner* (figure 2.8). La gamme de longueur d'onde accessible est fonction du nombre de traits sur le réseau qui est ici de 1200 traits/mm. Le tableau 2.6 rappelle toutes les caractéristiques du monochromateur.

2.4.2 Détection de la fluorescence au niveau du photomultiplicateur

Un photomultiplicateur assure la collecte des photons issus de la fluorescence est basée sur le principe de l'effet photo-électrique qui résulte d'une collision inélastique entre un photon incident et un électron des couches profondes de l'atome. Un photon de fluorescence UVL vient arracher un électron sur la photocathode en Iodure de Césium.

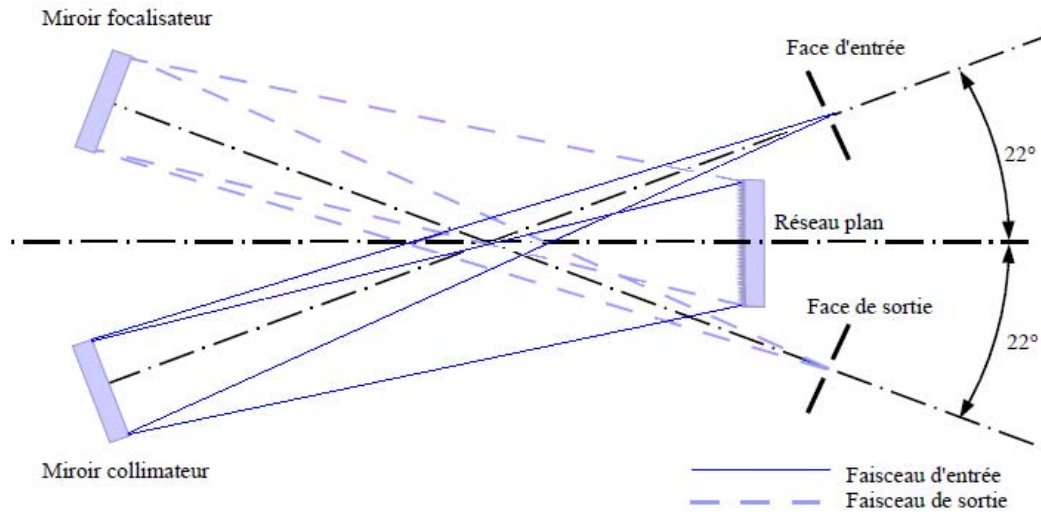


FIGURE 2.8 – Schéma de principe du monochromateur McPherson 218 en configuration Czerny-Turner.

Longueur Focale	300 mm
Angle fentes Entrée/Sortie	44
Ouverture.	$f/5.3$
Réseau	1200 traits/mm
Gamme des longueurs d'onde	105-1000 nm
Incertitude en longueur d'onde	± 0.1 nm
Reproductibilité en longueur d'onde	± 5 pm
Résolution à 313.1 nm	60 pm
Dispersion	2.6 nm/mm

TABLE 2.6 – Caractéristiques du monochromateur VUV McPherson

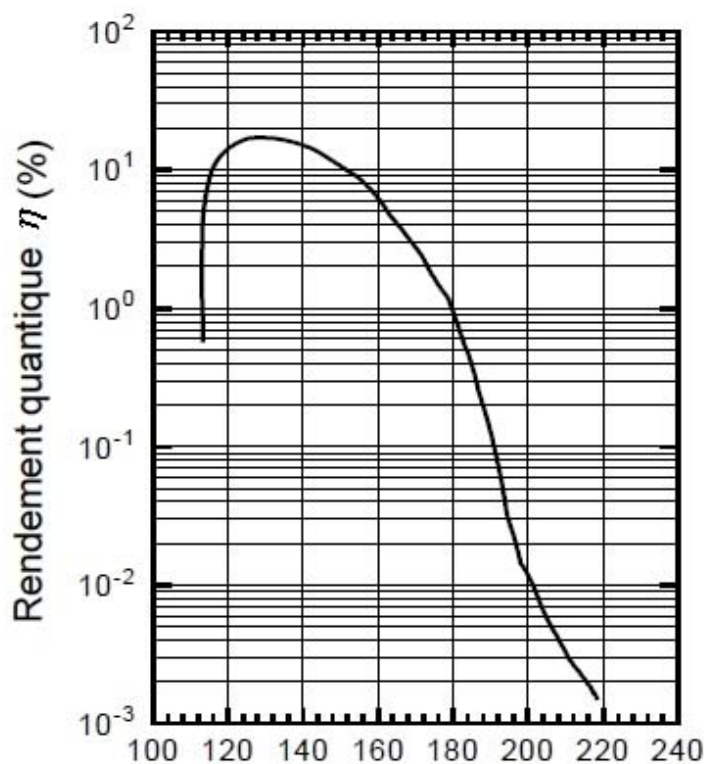


FIGURE 2.9 – Rendement quantique du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde.

Le faible courant électrique ainsi généré est amplifié par une série de dynodes utilisant le phénomène d'émission secondaire pour augmenter le gain à chaque étage. Enfin au niveau de l'anode, le signal est suffisamment fort pour pouvoir être détecté ($\approx 20\text{ mV}$).

Toutefois, pour amplifier ces signaux anodiques délivrés un amplificateur, *Ortec* modèle VT120, est placé derrière le photomultiplicateur. Il est adapté aux signaux linéaires très rapides, avec un temps de montée de 1 ns et une sortie de 5 V. Conçu pour une seule entrée il a un gain de 200 positif et sa bande passante se situe entre 10 à 350 MHz. Ainsi, le signal recueilli par l'analyseur multicanaux possède une amplitude de l'ordre de 400 mV.

Le détecteur UVL utilisé pour collecter les photons est un photomultiplicateur, *Extremly Solar Blind 510G – 09 – 13 EMR Schlumberger*, dont les caractéristiques sont données dans le tableau 2.7. Compte tenu de la gamme de longueurs d'onde typique de la fluorescence intervenant dans nos expériences, on constate, figure 2.9, que le rendement quantique du photomultiplicateur est compris entre 10 et 20 %. Il est donc important d'avoir un gain optimum lors de la détection de la fluorescence *UVL*. Le

Nombre de dynodes	13
Nature dynode	CuBe
Longueur maximum	69,1 mm
Poids	19 g
Nature fenêtre entrée (semi-transparente)	Fluorure de magnésium
Diamètre cathode	6.,4 mm
Surface cathode	32 mm ²
Nature cathode	Tellure de césium
Temps de monté de l'anode	2 ns
Temps de transit électron	25 ns
Tension maximum supportée	3 kV
Température minimum / maximum	-55°C / 100°C
Gamme des longueurs d'onde	115-350 nm
Sensibilité maximum	254 nm

TABLE 2.7 – Caractéristiques du Photomultiplicateur EMR

gain d'amplification est corrélé avec la tension aux bornes du photomultiplicateur. Le gain est voisin de $G = 10^9$ pour une tension juste inférieure à la tension limite de 3 kV. Le choix de la tension a toujours été la valeur de 2950 V qui correspond bien au compromis entre gain maximum et tension limite. De plus, pour fonctionner correctement le photomultiplicateur doit être placé sous un vide secondaire à $10^{-6} Torr$. C'est pourquoi, aussi bien le photomultiplicateur que les filtres sont placés sous vide à l'aide d'une pompe turbomoléculaire secondaire reliée à la pompe primaire du premier banc de vide.

2.4.2.1 Méthode de la détection lumineuse par photoélectron unique

Lorsque le flux de photons UVL est faible, on peut isoler les différents photoélectrons produits par le photomultiplicateur et les détecter séparément. L'enregistrement de la luminescence repose sur le principe du photoélectron unique, *P.E.U.*, qui relie à chaque photon une impulsion électrique unique. La probabilité de détection des photons sur la photocathode du photomultiplicateur suit une statistique de Poisson. La probabilité de recevoir n photons pendant un intervalle de temps Δt est :

$$P(n, \bar{n}) = \frac{\bar{n}^n}{n!} \exp(-\bar{n}) \quad (2.3)$$

avec

$$\bar{n} = \bar{N} \cdot \Omega \int_0^{\Delta t} P(t) \cdot dt \quad (2.4)$$

où \bar{n} est le nombre moyen de photons incidents reçu pendant Δt (typiquement 5 ns). \bar{N} est le nombre moyen de photons de fluorescence émis par l'état excité et Ω est un facteur qui rend compte de l'angle solide de collecte et de la transmission des milieux traversés par les photons incidents. Enfin $P(t) \cdot dt$ est la probabilité pour qu'un photon soit émis dans l'intervalle $(t, t + dt)$ [Mil79].

Si plusieurs photons sont à l'origine d'une seule impulsion anodique, la résolution temporelle est perdue. Lorsque la photocathode d'un photomultiplicateur est faiblement illuminée, elle peut émettre des photoélectrons isolés qui peuvent être détectés séparément. Dans le processus de détection, chaque photon a une probabilité η de donner lieu à un électron, de sorte que le comptage des électrons suit aussi une loi de Poisson. L'équation 2.3 devient :

$$P(n, \bar{n}) = \frac{(\eta \bar{n})^n}{n!} \exp(-\eta \bar{n}) \quad (2.5)$$

Sur l'ensemble des histogrammes enregistrés, représentatifs de l'évolution temporelle de la fluorescence, le nombre moyen de photons détectés par flash laser est voisin de l'unité. Compte tenu du rendement quantique du photomultiplicateur, au maximum égal à 8 %, on peut estimer à 82 % le nombre des événements qui échappent à la détection, à 16 % le nombre des événements qui sont détectés à partir d'un photoélectron et à seulement 2 % le nombre des événements qui sont détectés par paquet de plus d'un photoélectron.

Le signal amplifié est envoyé alors vers un analyseur multi-échelle en passant par un discriminateur à fraction constante et une ligne de retard fixée à 19.5 ns. Ce discriminateur délivre une impulsion négative mise en forme pour chaque impulsion anodique du photomultiplicateur. Un second discriminateur met en forme les impulsions venant de la photodiode qui détecte chaque impulsion laser.

2.4.2.2 Avantage de cette méthode

Cette méthode du *P.E.U.* permet la détection de flux photoniques extrêmement faibles. L'indication sur l'intensité lumineuse est donnée par un simple comptage des impulsions anodiques. Ainsi la durée de l'événement lumineux peut-être négligée par rapport aux fluctuations sur le temps de transit des électrons dans le photomultipli-

Résolution temporelle	5 ns, 40 ns, 80 ns, 160 ns,...10 ms
Incertitude Bande Passante	1 ns +20 ppm
Enregistrement par canaux	0 à 32767
Nombre de canaux par enregistrement	1°k à 16°k (pas de 1°k)
Taux de Comptage maximum	200 MHz

TABLE 2.8 – Caractéristiques de l’analyseur SR430

cateur. De ce fait on peut repérer avec précision l’instant d’arrivée d’un photon sur la photocathode et reconstituer la forme de l’impulsion lumineuse à partir du comptage d’un grand nombre d’événements. Un échantillonnage de l’impulsion lumineuse est ainsi fait et l’impulsion lumineuse est enregistrée sous la forme d’un histogramme.

2.4.2.3 Inconvénients

Le bruit de fond du photomultiplicateur est une limite à la sensibilité de la détection photonique. Il existe une probabilité de détection de signal parasite issue dans le photomultiplicateur en l’absence de toute émission photonique. L’origine de ces impulsions parasites peut provenir ou bien d’électrons émis spontanément par la photocathode ou bien des dynodes des différents étages de l’amplification. Ces premières impulsions parasites peuvent perturber la détection puisqu’elles ont des amplitudes comparables à celles obtenus lors de réels effet photoélectrique [Sal84]. Dans notre cas, le bruit de fond n’excède pas 1 impulsion toutes les 100 secondes.

2.5 Enregistrement temporel de la luminescence

Le déclin de la fluorescence obtenu après absorption de deux photons laser est représenté figure 2.10. Une photodiode placée en sortie du laser YAG détecte l’origine du signal et déclenche un enregistrement. L’instant de détection de l’impulsion anodique correspond, avec un retard près fixé par une ligne de retard, à celui de l’arrivée d’un photon émis par le diazote sur la photocathode. L’évolution temporelle de cette luminescence est obtenue en classant les impulsions par intervalle de temps de largeur Δt . Le classement des photons est effectué par un analyseur multicanaux, Stanford Research SR430. Le tableau 2.8 rappelle certaines caractéristiques de cet analyseur Standford SR430.

Dans notre configuration, le flash laser du YAG produit un train de signaux d’horloge à 200 MHz et déclenche un cycle d’enregistrement. Les impulsions anodiques du

photomultiplicateur EMR parviennent à l'entrée du registre à décalage et sont classées en fonction du temps par période de 5 ns quelque soit la résolution choisie. La répartition des photons sur les différents canaux est accumulée et stockée dans la mémoire tampon tout le long des enregistrements. Un nouveau tir laser déclenche un nouvel enregistrement et incrémente la mémoire tampon jusqu'à l'obtention d'une distribution statistique exploitable. Le pilotage informatique de l'analyseur SR430, conçu au sein du laboratoire Laplace par le service électronique [Sal10], permet l'acquisition du déclin de fluorescence induite par laser.

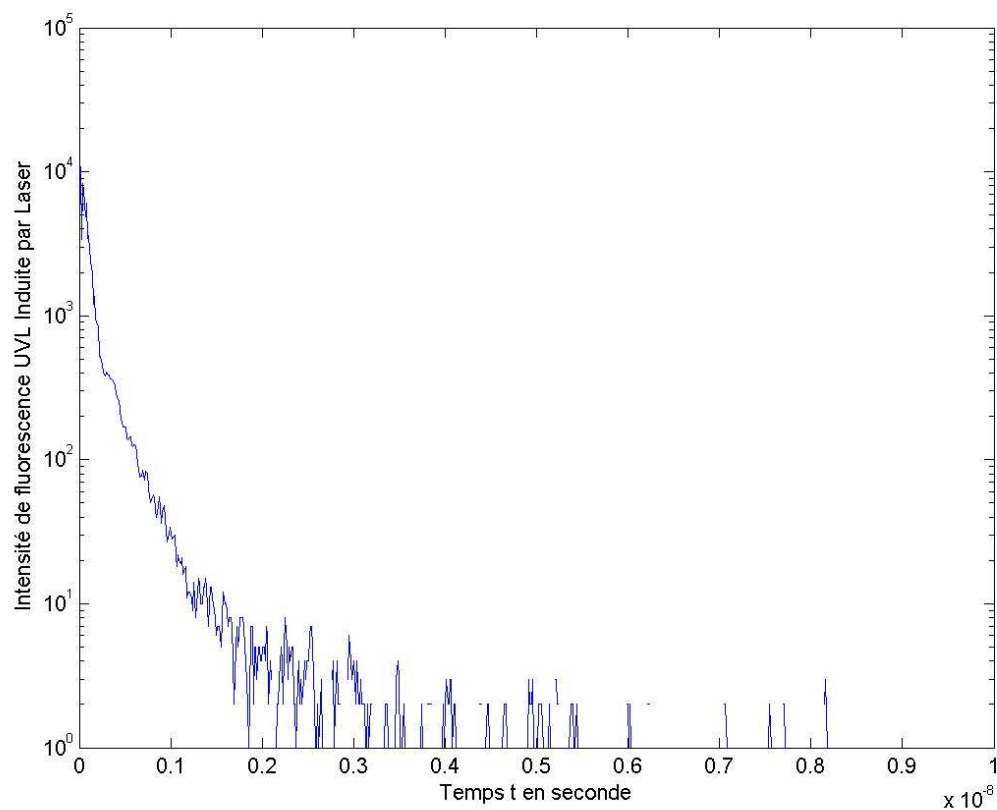


FIGURE 2.10 – Déclin de luminescence de $N_2(a^1\Pi_g)$ pour une pression de 760 Torr et une résolution temporelle de 5ns

2.6 Traitement numérique des données expérimentales issues de la fluorescence induite par absorption de deux photons laser

2.6.1 Introduction

Dans le cadre d'études cinétiques et spectroscopiques qui reposent sur l'analyse de la luminescence d'un échantillon de gaz excité, dans notre cas la molécule d'azote, l'absorption multiphotonique à l'aide d'un laser permet de peupler un état bien déterminé. Toutefois, lorsque le taux de comptage est très faible, comme pour les émissions de azote moléculaire, il est important de bien choisir la méthode d'exploitation numérique. Dans ces conditions, Marchal [Mar96] a montré que l'exploitation des histogrammes expérimentaux basés sur le principe du maximum de vraisemblance appliqué à une distribution de Poisson est plus pertinent qu'une modélisation par les moindres carrés. Par ailleurs le milieu étant neutre et la densité d'espèces excitées étant faible, les collisions électroniques, les collisions entre espèces excitées ainsi que les recombinaisons ioniques sont des phénomènes qui peuvent être négligés [McD64]. Dans ce cas, l'expression analytique, $f(t)$, de la variation de l'intensité UVL en fonction de temps peut s'écrire sous la forme d'une somme de termes exponentiels :

$$f(t) = \sum_{P=1}^{P=N_S} A_p \exp\left(-\frac{t}{\tau_P}\right) \quad (2.6)$$

où $\frac{1}{\tau_P}$ sont les fréquences de disparition des états excités en l'absence de couplage entre états, A_p sont les amplitudes des termes exponentiels et N_S est le nombre de termes exponentiels.

Ainsi, comme l'a montré Marchal [Mar96], pour de faibles taux de comptage, la répartition statistique des impulsions y_u par canaux u à un temps t_u suit une distribution de Poisson. L'équation 2.3 appliquée à l'expression analytique devient :

$$P_f(y_u) = \frac{(f(t_u))^{y_u}}{y_u!} \exp(-f(t_u)) \quad (2.7)$$

La méthode numérique d'exploitation des histogrammes consiste donc à calculer la fonction de vraisemblance L obtenue en remplaçant par l'expression analytique à laquelle obéit l'évolution temporelle, puis à rechercher les paramètres $(A_p, 1/\tau_p)$ qui

rendent la probabilité maximale pour l'ensemble des points :

$$L = \prod_{i=1}^{i=N_C} \left[\frac{(f(t_u))^{y_u}}{y_u!} \exp(-f(t_u)) \right] \quad (2.8)$$

Le système non-linéaire par rapport aux paramètres $(A_p, 1/\tau_p)$, est alors résolu par la méthode de Newton Raphson.

2.6.2 Fréquences de disparition et constantes de réaction

Lors de l'exploitation des histogrammes portant sur le déclin de la luminescence d'un gaz, il est possible de faire correspondre une série de points expérimentaux associés à des pressions partielles à des fréquences de disparitions. Ces dernières permettent ainsi de remonter à une grande majorité des phénomènes qui ont eu lieu lors de l'interaction entre gaz et faisceau laser. Pour pouvoir observer la totalité des phénomènes il faudrait pouvoir augmenter la résolution temporelle de l'analyseur multicanaux.

Puisque le gaz que nous avons étudié est relativement pur, on peut considérer une absence de collisions entre états excités et phénomènes de recombinaison ionique. De ce fait, la fréquence de disparition de l'état moléculaire excité peut être donnée en fonction soit de la pression p ou soit de la densité moléculaire n des molécules à l'état fondamental sous la forme :

$$\frac{1}{\tau_i} = k'_{1i} + k'_{2i} \cdot P + k'_{3i} P^2 \quad (2.9)$$

$$\frac{1}{\tau_i} = k_{1i} + k_{2i} \cdot n + k_{3i} n^2 \quad (2.10)$$

où :

$$k_{1i} = k'_{1i} \equiv [s^{-1}] \quad (2.11)$$

$$k'_{2i} \equiv [Torr^{-1} \cdot s^{-1}] \quad (2.12)$$

$$k_{2i} = k'_{2i} * T * k_B \equiv [cm^3 \cdot s^{-1}] \quad (2.13)$$

$$k'_{3i} \equiv [Torr^{-2} \cdot s^{-1}] \quad (2.14)$$

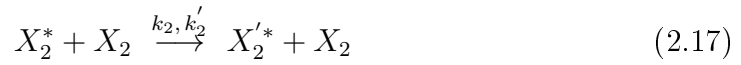
$$k_{3i} = k'_{3i} * T^2 * k_B^2 \equiv [cm^6 s^{-1}] \quad (2.15)$$

Les paramètres (k_1, k_2, k_3) représentent un processus radiatif ou collisionnel de disparition de l'état moléculaire excité X_2^* qui peut disparaître suivant trois modes distincts :

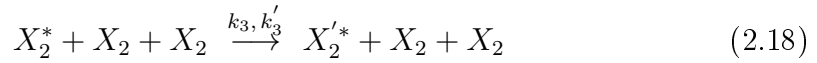
Disparition Radiative :



Disparition par collisions binaire :



Disparition par collision ternaire :



L'ensemble des paramètres (k_1, k_2, k_3) est estimé simultanément par la méthode des moindres carrés à partir des mesures des fréquences de disparition réalisées à différentes pressions partielles. Pour un gaz pur, si N est le nombre d'estimations de la même fréquence de disparition $1/\tau_p$ à des pressions différentes p_j , les valeurs des constantes de disparition radiative ou collisionnelle k_{ip} sont évaluées comme étant la solution, au sens des moindres carrés, du système :

$$\begin{bmatrix} N_D & \sum p_j & \sum p_j^2 \\ \sum p_j & \sum p_j^2 & \sum p_j^3 \\ \sum p_j^2 & \sum p_j^3 & \sum p_j^4 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} k_{1p} \\ k_{2p} \\ k_{3p} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \sum \frac{1}{\tau_{jp}} \\ \sum \frac{p_j}{\tau_{jp}^2} \\ \sum \frac{p_j^2}{\tau_{jp}^3} \end{bmatrix}. \quad (2.19)$$

2.6.3 Estimations des incertitudes de mesure

Depuis la fin des années 1990, le développement de la fonction métrologique dans les entreprises et les laboratoires, généralement initié par des démarches qualité (certification ISO 9000 ou accréditation), a conduit à la mise en place de nouvelles procédures d'estimation des incertitudes de mesure. Les règles générales qui permettent d'évaluer l'incertitude type des mesures sont celles établies par le Guide pour l'expression

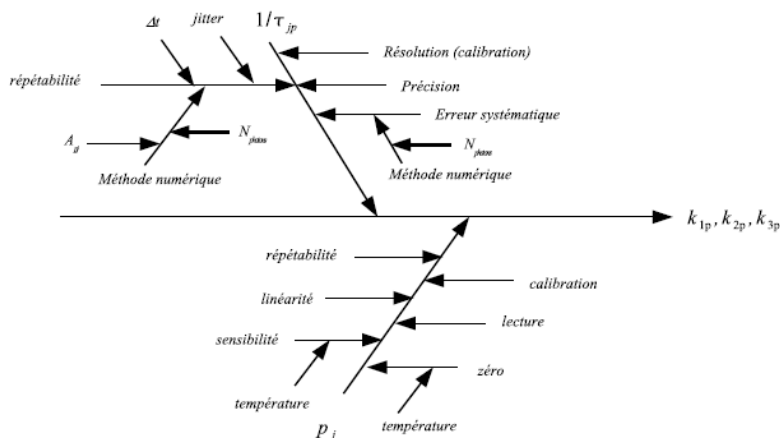


FIGURE 2.11 – Diagramme de cause à effet des principales sources d’incertitude observées lors de nos mesures

de l’incertitude de mesure édité par l’ISO (organisation internationale de normalisation) [1:209,98-09,98-08]. C’est dans ce cadre, que nous avons cherché à évaluer les incertitudes des mesures des données de base que nous réalisons. La démarche est longue et complexe, de sorte qu’elle exclut un calcul rigoureux, métrologiquement et statistiquement valable de l’incertitude de mesure. Néanmoins, elle présente le mérite de pouvoir en donner une estimation raisonnable. En effet, comme le précise la norme ISO/IEC 17025 : « le laboratoire doit au moins tenter d’identifier toutes les composantes de l’incertitude et faire une estimation raisonnable, tout en assurant que la manière d’en rendre compte ne donne pas une impression erronée de l’incertitude. »

La figure 2.11 regroupe le diagramme de cause à effet des principales composantes d’incertitudes $u(\frac{1}{r_j})$ observées dans le cadre de ce travail. Un travail complet a déjà été réalisé [JRM⁺08], nous ne présenterons ici qu’un bref rappel. Le calcul de la composante de l’incertitude est complexe dans la mesure où les différentes sources d’incertitude sont corrélées. Comme on peut l’observer (figure 2.11), la répétabilité des histogrammes est corrélée à la répétabilité de la méthode numérique et aux paramètres suivants :

- les fluctuations de la largeur temporelle de chaque canal Δt
- les fluctuations du jitter du signal de la photodiode
- des fluctuations aléatoires des taux de comptage par canal $N_{photons}$

De l’exploitation des histogrammes simulés par la méthode de Monté Carlo [Mar96], Marchal a constaté que l’erreur systématique est principalement fonction du nombre total d’impulsions collectées par canal. S’il est suffisamment important alors l’erreur systématique peut être négligée. Par contre s’il est insuffisant alors la méthode numérique

donne systématiquement des valeurs supérieures aux valeurs vraies. Pour négliger cette source d'incertitude il est donc primordial d'effectuer un test à l'aide d'histogrammes simulés pour s'assurer que les taux de comptage n'influent pas sur le résultat de la méthode numérique du maximum de vraisemblance.

Seules deux sources d'incertitude sont indépendantes de la répétabilité puisqu'elles sont propres à chaque exploitation numérique d'un histogramme. L'incertitude de calibration de l'analyseur multicanaux (incertitude élargie relative de 2×10^{-5}) et la précision de la méthode estimée par l'écart-type des premières valeurs pour les quelles la méthode numérique converge. La composante de l'incertitude $u(\frac{1}{\tau_j})$ liée à la répétabilité doit être estimée par une analyse statistique (évaluation de type A) issue de l'exploitation de 30 histogrammes simulés par la méthode de Monté Carlo. L'enregistrement de la linéarité différentielle à l'aide d'une source aléatoire de photons a montré [Gar98] que les intervalles de chaque canal étaient contigus et sans chevauchement et que l'écart-type de la largeur des 16384 canaux n'excédait pas 200 ps. Le fait de faire varier aléatoirement la largeur temporelle Δt dans ces limites n'entraîne pas de variations significatives dans les valeurs déterminées lors de l'exploitation d'histogrammes simulés.

Finalement, en tenant compte de la valeur extrêmement faible de l'incertitude de calibration, la loi de propagation de l'incertitude donne :

$$u\left(\frac{1}{\tau_j}\right) \simeq \sqrt{u_{\text{précision}}^2\left(\frac{1}{\tau_j}\right) + u_{\text{répétabilité}}^2\left(\frac{1}{\tau_j}\right)} \quad (2.20)$$

Des données techniques du constructeur, du certificat de calibration et du contrôle de la température on peut estimer la composante de l'incertitude de mesure de la pression du gaz (évaluation de type B). Combinées à l'aide de la loi de propagation de l'incertitude, ces différentes sources sont traitées en tant qu'écart-type :

$$u(p_j) = \sqrt{u^2(\text{rep}) + u^2(\text{lect}) + u^2(\text{sens}) + u^2(\text{zéro}) + u^2(\text{cal}) + u^2(\text{temp})} \quad (2.21)$$

Enfin, pour exprimer le résultat d'un mesurage, M , il est préférable de l'exprimer sous la forme de $M \pm U$ où U est l'incertitude élargie. Cette dernière est obtenue en multipliant l'incertitude-type composée par un facteur d'élargissement β . Le résultat permet d'obtenir l'intervalle dans lequel se trouve la valeur vraie du mesurande avec un certain seuil de confiance. Si l'on considère que la distribution statistique des valeurs du mesurande M est gaussienne, les incertitudes élargies seront exprimées avec un

facteur d'élargissement $\beta = 2$ et un seuil de confiance de 95%. Lors de l'étude cinétique consacrée aux émissions *UVL* de l'argon, nous avons détaillé dans le cas des gaz rares purs la démarche qui permet de quantifier l'incertitude due à chaque source et de combiner les différentes sources afin d'obtenir l'incertitude-type sur les estimations des valeurs des constantes k_{ip} .

2.7 Méthode de modification de la température

2.7.1 Introduction

Dans le cadre de nos expériences, nous avons cherché à comprendre l'influence de la température sur les mécanismes d'émission. Nous avons donc fait varier la température au sein de la cellule entre -80°C et $+60^{\circ}\text{C}$. La mise en œuvre a nécessité l'utilisation de deux dispositifs, figure 2.12, le premier est un ruban chauffant entourant l'ensemble de la cellule renfermant le gaz et le second dispositif est un refroidisseur parcouru par de l'azote liquide placé au centre de la cellule.

Une modélisation numérique nous permet de connaître la carte de température à l'intérieur du refroidisseur. Elle montre que la pression demeure uniforme dans le volume d'interaction laser-gaz.

2.7.2 Le refroidissement

La cellule de détection ayant un volume trop grand, il n'est pas possible d'obtenir un refroidissement homogène et efficace de l'ensemble de celle-ci. Une pièce métallique a été placée dans la cellule pour refroidir le volume d'interaction entre le gaz et le faisceau laser. Ce refroidisseur, figure 2.13a, est une pièce métallique creuse où peut circuler un fluide frigorigène. Dans notre cas, il s'agit de vapeurs d'azote liquide saturées qui sont expulsées par air comprimé d'une bombonne isotherme. Le refroidisseur est percé de part en part, pour permettre le passage du faisceau laser. L'analyse du rayonnement *UVL* se fait alors par une ouverture oblongue prévue dans une face parallèle à l'axe du faisceau. La température des vapeurs saturées d'azote est sensiblement égale à la température d'ébullition de l'azote liquide soit $-195,8^{\circ}\text{C}$. L'unique paramètre contrôlable est le débit du fluide réfrigérant que l'on peut ajuster et qui permet de jouer



FIGURE 2.12 – Le dispositif de variation de température

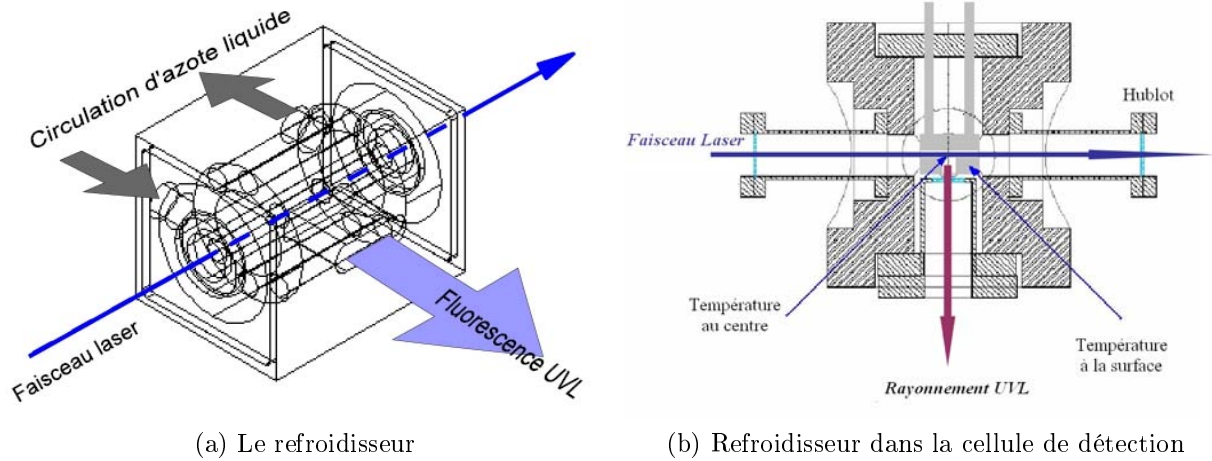


FIGURE 2.13 – Schéma du refroidisseur et coupe de la cellule

sur la température. Ainsi, figure 2.13b, le volume d'interaction peut être refroidit de façon homogène entre 60 °C et - 80 °C.

2.7.3 Modélisation de la répartition de la température du gaz dans le volume cible

L'émission de la fluorescence se fait à partir d'un petit volume situé au centre du refroidisseur, d'une longueur de 13 mm, le long de l'axe du faisceau laser. De plus le faisceau laser, de 2 mm de diamètre, traverse une lentille de 60 mm de focale pour focaliser au centre du refroidisseur. L'estimation du volume cible ainsi obtenu est égal à $V = 13 \text{ mm}^3$. La mesure de la température s'effectue par un thermocouple de *Type K*¹³ collé sur une des parois du refroidisseur. Il est donc primordial de connaître la distribution de la température dans le volume cible en fonction de la température mesurée sur les parois supposée uniforme du fait de la très bonne conductivité thermique de l'acier. Le but étant de connaître le degré d'uniformité de la température au sein du volume cible et de savoir si le gradient de température entre volume cible et parois du refroidisseur est significatif et doit être comptabilisé.

Pour se faire, la modélisation de la température a été réalisée à l'aide du logiciel *Fluent* qui permet de modéliser les transferts thermiques, les écoulements, le transport de particules à l'aide de maillages mobiles ou dynamiques. *Fluent* est un logiciel du type solveur nécessitant l'entrée de différentes constantes et paramètres physiques correspondant au gaz étudié. Les équations de conservation de la masse (équation 2.22),

13. Matériau de composition Nicrosil, gamme large de -250C à 1300C

de la quantité de mouvement (équation 2.23), ou de l'énergie (équation 2.24), sont alors résolues en régime stationnaire et laminaire. Dans le domaine de pression et de température où nous travaillons, on peut considérer que le gaz contenu dans la cellule obéit à la loi des gaz parfaits (équation 2.25).

$$\frac{\partial(\rho u_i)}{\partial x_i} = \frac{\partial J_i}{\partial x_i} \quad (2.22)$$

$$\frac{\partial(\rho u_i u_j)}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial \tau_{ij}}{\partial x_i} + \rho g_i \quad (2.23)$$

$$\frac{\partial(\rho u_i h)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(k \frac{\partial T}{\partial x_i} \right) - \frac{\partial(h J_i)}{\partial x_i} + u_i \frac{\partial p}{\partial x_i} \quad (2.24)$$

$$\rho = \frac{pM}{RT} \quad (2.25)$$

où ρ est la masse volumique du gaz et p sa pression statique. u_i et g_i sont la vitesse et l'accélération gravitationnelle d'un élément de fluide dans une des trois directions i . J_i est le flux de diffusion massique dans la direction i , τ_{ij} est le tenseur des contraintes, k la conductivité thermique du gaz et h l'enthalpie massique du gaz définie par :

$$h = \int_{T_{Ref}}^T c_p dT \quad (2.26)$$

Dans la cellule le flux de diffusion thermique s'écrit en fonction du coefficient de diffusion thermique D :

$$J_i = D \frac{1}{T} \frac{\partial T}{\partial x_i} \quad (2.27)$$

Dans un second temps, le logiciel *Fluent* nécessite un maillage du système géométrique du refroidisseur et de la cellule pour pouvoir calculer les paramètres physiques du gaz

$$(P, V, T, \rho)$$

. Un maillage simple de la cellule et du refroidisseur est donc réalisé à l'aide d'une maille de 28 x 24 x 78 , figure 2.14.

Des constantes physiques et des paramètres de transport du gaz azote disponibles dans la littérature, la modélisation a pu être validée à différentes pressions en mesurant les températures au centre de la cellule et sur les parois avec deux thermocouples.

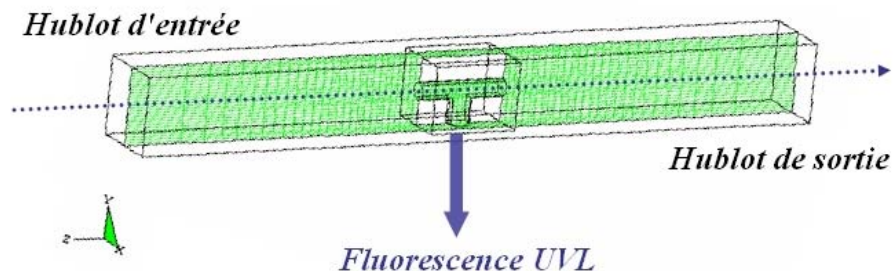


FIGURE 2.14 – Maillage 3D de la cellule contenant l'azote et du refroidisseur

La température des extrémités de la cellule demeure constante et égale à la température ambiante. La température du refroidisseur est supposée homogène et constante sur toutes les parois. Ces considérations permettent de fixer les conditions aux limites. Les constantes physiques du fluide (coefficient de diffusion thermique, conductivité thermique, capacité thermique et viscosité dynamique) ont été extrapolées aux températures étudiées à partir des données compilées par Belmonte et al. [BBB⁺98]. Les résultats de la modélisation ont été obtenus à différentes pressions et températures du gaz. Nous donnons ici les résultats correspondant à la condition extrême de température de surface des parois du refroidisseur $T_S = 200^\circ K$ à une pression de 500 Torr dans deux cas : avec la prise en compte de la convection (figure 2.15) et sans prise en compte de la convection (figure 2.16).

Les différents résultats de la modélisation montrent que, quelque soit la pression, la température est homogène à $\pm 2^\circ K$ dans le volume d'interaction. L'écart entre la température de surface du refroidisseur T_S et la température du gaz au centre T n'excède pas $7^\circ K$. Comme le montre la figure 2.17, la densité du gaz n'est pas uniforme dans la cellule contrairement à la pression. Pour bien observer l'hétérogénéité de la distribution, trois modélisations, de température $-33^\circ K$, $-53^\circ K$ et $-73^\circ K$, ont été réalisées (figure 2.18).

Enfin la modélisation est validée à différentes pressions par la mesure des températures au centre puis sur les parois à l'aide de deux thermocouples, de *Type K*.

2.7.4 Le Chauffage

Le dispositif expérimental, présenté dans la figure 2.19, est composé d'un contrôleur de température fourni par la société West 6100+^{1/16} *Din* et d'un ruban chauffant autorégulant. Le contrôle de la température est effectué grâce à deux thermocouples placés, un proche du centre du lieu d'interaction et l'autre à la surface de la cellule,

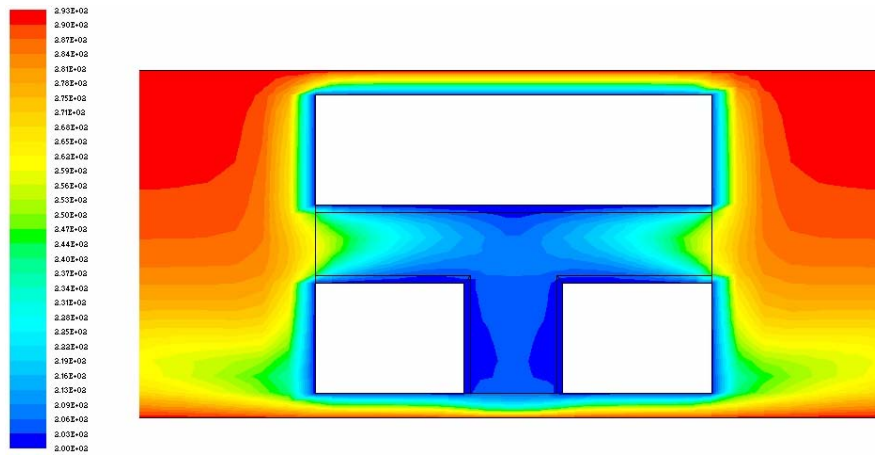


FIGURE 2.15 – Distribution de la température dans le refroidisseur pour une pression de 500 Torr avec prise en compte de la convection

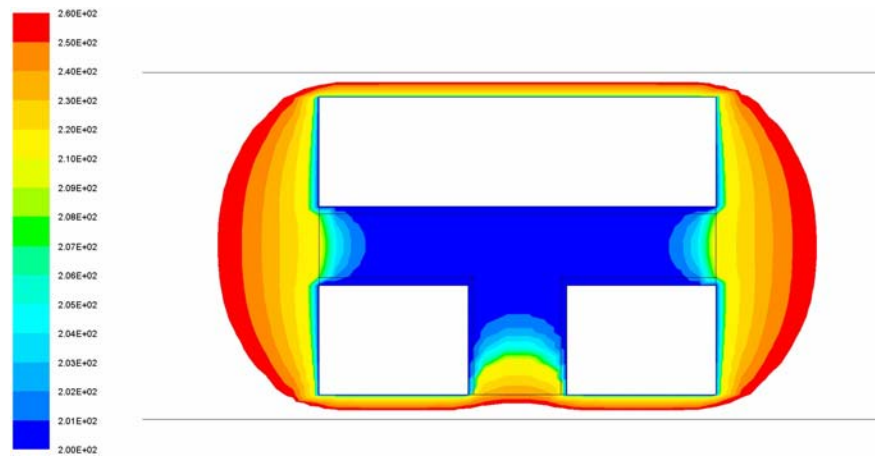


FIGURE 2.16 – Distribution de la température dans le refroidisseur pour une pression de 500 Torr sans prise en compte de la convection

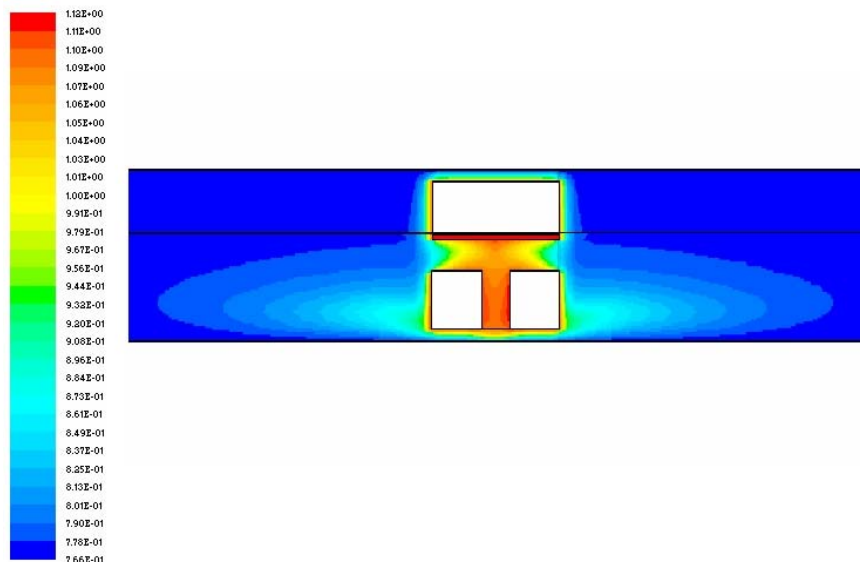


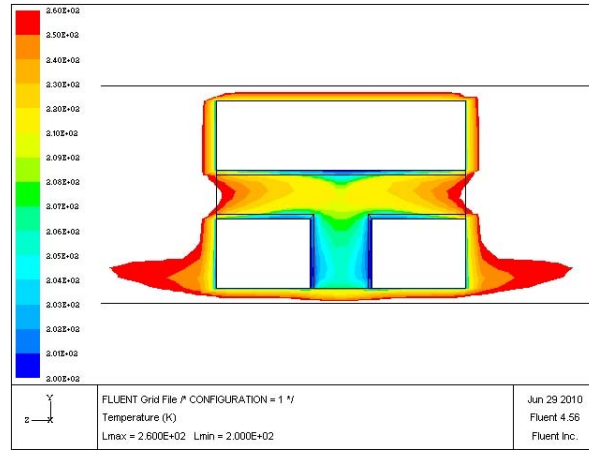
FIGURE 2.17 – Distribution de la densité des espèces contenues dans la cellule d’interaction à $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$

de sorte que la température reste uniforme et constante durant toute l’acquisition du signal. A partir de ce dispositif, les travaux effectués ont été menés sur deux températures distinctes : 40°C et 60°C . Pour atteindre ces deux températures, le contrôleur de température délivrant une intensité de 0 à 20 A chauffe le ruban (figure 2.20). La mise en place de la température se fait en deux étapes. Le ruban chauffe les parois extérieures de la cellule par conduction puis ces dernières par convection chauffent l’intérieur de la cellule où se trouve le gaz. Les mesures sont réalisées plusieurs heures après l’obtention de la température souhaitée afin que cette dernière soit uniforme et constante dans la zone d’interaction.

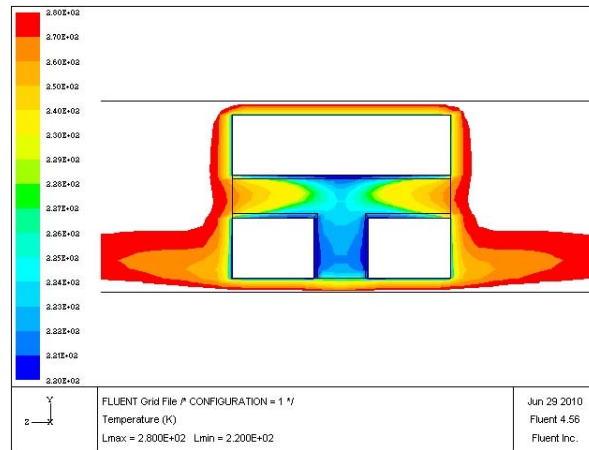
2.7.5 Valeur de l’incertitude de mesure dans la variation de température

Dans la réalisation de l’ensemble des mesures dans la gamme de température l’incertitude-type, $u(T)$, peut avoir différentes sources. Afin d’estimer cette dernière nous allons exposer ces dernières de la température de l’azote moléculaire sont exposés par la suite :

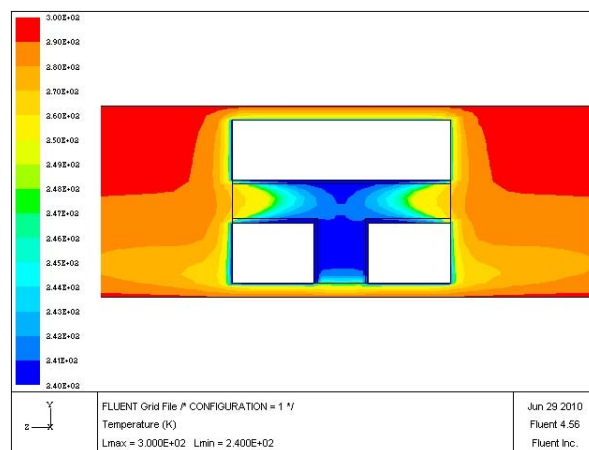
- – la résolution de l’affichage du thermomètre $\pm 0,05^{\circ}\text{K}$;
- – l’étalonnage, la linéarité, la sensibilité et température du point froid donnée par le constructeur de l’instrument $\pm 0,25^{\circ}\text{K}$ dans la gamme de température utilisée ;



(a) -73 °C



(b) -53 °C



(c) -33 °C

FIGURE 2.18 – Distribution de la température au centre de la cellule à 500 Torr

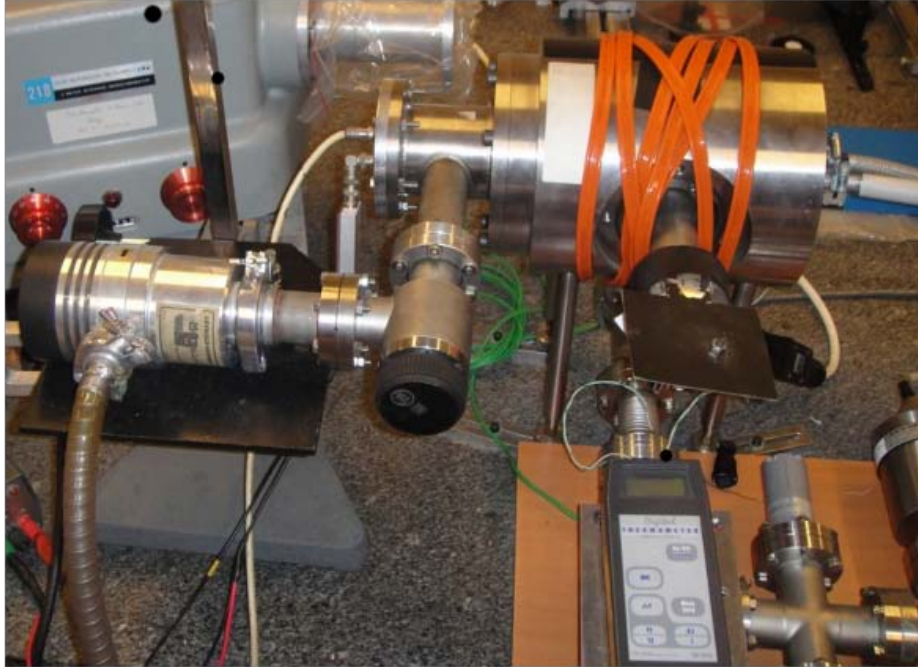


FIGURE 2.19 – La cellule et le Ruban autochauffant

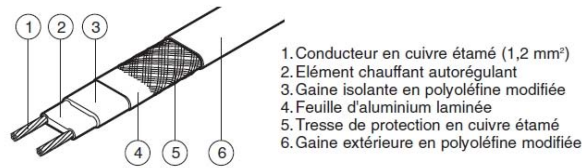


FIGURE 2.20 – Ruban chauffant

- – la non uniformité de la température dans le volume d'interaction $\pm 2^{\circ}\text{K}$;
- – la correction de température $\pm 1^{\circ}\text{K}$;
- – la régulation du débit de fluide frigorigène durant la durée d'un enregistrement.

Cette variation a été estimée à $\pm 2^{\circ}\text{K}$ lors des différentes manipulations. Ainsi la valeur de l'incertitude-type de mesure de la température du gaz au sein du volume d'interaction peut être calculée à l'aide de la loi de propagation de l'incertitude :

$$u(T) = \sqrt{\left(\frac{0,05}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{0,25}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{1}{\sqrt{3}}\right)^2 + \left(\frac{2}{\sqrt{3}}\right)^2} = 1,8 \text{ K} \quad (2.28)$$

soit une incertitude élargie $U(T) = 3,6^{\circ}\text{K}$ avec une seuil de confiance de 95 %.

Chapitre 3

Etude spectroscopique et cinétique de l'azote moléculaire. Influence de la température et l'oxygène.

3.1 Introduction

Les travaux présentés dans ce chapitre se situent dans la continuité des travaux déjà effectués dans notre groupe [Mar96, Led05, Jab09]. Tous ces travaux ont porté sur l'analyse spectroscopique et temporelle de la fluorescence induite par excitation à deux photons laser des premiers états métastables des gaz rares.

Depuis quelques années déjà, le groupe PRHE a développé des activités portant sur les décharges corona ou à barrières diélectriques dans l'azote et l'air ambiant. Ces savoirs faire et compétences sont ensuite mis au service de plusieurs applications notamment environnementales et biomédicales. Les plasmas générés dans l'azote et dans l'air ambiant sont des sources d'espèces actives et de rayonnement pouvant interagir avec les systèmes biologiques et les polluants.

Les données de bases concernant les mécanismes d'émissions de rayonnement *UVL* par l'azote, notamment à haute pression, sont peu nombreuses. Des études ont déjà été réalisées à basse pression en excitation sélective et non sélective. L'expérience acquise dans le domaine de la spectroscopie d'émission, des études cinétiques de la fluorescence induite par laser dans les gaz rares, peut également être appliquées aux études cinétiques dans l'azote.

Dans cette partie, nous allons faire une étude spectroscopique et cinétique des

émission *UVL* de la bande moléculaire Lyman-Birge-Hopfield, après un peuplement initial de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$.

Cette analyse va débiter par une étude des spectres d'excitation à deux photons de l'azote, dans un domaine de pression allant jusqu'à la pression atmosphérique, afin de déterminer les conditions d'une excitation sélective de l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$.

3.2 Conditions de l'étude

Les transitions de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ de la molécule d'azote vers l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ est interdite dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. En revanche, cet état singulet peut être excité par absorption de deux photons laser produit par un faisceau de forte intensité dont la longueur d'onde est accordable. Par la suite, la desexcitation de cet état permet l'enregistrement de la fluorescence dans le domaine *UVL*.

L'obtention des spectres d'excitation des états singulets de l'azote moléculaire a été réalisé, avec une très grande résolution spectrale, en balayant l'ensemble de la gamme des longueurs d'onde accessibles par notre dispositif laser. L'enregistrement de l'émission de fluorescence *UVL* de ces états excités a été effectué en sélectionnant la longueur d'onde d'émission à l'aide de filtres interférentiels de largeurs à mi-hauteur (*FWHM*) de l'ordre de la dizaine de nm (*Chapitre 2 Tableau 2.5*). Ces spectres d'excitations nous ont permis de connaître les conditions d'excitation de l'état fondamental de la molécule d'azote permettant de peupler l'état $N_2(a^1\Pi_g)$.

La nature des émissions de fluorescence *UVL* a ensuite pu être déterminée par le tracé des spectres d'émission. L'étude a été réalisée sur une large gamme de pression, de 1 Torr à 760 Torr. Les niveaux de vibrations des états impliqués dans ces émissions ont pu être déterminés. L'ensemble des spectres d'émission et d'excitation permettent de déterminer la nature des états créés lors de l'excitation laser et celle des états responsables des émissions *UVL*. Ces renseignements sont nécessaires pour fixer les paramètres de l'étude cinétique des émissions *UVL* de l'azote.

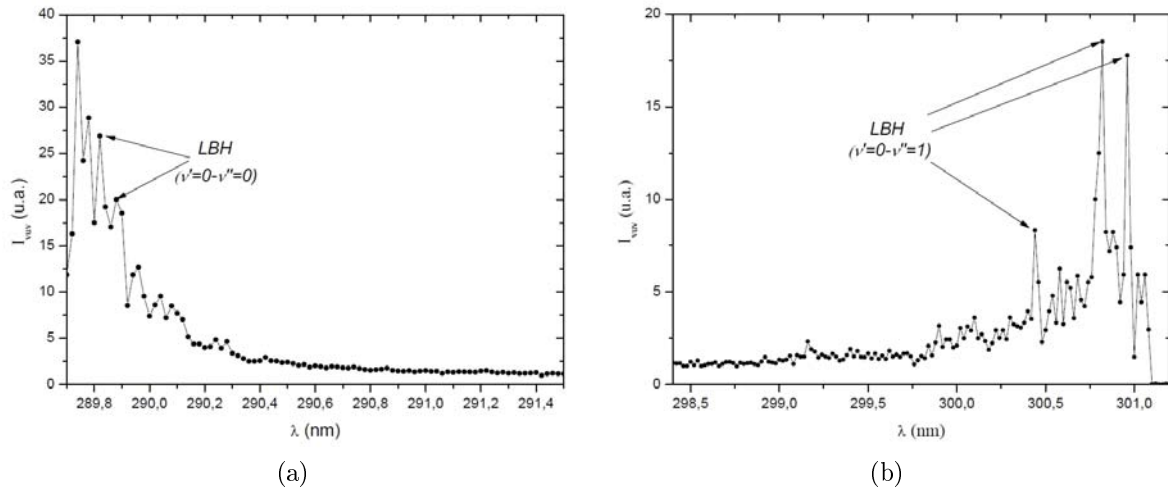
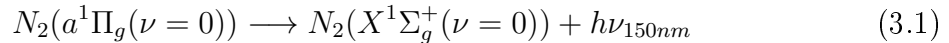


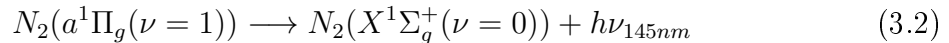
FIGURE 3.1 – Spectre d’excitation obtenu derrière un filtre interférentiel centré sur 145 nm pour une pression de 760 Torr ($\Delta = 0.02$ nm)

3.3 Etudes préliminaires

Les données spectroscopiques relatives aux niveaux d’énergie des états singulet $N_2(a^1\Pi_g)$, $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(w^1\Delta_u)$ montrent que la transition de l’expression 3.1 correspond à une émission de longueur d’onde de 150 nm.



De la même manière la transition de l’expression 3.2 correspond à une émission de longueur d’onde au voisinage de 145 nm.



Ces émissions *UVL* ont déjà été observées dans une analyse préliminaire réalisée avec le dispositif de la *Décharge à Barrières Diélectriques* dans une large gamme de pression [RLM⁺09] afin de fixer les paramètres pour le dispositif de diagnostic Laser.

Nous avons donc choisi d’observer les émissions *UVL* de l’azote au voisinage de ces deux longueurs d’onde avec un filtre interférentiel centré autour de 145 nm. Les spectres ainsi obtenus, figure 3.1, ont été réalisés à la pression atmosphérique avec un pas entre chaque longueur d’onde de 20 pm. Les résultats obtenus montrent qu’il est possible de peupler sélectivement par absorption de deux photons les états vibrationnels $\nu = 0$ et $\nu = 1$ de l’état moléculaire singulet $N_2(a^1\Pi_g)$ à partir de l’état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$.

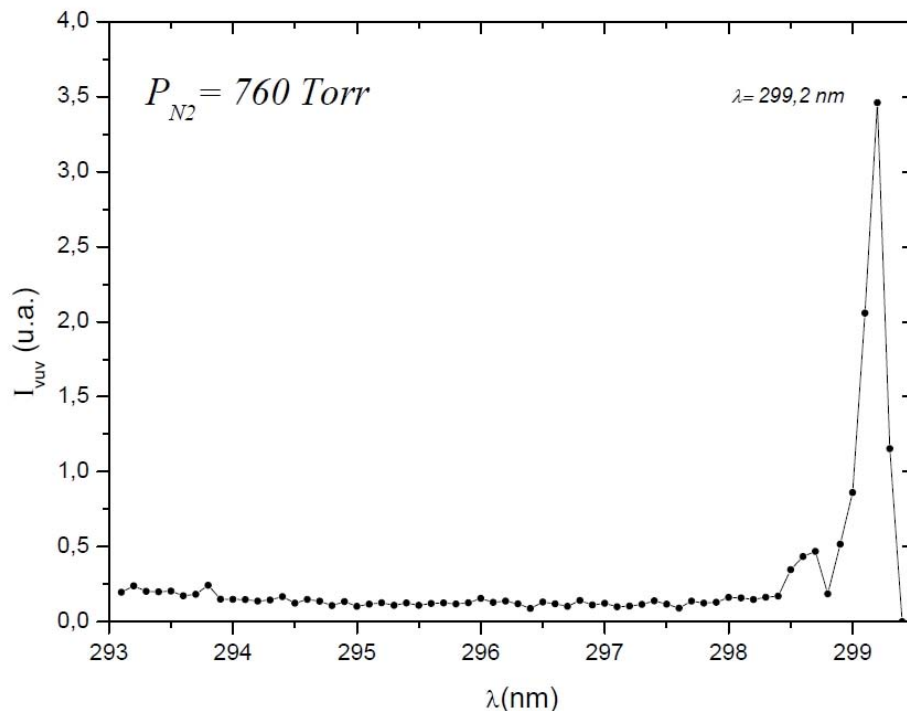


FIGURE 3.2 – Spectre excitation avec un filtre interférentiel centré à 168 nm

Comme on peut le constater les différents pics observés pour ces deux niveaux vibrationnels ont différents niveaux rotationnels dus aux phénomènes du branching (P , Q , R et O , S).

Dans un second temps, des tests sur l'excitation de la transition $N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 0)) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g(\nu = 1))$ à différentes pressions derrière un filtre interférentiel centré autour de 168 nm ont été réalisés. Le résultat obtenu, figure 3.2, nous permet de conclure, au vu des différences des intensités lumineuses, que le filtre de 145 nm est le plus adapté pour enregistrer les émissions UVL provenant de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$.

Néanmoins, ces études préliminaires ont montré, dans nos conditions d'études, que les émissions au voisinage de 150 nm corrélées à la transition de l'état singulet moléculaire $N_2(a^1\Pi_g)$ vers l'état fondamental, après excitation multiphotonique, étaient peu intenses.

C'est pourquoi, nous avons décidé d'augmenter l'intensité du faisceau laser (fluence énergétique) au centre de la cellule. L'utilisation de lentilles convergentes répond à cette contrainte. Dans un premier temps, une lentille, L_1 de 200 mm de focale, a été mise en place pour être remplacée dans un second temps par une autre lentille, L_2 de 60 mm de focale. Cette dernière permet d'accroître encore plus la densité d'énergie du faisceau laser au centre de la cellule et par ce biais augmenter les probabilités de

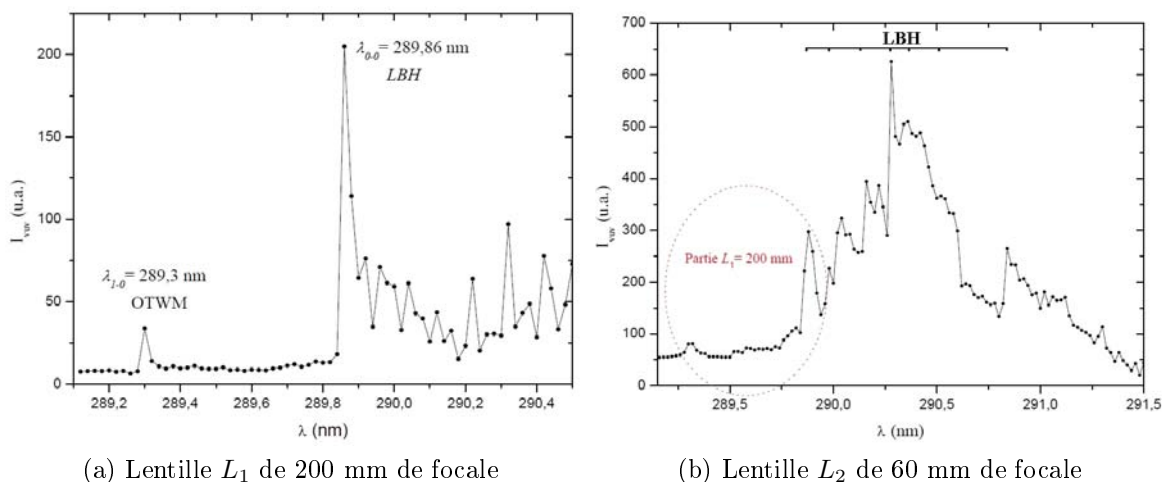


FIGURE 3.3 – Spectre excitation pour une pression de 760 Torr

transitions à deux photons.

3.4 Spectres d'excitation

L'utilisation des différentes lentilles permettant de focaliser le faisceau laser montre une augmentation de l'intensité lumineuse au minimum de deux ordres de grandeur entre les spectres sans lentille (figure 3.1) et les spectres avec lentille (figure 3.3). Dans ces spectres, l'axe des ordonnées correspond à l'intensité de la fluorescence *UVL* de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$, détectés au travers du filtre interférentiel centré autour de 145 nm. Cette intensité *UVL* correspond au nombre de photons enregistrés par seconde et ramené au carré de l'énergie du faisceau laser doublé. L'énergie de notre faisceau doublé vaut ici aux alentours de 0,6 mJ.

Sur les spectres enregistrés derrière la lentille L_1 , figure 3.3a, sont représentés les valeurs des longueurs d'ondes obtenues expérimentales. Ces valeurs varient légèrement des valeurs théoriques, [LK77], de 4 cm^{-1} pour l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et de 35 cm^{-1} pour l'état $N_2(a^1\Pi_g)$. Pour améliorer l'intensité des états observés nous avons procédé dans un second temps à l'enregistrement de l'émission *UVL* derrière une lentille convergente de 60 mm. Le résultat obtenu, figure 3.3b, confirme la présence de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ avec une intensité quasi identique à celle de la figure 3.3a et révèle le branching *O*, *P*, *Q*, *R*, *S* de l'état singulet moléculaire vibrationnel $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$.

Nous avons aussi enregistré un large spectre d'excitation par absorption à deux photons dans toute la gamme du faisceau laser doublé. L'obtention de ce spectre, figure

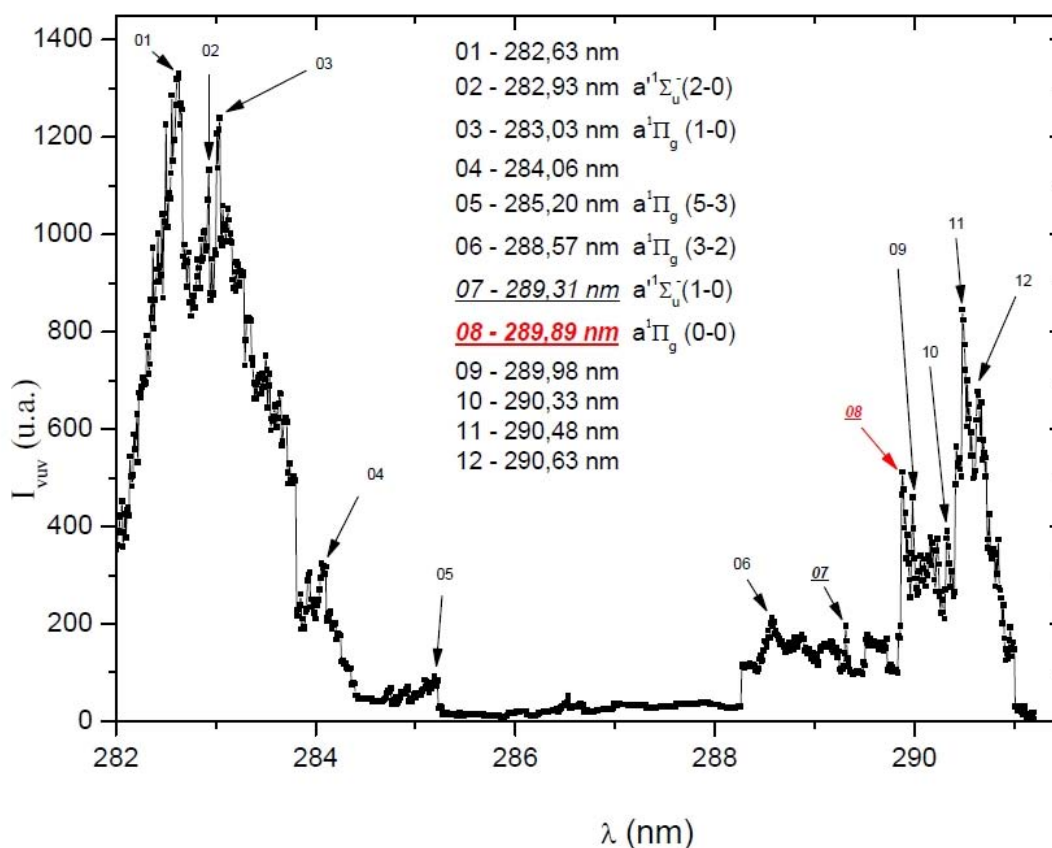


FIGURE 3.4 – Spectre d'excitation de 281.9 nm à 291.5nm avec une lentille de 60 mm, intervalle 0.01 nm, filtre interférentiel centré sur 145nm, 760 Torr

3.4, nous a permis d'observer et d'identifier les différentes transitions accessibles. Ce spectre a été réalisé pour une pression de 760 Torr et dans la gamme des longueur d'onde de 282 nm à 292 nm. L'intervalle entre chaque acquisition a été de 20 pm avec une énergie variant de 0,1 mJ à 3 mJ. Enfin, l'enregistrement de l'intensité de fluorescence *UUVL* a été réalisée derrière le filtre interférentiel centré autour de 145 nm avec une largeur à mi-hauteur de 17,5 nm.

Les différentes transitions observées dans ce spectre correspondent à l'excitation des différents niveaux vibrationnels des états singulets moléculaires $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. Compte tenu de la largeur spectrale d'excitation, certains bandes d'absorption sont difficilement identifiable car entre les niveaux rotationnels se chevauchent (figure 3.4). Toutefois, seules les longueurs d'onde $\lambda = 289.30$ nm et $\lambda = 289.88$ nm correspondant respectivement à l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-(\nu = 1))$ et à l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ ont été exploitées. Les valeurs des différentes transitions sont exposées dans le tableau 3.1 en fonction des longueurs d'onde expérimentales et de la littérature.

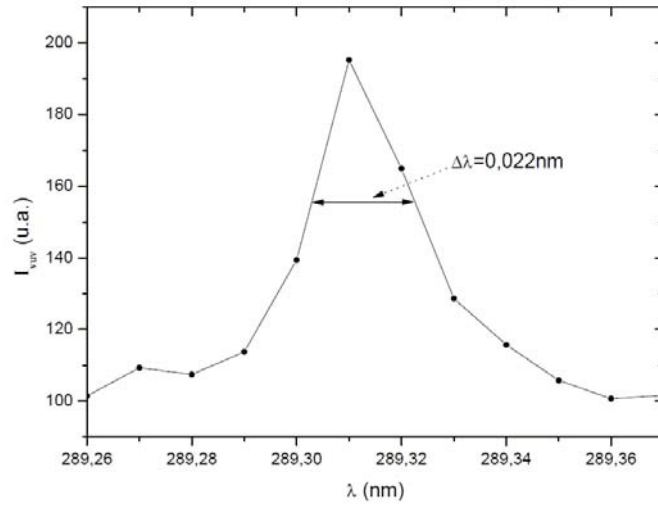
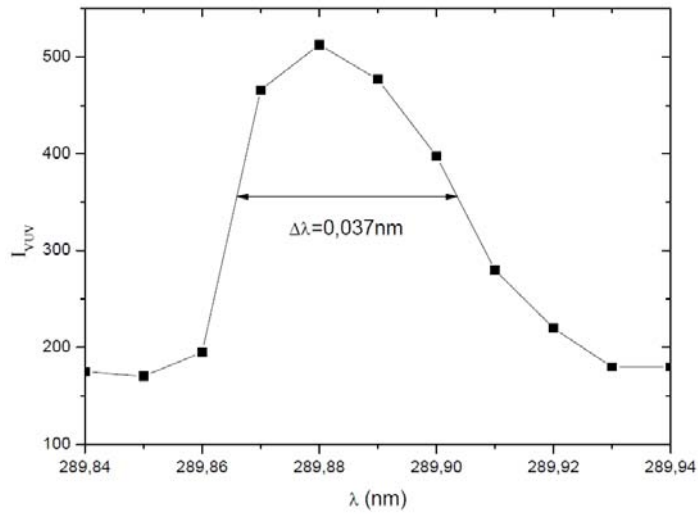
(a) Etat $N_2(a'^1\Sigma_u^-(\nu=1))$ (b) Etat $N_2(a'^1\Pi_g(\nu=0))$

FIGURE 3.5 – Largeur à mi-hauteur ($FWHM$) de bande correspondant à l'excitation de l'état $N_2(a'^1\Pi_g(\nu=0))$ et de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-(\nu=1))$ à partir de l'état fondamental $N_2(X'^1\Sigma_g^+(\nu=0))$.

$X^1\Sigma_g^+ \longrightarrow a^1\Pi_g$	λ_{Exp} (nm)	$\lambda_{Lofthus}$ (nm)
1-0	283.03	283.18
5-3	285.20	285.4
3-2	288.57	288.86
0-0	289.89	290.01

(a) $a^1\Pi_g$

$N_2(X^1\Sigma_g^+) \longrightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-)$	λ_{Exp} (nm)	$\lambda_{Lofthus}$ (nm)
2-0	282.93	282.92
1-0	289.31	289.29

(b) $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$

TABLE 3.1 – Transitions observées sur le spectre d'excitation avec la lentille de 60 mm et derrière le filtre interférentiel centré sur 145 nm

De ces observations, il nous est donc théoriquement possible d'entreprendre des études spectroscopiques sur différents niveaux vibrationnels de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ et de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$. Néanmoins, dans le cadre du dispositif mis en place et de l'intensité du déclin de luminescence enregistré tous ces états ne vont pas être étudiés.

Dans la suite de notre travail, nous nous sommes intéressés aux deux transitions qui peuvent être considérées avec certitude comme corespondant à un peuplement des états vibrationnels $N_2(a^1\Pi_g (\nu = 0))$ et $N_2(a'^1\Sigma_u^- (\nu = 1))$. En effet ces raies moléculaire d'absorption possèdent des largeurs à mi-hauteur très faible de l'ordre de 22 pm pour la transition de l'état $N_2(a^1\Pi_g (\nu = 0))$ et de l'ordre de 37 pm pour la transition de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^- (\nu = 1))$ (figure 3.5). En comparaison avec la largeur spectrale du faisceau laser doublé seul un ordre de grandeur les sépare ce qui tend à montrer la qualité de l'excitation de la bande. Ces deux raies d'absorption observées sont relatives aux transitions suivantes :

$$N_2(X^1\Sigma_g^+(v=0)) + 2.h\nu_{289.88\text{ nm}} \longrightarrow N_2(a^1\Pi_g(v=0)) \quad (3.3)$$

$$N_2(X^1\Sigma_g^+(v=0)) + 2.h\nu_{289.31\text{ nm}} \longrightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-(v=1)) \quad (3.4)$$

De l'ensemble des caractéristiques expérimentales des spectres obtenues, la section efficace généralisée à deux photons par excitation multiphotonique de ces deux transitions a été estimée. Cette estimation concerne uniquement l'émission *UVL* issue

Etat	$a^1\Pi_g$
$n_{\gamma_{UVL}/pulse}(\times 10^{+4})$	6.59
$W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow \text{état excité})(\times 10^{-7})}$	2.55
$\sigma^{(2)}(\text{cm}^4.\text{s})$	9×10^{-57}

TABLE 3.2 – Nombre de photons émis par chaque tir laser de fréquence 30 Hz

du volume d'interaction entre le gaz et le faisceau laser non focalisé. En effet les valeurs obtenues dans notre démarches pour les faisceaux focalisés donnent des valeurs erronées. Le nombre de photons collectés par flash laser (*Chapitre 1*) s'écrit sous la forme :

$$n = T_1 \times T_2 \times \eta \times \int_{-\theta_{PM}}^{+\theta_{PM}} \frac{N.S. \cos^2 \theta}{4\pi.Y_{PM}.L} .d\theta \quad (3.5)$$

par intégration on obtient :

$$\frac{n}{N} = T_1 \times T_2 \times \eta \times \frac{S}{4\pi.Y_{PM}.L} (\theta_{PM} + \sin 2\theta_{PM}) = T_1 \times T_2 \times \eta \times \frac{S}{4\pi.Y_{PM}.L} \left(\frac{\pi}{6} + \sqrt{3}\right) \quad (3.6)$$

avec $T_1 = 0,85$, $T_2 = 0,085$, $\eta = 0,105$, N nombre total de photons émis dans le volume d'interaction, $S = 32.2 \text{ mm}^2$ la surface utile de la photocatode déterminant l'angle solide, $Y_{PM} = 40 \text{ mm}$ et $L = 46 \text{ mm}$.

Ainsi un photoélectron détecté par la photocathode est équivalent à l'émission dans la cellule de $(9.89 \pm 0.5) \times 10^{+4}$ photons *UVL*. Enfin, pour obtenir le nombre de photons émis par chaque tir laser il suffit de prendre le nombre de photons détectés par unités de temps pour la transition, focalisée ou non, considérée (figure 3.1 et figure 3.4) et de le divisé par la fréquence de tir laser de 30 Hz (tableau 3.2).

La probabilité de transition à deux photons est donnée par la formule suivante :

$$W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow N_2(a^1\Pi_g))} = \sigma^{(2)} \left(\frac{I}{h\nu}\right)^2 \quad (3.7)$$

où $\sigma^{(2)}$ est la section efficace généralisée par excitation à deux photons et s'exprime en $\text{cm}^4.\text{s}$, I est l'intensité du faisceau laser en W.cm^{-2} et $h\nu$ est l'énergie d'un photon laser incident. En estimant que les phénomènes d'ionisation multiphotonique sont improbables, on peut estimer que la création d'état excité conduit à l'émission d'un photon *UVL* via la formation d'états métastables $N_2(a^1\Pi_g)$.

Le nombre d'état métastables créés par flash laser s'écrit en fonction de la prob-

abilité de transition :

$$N_{(a^1\Pi_g)} = W_{(X^1\Sigma_g^+ \rightarrow a^1\Pi_g)} \frac{L \cdot P_{N_2}}{760} V \Delta t \quad (3.8)$$

où $L = 2.5 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ est le nombre de Loschmidt à 20 °C, $V = (0,37 \pm 0,05) \text{ cm}^3$ est le volume estimé d'interaction, $\Delta t = (7,0 \pm 0,5) \text{ ns}$ est la durée de l'impulsion laser et $N_2(W_{(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g)}) = 2.55 \times 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ est la probabilité de transition de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ vers l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^-)$ à la pression atmosphérique.

Ainsi, la section efficace généralisée à deux photons de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ a été estimée à $\sigma^{(2)} = 3,8 \times 10^{-57 \pm 1} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$. N'ayant pas de point de comparaison pour l'azote on peut comparer cette valeur à celles obtenues dans les gaz rares : $\sigma_{Kr(3P_2)}^{(2)} = 3,8 \times 10^{-55 \pm 1} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ et $\sigma_{Xe(3P_2)}^{(2)} = 1,0 \times 10^{-54 \pm 1} \text{ cm}^4 \cdot \text{s}$ [Led05, Jab09].

Cette faible valeur de la section efficace généralisée de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ traduit d'une part l'importance d'utiliser un fin et énergétique faisceau laser et d'autre part la difficulté d'obtenir des déclin de luminescence exploitables.

3.5 Spectres d'émission

Pour pouvoir remonter avec le plus de certitude aux états à l'origine des émissions *UVL* observées il est important d'avoir le plus de précision sur la nature des émissions. Les spectres d'excitation ont permis de connaître les longueurs d'onde conduisant au peuplement de l'état moléculaire singulet $N_2(a^1\Pi_g (\nu = 0))$. Ainsi, la longueur d'onde d'excitation conduisant à peupler un état donné étant fixée, on peut procéder à l'analyse des spectres d'émission. Les spectres d'émission permettent de connaître les différentes intensités des raies d'émission et les états responsables des émissions. Dès lors, il est possible d'enregistrer la luminescence *UVL* correspondant à l'émission d'un état énergétique spécifique.

3.5.1 Préliminaires

Dans le cadre de cette étude nous avons procédé tout d'abord à une étude de peuplement sélectif à $\lambda = 289,88 \text{ nm}$ et $\lambda = 289,28 \text{ nm}$ correspondant respectivement à l'état $N_2(a^1\Pi_g (\nu = 0))$ et l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-(\nu = 1))$. Les différentes campagnes menées ont été réalisées sur une large gamme de longueur d'onde, de 110 nm jusqu'à 180 nm et ce pour des pressions allant de quelques Torr jusqu'à la pression atmosphérique.

L'ensemble des enregistrements de la luminescence *UVL* a été réalisée derrière un monochromateur de type *McPherson* 218 dont la résolution spectrale est fonction de la largeur des fentes d'entrée et sortie (*Chapitre 2 section 2.4.1*). Le réglage de ces dernières permet de modifier la résolution spectrale de 0,5 nm jusqu'à 5,3 nm (0,19 mm à 2 mm en largeur de fentes équivalentes).

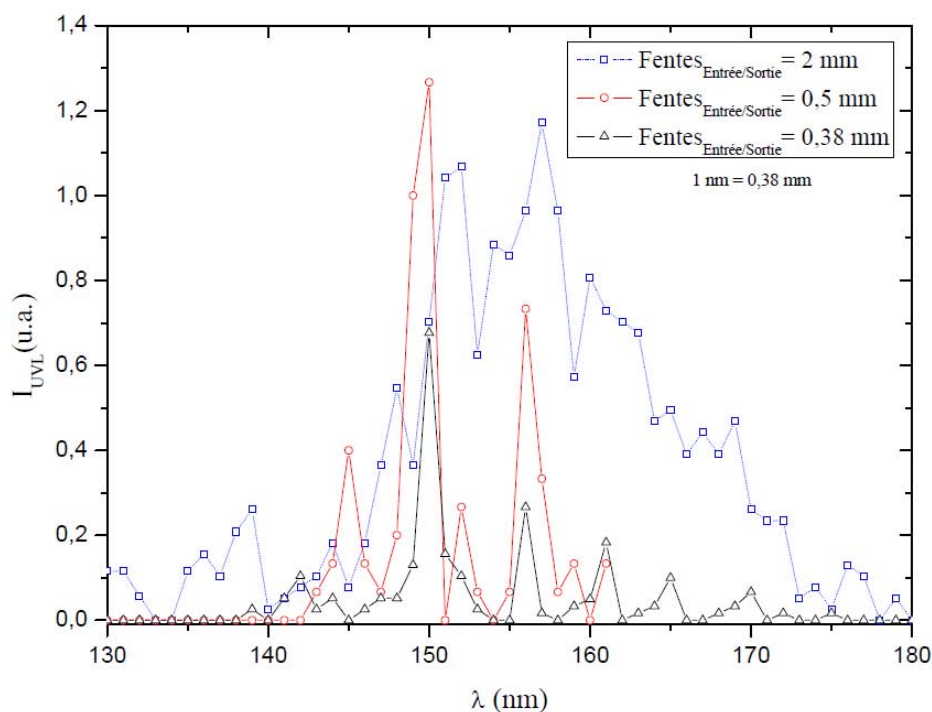


FIGURE 3.6 – Influence des fentes d'entrée et de sortie sur le spectre d'émission de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ pour une pression de 760 Torr pour $\lambda_{excitation} = 289,88$ nm et un pas de mesure de 1 nm

La modification de la largeur spectrale du monochromateur (figure 3.6) joue un rôle prépondérant dans l'obtention des émissions *UVL* suite à l'excitation de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ à pression constante (760 Torr). Comme on le constate lorsque cette largeur spectrale se rapproche du pas de la mesure on obtient bien des raies d'émission. Il est donc nécessaire d'utiliser une résolution spectrale de 1,3 nm minimum. La faible intensité mesurée correspond à un faible taux de comptage de flux

de photons. Il donc également important d'augmenter le temps d'acquisition de ces déclins de luminescence pour obtenir une statistique meilleure.

De ce travail préalable nous avons finalement pu isoler un signal suffisamment correct pour produire des spectres d'émission reproductibles. Toutefois, seul les travaux portant sur l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ ont pu aboutir. En effet, les déclins de luminescence corrélés sont les seuls à avoir une intensité suffisante pour pouvoir être détectée derrière le monochromateur dont la faible résolution spectrale ne permet pas de discriminer les autres bandes vibrationnelles de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$. Pour amplifier cette intensité le colorant a été modifié pour augmenter l'énergie du faisceau doublé autour de $\lambda = 289,88$ nm. En contre partie, la domaine d'excitation accessible a été considérablement réduit.

3.5.2 Spectres d'émission

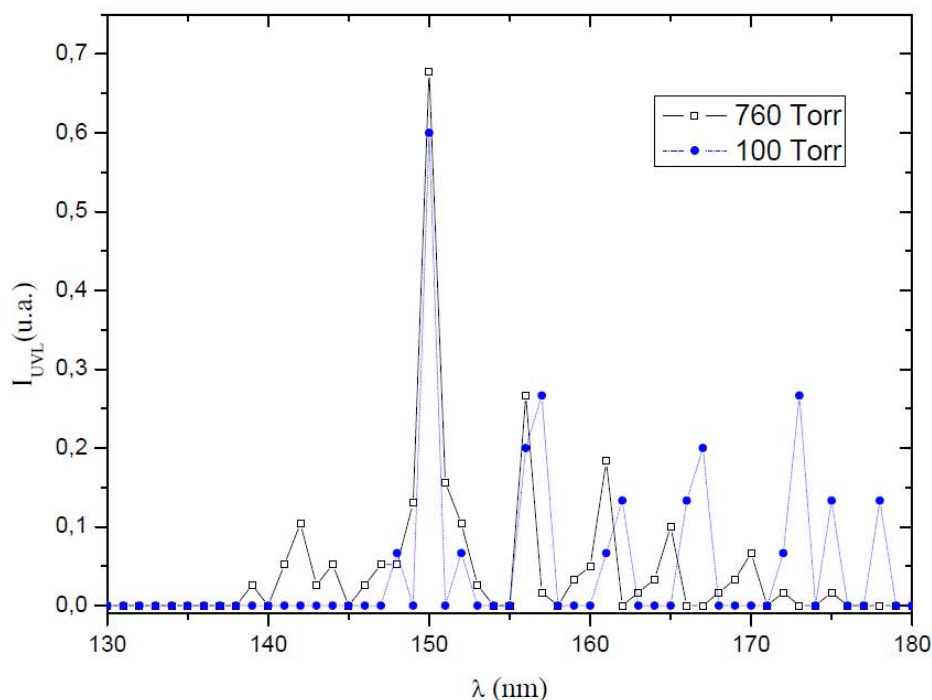


FIGURE 3.7 – Spectre d'émission de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu' = 0))$ peuplé sélectivement à $\lambda_{excitation} = 288,89$ nm ($\Delta = 1,3$ nm) pour les pressions de 100 Torr et 760 Torr. Monochromateur d'ouverture de fentes de 0,38 mm lentille $L_2 = 60$ mm

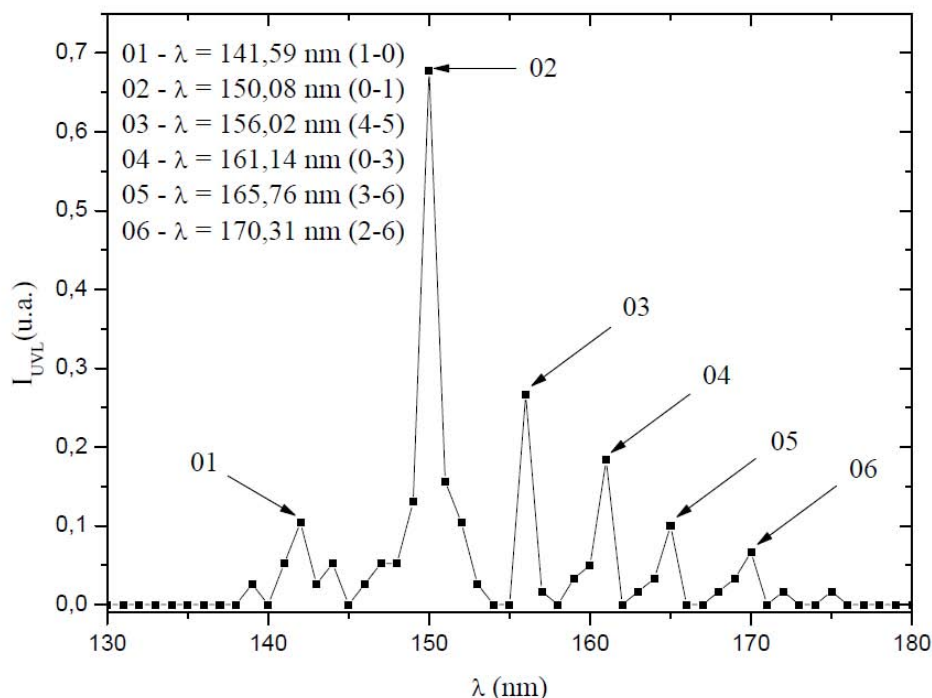


FIGURE 3.8 – Spectre d'émission de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ vers l'état fondamental pour une pression de 760 Torr avec un monochromateur d'ouverture de fentes de 0.38 mm

A partir de cette étude préalable, une étude sur l'influence de la pression a été réalisée dans la gamme des longueurs d'onde allant de 110 nm jusqu'à 180 nm avec pas de mesure de 1 nm. Nous présentons ici le résultat pour une faible pression 100 Torr et une pression de l'ordre de la pression atmosphérique (figure 3.7). Dans les deux cas, on observe des bandes d'émission moléculaires. Suivant la pression, on observe un décalage de certaines raies d'émission de la bande. La faible intensité des spectres ne permet pas d'apporter une explication certaine à ce décalage. Il pourrait s'agir du chevauchement des bandes OTWM et LBH qui résulterait d'un transfert efficace de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ vers l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$. Ce transfert, comme l'a observé McFarlane [McF65, McF66b, McF66a], est lié aux couplages forts des premiers états singulets de la molécule de l'azote.

Malgré tout, considérant le fait que l'enregistrement de ces spectres d'émission soient corrélés à l'excitation sélective de l'état $N_2(a^1\Pi_g(v = 0))$ il est possible de

réaliser une identification des différentes raies d'émission à partir des données issues de la littérature [LK77]. On constate que la transition vibrationnelle responsable de l'émission la plus intense, à 150 nm, correspond à la transition $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 1))$ (figure 3.8). Voici les différentes transitions vibrationnelles pouvant correspondre aux émissions enregistrées :

$$N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 0)) + h\nu_{145nm} \quad (3.9)$$

$$N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 1)) + h\nu_{150nm} \quad (3.10)$$

$$N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 2)) + h\nu_{155nm} \quad (3.11)$$

$$N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 3)) + h\nu_{161nm} \quad (3.12)$$

$$N_2(a'^1\Sigma_u^-(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 3)) + h\nu_{164nm} \quad (3.13)$$

$$N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 4)) + h\nu_{167nm} \quad (3.14)$$

$$N_2(a'^1\Sigma_u^-(\nu = 0)) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 4)) + h\nu_{170nm} \quad (3.15)$$

Comme on le constate, à partir de l'excitation sélective de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ on peut obtenir l'émission de la bande *LBH*. Toutefois, les intensités que nous avons détectées restent trop faibles pour pouvoir identifier avec certitude l'origine de toutes les émissions.

3.5.3 Conclusion

L'étude que nous avons menée à permis d'obtenir des spectres d'émission de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ à différentes pressions et sur une large gamme de longueur d'onde. Toutefois, le signal enregistré derrière le monochromateur est bien trop faible pour pouvoir réaliser des campagnes sur la cinétique des réactions produites lors de l'excitation des états moléculaires.

C'est pourquoi, les études cinétiques ont été réalisées à l'aide d'un filtre interférentiel centré à 145 nm et de bande passante 17,5 nm. Figure 3.8 on constate que l'enregistrement de la luminescence *UVL* filtrée correspond principalement à la raie d'émission de l'état vibrationnel $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ vers l'état $N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 1))$ qui va donc être responsable de la majorité du signal.

3.6 Etude temporelle de la fluorescence *UVL* de N₂

Les études spectroscopiques, d'excitation ou d'émission, menées au préalable donnent un certain nombre de renseignements sur la nature des émissions *UVL* détectées. Elles ont notamment montré la possibilité de peupler sélectivement l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g[\nu = 0])$ et nous avons observé les transitions de la bande *LBH* $N_2(a^1\Pi_g[\nu = 0]) \longrightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+[\nu = 0, 1, 2, 3])$. L'étude temporelle de cette luminescence *UVL* fournira des précisions sur les différents processus de disparition de cet état excité.

Différentes études ont été menées à basse pression, de quelques mTorr jusqu'à une dizaine de Torr [Fre72, vVBDB82a, MGDB88, MKGB89, MKG89], toutefois les études cinétiques des émissions *UVL* de l'azote à des pressions proches de la pression atmosphérique sont peu nombreuses. On constate par ailleurs une absence d'études sur l'influence de la température pour l'ensemble des mécanismes de disparition des états responsables de ces émissions.

Ainsi, nous nous sommes intéressés aux émissions *UVL* de l'azote moléculaire jusqu'à des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique et dans une gamme de température allant de - 80 °C jusqu'à + 60 °C.

Enfin l'étude aboutira par la présentation d'un modèle cinétique décrivant les différents couplages entre les différents états singulets et responsable de cette émission *UVL*.

3.6.1 Condition d'étude

Pour réaliser l'étude temporelle, les différents paramètres spectroscopiques, à savoir la longueur d'excitation et la bande d'émission, ont tout d'abord du être fixés. La lentille L_2 de 60 mm de focale a été placée devant la cellule d'interaction afin d'obtenir une luminescence *UVL* la plus intense possible. Enfin, le signal recueilli a été par la

suite traité avec un analyseur multi-canaux permettant de classer les photons de fluorescence sur une gamme de temps de 81,9 μ s. Le déclin de luminescence est enregistré sous forme d'un histogramme comportant 16384 canaux de largeur temporelle de 5 ns.

Cette étude a été réalisée dans une première partie sur une large gamme de pression de 1 Torr jusqu'à la pression atmosphérique en excitant l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ et en observant la fluorescence au voisinage de 150 nm. Les transitions observées peuvent correspondre à une partie des bandes *LBH* et *OTWM* représentées respectivement par les transitions $N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+)$ et $N_2(a^1\Pi_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_u^+)$.

Dans la second partie de l'étude nous avons cherché à comprendre l'influence de la température sur l'émission recueillie et sur les processus responsables de l'émissions *UVL*. Cette étude a été réalisée à pression variable, 1 Torr jusqu'à 760 Torr, et de -80 °C jusqu'à $+60$ °C.

L'ensemble de l'étude s'est révélé très longue du fait de la durée importante d'acquisition. C'est pourquoi nous avons décidé de concentrer tous nos efforts sur l'excitation de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$, à $\lambda_{excitation} = 289,88$ nm. Cet état est d'une part responsable des émissions les plus intenses observées et d'autre part est corrélé à la bande de *LBH* qui se trouve être le système le plus intense dans le domaine des *UVL* de l'azote.

L'intérêt de l'étude que nous avons mené consiste à établir un modèle cinétique décrivant les émissions *UVL* de la bande *LBH*. De nombreuses études, théoriques ou bien expérimentales, ont déjà proposées un tel modèle. Toutefois, du fait de l'utilisation d'un dispositif sélectif laser à très grande résolution spectrale, il nous est possible d'isoler tous les états responsables de telles émissions. Toutes les études, ainsi que la notre, démontrent le couplage très fort des états singulets ce qui a pour voie de conséquence de rendre les exploitations plus complexes. L'étude exposée ici concerne le déclin de luminescence *UVL* de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ après excitation sélective par absorption à deux photons de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ dans un domaine de pressions allant jusqu'à la pression atmosphérique.

Les différents histogrammes expérimentaux obtenus, figure 3.9, peuvent être décrits par une somme de termes exponentiels. Où l'intensité de fluorescence *UVL*, $I_{UVL}(t)$, détectée est représenté par l'expression analytique suivant :

$$I_{UVL} = \sum_{i=1}^{i=D} A_i \exp\left(-\frac{t}{\tau_i}\right) \quad (3.16)$$

avec :

- A_i l'amplitude de chaque terme exponentiel donnant lieu à l'émission *UVL*
- $1/\tau_i$ les différentes fréquences de disparition des états moléculaires
- D le nombre d'états excités entrant en jeu dans les mécanismes d'émissions *UVL*

La figure 3.9, représentant un de nos histogrammes expérimentaux, met en évidence un faible taux de comptage dans nos conditions d'excitation. Toutefois, l'amplitude et les fréquences des réactions, issues de ces faibles comptages, peuvent être estimées à partir de la méthode du maximum de vraisemblance appliquée à une loi de Poisson [Mar96] (*Chapitre 2 section 2.6*).

3.6.2 Excitation initiale de l'état $N_2(a^1\Pi_g(v=0))$

Le déclin de luminescence consécutif au peuplement initial de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g(v=0))$ par absorption de deux photons laser a été enregistré derrière un filtre interférentiel centré autour de 145 nm. L'évolution temporelle de la fluorescence induite par laser peut être décrite par la somme de deux termes exponentiels et ce dans l'ensemble de la gamme de pression étudiée (figure 3.9). En appliquant le formalisme de l'expression 3.16 on déduit que le déclin de luminescence *UVL* enregistré dans nos expériences peut se mettre sous la forme de l'expression suivante :

$$I_{UVL}(t) = A_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_1}\right) + A_2 \exp\left(-\frac{t}{\tau_2}\right) \quad (3.17)$$

avec

$$\nu_{1,2} = \frac{1}{\tau_{1,2}} = k_{1,2} + k'_{1,2} \times P_{N_2} + k''_{1,2} \times P_{N_2}^2 \quad (3.18)$$

où ν représente la fréquence de disparition d'un état excité.

L'obtention de ces termes exponentiels, par exploitation numérique (*Chapitre 2*), permet d'estimer les amplitudes et les fréquences de disparition de chaque terme exponentiel. L'évolution de ces fréquences en fonction de la pression d'azote permet d'estimer les constantes de disparition d'un état excité qui sont de trois types. La première est une constante de disparition radiative, d'unité s^{-1} , correspondant à l'inverse de la durée radiative de l'état excité considéré. La seconde est une constante de disparition par collisions binaires ou constante de quenching, d'unité $\text{Torr}^{-1} \cdot s^{-1}$. Et la troisième est une constante de disparition par collisions ternaires, d'unité $\text{Torr}^{-2} \cdot s^{-1}$. Comme nous le

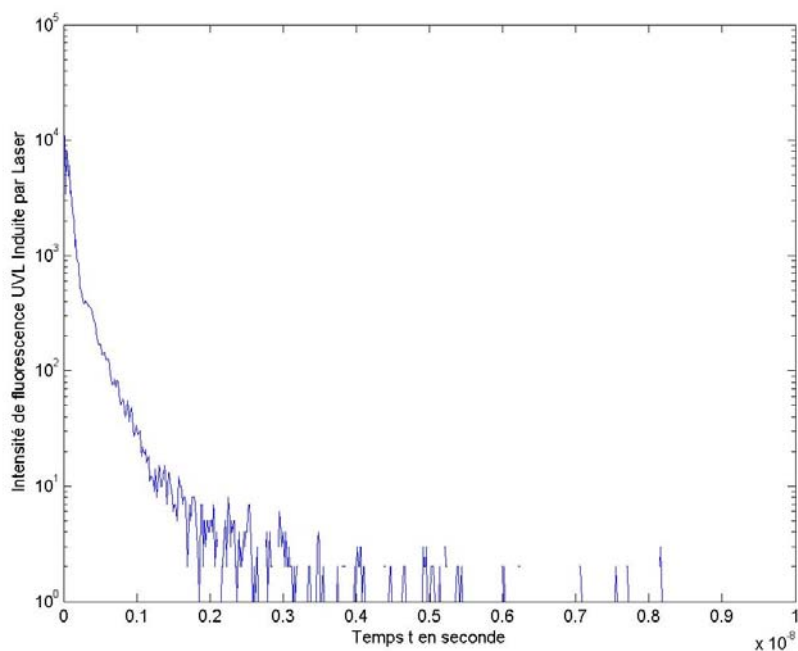


FIGURE 3.9 – Histogramme sur le déclin de luminescence pour un pression de 760 Torr de l'état $N_2(a^1\Pi_g(0))$ à $\lambda_{\text{émission}}$ autour de 145 nm

verrons dans la suite de ce manuscrit on remarque une absence de disparition des états par collisions ternaires.

Van Veen *et al* [vVBDB82a] ont observé pour des déclin de luminescence obtenus pour des pressions inférieures à 10 Torr deux termes exponentiels qui ont été attribués à deux états moléculaires distincts. Ces derniers coïncideraient aux effets engendrés par les états moléculaires singulets $N_2(a^1\Pi_g)$ et $N_2(a^1\Sigma_u^-)$.

L'exploitation de nos données dans nos gammes de pressions va être effectuée pour ensuite comparer les résultats avec la littérature. Notons que dans la réalisation de nos mesures, l'enregistrement du déclin de luminescence *UVL* a été réalisé derrière un filtre interférentiel centré à 145 nm et de largeur à mi-hauteur de 17,5 nm.

3.6.2.1 Premier terme exponentiel

Lorsque on procède à l'exploitation des variations de la fréquence de disparition $\frac{1}{\tau_1}$ du terme exponentiel rapide en fonction de la pression du gaz on constate que la variation est linéaire en fonction de la pression avec une ordonnée à l'origine non nulle (figure 3.10). L'ensemble des valeurs de $\frac{1}{\tau_1}$ et leurs incertitudes élargies sont regroupés dans le tableau 3.3.

Pression (Torr)	$\frac{1}{\tau_1} \times 10^{+6} \text{s}^{-1}$	$U(\frac{1}{\tau_1}) \times 10^{+6} \text{s}^{-1}$
1	0.0095	0.003
5	0.041	0.04
10	0.075	0.03
15	0.095	0.05
20	0.12	0.08
25	0.16	0.08
30	0.3	0.05
40	0.23	0.09
50	0.32	0.07
70	0.44	0.08
80	0.6	0.03
90	0.56	0.08
100	0.78	0.07
150	1.4	0.4
200	1.5	0.15
250	2	0.3
400	2.5	0.14
600	3.8	0.14

TABLE 3.3 – Valeurs du premier terme exponentiel, $\frac{1}{\tau_1}$, en fonction de la pression de l'azote moléculaire

L'expression générale correspondant à la première fréquence de disparition pour l'azote moléculaire s'écrit donc de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_1} = \nu_1 = k_1 + k'_1 \times P_{N_2} \quad (3.19)$$

Par la suite, par application de la méthode des moindres carrés on obtient :

$$k_1 = (2.85 \pm 0.14) \times 10^{+3} \text{ s}^{-1} \quad (3.20)$$

$$k'_1 = (6.74 \pm 0.75) \times 10^{+3} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.21)$$

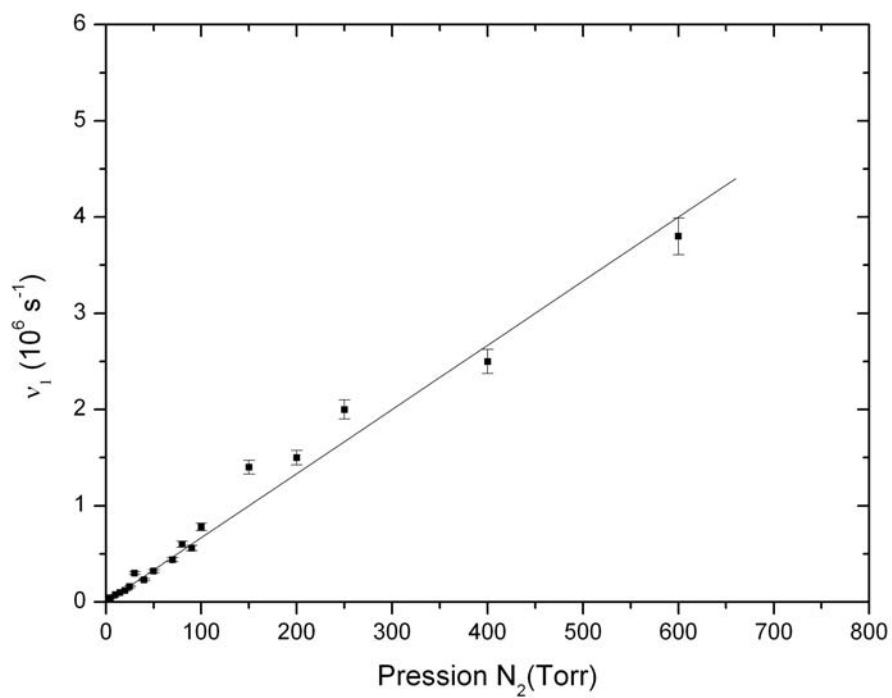


FIGURE 3.10 – Variation de la fréquence de disparition ν_1 en fonction de la pression d'azote. Excitation initiale de l'état $\text{N}_2(a^1\Pi_g)(\nu = 0)$ derrière un filtre interférentiel centré autour de 145 nm.

Pression (Torr)	$\frac{1}{k_1}$ ($\times 10^{-3}$ s)	k'_1 ($\times 10^3$ Torr $^{-1}$.s $^{-1}$)	Dispositif	Ref
1 - 760	0.351	6.7467	TaLiF	[RLBM10]
1 - 10	–	7.48	TaLiF	[vVBDB82a]
0.95	23	6.243	Décharge	[Pip87]
–	40	–	Source <i>UVL</i>	[WM59]
–	700	–	Source <i>UVL</i>	[TWV65]
–	13	–	Source <i>UVL</i>	[TB76]

TABLE 3.4 – Comparatif des valeurs des constantes de disparitions radiative et de collision binaire de l'état moléculaire $N_2(a^1\Sigma_u^-)$

Où k_1 est la fréquence de disparition radiative, en s^{-1} , correspondant à l'inverse de la durée radiative de l'état moléculaire, k'_1 représente la constante de disparition par collisions binaires (Torr $^{-1}$.s $^{-1}$). En effet cette valeur traduit la disparition collisionnelle de l'état moléculaire par collision à deux corps avec des molécules à l'état fondamental. La durée de vie radiative obtenue est $\tau_1 = 351 \mu s$ et la constante de disparition par collisions binaires est de $2,05 \cdot 10^{-13} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. L'ensemble des valeurs de $\frac{1}{\tau_1}$ et leurs incertitudes élargies sont regroupés dans le tableau 3.3.

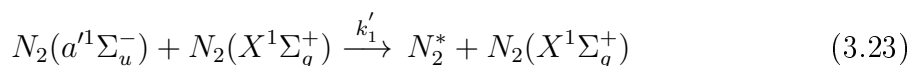
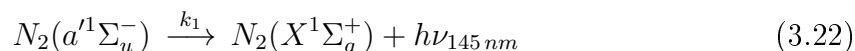
La valeur obtenue pour la constante de disparition par collisions binaires k'_1 (équation 3.40) est en accord avec les données bibliographiques correspondant à la disparition de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. Cette constante de réaction a déjà été déterminée par fluorescence induite par laser [MKGB89] et en phase de post décharge [Pip87]. Toutefois, ces mesures ont été effectuées à basse pression et aucune comparaison bibliographique ne peut être faite aux fortes pressions.

Dans leur étude van Veen et al [vVBDB82a] ont procédé à l'analyse de la fluorescence *UVL* à l'aide d'un dispositif d'excitation multiphotonique de 1 mJ. Trois domaines de pression ont été étudiées, les très faibles pressions (0,05 - 0.2 Torr) et (0,2 - 1 Torr) et les faibles pressions (1 - 10 Torr). Dans les deux premiers cas, l'auteur ne parvient pas à mesurer de constante de collision binaire. Par contre pour les faibles pressions, la valeur de k'_1 ($7,48 \times 10^3 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est voisine à 10 % près à la valeur que nous déterminons sur une plus gamme de pressions (tableau 3.4). Piper [Pip87] obtient, à l'aide d'un dispositif à décharge, une valeur plus proche $k'_1 = 6,243 \times 10^3 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Ces deux études utilisant deux dispositifs d'analyses différents et la notre montre que la constante de quenching de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ avec une molécule à l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+)$ peut-être déterminée jusqu'à la pression atmosphérique.

En ce qui concerne la durée de vie radiative de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, la valeur mesurée, 350 μs , est de deux ordres de grandeur inférieure à celles déterminées à basse pression

(Tableau 3.4). Encore une fois notre valeur correspondant à la durée radiative moyenne mesurée dans l'ensemble de notre gamme de pression à savoir de 1 Torr jusqu'à 760 Torr (tableau 3.4). Il nous est donc très difficile de comparer cette dernière avec des études effectuées à faible pression. D'autant plus que l'augmentation de la pression favorise la disparition de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ par collisions binaires.

La disparition de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ s'effectue d'une part par émission radiative et d'autre part par collisions à deux corps avec une molécule à l'état fondamental. Les deux réactions décrivant ces phénomènes sont les suivantes :



L'état moléculaire crée lors de la réaction de quenching (équation 3.45) n'a pu être identifié lors de nos mesures. Toutefois, Marinelli *et al* [MKGB89] envisagent la création de plusieurs états moléculaire sans toutefois donner de valeurs numériques :

- l'état triplet $N_2(B^3\Pi_g)$
- l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$

3.6.2.2 Second terme exponentiel

Pour ce second terme exponentiel, plus lent que le précédent, lorsque l'on procède à l'exploitation des variations de la fréquence de disparition $1/\tau_2$ en fonction de la pression du gaz on constate que cette variation est linéaire en fonction de la pression avec une ordonnée à l'origine non nulle (figure 3.11). L'expression générale correspondant à cette fréquence de disparition s'écrit donc de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_2} = \nu_2 = k_2 + k'_2 \times P_{N_2} \quad (3.24)$$

avec

$$k_2 = (2.59 \pm 0.10) \times 10^{+4} \text{ s}^{-1} \quad (3.25)$$

$$k'_2 = (1.26 \pm 0.68) \times 10^{+2} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1} \quad (3.26)$$

Pression (Torr)	$\frac{1}{\tau_2} \times 10^{+3} \text{s}^{-1}$	$U(\frac{1}{\tau_2}) \times 10^{+3} \text{s}^{-1}$
30	34	4.9
150	41	2.8
200	43	7.8
250	60	3.7
350	69	0.3
400	85	8.8
500	90	2.7
600	100	1.1
650	110	2.9
700	120	6.1

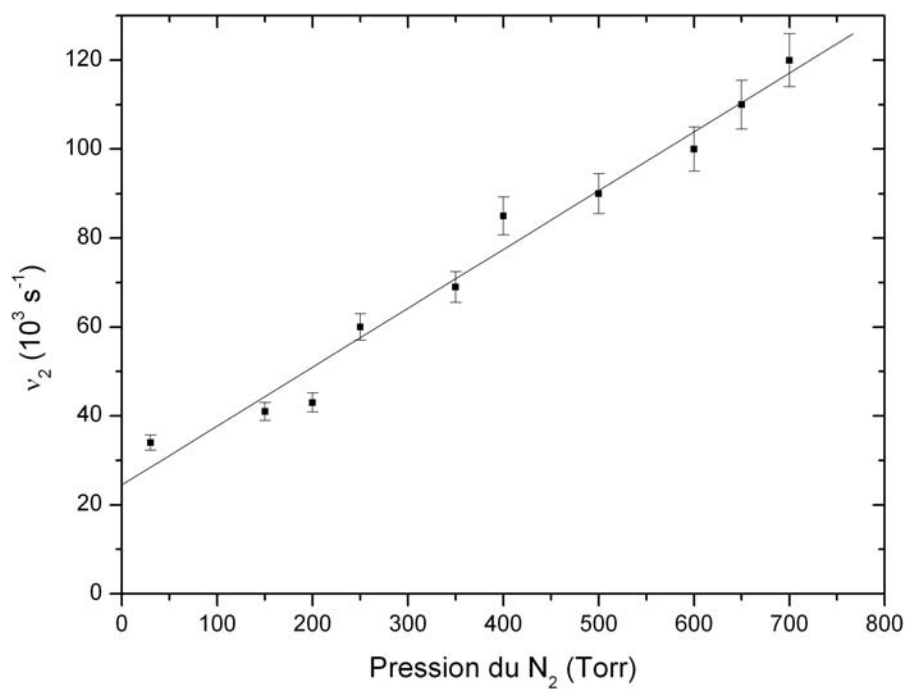
TABLE 3.5 – Valeurs le second terme exponentiel, $\frac{1}{\tau_2}$, en fonction de la pression de l'azote moléculaire

Où k_2 représente l'inverse de la durée de vie de l'état moléculaire (s^{-1}) et k'_2 représente la constante de quenching de cet état avec une molécule d'azote à l'état fondamental ($\text{Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ou $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$). L'ensemble des valeurs de $\frac{1}{\tau_2}$ et leurs incertitudes élargies sont regroupés dans le tableau 3.5.

La détermination de ces deux constantes de réaction k_2 et k'_2 a été réalisée par la méthode des moindres carrés. La durée de vie radiative et la constante de disparition par collisions binaires sont estimées à $\tau_1 = 38.55 \mu\text{s}$ et à $k'_2 = 3,83 \times 10^{-15} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Comme annoncé par van Veen *et al* [vVBDB82a], le second terme exponentiel, plus lent que le premier, correspond à la disparition de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$. Dans notre étude, la valeur de la durée radiative mesurée de l'état moléculaire est en bon accord avec les valeurs issues de la littérature correspondant à l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ bien que les domaines de pressions soient différents (tableau 3.6).

Quelque soit le dispositif utilisé, à savoir un laser [vVBDB82a, MKG89], un modèle numérique [DO86] ou bien une décharge [MCLF91, MCV92] l'ordre de grandeur de la durée de vie de l'état correspondant à la constante k'_2 est similaire. On observe toutefois que les gammes de pression ne sont pas identiques dans ces différentes études. En effet, la valeur de k_2 correspondant à l'inverse de la durée radiative de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ est obtenue dans une gamme de pression allant de 1 Torr jusqu'à la pression atmosphérique. Alors que dans la littérature la gamme de pression n'excède jamais les 10 Torr. Ainsi, on constate que la durée de la mesure de durée radiative de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ est possible à forte pression, contrairement à celle beaucoup plus longue de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. La réaction correspondant à la disparition radiative s'écrit donc de la façon suivante :

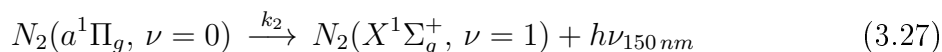
FIGURE 3.11 – Variation de la fréquence de disparition ν_2 en fonction de la pression

τ en μs	Moyen d'excitation	Références
56 ± 4	TaLiF	[vVBDB82a, MKG89]
58.6	Méthode de propagation (2^{nd} ordre de polarisation)	[DO86]
55	Décharge	[MCV92]
39	TaLiF	[RLBM10]

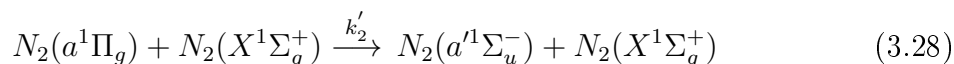
TABLE 3.6 – Durée radiative de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$

Pression (Torr)	k'_2 ($\times 10^2 \text{Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$)	Dispositif	Ref
1-760	1.26	TaLiF	[RLBM10]
100-2000	7261.73	Radiolyse pulsée de l'azote	[DP72]
0.05 - 0.2	6555	TaLiF	[vVBDB82a]
0.2 - 1	6950	TaLiF	[vVBDB82a]
0.02 - 0.6	7228.87	TaLiF	[MKGB89]
0.95	6966	Décharge	[MCV92]

TABLE 3.7 – Valeurs de la constante binaire de second terme exponentiel.



Puisque le premier terme exponentiel est corrélé à l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ on peut supposer qu'il est créé lors de la réaction de quenching entre l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ et une molécule à l'état fondamental. De ce fait la constante de collision binaire mesurée, k'_2 , correspond à l'expression de la réaction suivante :



Néanmoins, lorsque l'on compare les valeurs de k'_2 déterminées par différents auteurs [vVBDB82a, Pip87] à basse pression avec la valeur que nous obtenons à haute pression, un écart conséquent voisin de trois ordres de grandeur est observé (tableau 3.7). Dans leur étude, Marinelli et al [MKGB89], utilise un dispositif d'excitation similaire au notre. La valeur de la réaction de quenching obtenues est $7.23 \times 10^{+5} \text{Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$. Il semble que la dispersion des valeurs k'_2 soit liée à la gamme de pression des différentes études. En effet, lorsque l'on se rapproche d'une pression de l'ordre de la pression atmosphérique les réactions de quenching sont très probables. La différence de trois ordres de grandeur entre notre détermination et celle des autres auteurs pourrait être due à un fort couplage de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ avec les états $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(w^1\Delta_u)$. Ce dernier est susceptible d'entraîner une modification dans l'obtention de la constante de quenching d'autant plus lorsque la pression augmente.

Magne et al [MCLF91] décrivent plusieurs réactions ayant lieu dans leur décharge comme le transfert vibrationnel entre même état [$N_2(a^1\Pi_g, \nu' + 1) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \longrightarrow N_2(a^1\Pi_g, \nu') + N_2(X^1\Sigma_g^+)$] et entre états singulets différents [$N_2(a^1\Pi_g, \nu') \longrightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-, \nu) + h\nu_{IR}$]. Eastes et Dentamaro [ED96] parlent également de l'importance des réactions produites par des transitions induites par des collisions électroniques qui deviennent plus importantes que les transitions radiatives entre états singulets métastables à mesure que la pression augmente. C'est pourquoi, du fait du fort couplage entre ces états, la valeur de la constante de quenching mesurée doit correspondre à une valeur moyenne de plusieurs réactions de quenching qui s'avèrent difficiles à détecter séparément avec notre dispositif. Les deux forts couplages que nous devrions considérer sont :



Comme nous n'avons pas observé d'effet de couplage sur la constante de disparition de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ par collisions binaire (valeur de k'_1 conforme aux différents auteurs) nous pouvons supposer que le fort couplage qui explique notre faible valeur de k'_2 par rapport aux valeurs trouvées par d'autres auteurs est $N_2(a^1\Pi_g) \longleftrightarrow N_2(w^1\Delta_u)$.

Il est à remarquer, figure 3.11, que l'absence de la variation de la pente issue de la méthode des moindres carrés suppose une absence de saturation du dispositif de détection.

3.6.2.3 Conclusion

L'exploitation du déclin de luminescence *UVL* issue de l'excitation à deux photons laser de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ dans une large gamme de pression a permis de remonter aux phénomènes à l'origine des mécanismes d'émission *UVL*. Du formalisme de l'expression 3.16, ce déclin de luminescence *UVL* analysé peut se traduire par l'expression suivante :

$$I_{UVL}(t) = A_1 \exp\left(-(k_1 + k'_1 \times P_{N_2}).t\right) + A_2 \exp\left(-(k_2 + k'_2 \times P_{N_2}).t\right) \quad (3.31)$$

De l'exploitation de ces deux termes exponentiels par la méthode des moindres carrés, deux états moléculaires ont été identifiés. Le premier correspondant à la composante

rapide est corrélé à la formation de l'état singulet métastable $N_2(a^1\Sigma_u^-)$. Le second terme correspondant à la composante lente est corrélé à l'état singulet métastable $N_2(a^1\Pi_g)$. Seule une partie des valeurs obtenues est en accord avec les données observées dans la littérature. Ces valeurs correspondent aux constantes par disparition radiative k_2 et par collision binaire k'_1 respectivement $39 \mu\text{s}$ et $6.75 \times 10^3 \text{ Torr}^{-1}.\text{s}^{-1}$ ($2.05 \times 10^{-13} \text{ cm}^3.\text{s}^{-1}$). Pour expliquer les écarts observés entre le reste de nos valeurs et celles de la littérature, il est nécessaire de prendre le couplage entre les états singulets particulièrement efficace à forte pression.

Enfin, la valeur de constante de quenching k'_1 , identique à basse et plus forte pression, laisse supposer que le couplage $N_2(a^1\Pi_g) \longleftrightarrow N_2(a^1\Sigma_u^-)$ est moins important que le couplage $N_2(a^1\Pi_g) \longleftrightarrow N_2(w^1\Delta_u)$. Cela pourrait expliquer les écarts de mesures dans l'obtention de la constante de quenching k'_2 du terme exponentiel lent.

Il nous reste à identifier l'espèce excitée créée lors de la réaction de quenching de l'expression 3.23. En effet, suivant les références trouvées dans la littérature, cette réaction pourrait conduire à la création de deux états excités, soit l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$ soit l'état triplet $N_2(B^3\Pi_g)$. Afin d'identifier lequel de ces deux états pouvait être créé par cette réaction, un modèle zéro-dimension de cinétique chimique développé dans le groupe a été utilisé [RLBM10].

3.7 Modèle cinétique

Pour comprendre les différents mécanismes possibles correspondant à la disparition de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ lors de l'enregistrement du déclin de luminescence à la pression atmosphérique une simulation zéro-dimension a été utilisée. Des tests sur différents schémas cinétiques ont été réalisés afin d'identifier la ou les états moléculaires excités pouvant être créés à partir de la réaction de quenching relative à la disparition de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ (expression 3.23). Le transfert vers des états triplets ou vers des états singulets sont les plus probables [PDR87, MKGB89, MKG89].

3.7.1 Description du modèle

3.7.1.1 Le cas général

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (n_i \vec{V}_i(T)) = -k_i(T) \cdot n_i = S_{n_i}(T) \quad (3.32)$$

avec

- n_i est la densité de l'espèce i
- \vec{V}_i est la vecteur vitesse moyenne correspondant à l'espèce i dans le fluide
- T est la température du fluide
- $S_i(T)$ est le taux de variation de la densité d'espèce i due à la cinétique chimique

avec k_i le coefficient de réaction de l'espèce i en fonction de la température traduit par la loi d'Arrhénius.

$$k_i(T) = \kappa T^\eta \exp\left(-\frac{\theta}{T}\right) \quad (3.33)$$

où κ , η et θ sont trois coefficients d'ajustement et θ est l'énergie d'activation de la réaction. T est la température absolue de l'espèce i du gaz.

3.7.1.2 Application à nos conditions expérimentales

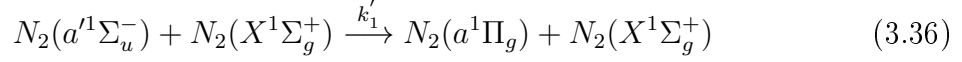
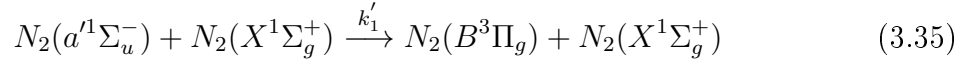
Dans le cadre de cette modélisation, un ensemble de simplification a été réalisé dont la diffusion qui a été négligée. Ainsi, l'expression générale 3.32 décrivant la conservation des espèces devient donc avec ces simplifications :

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} = -k_i \cdot n_i = S_{n_i} \quad (3.34)$$

où le coefficient de réaction k_i a une valeur connue dans la littérature pour $T = 293$ K, ce qui correspond à nos conditions expérimentales.

3.7.2 Résultats

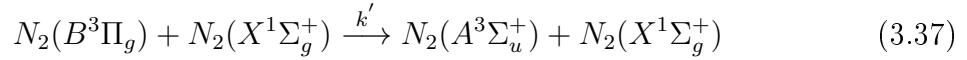
Lors de l'obtention du terme exponentiel rapide, correspondant à la disparition de l'état moléculaire $N_2(a'_1\Sigma_u^-)$, un état moléculaire est créé (figure 3.23). Plusieurs auteurs identifient cet état moléculaire comme étant un état singulet métastable ou un état triplet métastable [MKG89, MCLF91]. Pour essayer de comprendre quel état moléculaire a été créé dans cette réaction de quenching (équation 3.23) deux schémas cinétiques ont été considérés. La seule différence entre ces deux schémas est l'état excité créé lors de la disparition collisionnelle de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$, comme le montrent les équations ci-dessous. Dans le premier cas nous avons considéré que l'état créé est l'état $N_2(B^3\Pi_g)$, dans le second cas l'état $N_2(a^1\Pi_g)$.



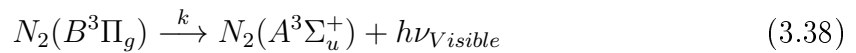
où $k'_1 = (6.75 \pm 0.75) \times 10^{+3} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

L'application de ces réactions dans notre modèle numérique, nous permet d'obtenir l'évolution temporelle de la densité de chaque espèce excitée et ce pour une pression égale à la pression atmosphérique. Pour les deux schémas cinétiques considérés, la condition initiale de notre modèle est un peuplement de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$, ce qui correspond à l'excitation sélective de cet état par le faisceau laser. Dans un premier temps, le modèle cinétique menant à la création de l'état triplet $N_2(B^3\Pi_g)$ a été réalisé. Il a permis de connaître les densités moléculaires des espèces excitées présentes en fonction du temps (figure 3.12a). On constate normalement que la disparition de l'état triplet $N_2(B^3\Pi_g)$ s'effectue préférentiellement pour former l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ de durée de vie proche de la seconde [LK77]. Cette simulation donne un premier modèle de schéma cinétique. A partir de l'excitation de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g)$, on obtient après disparition de cet état la formation de l'état moléculaire triplet $N_2(B^3\Pi_g)$ puis de l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$.

Pour créer l'état $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ deux processus sont envisageables, une réaction de quenching (équation 3.37) et un transfert radiatif (équation 3.38). Ce dernier correspondant à la transition du premier positif qui est le système le plus important de la molécule de l'azote



avec $k' = (1.64 \pm 0.25) \times 10^{+6} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ [LK77]

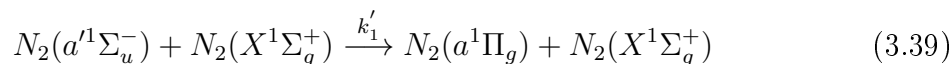


avec $k = (1.50 \pm 0.15) \times 10^{+5} \cdot \text{s}^{-1}$ [LK77]

Toutefois, comme on peut le constater (figure 3.12a) ce modèle ne rend pas compte des déclins de luminescence *UVL* observés. En effet, comme on peut le remarquer, l'état triplet $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ prédomine largement sur les autres états moléculaire. Or l'émission issue de ce dernier, de durée de vie radiative autour de la seconde, conduirait à observer une composante extrêmement lente dans les déclins de luminescence enregistrés sur une gamme de temps de 80 μ s. L'émission *UVL* enregistrée ne peut donc pas provenir de cet état moléculaire triplet.

C'est pourquoi ce premier modèle prenant en compte le peuplement des états triplets ne correspond pas aux mesures expérimentales effectuées.

Dans un second temps, une seconde simulation a été mis en place pour prendre en compte la création des seuls états singulets. Cette fois l'état moléculaire créé par quenching de l'état singulet $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ correspond à la création de l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$. L'évolution de la densité moléculaire des différentes états est représentée en fonction du temps (figure 3.12b). Cette évolution est la seule permettant d'obtenir une somme de deux termes exponentiels sur nos déclins de luminescence.

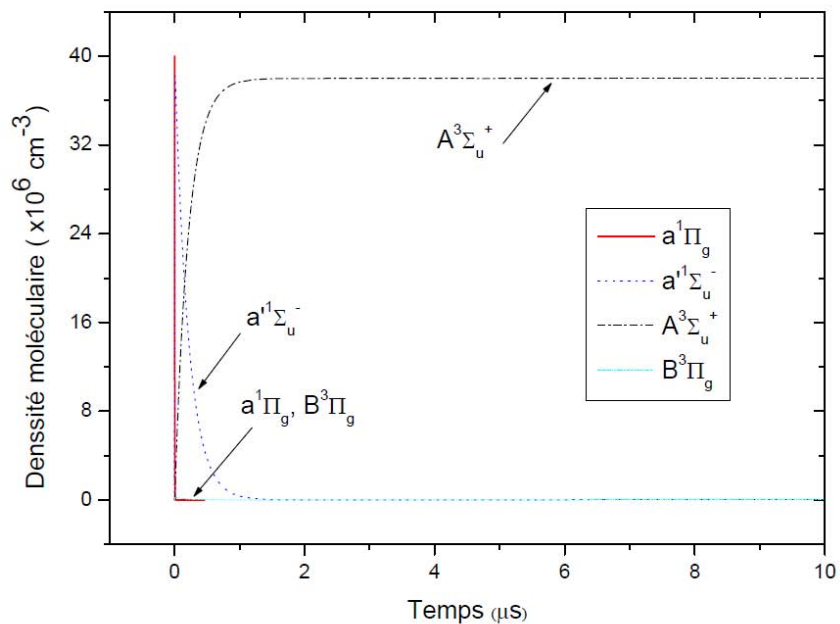


où $k'_1 = (6.75 \pm 0.75) \times 10^{+3} \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

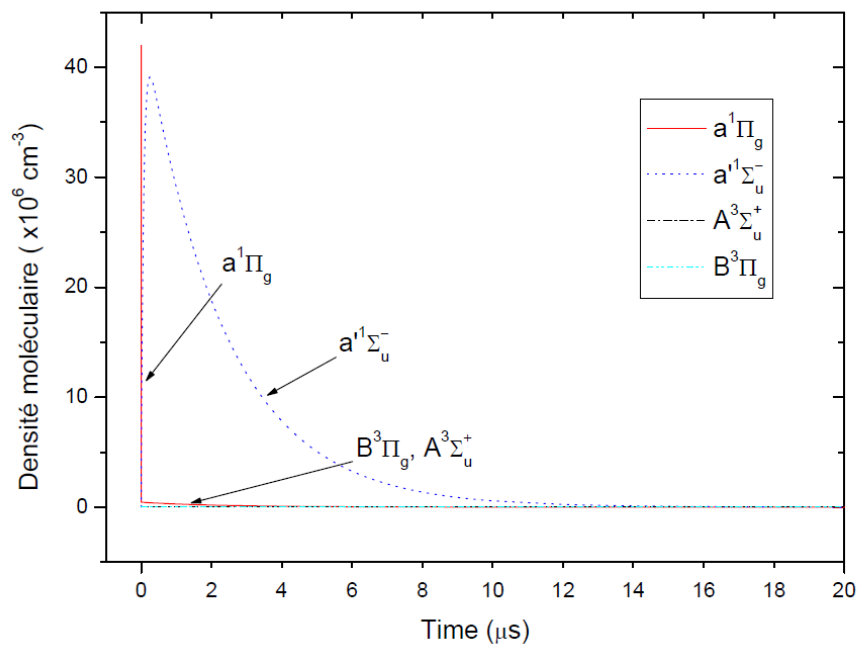
L'utilisation d'un modèle zéro-dimension a permis d'écarter le peuplement par collisions de l'états triplet $N_2(B^3\Pi_g)$ depuis le peuplement sélectif de l'état moléculaire métastable $N_2(a^1\Pi_g)$.

3.8 Influence de la température suite à l'excitation initiale de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$

L'influence de la température sur les plasmas hors équilibres est un paramètre très important intervenant dans différents domaines d'application. La température a une influence forte dans les mécanismes d'interaction plasma-surface pour les procédés de gravures. Les effets observés se traduisent par l'augmentation de la vitesse, de l'anisotropie et de la sélectivité de la gravure. Les résultats, positifs ou négatifs, varient suivant les gaz et les domaines de température considérés. D'autre part, l'utilisation de la gamme énergétique des *UVL* de part son intérêt énergétique trouve des applications dans le domaine médical comme le traitement dermatologique ou dans le domaine



(a) Evolution temporelle des état excités lors de la création de l'état moléculaire $N_2(B^3\Pi_g)$



(b) Evolution temporelle des état excités lors de la création de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g)$

FIGURE 3.12 – Evolution temporelle des état excités lors de la création de l'état moléculaire inconnu dans la réaction de quenching de l'expression 3.23

biologique comme la destruction de germes pathogènes. Les conditions d'utilisation peuvent être extrêmes que se soit des dispositifs ou des matériaux utilisés.

Par ailleurs, lors de la production des plasmas d'azote la température du gaz est généralement différente de la température ambiante. Le gaz peut subir des échauffements et des variations rapides de température. L'intérêt de cette étude est donc d'apporter des premières informations sur les valeurs des taux de réaction des différents processus de disparition de l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g)$ en fonction de la température.

3.8.1 Condition d'étude

Pour comprendre l'influence de la température sur les constantes de disparition par collisions binaires des états métastables singulets, nous avons réalisé un dispositif qui permet d'une part de réchauffer et d'autre part de refroidir la température de l'enceinte d'interaction (*Chapitre 2* section 2.7). Ainsi, une étude cinétique a pu être réalisée en modifiant deux paramètres, la température et la pression. A chaque température les déclin de fluorescence *UVL* ($\lambda = 150$ nm) ont été enregistrés pour des pressions de 1 Torr jusqu'à 760 Torr et ce sur une gamme en température allant de - 80 °C à + 60 °C. Les conditions d'enregistrement du signal restent identiques à celles réalisées pour l'étude cinétique à la température ambiante. Les histogrammes représentatifs du déclin de luminescence sont enregistrés sur 16384 canaux avec une résolution temporelle maximale de 5 ns soit sur une gamme de temps de 80 μ s. Enfin, le rayonnement *UVL* est détecté derrière un filtre interférentiel centré à 145 nm.

La réalisation des manipulations a été délicate. Les temps de chauffe sont très importants et la température est difficile à stabiliser. Le maintien et la stabilisation des faibles températures a également été complexe à gérer surtout en dessous de - 60 °C.

3.8.2 Etude cinétique

Une étude temporelle des émissions consécutives à l'excitation multiphotonique de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ a été menée pour étudier les variations des fréquences de disparition en fonction de la température et de la pression. Dans ces conditions, il est possible d'obtenir l'évolution des constantes de réaction en fonction de la température.

L'influence de la température sur les termes rapide et lent du déclin de luminescence *UVL* correspondant respectivement à la disparition des états moléculaires $a^1\Sigma_u^-$

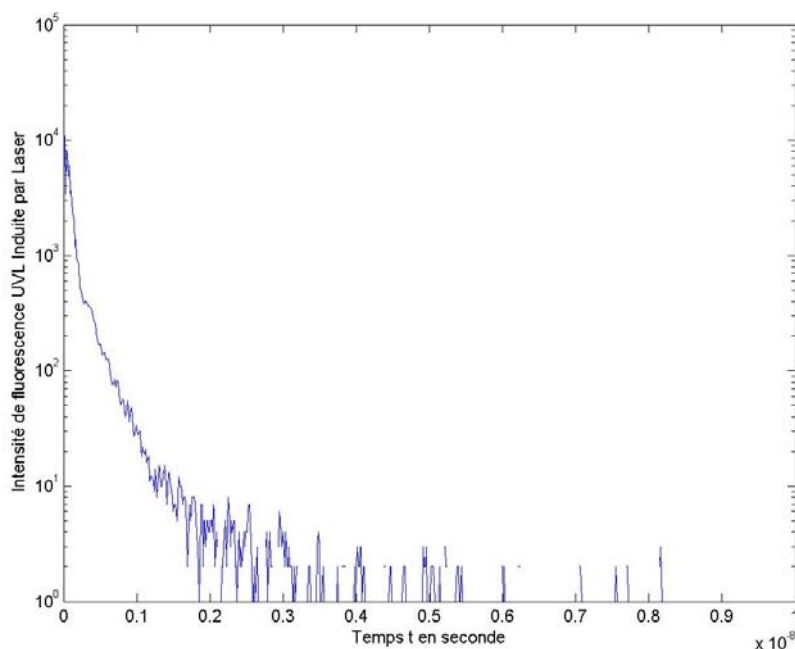


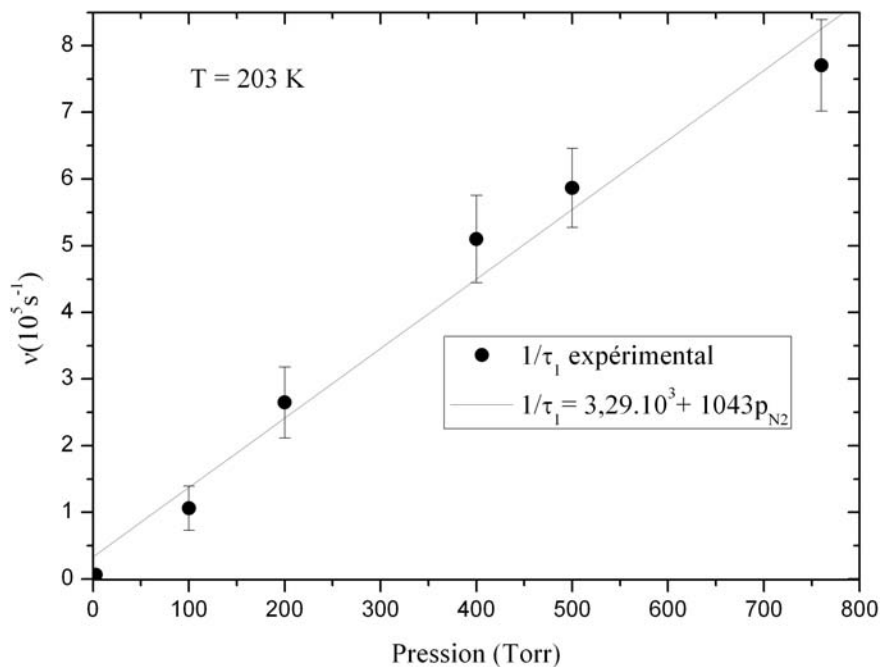
FIGURE 3.13 – Déclin de luminescence après excitation initiale de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ à la température ambiante et à basse température. $P_{N_2} = 760$ Torr, la résolution temporelle est de 5 ns.

et $a^1\Pi_g$ va être analysée. Dans cette partie ne seront exposés que les résultats correspondants aux constantes de disparition par collisions binaires. En effet, les constantes de disparition radiatives sont indépendantes de la température.

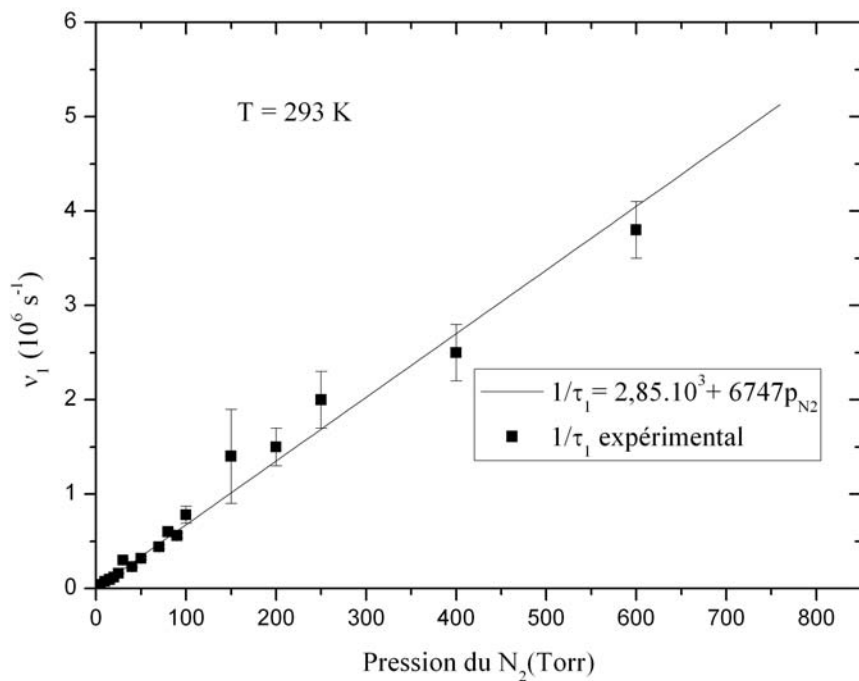
3.8.2.1 Premier terme exponentiel correspondant à la disparition de l'état $N_2(a^1\Sigma_u^-)$

Les variations de la fréquence de disparition ν_1 en fonction de la pression sont représentées à différentes températures sur les figures 3.14a et 3.14b. Le tableau 3.8 donne les valeurs de la fréquence de disparition mesurée ainsi que l'incertitude élargie en fonction de la pression et de la température. Tout comme dans la section 3.6.2, après excitation multiphotonique de l'état $a^1\Pi_g(\nu = 0)$ l'évolution de la fréquence de disparition est linéaire. Elle peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\frac{1}{\tau_1} = \nu_1 = k_1 + k'_1 \times P_{N_2} \quad (3.40)$$



(a) Variation de la fréquence de disparition rapide $\frac{1}{\tau_1}$ en fonction de la pression de N_2 à $T = 203 \text{ K}$. Excitation initiale $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$



(b) Variation de la fréquence de disparition rapide $\frac{1}{\tau_1}$ en fonction de la pression de N_2 à $T = 293 \text{ K}$. Excitation initiale $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$

FIGURE 3.14 – Variation de la fréquence de disparition rapide ν_1 en fonction de la pression de N_2 pour deux températures différentes

Pression (Torr)	203 K		293 K	
	$\nu_1 \times 10^{+5} \text{s}^{-1}$	$\bar{U}(\nu_1) \times 10^{+5} \text{s}^{-1}$	$\nu_1 \times 10^{+6} \text{s}^{-1}$	$\bar{U}(\nu_1) \times 10^{+6} \text{s}^{-1}$
5	0,061	0.28	0.041	0.04
100	1,062	0.32	0.78	0.07
200	2,65	0.21	1.5	0.15
400	5,10	0.59	2.5	0.14
500	5,868	0.31	-	-
600	-	-	3.8	0.14
760	7,706	0.48	-	-

TABLE 3.8 – Valeurs du premier terme exponentiel, $\frac{1}{\tau_1}$, en fonction de la pression de l'azote moléculaire et de la température

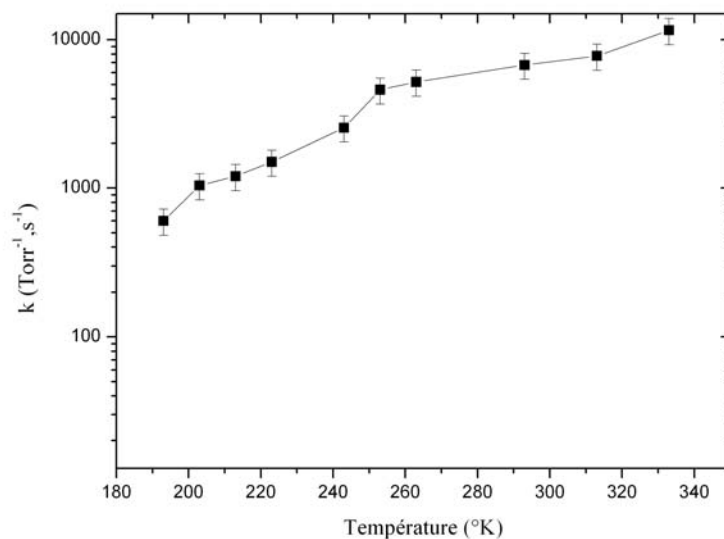


FIGURE 3.15 – Evolution de la constante de collision binaire correspondant à la disparition de l'état $a^1\Sigma_u^-$ issue du déclin de luminescence UVL en fonction de l'influence de la température

Pression (Torr)	193 K		293 K	
	$\nu_2 \times 10^{+5} \text{s}^{-1}$	$U(\nu_2) \times 10^{+5} \text{s}^{-1}$	$\nu_2 \times 10^{+3} \text{s}^{-1}$	$U(\nu_2) \times 10^{+3} \text{s}^{-1}$
5	0,0573	0.019	-	-
8	0,0796	0.054	-	-
30	-		34	4,9
80	0,53	0,02	-	-
200	1,3	0,15	43	7,8
600	4,199	0,26	100	1,1
760	6,14	0,35	120	6,1

TABLE 3.9 – Valeurs du premier terme exponentiel, ν_2 , en fonction de la pression de l'azote moléculaire et de la température

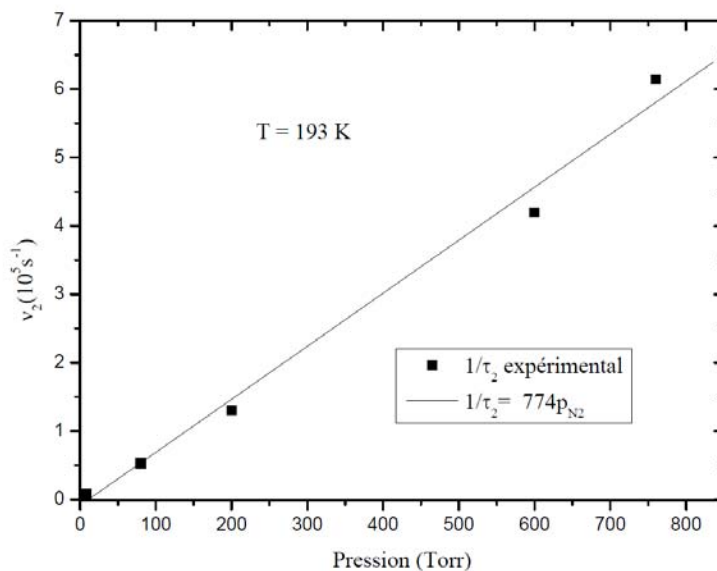
L'évolution de la constante de disparition par collisions binaires de l'état singulet $a^1\Sigma_u^-$, correspondant au terme exponentiel rapide a été tracé en fonction de la température sur une échelle semi-logarithmique (figure 3.15). Cette réaction collisionnelle conduit à la formation de l'état moléculaire $a^1\Pi_g$. La constante de quenching augmente avec la température, d'un facteur 10 sur la gamme de température étudiée. L'augmentation de la température favorise la formation de l'état moléculaire $a^1\Pi_g$.

3.8.2.2 Second terme exponentiel correspondant à la disparition de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$

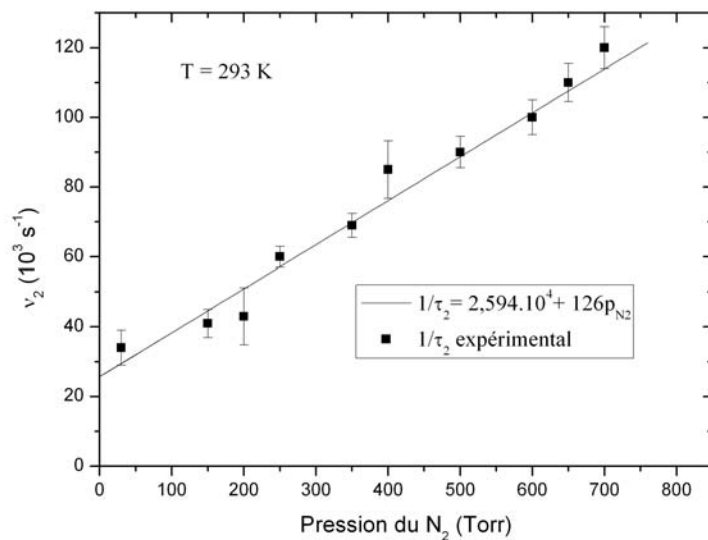
Les variations de la fréquence de disparition ν_2 en fonction de la pression sont représentées à différentes températures sur les figures 3.16a et 3.16b. Le tableau 3.9 donne les valeurs de la fréquence de disparition mesurée ainsi que l'incertitude élargie en fonction de la pression et de la température. Le second terme exponentiel, plus lent que le premier s'écrit également à partir de l'expression générale suivante :

$$\frac{1}{\tau_2} = \nu_2 = k_2 + k'_2 \times P_{N_2} \quad (3.41)$$

L'évolution de la constante k'_2 a été tracée en fonction de la température et sur une échelle semi-logarithmique (figure 3.17). Du fait des faibles taux de comptage, tous les déclins de luminescence aux différentes températures n'ont pu être exploités. Néanmoins, les déclins présentés dans cette partie permettent de comprendre les phénomènes mis en jeu. La constante de disparition par collisions binaires décroît quand la température augmente. Cela tendrait à montrer que la réaction correspondante est réversible et que l'augmentation de la température favorise la réaction inverse.



(a) Variation de la fréquence de disparition rapide $\frac{1}{\tau_2}$ en fonction de la pression de N_2 à $T = 193 \text{ °K}$. Excitation initiale $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$



(b) Variation de la fréquence de disparition rapide $\frac{1}{\tau_2}$ en fonction de la pression de N_2 à $T = 293 \text{ °K}$. Excitation initiale $\text{N}_2(a^1\Pi_g)$

FIGURE 3.16 – Variation de la fréquence de disparition rapide ν_2 en fonction de la pression de N_2 pour deux températures différentes

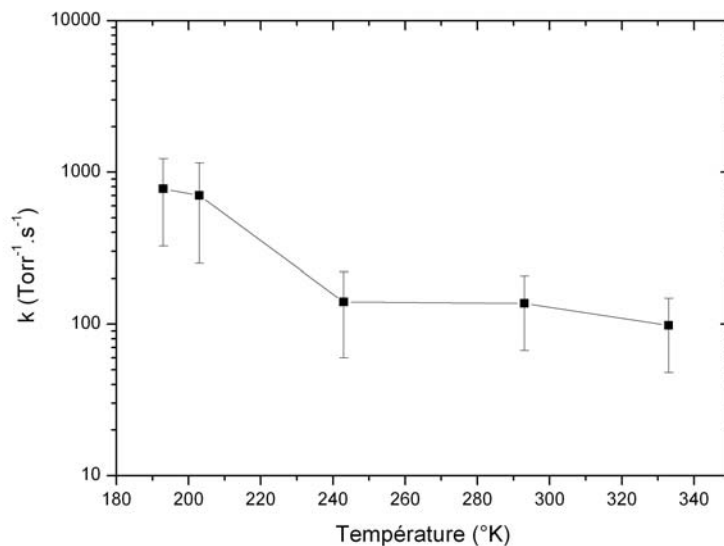


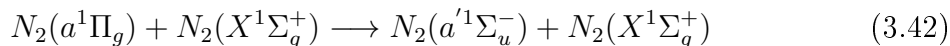
FIGURE 3.17 – Evolution de la constante de collision binaire correspondant à la disparition de l'état $a^1\Pi_g$ issue du déclin de luminescence UVL en fonction de l'influence de la température

Comme exposé précédemment, la constante de quenching mesurée à 293 K est trois ordres de grandeurs inférieures aux valeurs trouvées par les différents auteurs. Ces écarts de mesures ont été expliqués dans notre gamme de pression par le très fort couplage entre les états moléculaires singulets $a^1\Pi_g$ et $w^1\Delta_u$. La conséquence de l'augmentation du couplage $a^1\Pi_g \longleftrightarrow w^1\Delta_u$ est une diminution de la constante de collision binaire relative à la disparition de l'état $a^1\Pi_g$. La valeur de notre constante de quenching est donc la somme des différentes constantes de quenching correspondant aux transferts de l'état $a^1\Pi_g$ vers les deux autres états singulets.

De l'influence de la température sur la constante de quenching et de ces observations on peut supposer que la température va jouer un rôle important dans le transfert entre états singulets et surtout dans le couplage $a^1\Pi_g \longleftrightarrow w^1\Delta_u$ mis en évidence à 293 K. En effet, figure 3.17, à très faible température (à partir de - 60 °C) on remarque que la valeur de la constante de quenching correspondant à la disparition de l'état $a^1\Pi_g$ se rapproche significativement de la valeur obtenue par les différents auteurs à basse pression.

En conséquence, en diminuant la température, le couplage $a^1\Pi_g \longleftrightarrow w^1\Delta_u$ est moins important, si bien que la constante de collision binaire mesurée est plus proche

de la valeur correspondant à la réaction suivante :



Enfin, la diminution de la température jusqu'au seuil bas (autour de 200 °K), permet de mesurer des valeurs de la constante de quenching du terme lent deux fois plus importantes qu'à la normale. Ces valeurs traduisent sûrement la diminution des transferts vers l'état $w^1\Delta_u$ qui passés ce seuil bas doivent avoir une probabilité plus faible de se réaliser.

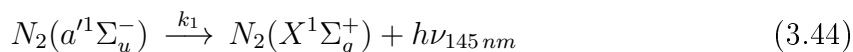
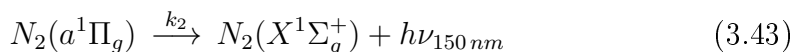
Notons également que nos gammes de pressions (jusqu'à un bar) sont très différents de l'ensemble des auteurs (maximum 10 Torr). Ce dernier paramètre joue sans aucun doute un rôle important dans l'obtention des différentes constantes de disparition.

Du reste, à la différence de la constante de disparition radiative correspondant à l'état $a^1\Sigma_u^-$ la durée radiative de l'état $a^1\Pi_g$ est restée relativement stable en fonction de la température.

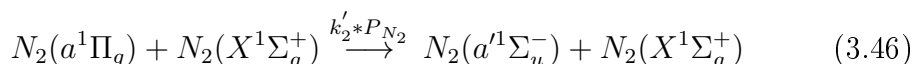
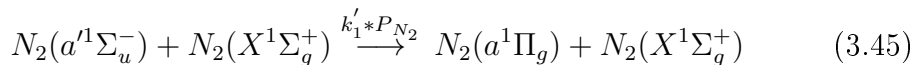
3.9 Schéma cinétique

3.9.1 Récapitulatif des différentes réactions entrant dans le schéma cinétique

- émission radiative des états métastables singulets $a^1\Pi_g$ et $a^1\Sigma_u^-$:



- disparition des états métastables singulets $a^1\Pi_g$ et $a^1\Sigma_u^-$ par collision à deux corps avec un état moléculaire à l'état fondamental :



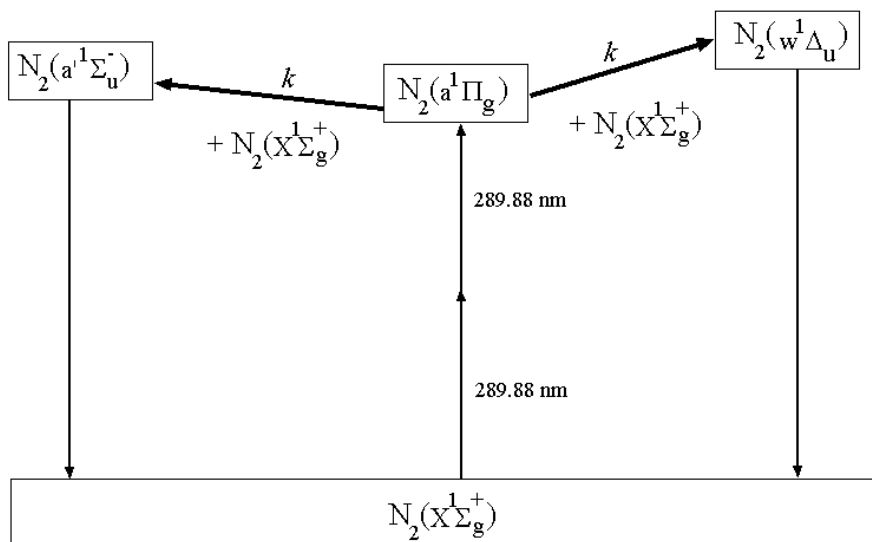


FIGURE 3.18 – Schéma cinétique après excitation sélective de l'état $a^1\Pi_g(\nu = 0)$ à $\lambda = 289,88 \text{ nm}$

$$\frac{d}{dt}[N_2(a^1\Pi_g)] = -k'_2 \cdot P_{N_2} \cdot N_2(a^1\Pi_g) + k'_1 \cdot P_{N_2} \cdot N_2(a^1\Sigma_u^-) + k'_{22} \cdot P_{N_2} \cdot N_2(w^1\Delta_u) \quad (3.47)$$

3.9.2 Le schéma cinétique

3.10 Influence de l'augmentation de la concentration du dioxygène

Dans les parties précédentes nous avons réalisé une étude spectroscopique et une étude temporelle de certains états moléculaires de l'azote moléculaire responsables des émissions *UVL*. Ces différents processus ont été étudiés dans une large gamme de pression, de 1 Torr jusqu'à la pression atmosphérique. De plus l'influence de la température a également été mise en avant. Ici, une étude temporelle de l'influence de la molécule de l'oxygène va être présentée. Du fait de la présence de l'oxygène les différentes études spectroscopiques réalisées n'ont pu être exploitées car la majorité des émissions *UVL* a été absorbée par le second positif de l' O_2 .

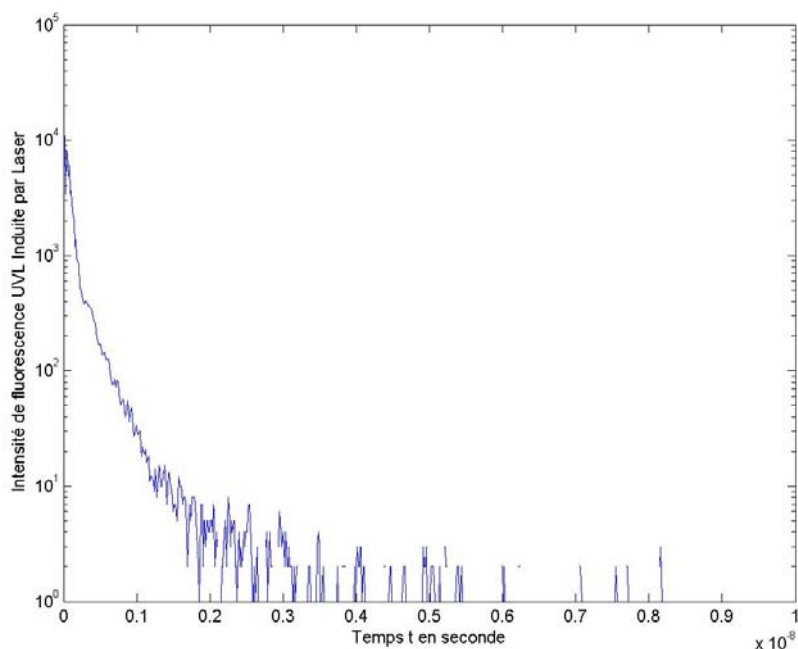


FIGURE 3.19 – Déclin de luminescence *UVL* après peuplement de l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g(0))$ pour une pression de 760 Torr et une pression $P_{O_2} = 0,05$ Torr à température ambiante

3.10.1 Conditions d'étude

Les conditions de réalisation des différentes séries de mesure de l'influence de la concentration de l'oxygène se sont effectuées dans les mêmes conditions que pour les études menées sur l'azote moléculaire. C'est à dire l'exploitation des déclins de luminescence dans la gamme de pression de 1 Torr à 760 Torr et un enregistrement de 80 μ s derrière un filtre interférentiel centré sur 145 nm.

Une comparaison pour deux concentrations différentes de O_2 a été réalisées. Le but étant d'une part de constater l'influence de l'ajout de l'oxygène dans la cinétique et d'autre part d'observer l'influence de la concentration. L'ensemble de la mesure réalisée à concerner l'excitation de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g(0))$ de longueur d'onde 289.88 nm. [Pip81]

3.10.2 Influence de la concentration de l'oxygène moléculaire après excitation de l'état moléculaire $N_2(a^1\Pi_g(0))$

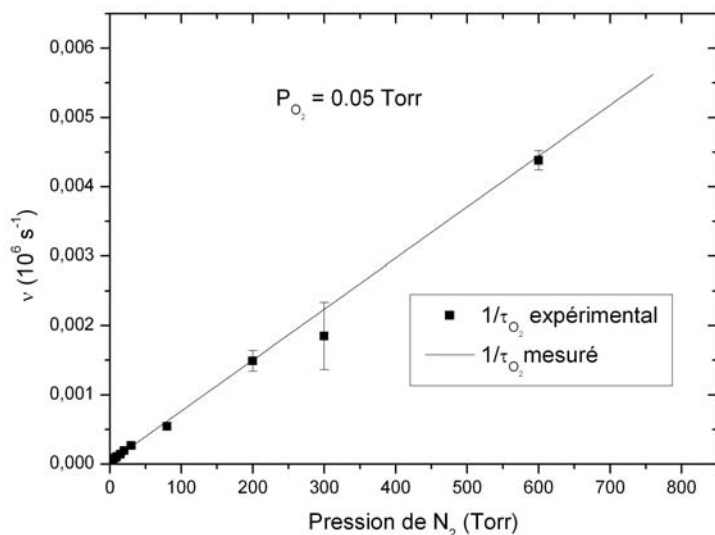


FIGURE 3.20 – Variation de la fréquence de disparition binaire corrélée au terme exponentiel rapide de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ en fonction de la pression à température ambiante pour $P_{O_2} = 0.05$ Torr.

Les résultats présentés dans cette partie concernent seulement deux différentes concentrations de O_2 : 0,05 Torr et 0,5 Torr. En effet, les autres séries de mesures réalisées n'ont pu être exploitées avec précisions dues aux faibles taux de comptage sur les déclinés de luminescence enregistrés.

L'étude présentée dans cette partie concerne l'influence de la concentration de l'oxygène sur la cinétique des réactions après le peuplement initial de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$. Le déclin de luminescence (figure 3.19) observé dans le cadre de ces séries de mesures peut être décrit par l'expression suivante :

$$I_{UVL}(t) = A. \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (3.48)$$

où A est l'amplitude représentant la fréquence de disparition $\nu = \frac{1}{\tau}$

Les variations de la fréquence de disparition ν en fonction de la pression et pour une première concentration en oxygène de $P_{O_2} = 0,05$ Torr sont représentées sur la

Pression (Torr)	$P_{O_2} = 0.05$ Torr	
	$\frac{1}{\tau_2} \times 10^{+6} \text{s}^{-1}$	$U(\frac{1}{\tau_2}) \times 10^{+6} \text{s}^{-1}$
2	0,036	0,004
5	0,067	0,001
8	0,087	0,001
10	0,11	0,01
15	0,14	0,01
20	0,19	0,02
30	0,27	0,02
50	-	-
80	0,54	0,02
200	1,46	0,02
300	1,85	0,39
600	4,38	0,03
760	-	-

TABLE 3.10 – Fréquences de disparitions $\frac{1}{\tau_2}$ de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ mesurées à différentes pressions d'azote pour une pression résiduelle d'oxygène de 0,05 Torr à température ambiante.

figure 3.20. Le tableau 3.10 donne les valeurs de la fréquence de disparition ν mesurée ainsi que l'incertitude élargie en fonction de la pression et de cette concentration en oxygène. Comme on le constate sur cette figure, l'évolution de la fréquence de disparition ν évolue linéairement en fonction de la pression. Cette dernière peut-être décrit à partir de l'expression générale suivante :

$$\frac{1}{\tau} = \nu = k'_2 \times P_{N_2} + k'_3 \times P_{O_2} \quad (3.49)$$

avec

- k'_2 la constante de disparition par collisions binaires correspondant au transfert de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ vers la molécule de O_2
- k'_3 la constante de disparition par collisions binaires correspondant la molécule de O_2

et où

- $k'_2 = 7,4 \times 10^3 \pm 0,5 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- $k'_3 = 6,1 \times 10^5 \pm 0,5 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

La détermination de ces deux constantes de disparition k'_2 et k'_3 a été réalisée par la méthode des moindres carrés et correspondent respectivement aux valeurs $2,239 \times 10^{-13} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$ et $1,842 \times 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{s}^{-1}$.

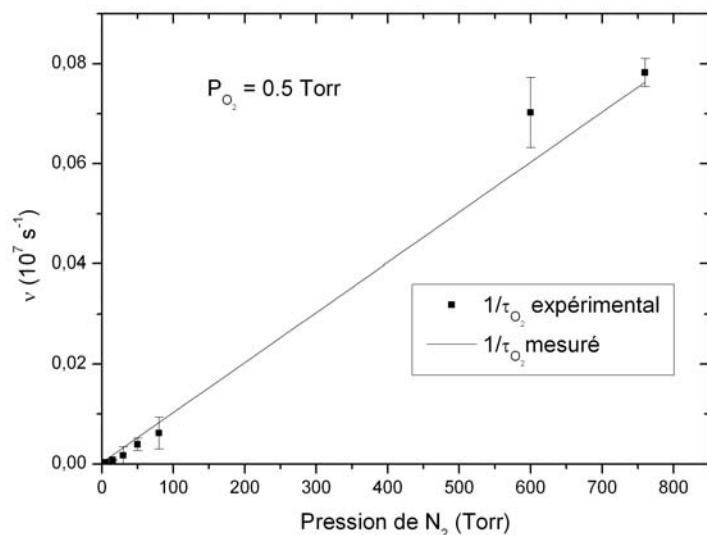


FIGURE 3.21 – Variation de la fréquence de disparition binaire corrélée au terme exponentiel rapide de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ en fonction de la pression à température ambiante pour $P_{O_2} = 0.5$ Torr.

Dans un second temps, la même série de mesures a été effectuée en augmentant d'un ordre de grandeur la concentration en dioxygène. Les variations de la fréquence de disparition ν en fonction de la pression et pour la pression en oxygène de $P_{O_2} = 0,5$ Torr sont donc représentées sur la figure 3.21. Le tableau 3.11 donne les valeurs de la fréquence de disparition mesurée ainsi que l'incertitude élargie en fonction de la pression pour la pression $P_{O_2} = 0,5$ Torr.

La variation de la fréquence de disparition ν évolue encore linéairement en fonction de la pression. Il est donc possible de déterminer les différents paramètres entrant en jeu à partir de l'expression 3.49. Les valeurs des constantes collisionnelles sont les suivantes :

- $k'_2 = 10^5 \pm 0,6 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$
- $k'_3 = 6,0532 \times 10^5 \pm 0,5 \text{ Torr}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$

Pression (Torr)	$P_{O_2} = 0.5 \text{ Torr}$	
	$\frac{1}{\tau_2} \times 10^{+7} \text{ s}^{-1}$	$U(\frac{1}{\tau_2}) \times 10^{+7} \text{ s}^{-1}$
2	-	-
5	0,029	0,05
8	-	-
10	-	-
15	0,082	0,07
20	-	-
30	0,17	0,12
50	0,40	0,14
80	0,62	0,19
200	-	-
300	-	-
600	7,02	0,95
760	7,82	0,19

TABLE 3.11 – Fréquences de disparitions $\frac{1}{\tau_2}$ de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ mesurées à différentes pressions d'azote pour une pression résiduelle d'oxygène de 0,5 Torr à température ambiante.

La détermination de ces deux constantes de disparition k'_2 et k'_3 a aussi été réalisée par la méthode des moindres carrés et correspondent respectivement aux valeurs $3,043 \times 10^{-12} \pm 0,6 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ et $1,842 \times 10^{-11} \pm 0,5 \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$.

En comparant nos mesures à celles déjà parues, différents constats peuvent être envisagés (3.12). Pour ce qui est de la constante $k'_3 = 1,842 \pm 0,5 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ correspondant au transfert vers la molécule d'oxygène on constate que l'augmentation de la pression résiduelle n'influe pas sur sa valeur. Toutefois, en la comparant avec celle obtenue dans une décharge par les travaux de Piper *et al* [PDR87], $k'_3 = 2,8 \pm 0,6 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, on observe une différence significative équivalente à 40 %. Cet écart peut-être encore une fois expliquer d'une part par l'exploitation des différents déclins de luminescence long et difficile et d'autre part par une gamme de pression variant de quelques Torr jusqu'à la pression atmosphérique.

Cependant, par TALIF, Marinelli *et al* [MKGB89] donnent une valeur pour la constante de transfert vers l'oxygène, $k'_3 = 4,3 \pm 0,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, supérieure à celle de Piper *et al* (tableau 3.12). Résultat confirmé par Katayama *et al*, [KDW94] en excitation multiphotonique et par double REMPI¹, qui donnent une valeur de $k'_3 = 5,1 \pm 0,2 \times 10^{-10} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, similaire à celle de Marinelli *et al* (tableau 3.12). Dans leurs calculs, Eastes *et al* [ED96] reprennent les valeurs obtenues par Katayama *et al* et considère que

1. Ionisation Multi-Photonique par Augmentation de la Résonance

	$k'_2(\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	$k'_3(\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	Référence
$P_{N_2}(\text{Pur})$	$2,052 \pm 0,5 \times 10^{-13}$		[RLBM10]
$P_{O_2} = 0,05 \text{ Torr}$	$2,239 \pm 0,5 \times 10^{-13}$	$1,842 \pm 0,5 \times 10^{-11}$	Thèse actuelle
$P_{O_2} = 0,5 \text{ Torr}$	$3,043 \pm 0,6 \times 10^{-12}$	$1,842 \pm 0,5 \times 10^{-11}$	Thèse actuelle

P_{O_2}		
$k'_2(\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	$k'_3(\text{cm}^3\text{s}^{-1})$	Référence
$1,9 \pm 0,5 \times 10^{-13}$	$2,8 \pm 0,6 \times 10^{-11}$	[PDR87]
$2,2 \pm 0,22 \times 10^{-11}$	$4,3 \pm 0,2 \times 10^{-10}$	[MKGB89]
$2,6 \pm 0,2 \times 10^{-11}$	$5,1 \pm 0,2 \times 10^{-10}$	[KDW94,ED96]

TABLE 3.12 – Valeurs des constantes

la CIET² est l'acteur majeur dans les transitions entre les différents états singulets. A la différence de Marinelli *et al* qui considère que dans les transferts entre états singulets englobent le radiatif, le CIET et le quenching.

Pour une faible concentration de pression résiduelle d'oxygène ($P_{O_2} = 0,05 \text{ Torr}$) la valeur de la constante de transfert $k'_2 = 2,239 \pm 0,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$ vers les états singulets est presque identique à celle obtenue pour une pression d'azote pure. Le faible écart correspond vraisemblablement à l'incertitude de mesure plus grande puisque les déclins de luminescence utiles ont été plus difficile à obtenir. On remarque, par ailleurs, que lorsque la pression d'oxygène augmente d'un ordre de grandeur la constante de transfert, $k'_2 = 3,043 \pm 0,6 \times 10^{-12} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, augmente aussi d'un même ordre de grandeur. Toutefois, pour $P_{O_2} = 0,5 \text{ Torr}$ l'incertitude est plus grande puisque plusieurs points correspondant à plusieurs pressions sont manquants (figure 3.21).

La comparaison avec Piper *et al* [PDR87], $k'_2 = 1,9 \pm 0,5 \times 10^{-13} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, montre encore des écarts surtout pour la pression résiduelle de $P_{O_2} = 0,5 \text{ Torr}$. Toutefois, les valeurs de nos mesures sont d'un ordre de grandeur inférieure à celles de Marinelli *et al* et Katayama *et al* respectivement $k'_2 = 2,2 \pm 0,22 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$, $k'_2 = 2,6 \pm 0,2 \times 10^{-11} \text{ cm}^3\text{s}^{-1}$. L'explication de l'ensemble de ces écarts correspond encore à la gamme de pression (presque deux ordres de grandeurs de différences) mais surtout au couplage entre singulet mis en évidence.

Ainsi, bien que nos mesures puissent être entachées par une incertitude non négligeable nous pouvons supposer qu'une amélioration de l'obtention de nos mesures donnerait des valeurs qui convergeraient vers celles de Marinelli *et al* et de Katayama *et al*. D'autant plus que dans l'obtention de la constante k'_3 Piper *et al*, Marinelli *et al* et Katayama *et al* considèrent majoritairement que l'influence du couplage $a^1\Pi_g \longleftrightarrow$

2. Collision Induite par Transition Electronique

$a^1\Sigma_u^-$ et ce pour de basse pression. Or comme déjà démontré dans notre gamme de pression ce couplage intervenait bien moins dans l'obtention de la constante k'_2 (section 3.7.2) .

C'est pourquoi, le transfert correspondant à l'obtention de la constante k'_3 confirme que la présence d'oxygène réduit les transferts vers les états singulets et surtout réduit le couplage $a^1\Pi_g \longleftrightarrow w^1\Delta_u$ constaté dans notre gamme de pression. Notons, du moins pour les deux pressions résiduelles d'oxygène 0,05 et 0,5 Torr, que l'influence de cette concentration a une influence constante et ceux pour des pressions en azote proche de la pression atmosphérique. Enfin l'amélioration des mesures avec des pressions résiduelles supérieures à 0,5 Torr permettrait de confirmer la diminution du couplage $a^1\Pi_g \longleftrightarrow w^1\Delta_u$ et la convergence de notre constante k'_3 vers celle de attendue.

3.11 Conclusion

Des études expérimentales et numériques ont été réalisées pour comprendre les schémas cinétiques suite au peuplement sélectif de l'état moléculaire singulet $a^1\Pi_g(\nu = 0)$ à $\lambda = 289,88$ nm. La déclin de luminescence *UVL* enregistré, derrière un filtre interférentiel centré autour de 145 nm, est traduit par l'expression de deux termes exponentiels, lent et rapide, correspondant à la création de deux états moléculaires respectivement $a^1\Pi_g$ et $a^1\Sigma_u^-$. Nos valeurs mesurées sont, pour moitié, similaires aux valeurs déjà connues. La compréhension de l'écart observé pour l'autre moitié trouvent sa réponse d'une part dans la gamme de pression qui est bien plus grande dans notre cas (jusqu'à 1 bar) et d'autre part dans le couplage très fort observé entre les états moléculaires $a^1\Pi_g$ et $w^1\Delta_u$. Par ailleurs la variation de la température à confirmer l'influence de ce couplage. Plus la température diminue et plus la valeur de la constante de quenching relative mesurée se rapproche de la valeur de la constante de quenching vraie. Enfin, l'influence de la concentration de l'oxygène a permis de confirmer une nouvelle fois le fort couplage entre les états moléculaires $a^1\Pi_g$ et $w^1\Delta_u$ qui se réduit lorsque la concentration d'oxygène augmente.

Chapitre 4

Caractérisation électrique et spectroscopique d'une décharge à barrières diélectriques Mono-Filamentaire (MF-DBD) dans l'azote

Les plasmas froids hors équilibre thermodynamique générés par décharges à barrières diélectriques présentent un grand intérêt pour la production de photons énergétiques ($h\nu > 10$ eV), de radicaux et d'ions pour des applications industrielles. Certaines de ces applications concernent le traitement photo-chimique de l'eau [ABP⁺05], la décomposition des composés organiques volatiles (COV) [KYCB04, BHO⁺05], la décontamination et la stérilisation, la réalisation de sources non-coherentes de rayonnement ultraviolet lointain ou ultraviolet ($UV : 200 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$) [KSB99, MMB05], la déposition de matériau [BJT⁺98], le traitement des gaz d'échappement [DGAH⁺04], etc.

La plupart des sources émettant dans le domaine UVL sont des décharges à base de gaz rares. Le rendement de conversion (énergie électrique en rayonnement) de ces décharges à excimères peut atteindre 50 % [VH96, HV01, CM03, CMWK04, CKW10].

Afin de comprendre le comportement des décharges à barrières diélectriques à base de gaz rares, des décharges monofilamentaires ($MF - DBDs$) ont été étudiées dans le xénon [AM00, SMM⁺09a], dans l'argon [MSM⁺04a] et dans le krypton. Les

études temporelles des principales émissions *UVL* de ce type de décharges fonctionnant à des fréquences de l'ordre de la dizaine de kilohertz, sont importantes pour comprendre la cinétique de la phase de post-décharge [AM00, ZG01, MSM⁺04a, SMM⁺09a]. Il est nécessaire d'opérer avec un filament unique par alternance de la tension d'alimentation afin de définir précisément l'instant initial de la décharge à partir de l'évolution de son courant impulsionnel. Dans ces conditions, toutes les émissions peuvent être attribuées sans ambiguïté à un même filament. Ces travaux ont beaucoup contribué à la compréhension de la phase de post-décharge dans les gaz rares lourds.

Durant ces trente dernières années, les décharges dans l'azote à pression atmosphérique font l'objet d'un intérêt grandissant en raison de leurs nombreuses applications potentielles. [KEE97]. Parmi ces applications, on peut citer le traitement de surface des polymères en vue de modifier les propriétés d'adhérence. De telles surfaces peuvent être simplement modifiées par traitement *DBD* dans l'air ambiant. Un nombre croissant de programmes de recherche scientifique est dévoué à la décomposition des oxydes d'azote et de soufre des gaz d'échappement, ainsi que des *COVs* émanants des nombreuses sites industrielles à grande échelle, pour lesquelles les techniques associées aux décharges couronnes sont donc utilisées. Cependant, pour des applications où des puissances spécifiquement élevées ou des basses températures des gaz sont nécessaires, les *DBDs* constituent désormais une alternative incontournable aux décharges couronnes.

Les *DBDs* à pression atmosphérique sont diffuses (homogènes) ou multifilamentaires [OKUK93]. Les *DBDs* homogènes dans l'azote sont souvent destinées au traitement de surface [WBK⁺03]. Néanmoins, des filaments peuvent apparaître de manière aléatoire lors de l'allumage ou, dans une moindre mesure, durant un fonctionnement en régime établi peuvent nuire à la qualité du traitement. Pour les deux types de *DBDs*, une bonne connaissance du comportement électrique, spectroscopique et cinétique de la décharge monofilamentaire est nécessaire, afin de les optimiser pour des applications spécifiques. Afin d'étudier les *DBDs* filamentaires dans l'azote, certains auteurs ont étudié des décharges multifilamentaires [LSvdG⁺01] ou monofilamentaires dans des mélanges à base d'azote [KBW⁺05].

Contrairement aux gaz rares qui émettent des rayonnements de faibles largeurs spectrales principalement dans le domaine *UVL*, l'azote émet dans une large gamme de longueurs d'ondes, allant de l'*UVL* à l'infrarouge. Les outils de diagnostics que nous avons élaboré lors des précédentes études dans les gaz rares sont aussi adaptés pour étudier les *DBDs* dans l'azote. Nos objectifs à long terme concernent l'optimi-

sation de la productions d'espèces actives pour des applications environnementales et biomédicales. Il est important de procéder à une approche à la fois expérimentale et numérique, où les expériences servent à valider les modèles numériques. Le but de ce travail préliminaire à caractère purement expérimental est de réaliser simultanément la caractérisation électrique et spectroscopique d'une décharge mono-filamentaire dans l'azote pur. L'originalité de l'étude réside dans les mesures spectroscopiques, allant de l'*UVL* au proche infrarouge, réalisées sur des *MF - DBDs* spatialement stables dans l'azote. Ceci constitue la première étape conduisant à l'obtention des premières données électriques et spectroscopiques indispensables à la validation future des modèles cinétiques et électrodynamiques de ces décharges monofilamentaires.

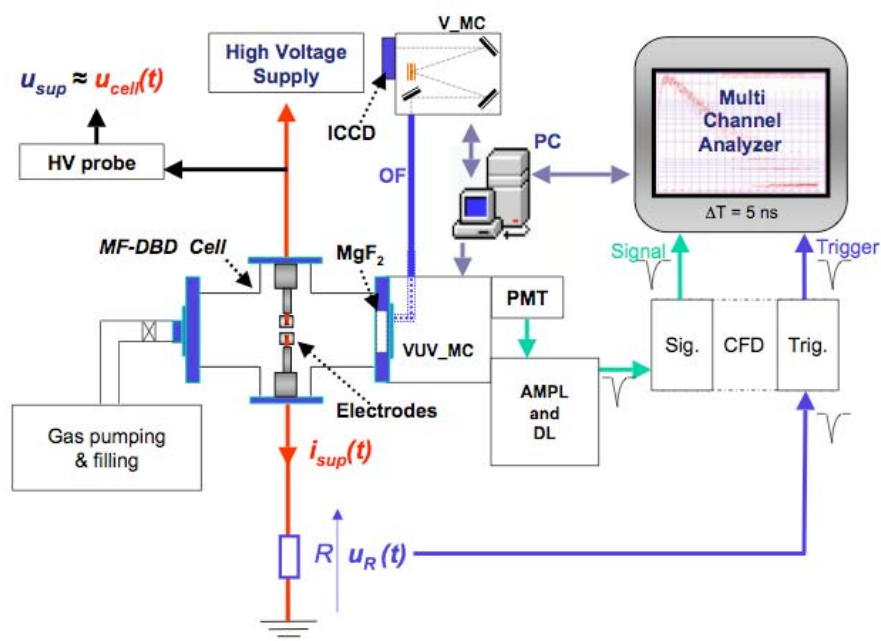


FIGURE 4.1 – Montage expérimental de la Décharge à Barrières Diélectriques Mono-Flamentaire

Sig : Signal PM, *Trig* : Signal de déclenchement et *CFD* : Discriminateur à fraction constante

4.1 Dispositif expérimental

Afin d'effectuer la caractérisation électrique et spectroscopique de la *DBD* mono filamentaire dans l'azote pur, nous utilisons le dispositif expérimental qui a permis d'étudier les *MF - DBDs* dans les gaz rares lourds. Il a été cependant adapté pour répondre aux exigences du gaz moléculaire (figure 4.1). Il est constitué d'une cellule *DBD* (figure 4.3) associée à son système de pompage/remplissage, son alimentation

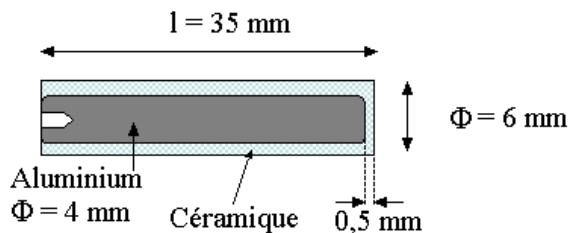
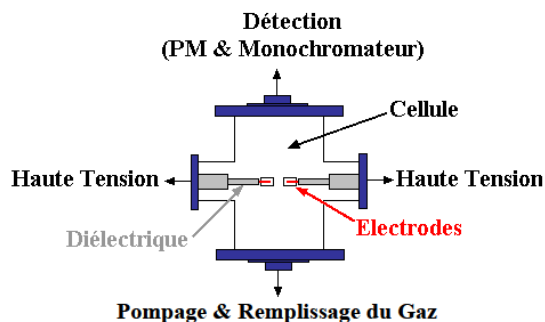
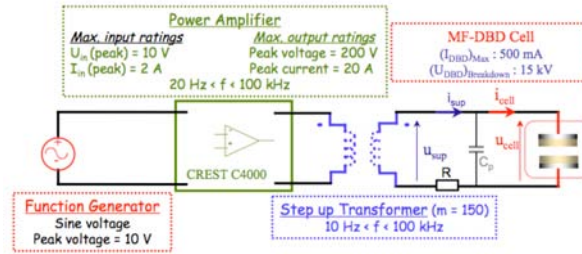
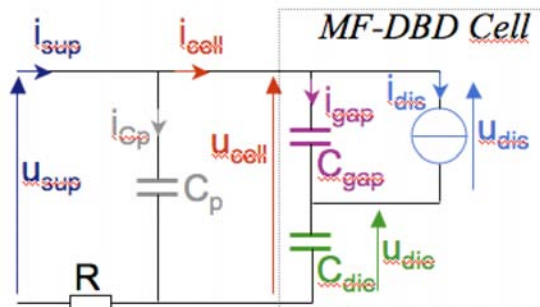
FIGURE 4.2 – Dimension de l'électrode plane de la *MF-DBD*(a) Schéma de principe de la *MF-DBD*(b) Photographie de la *MF-DBD*

FIGURE 4.3 – Cellule d'analyse

électrique ainsi que les dispositifs de mesures électriques et spectroscopiques. La cellule *MF-DBD* est une enceinte cylindrique fermée en verre, ayant deux ouvertures latérales diamétralement opposées.

Chacune d'elles porte un passage haute tension (isolé de la cellule : 15 kV) dont une extrémité est équipée d'une électrode cylindrique en aluminium ayant un diamètre de 4 mm. Ces électrodes métalliques sont recouvertes d'un matériau diélectrique isolant (MAKOR : permittivité électrique relative, $\epsilon_R = 4,0$) épais de $d_{die} = 0,5$ mm sur sa face avant plate (figure 4.2). De telles petites électrodes plates en configuration de double barrière diélectriques assure l'établissement d'un filament unique par alternance de la tension d'alimentation $u_{sup}(t)$ [MSM⁺04a]. La distance inter électrode est maintenue à $d = 1$ mm, afin d'obtenir des *MF-DBDs* stables dans l'azote pur à une pression $P_{N_2} = 760$ Torr, avec notre alimentation sinusoïdale à une fréquence $f = 7,8$ kHz. La cellule est quotidiennement vidée aussi bas que 10^{-7} Torr, avant d'être fraîchement remplie avec de l'azote (Air Liquide) ayant une pureté de 99,999 %. Les impuretés initialement présentes dans le gaz sont : O_2 , H_2 , CO , CO_2 , $CNHM$ ($< 0,1$ p.p.m., chacun) et H_2O ($< 0,5$ p.p.m.) (tableau 2.4).

La figure 4.4 représente le circuit d'alimentation, et leurs performances significa-

FIGURE 4.4 – Circuit électrique de la *MF-DBD*FIGURE 4.5 – Circuit électrique équivalent de la *MF-DBD*

tives sont rappelées. La tension sinusoïdale réglable délivrée par un générateur de fonctions est amplifiée au moyen d'un amplificateur de puissance audio CREST C4000 (4000 W, en mode pont à 1 kHz), puis élevée via un transformateur ferrite (rapport de transformation = 150). La tension d'alimentation de la *DBD* $u_{sup}(t)$ disponible au secondaire du transformateur est mesurée à l'aide d'une sonde haute tension (Tektronix P6015A), tandis que le courant délivré par le secondaire $i_{sup}(t)$ est mesuré via une résistance série $R = 50 \Omega$ placée du côté de l'électrode à la masse. Les deux signaux électriques sont enregistrés à l'aide d'un oscilloscope numérique avec une fréquence d'échantillonnage de 10 GHz et une bande passante de 1 GHz (Tektronix TDS 5054B).

Un hublot transparent en MgF_2 est montée sur la face avant de la cellule *DBD* pour permettre les mesures spectroscopiques de l'*UVL* au proche infrarouge. Les spectres d'émission du proche *UV* au proche infrarouge sont obtenus avec un spectrophotomètre visible (V_MC : Acton Spectra Pro 2556i, en configuration Czerny-Turner, et avec une focale de 0.5 m) équipée de 3 réseaux de diffraction ayant 600, 1800 ou 2400 traits/mm. Le détecteur optique monté sur ce monochromateur est une caméra "Intensified Charge Coupled Device" (ICCD : Princeton Instruments, 512x512 pixels) 2D et 32-bits. Son domaine spectral s'étend de 195 à 920 nm. Les photons émis par la décharge sont acheminés vers l'entrée du monochromateur V_MC à travers une fibre optique de 3 mètre le long (OF : UV-Silicon LG-455-020-3). Pour les mesures dans le domaine *UVL* la

fibre optique (OF) et le spectrophotomètre (V_MC) sont remplacés par un monochromateur *UVL* de focale 0.3 m (VUV_MC, dans la configuration Czerny-Turner aussi) équipé d'un tube photomultiplicateur rapide "solar blind" (PMT) opérant en mode de comptage de photon. Les impulsions anodiques du détecteur (Signal) sont retardées par une ligne à retard (DL), puis mises en forme par un discriminateur à fraction constante (CFD-Sig) pour être finalement dirigées vers l'analyseur multicanaux (Stanford Research SR430), comme au chapitre 3 (même résolution de 5 ns). Afin de classer les photons suivant leurs instants d'émission, l'origine des temps doit être bien identifiée. Elle coïncide avec le front rapide de montée de l'impulsion du courant délivré par l'alimentation. Un amplificateur rapide, et un second discriminateur à fraction constante (CFD-Trig) sont aussi utilisés. Le spectre d'émission *UVL* est construit en sommant tous les photons de chaque déclin de luminescence pour une position spectrale (entre 120 et 200 nm) et en accumulant le comptage sur un grand nombre de décharges de l'alternance positive. Pour chaque enregistrement, nous vérifions que la probabilité de capter plus d'un photon dans un même canal temporel soit toujours inférieure à 1 ‰. Tous les spectres d'émission sont enregistrés sur le premier ordre d'interférence du réseau de diffraction. La largeur spectrale de sortie $\Delta\lambda_{exit}$ et le pas de déplacement en longueur d'onde $d\lambda_{step}$ sont égaux. Nos spectres *UVL*, *UV*, visible et proche *IR* sont tracés sans correction de la transmission de dispositif de détection. Pour les mesures *UVL* (130-200 nm), le hublot en MgF_2 joue aussi le rôle de filtre passe-haut. Pour les émissions UV (200-400 nm), l'air est un filtre passe-haut naturel. Pour les deux domaines 400-600 nm et 600-900 nm, respectivement, soit un filtre Corning 0-53 (coupure basse : 340 nm) ou MTO J517a (coupure basse : 517 nm) est employé. La fenêtre spectrale de mesure est respectivement 0,5 nm, 0,016 nm, 0,020 nm et 0,073 nm pour ces différents domaines.

4.2 Caractérisation électrique de la MF-DBD dans l'azote pur

4.2.1 Modélisation électrique macroscopique

Pour pallier à l'absence d'un modèle physique et microscopique de la décharge, un modèle électrique simplifié a été proposé par Liu et Neiger [LN01]. Ce dernier traduit le comportement dynamique et macroscopique des décharges possédant une symétrie de révolution. Ainsi dans un premier temps, une caractérisation rapide de la décharge *DBD* peut-être réalisée tandis que dans un second temps une comparaison des résultats

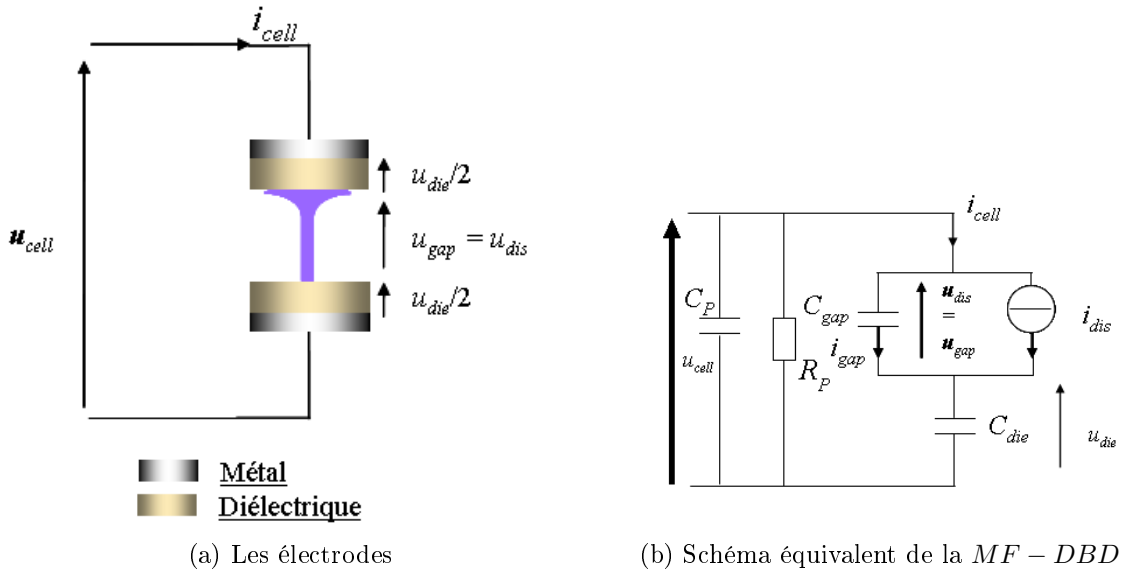


FIGURE 4.6 – Modélisation électrique des électrodes et de la micro-décharge

obtenus avec les données bibliographiques est faite. Toutefois le modèle ne prend en considération ni les décharges surfaciques sur les diélectriques ni le processus de perte de charge.

Dans cette représentation, les électrodes sont schématisées par deux pièces de métal planes et parallèles recouvertes par un diélectrique (figure 4.6a) et le circuit électrique est représenté par un schéma équivalent (figure 4.6b). Les seules caractéristiques accessibles par mesure directe sont le courant de décharge $i_{cellule}(t)$ traversant la cellule et la tension $u_{cellule}(t)$ appliquée entre les deux électrodes. C_{gap} est la capacité due au gaz, C_{die} est la capacité associée aux deux diélectriques. C_p est la capacité passante due aux cablages et aux sondes. Enfin, R_p est la résistance de fuite du cablage. Les grandeurs restantes, la tension $u_{dis}(t)$, le courant $i_{dis}(t)$ et la puissance $P_{dis}(t)$, sont obtenues à partir des ces grandeurs mesurables [Led05].

4.2.1.1 Mesures électriques

L'obtention de la tension d'alimentation $u_{cell}(t)$ est réalisée à partir d'une sonde haute tension *Tektronic P61015A* ($U_{max} = 20$ kV). Cette dernière a comme caractéristiques une bande passante de 75 MHz, un temps de montée de 5 ns et un rapport de transformation de 1000. La mesure du courant $i_{cell}(t)$ aux bornes de la cellule est obtenu à partir d'une charge résistive, R_i de 50 Ω , placée en série (figure 4.1). Enfin un oscilloscope numérique *TDS 5034B* permet d'enregistrer les signaux électriques.

Ce dernier a comme caractéristiques une bande passante de 350 MHz, une fréquence d'échantillonnage de 5 GHz et plus de 10^6 de point de stockage.

4.2.1.2 Obtention des grandeurs non mesurables

L'obtention des grandeurs inaccessibles à la mesure direct, la tension $u_{dis}(t)$ et le courant $i_{dis}(t)$, peuvent se déduire des grandeurs mesurables $u_{cellule}(t)$ et $i_{cellule}(t)$. En effet toutes ces grandeurs sont reliées par les équations caractéristiques du circuit schématisé (figure 4.6). Le résultat est ensuite déterminé par la résolution à l'aide d'un programme MatLab des équations ci-dessous :

$$u_{cell}(t) = u_{die}(t) + u_{dis}(t) \quad (4.1)$$

$$i_{cell}(t) = i_{gap}(t) + i_{dis}(t) \quad (4.2)$$

De la mesure des deux grandeurs accesibles, équations 4.1 et 4.2, on détermine numériquement le courant (équation 4.3) et la tension de la décharge (équation 4.4).

$$i_{dis}(t) = i_{cell}(t) - i_{gap}(t) = i_{cell}(t) - C_{gap} \frac{du_{dis}(t)}{dt} = \left(1 + \frac{C_{gap}}{C_{die}}\right) \cdot i_{cell}(t) - C_{gap} \frac{du_{cell}(t)}{dt} \quad (4.3)$$

$$\frac{du_{dis}(t)}{dt} = \frac{1}{C_{gap}} \cdot (i_{cell}(t) - i_{dis}(t)) \quad (4.4)$$

De la mesure du courant $i_{cell}(t)$ on obtient la valeur de la tension aux bornes du diélectrique (équation 4.5 et 4.6), où $q_{die}(0)$ représente la charge totale déposée sur le diélectrique au début de la demi-période précédente.

$$\frac{du_{die}(t)}{dt} = \frac{i_{cell}(t)}{C_{die}} \quad (4.5)$$

$$u_{die}(t) = \frac{1}{C_{die}} \cdot \int_0^t i_{cell}(t) \cdot dt + \frac{q_{die}(0)}{C_{die}} \quad (4.6)$$

Enfin de l'équation 4.1 et après l'obtention de $u_{die}(t)$ (équation 4.6) on peut calculer la puissance moyenne de la décharge et ainsi obtenir l'énergie déposées dans un

seul filament d'énergie $E_{1_{dis}}$.

$$p_{dis}(t) = u_{dis}(t) \cdot i_{dis}(t) \quad (4.7)$$

$$E_{1_{dis}} = \int_0^{T/2} p_{dis}(t) \cdot dt = \frac{\langle p_{dis} \rangle}{2 \cdot f} \quad (4.8)$$

où f représente la fréquence délivrée par le *GBF*.

4.2.2 Comportement électrique de la MF-DBD dans l'azote pur

Afin d'analyser le comportement électrique de la *MF-DBD*, des formes d'ondes représentatives de u_{sup} et i_{sup} ont été enregistrées et exploitées au moyen d'un modèle macroscopique (comportemental) déjà utilisé par Liu and Neiger [LN01] pour déterminer la tension u_{dis} aux bornes du plasma ainsi que le courant i_{dis} qui le traverse. La tension d'alimentation u_{sup} et son courant i_{sup} sont représentés par la figure 4.7 sur une période $T = 1/f$. Comme expliqué plus haut, la tension de la cellule u_{cell} est quasiment identique à u_{sup} , et i_{cell} est à peine distinct de i_{sup} à $f = 7,8$ kHz.

Les grandeurs caractéristiques comme l'amplitude, la fréquence, les temps de montée et de descente des signaux électriques, l'énergie et la charge injectée dans un filament sont notées x et elles correspondent à des valeurs moyennes obtenues à partir de $N = 101$ échantillons. L'incertitude Δx de chaque grandeur est calculée suivant les règles générales établies par le guide "ISO in Guide to the Expression of Uncertainty in Measurement" [98-09], en multipliant l'écart type σ_X de chaque grandeur x , par un facteur d'élargissement $\beta = 2$ ($\Delta x = \beta \cdot \sigma_X$) et qui définit un niveau de confiance d'environ 95 %. Les écarts types sont obtenus par la fonction appropriée de l'oscilloscope numérique.

La tension d'alimentation : $U_{Max} = (13220 \pm 43)$ V et $f = (7,79 \pm 0,02)$ kHz. L'amplitude du courant traversant la cellule est $I_{cell-Max} = (200,0 \pm 2,5)$ mA, et les valeurs de son temps de montée et temps de descente sont respectivement $(36,6 \pm 3,5)$ ns et $(124 \pm 4,5)$ ns. Pour les amplitudes de u_{sup} et i_{sup} , les incertitudes relatives de mesures sont respectivement : $\frac{\Delta U}{U} = 0,32\%$ et $\frac{\Delta I}{I} = 1,23\%$. Nous admettons que nos tensions et courants sont tous connus avec ces incertitudes là.

La tension d'alimentation et son courant sont représentés par la figure 4.8, avec une échelle temporelle dilatée et correspondant à la durée de la décharge, à partir de son instant d'amorçage (t_B) jusqu'à son extinction (t_E). Sur la figure 4.9, nous donnons la tension de la décharge u_{dis} et son courant i_{dis} ainsi que u_{cell} et la chute totale de

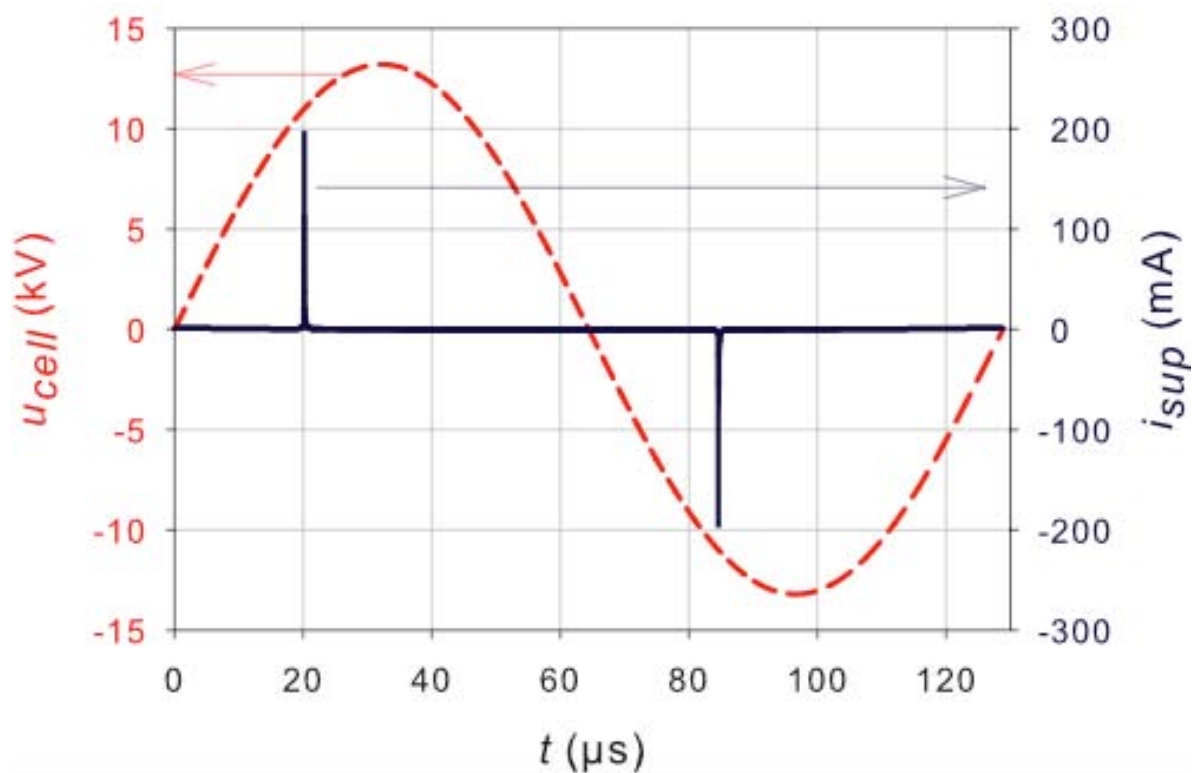


FIGURE 4.7 – Tension aux bornes de la cellule et courant d'alimentation à $f = 7,8$ kHz, sur une période

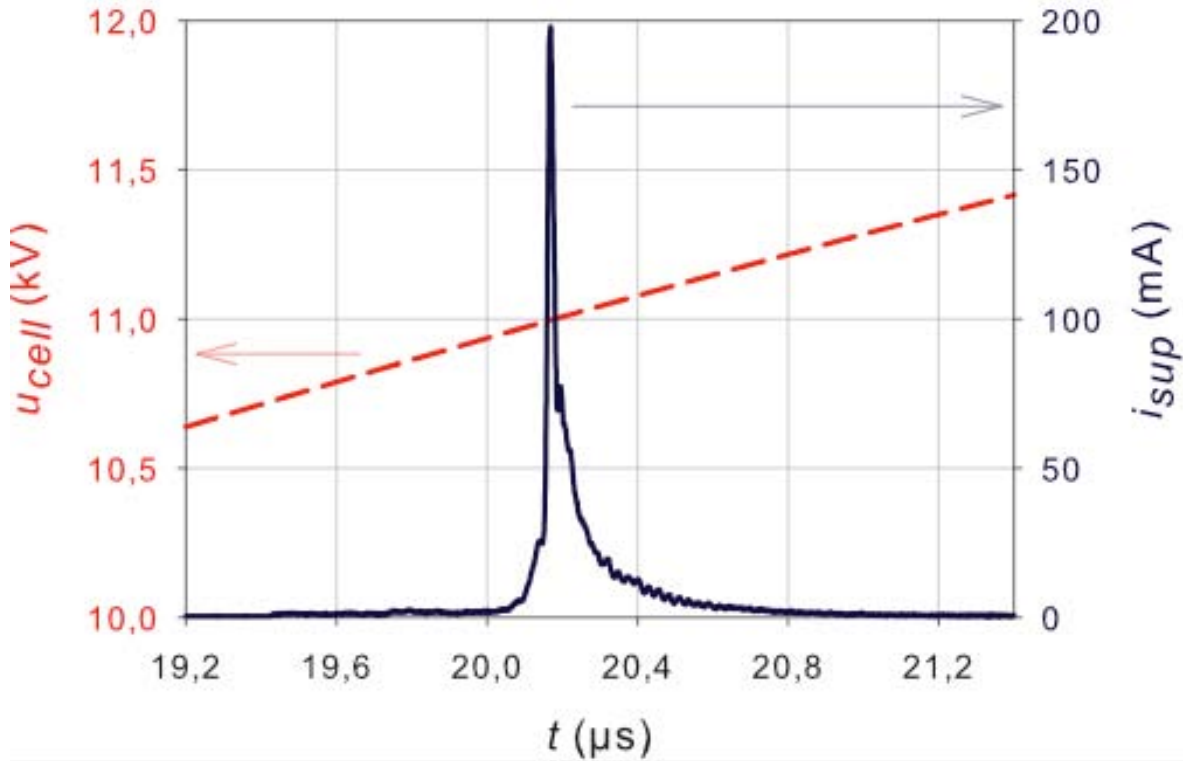


FIGURE 4.8 – Tension aux bornes de la cellule et courant d'alimentation avec une échelle dilatée : $t_B < t < t_E$)

la tension u_{die} aux bornes des diélectriques, durant l'alternance positive. Les différents courants et tensions du circuit sont donnés sur la figure 4.10 avec une échelle dilatée permettant ainsi de suivre les différentes phases significatives de la décharge. Pendant l'alternance positive nous pouvons distinguer les phases suivantes :

- (i) $0 < t < t_B = 19,246 \mu\text{s}$: Diviseur de tension purement capacitif. Initialement la chute de tension totale aux bornes des diélectriques $u_{die}(t = 0 \text{ s})$ est négative, à cause de la nette charge négative accumulée sur les surfaces diélectriques durant la précédente micro décharge (alternance négative). La tension initiale mesurée aux bornes de la décharge est : $u_{dis}(t = 0) = U_0 = \frac{|q_{die}(t=0)|}{C_{die}} = (7,500 \pm 0,024) \text{ kV}$. Puis, u_{dis} croît suivant l'équation du diviseur capacitif de l'équation 4.9. Tant que cette tension n'est pas suffisamment élevée pour initier une décharge, $i_{cell-Pulse}$ et par conséquent i_{dis} valent tous les deux zéro ampère.

$$u_{dis} = \left(\frac{C_{dis}}{C_{gap} + C_{dis}} \right) \cdot u_{cell} + U_0 = 0,86 \cdot u_{cell} + U_0 \quad (4.9)$$

A l'instant $t = t_B$, la tension du gaz u_{dis} atteint sa valeur maximale lorsque le champ électrique axial aux bornes de l'espace inter électrodes est suffisamment

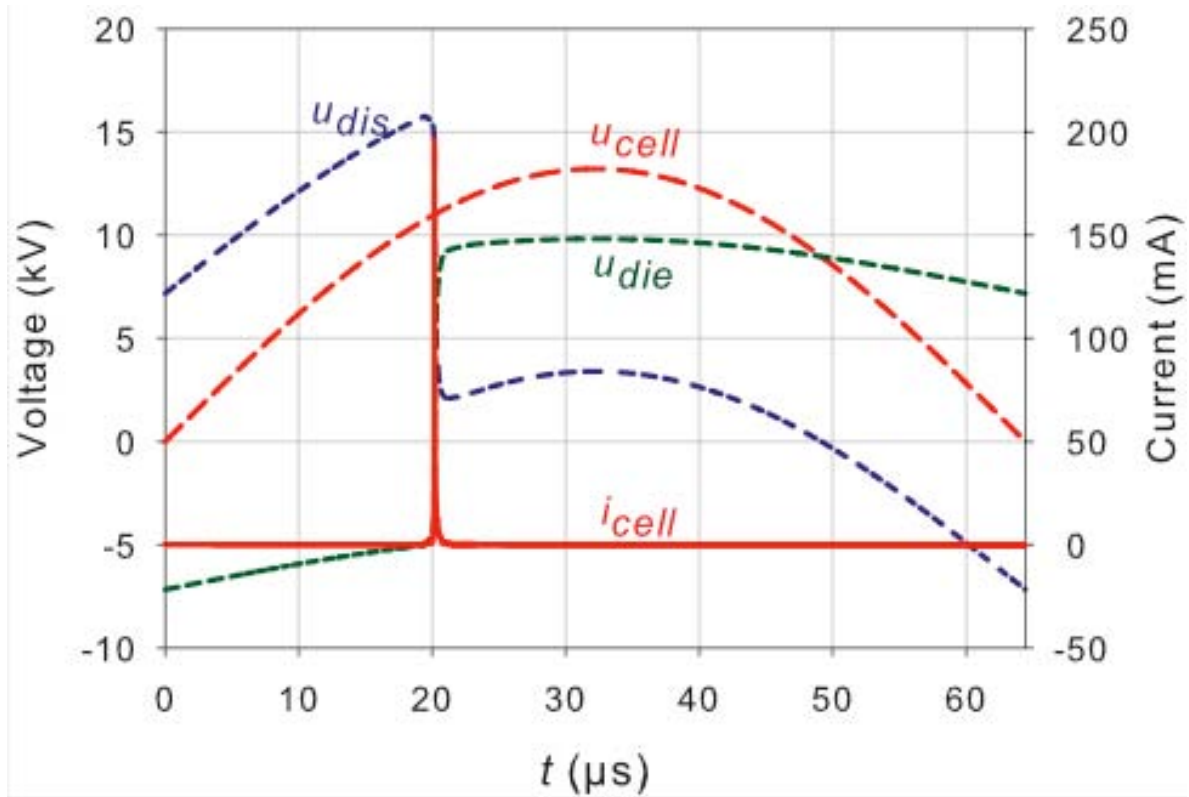


FIGURE 4.9 – u_{cell} , u_{dis} , u_{die} and i_{cell} à $f = 7,8$ kHz (alternance positive)

élevé pour amorcer une décharge. Par soucis de simplification, désormais nous considérerons une nouvelle échelle temporelle t' dont l'origine coïncide avec l'instant d'amorçage t_B , c'est-à-dire $t' = t - t_B$.

- (ii) $t' = 0$ ns : Amorçage ($t = t_B$). Le gaz s'amorce et i_{dis} commence à croître lorsque la charge d'espace est suffisamment élevée pour accélérer les "électrons germes" présents dans le gaz. A cet instant t_B , la tension aux bornes du gaz atteint sa valeur maximale, la tension d'amorçage $V_B = u_{dis}(t_B) = (15,752 \pm 0,051)$ kV. Ceci correspond à un champ électrique réduit axial (E/N) égal à (644 ± 2) Td (avec $1 \text{ Td} = 10^{-17} \text{ V cm}^2$). La tension aux bornes de la cellule et des diélectriques sont respectivement : $u_{cell}(t_B) = (10,725 \pm 0,035)$ kV et $u_{die}(t_B) = (-5,027 \pm 0,016)$ kV.
- (iii) $0 \text{ ns} < t' < 849 \text{ ns}$: Phase de stabilisation Townsend. Après l'amorçage, i_{dis} croît graduellement tandis que u_{dis} décroît très lentement autour de 15,7 kV. Ce retard (time-lag) qui dure ici environ 0,8 μs , a été observé seulement dans des *DBDs* filamenteuses à base d'azote. Selon Yurgelenas et Wagner [YW06] qui ont réalisé une étude de modélisation d'une *DBD* dans les mélanges binaires N_2/O_2 à pression atmosphérique ($d = 1,2$ mm), les charges résiduelles jouent

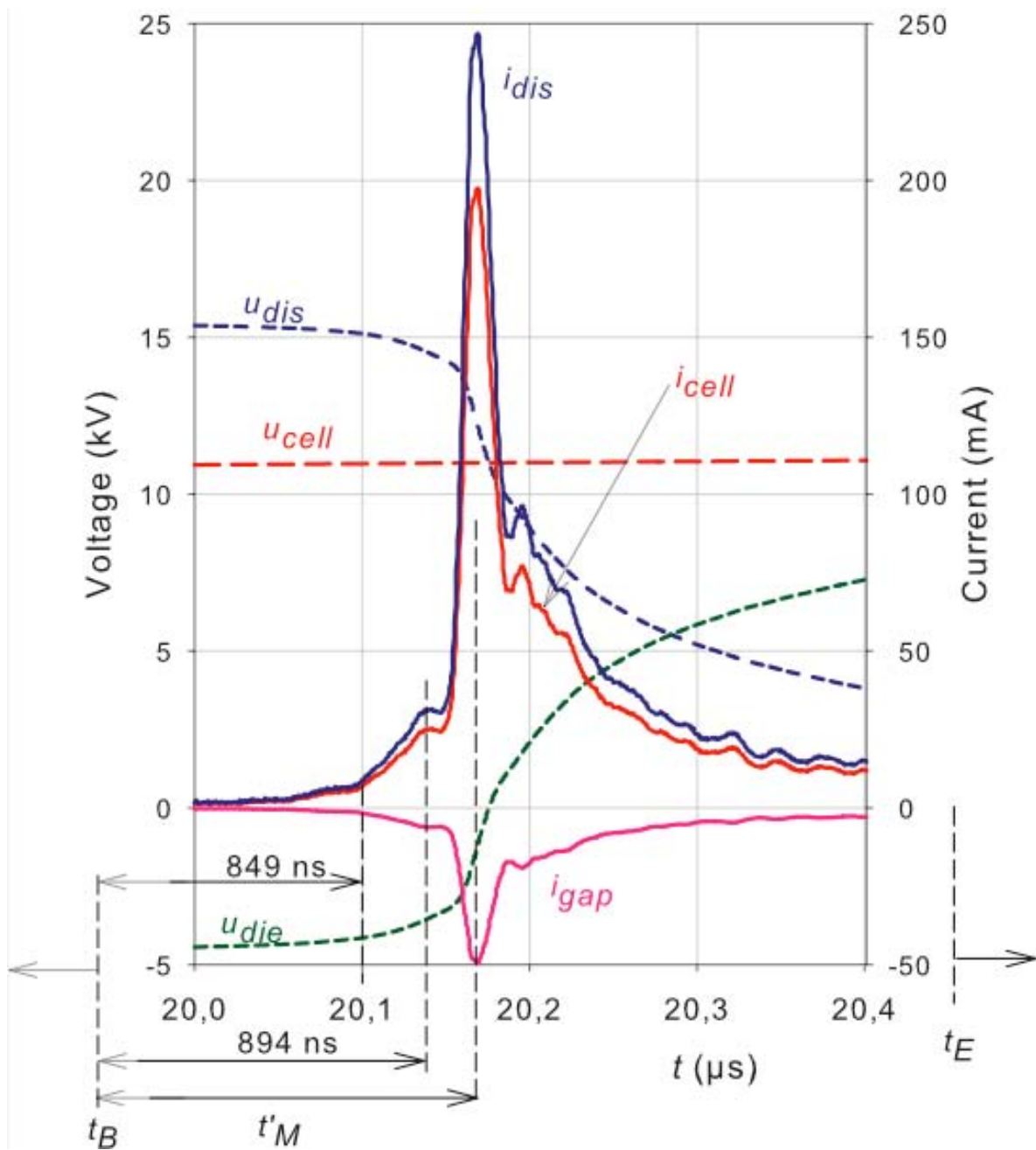


FIGURE 4.10 – u_{cell} , u_{dis} , u_{die} and i_{cell} à $f = 7,8$ kHz (échelle dilatée < durée de la décharge)

un rôle important dans la formation de la micro-décharge (*MD*). D'après leurs calculs, durant cette première phase de décharge qu'ils ont dénommé "phase de stabilisation de Townsend", les électrons germes sont lentement démultipliés à travers des processus d'ionisation et sont ensuite accumulés sur le diélectrique anodique, laissant ainsi derrière eux une nette densité ionique dans l'espace inter électrodes. Il s'en suit que les ions demeurent prédominants dans le gaz. Le courant de décharge (la densité électronique axiale) croît lentement. Durant la phase de stabilisation où un fond continu de charges est accumulé, le champ électrique axial demeure presque constant le long de l'axe de la décharge. Il peut durer quelques μs dans l'air à pression atmosphérique, et la densité électronique reste relativement faible. Dans d'autres gaz comme l'argon et le xénon, cette phase de stabilisation est généralement esquivée [MSM⁺04a, MLSM07]. Il semblerait donc que dans les *DBDs* à base d'azote (gaz moléculaire particulièrement électronégatif) le processus d'amorçage soit différent d'un amorçage de Townsend classique usuellement rencontré pour des valeurs aussi élevées (76 Torr.cm) du produit p.d dans les gaz nobles.

- (iv) $849 \text{ ns} < t' < 894 \text{ ns}$: Propagation de l'avalanche électronique ou phase dominée par la charge d'espace. La phase de stabilisation est ensuite suivie d'un accroissement exponentiel des particules chargées (électrons et ions) à chaque position de l'espace inter électrodes. Le courant de décharge i_{dis} croît alors très rapidement. Lorsque les électrons atteignent l'anode à environ $t' = 894 \text{ ns}$, les charges accumulées sur les diélectriques réduisent le champ électrique axial et cet instant correspond au premier pic de courant à environ 30 mA. Pendant ce temps, i_{dis} chute très lentement. Un tracé en semi-log de $i_{dis}(t)$ (non donné ici) montre que pendant la propagation électronique i_{dis} croît quasi-exponentiellement avec une constante de temps $\tau_{avalanche} \approx 100 \text{ ns}$, quasi-indépendant de la pression de 100 à 760 Torr.
- (v) $894 \text{ ns} < t' < t'_M = 923 \text{ ns}$: Propagation du streamer cathodique ou onde d'ionisation ou phase filamentaire. La précédente phase, dominée par la charge d'espace, est suivie de la propagation très rapide d'une onde d'ionisation (streamer) vers la cathode et initiée par des photoélectrons secondaires issus du diélectrique cathodique. La recombinaison des ions positifs avec ces électrons secondaires provoque un accroissement de la densité électronique qui croît exponentiellement avec la distance de son positionnement par rapport à la cathode. Durant cette phase (durée = 29 ns), i_{dis} décroît très rapidement. Lorsque l'onde d'ionisation atteint la cathode, l'accroissement du courant de décharge se ralentit

à cause des charges additionnelles déposées sur la cathode. Ce fléchissement du courant de décharge n'est pas observé dans nos conditions probablement parce que le streamer se propage trop vite, la charge d'espace étant très élevée à une telle pression. La charge déposée sur les deux diélectriques, pour $t' > t'_M$, abaisse le champ électrique axial. Néanmoins, le champ électrique radial au voisinage de la cathode devient suffisamment élevé pour y initier une décharge de surface. La formation d'une fine couche cathodique lumineuse prend ainsi naissance et a pour effet d'accroître le courant de décharge. Jusqu'à $t' = t'_M$, ce dernier phénomène prend le dessus sur l'abaissement du champ électrique axial.

- (vi) $t'_M < t' < t'_E = t - t_E = 2000$ ns : Formation de la couche cathodique. Lorsque $t' = t'_M$, i_{dis} atteint sa valeur maximale et les charges déposées sur les diélectriques prédominent sur l'effet de l'accroissement de la section de conduction à la cathode. La couche cathodique se développe toujours tandis que courant de décharge i_{dis} chute brutalement. Nous avons vérifié que les oscillations observées à la fin de la phase d'extinction du courant ne correspond pas à des réflexions du courant impulsionnel dans les câbles.
- (vii) $t' = t'_E$: "Etouffement" de la décharge. A $t' = t'_E$ lorsque la conductivité du plasma est nettement affaiblie principalement due à l'accumulation des électrons et ions sur les surfaces opposées des diélectriques, la décharge "s'étouffe" : $i_{dis} = 0$ mA. La tension du gaz atteint alors son minimum $V_E = (2097 \pm 7)$ V (tension d'extinction). Le champ électrique réduit axial est alors $(86,0 \pm 0,3)$ Td. A cet instant particulier, les tensions aux bornes de la cellule et des diélectriques sont respectivement : $u_{cell}(t_E) = (11,365 \pm 0,037)$ kV et $u_{di\epsilon}(t_E) = (9,268 \pm 0,030)$ kV.
- (viii) $t' > t'_E$: Post-décharge. Le déclin de luminescence de l'émission *UVL*, dominante à 150 nm, montre que cette émission dure pendant plus de 1 μ s après amorçage, tandis que le courant est complètement étouffé. Cette émission peut provenir de la couche cathodique. Entre $t' = t'_E$ et $t' = T/2$, aucune autre décharge ré-apparaît ($i_{dis} = 0$ mA) et u_{dis} devient consistante avec :

$$u_{dis} = \left(\frac{C_{dis}}{C_{gap} + C_{dis}} \right) \cdot u_{cell} - U_0 \quad (4.10)$$

Ensuite, la décharge de l'alternance négative se produit similairement aux divers phénomènes successifs décrits précédemment.

Durant la décharge filamentaire positive, la tension de la cellule varie de 10,72 à 11,36 kV (figure 4.8), illustrant ainsi qu'entre t'_B et t'_E , la chute de la tension d'al-

imentation est environ 5,8 %, autour de 11,04 kV. De plus, le courant i_{gap} traversant C_{gap} est négatif (u_{dis} décroît monotonement de V_B à V_E). Par conséquent, $i_{dis} > i_{cell}$, comme prédit par l'expression 4.3. Si l'on tient compte des valeurs numériques de C_{gap} et C_{die} , le maximum du courant de décharge ($(246,8 \pm 3,0)$ mA) est 25 % plus élevé que l'amplitude de i_{cell} : $(198,2 \pm 2,4)$ mA. Les différents temps caractéristiques du courant de décharge i_{dis} sont déterminés pour l'échantillon donné ici. Sa largeur totale à mi-hauteur ($FWHM$) et la durée pendant laquelle i_{dis} reste au dessus de 10 % de son maximum sont respectivement $t_{half-cal} = (21,6 \pm 2,1)$ ns et $t_{full-cal} = (169,2 \pm 6,2)$ ns. Ses temps de montée et de descente sont respectivement $(35,2 \pm 3,4)$ ns et $(125,5 \pm 4,6)$ ns.

L'énergie électrique E_1 injectée dans une seule décharge et son incertitude absolue $\Delta E_1 = E_1 \sqrt{(\frac{\Delta U_{Max}}{U_{Max}})^2 + (\frac{\Delta I_{Max}}{I_{Max}})^2}$ sont aussi évaluées : $E_1 = (157,9 \pm 2,0)$ μ J. Une telle valeur élevée n'est pas étonnant au regard de la forte tension d'amorçage V_B et de l'amplitude de courant de décharge, en dépit d'une pulse de courte durée. La charge électrique Q_1 injectée dans un filament (son incertitude absolue) est : $\Delta Q_1 = Q_1 \frac{\Delta I_{Max}}{I_{Max}}$ avec $Q_1 = (17,72 \pm 0,22)$ nC. Il y a lieu d'insister sur le fait que le courant de déplacement de i_{cell} obtenu par calcul reproduit parfaitement le courant mesuré de la cellule durant toute la phase de diviseur capacitif de tension. Nous pouvons donc admettre que C_p soit correctement déterminée. De plus, pendant la phase de décharge, C_{die} et C_{gap} semblent demeurer constants. En ce qui concerne C_{die} , ceci n'est guère étonnant puisque les charges résident seulement sur les surfaces des diélectriques. Cependant, C_{gap} semble aussi demeurer constant pendant la courte durée de la micro-décharge même si, d'une part, le filament occupe qu'un faible volume du gaz et, d'autre part, des charges sont présentes dans le volume en forme d'entonnoir (anode) et dans la fine couche cathodique. Macroscopiquement, la région inter électrodes se comporte donc comme un condensateur linéaire.

La figure 4.10 montre que lorsque la décharge s'est éteinte, u_{dis} n'excède jamais u_{die} pendant l'alternance positive, excluant ainsi l'apparition d'une seconde micro-décharge avant l'alternance négative. Si des valeurs erronées de C_{die} et C_{gap} sont utilisées pour les calculs macroscopiques, le forme d'onde calculée de u_{dis} peut excéder V_B en phase de post décharge, et par conséquent la plupart des paramètres de la décharge, en particulier V_B et V_E , seront mal déterminés. En effet, les formes d'ondes de u_{dis} et de i_{dis} sont très sensibles aux valeurs de C_p , C_{gap} et C_{die} . Nous avons donc vérifié la cohérence de nos résultats en calculant la charge injectée dans un filament unique par deux manières

différentes :

$$Q_1 = \int_{t_B}^{t_E} i_{dis}(t)dt - \int_{t_B}^{t_E} i_{gap}(t)dt \quad (4.11)$$

$$= C_{dis} \cdot \{u_{dis}(t_E) - u_{dis}(t_B)\} + C_{gap}(V_B - V_E) = (14,31 + 3,42) = 17,72 \text{ nC}$$

et

$$Q_1 = (C_{gap} + C_{dis})(V_B - V_E) + C_{gap} \cdot \{u_{cell}(t_E) - u_{cell}(t_B)\} \quad (4.12)$$

$$= (17,08 + 0,64) \text{ nC} = 17,72 \text{ nC}$$

La dernière détermination détaillée de Q_1 montre que la charge injectée dans une micro décharge est sensiblement (96 %) égale à la variation de charge d’un condensateur équivalent aux deux capacités C_{gap} et C_{dis} , en parallèle. L’énergie injectée dans un filament unique est : . En admettant que t_B et t_E puissent être déterminés en visualisant $u_{dis} = u_{cell} \cdot \frac{\int_0^t i_{cell}(t')dt' + q_{dis}(0)}{C_{dis}}$, Q_1 et E_1 peuvent être aisément déduites sans la détermination de i_{dis} , qui nécessite un calcul relativement lourd.

$$V_B = u_{dis}(t_B) \quad (4.13)$$

$$V_E = u_{dis}(t_E) \quad (4.14)$$

$$E_1 = \frac{1}{2}(C_{gap} + C_{dis})(V_B^2 - V_E^2) \quad (4.15)$$

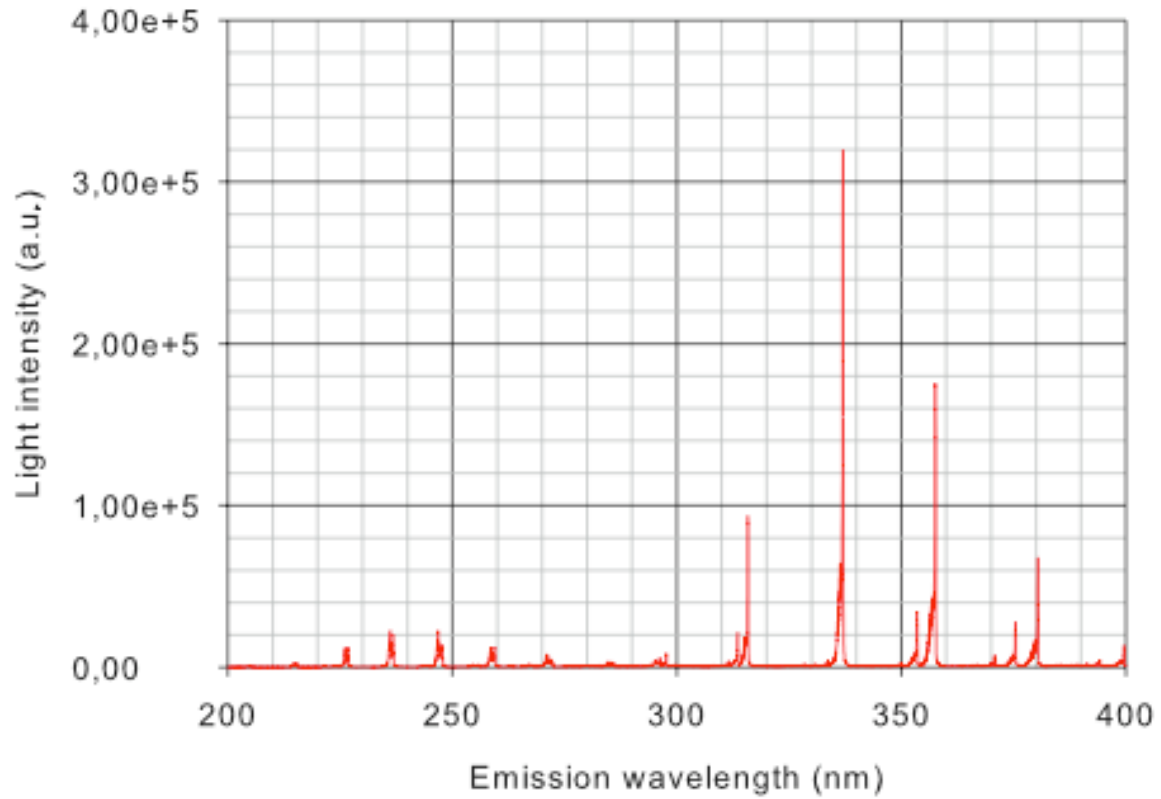
$$Q_1 = (C_{gap} + C_{dis})(V_B - V_E) + C_{gap} \cdot \{u_{cell}(t_E) - u_{cell}(t_B)\} \quad (4.16)$$

4.3 Analyse spectroscopique de la MF – DBD dans l’azote pur

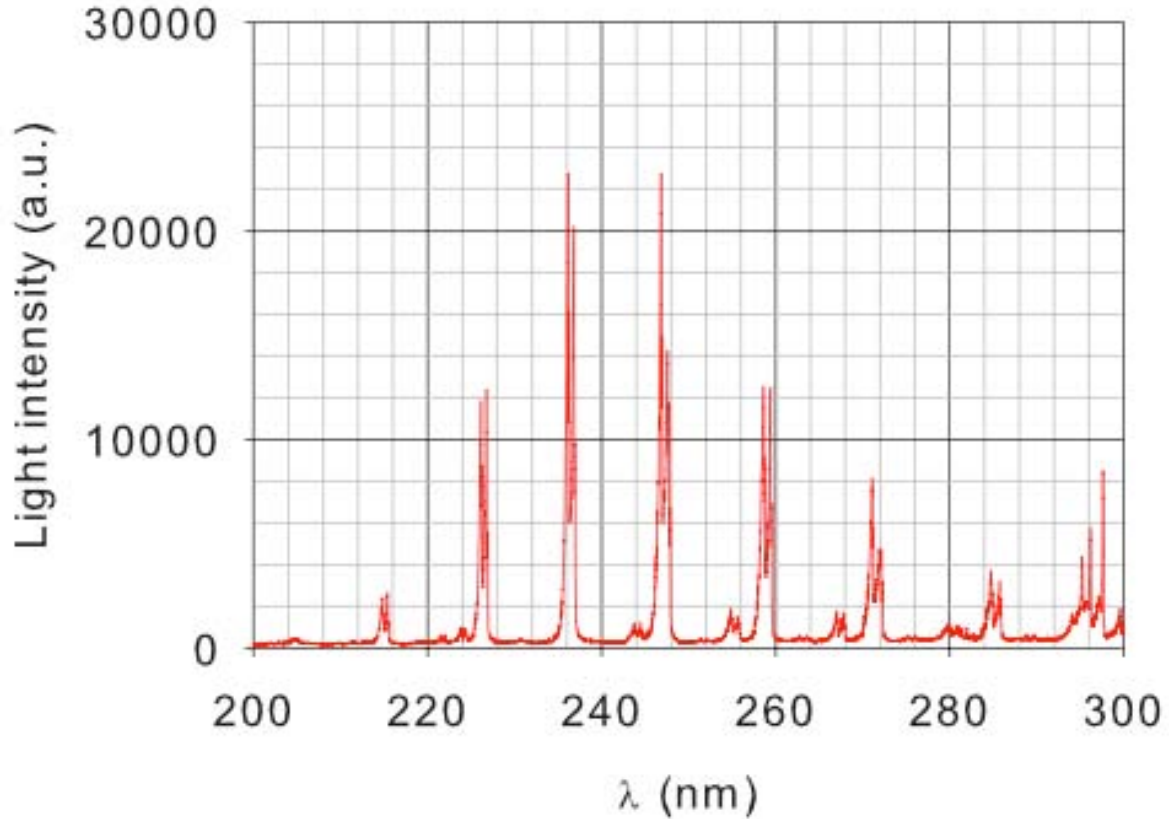
Les spectres d’émission de la MF – DBD ont été enregistrés sur une large bande spectrale qui s’étend de 120 nm à 1000 nm, à pression atmosphérique pour une fréquence $f = 7,8$ kHz et pour distance inter électrodes $d = 1$ mm.

4.3.1 Spectre d’émission dans l’ultraviolet

Le spectre d’émission (figure 4.11a) dans le domaine de l’UV, entre 200 et 400 nm, montre que les émissions les plus intenses proviennent du 2nd Système Positif (SPS :



(a) 200-400 nm



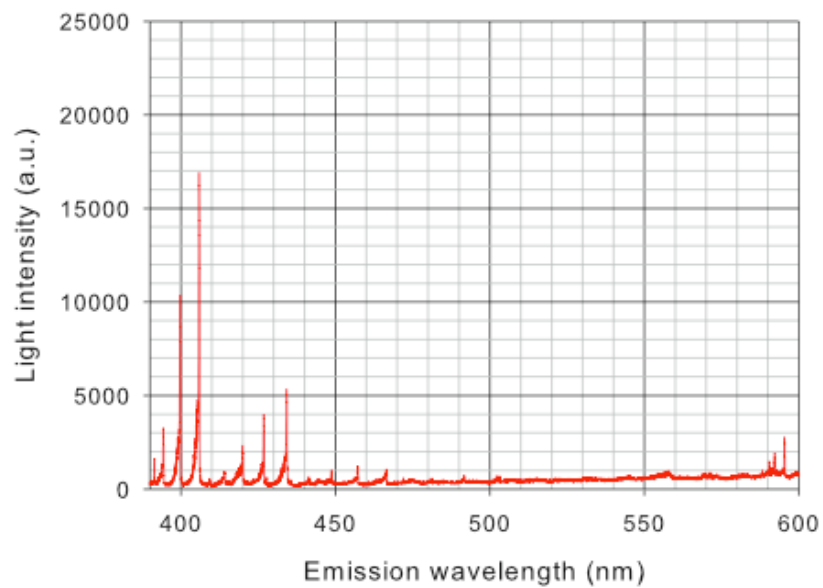
(b) Echelle dilatée : 200-300 nm

FIGURE 4.11 – Spectre d'émission dans l'azote ($\Delta\lambda_{exit} = 0,016 \text{ nm}$)

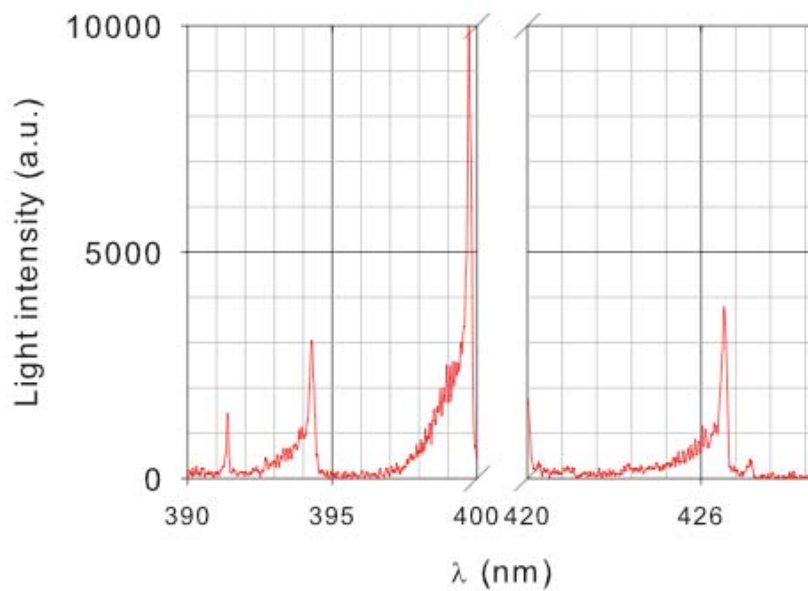
$N_2[C^3\Pi_u] \rightarrow N_2[B^3\Pi_g]$) avec une dominance de la bande (0,0) à 337,1 nm. Entre 200 et 300 nm (figure 4.11b), certaines émissions caractérisées pas des doubles têtes sont présentes et elles sont attribuées aux bandes de $NO\gamma$, même si de l’azote avec une pureté de 99,999 % est utilisée. Nous pensons que des traces d’oxygène sont inévitablement présentes dans la décharge et sont issues de l’érosion des matériaux diélectriques, même si un remplissage quotidien est réalisé après un vide préalable aussi bas que 10^{-7} Torr. La faible émission à 391,4 nm (figure 4.12b), dont l’aile bleue est très différente des ailes bleues (R : rotationnelle) des bandes du *SPS*, est attribuée à la transition (0-0) du premier système négatif (*FNS* : $N_2^+[B_2\Sigma_u^+] \rightarrow N_2 + [X^2\Sigma_g^+]$). Son niveau haut étant très élevée (19 eV), il pourrait être atteint soit préférentiellement suite à l’ionisation électronique par cascade via le métastable, ou bien, moins probablement, par ionisation électronique directe durant la phase de propagation du streamer cathodique ($814 \text{ ns} < t' < 923 \text{ ns}$). Sa présence n’est pas surprenante étant donné le caractère filamentaire de la *DBD* et nous nous attendons à ce que la *FNS* soit particulièrement faible. Si la transition (0-1) du *FNS* est faiblement émise à 427,8 nm, elle ne pourra pas être distinguée de l’émission caractéristique de la bande (1-5) du *SPS* observée à 426,97 nm. En effet, l’aile bleue de cette émission est similaire des bandes rotationnelles caractéristiques du *SPS*. La transition (2-5) de la bande *SPS* (tête de bande à 394,3 nm) est aussi présente dans nos spectres.

4.3.2 Spectre d’émission dans le visible

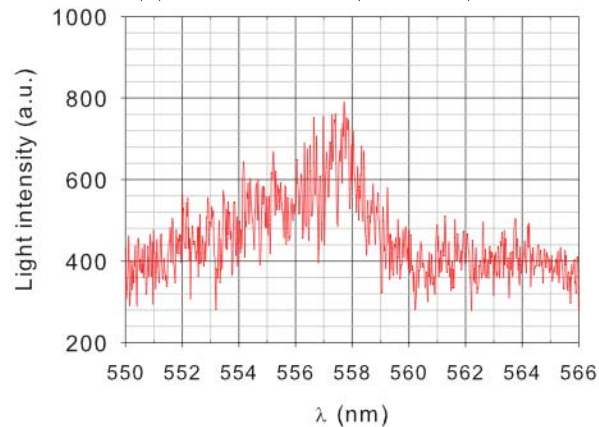
Entre 400 and 600 nm (figure 4.12), le *SPS* domine le spectre. Une faible bande d’émission moléculaire dont le pic se situe à 557,7 nm est observée aussi. Elle proviendrait de l’excimère $O(^1S)N_2$ émettant suivant : $O(^1S)N_2 \rightarrow O(^1D) + N_2 + h\nu_{558}$. Cette émission a déjà été observée par Kozlov et al [KBW⁺05] dans une *DBD* diffuse dans le mélange N_2/O_2 à pression atmosphérique, mais l’intensité de leur émission est nettement plus faible que la notre. Cependant, dans une *MF – DBD* opérant dans l’air à pression atmosphérique ils n’ont pas observé cette émission, mais ont toutefois enregistré une faible émission de la transition (0-0) du *FNS*. Plus récemment, Meiners A et al [MLA09] ont rapporté sur l’apparition des transitions (0-0) et (0-1) du *FNS* dans une *DBD* multi-filamentaire dans N_2 . Cependant, il est difficile d’affirmer la présence de la seconde transition de *FNS* (0-1) par manque de résolution à la fois en longueur d’onde et en intensité.



(a) 400-600 nm



(b) Emission FNS (391,4 nm)

(c) Emission ON_2 FIGURE 4.12 – Spectre d'émission ($\Delta\lambda_{exit} = 0,02$ nm)

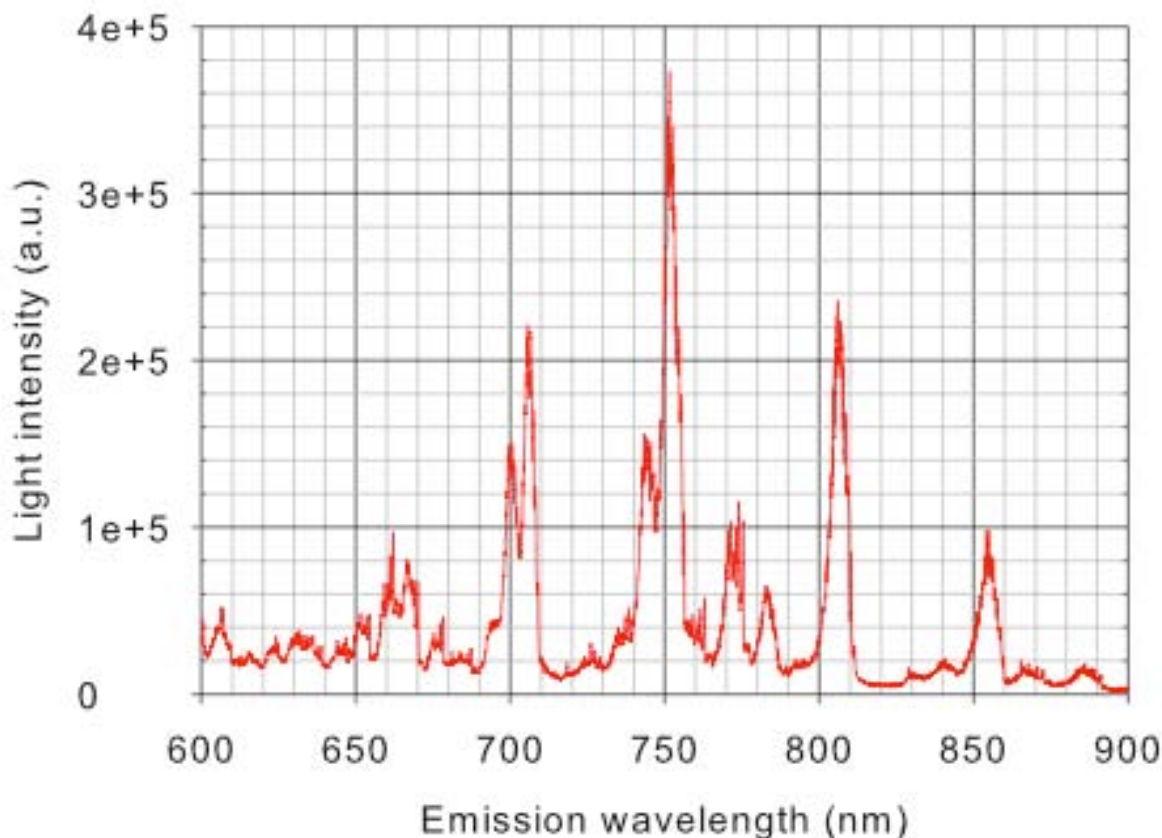


FIGURE 4.13 – Spectre d’émission entre 600 et 900 nm ($\Delta\lambda_{exit} = d\lambda_{pas} = 0,073 \text{ nm}$)

4.3.3 Spectre d’émission dans le proche infrarouge

La figure 4.13 représente le spectre d’émission de la MF – DBD entre 600 et 900 nm. Le système infrarouge de Herman ($HIRS : N_2[C''^5\Pi_u] \rightarrow N_2[A'^5\Sigma_g^+]$) domine le spectre avec ses émissions à 703,3 nm (3-1), 709,4 nm (2-0), 747,2 nm (2-1), 755,8 nm (1-0), 810,1 nm (0-0), 839,7 nm (1-3) et 854,9 nm (1-2). Les valeurs indiquées entre parenthèses sont les niveaux vibrationnels haut et bas des transitions moléculaires. A 760 Torr, les molécules $N_2[C''^5\Pi_u]$ peuvent être aisément peuplées via des collisions à deux corps avec la molécule métastable $N_2[A_3\Sigma_u^+]$, et leur niveaux vibrationnels dépendent de la distribution énergétique des électrons. Les émissions observées entre 650 et 670 nm sont attribuées au premier système positif ($FPS : N_2[B^3\Pi_g] \rightarrow N_2[A^3\Sigma_u^+]$), notamment les émissions à 662,4 nm (6-3), 678,8 nm (4-1), 770,5 nm (5-2) et 775,4 nm (2-0). Toutes les émissions UV et visibles présentes sur la figure 5 ont été déjà reportées par de nombreux auteurs [KBW⁺05, MLA09] pour des décharges filamenteuses dans

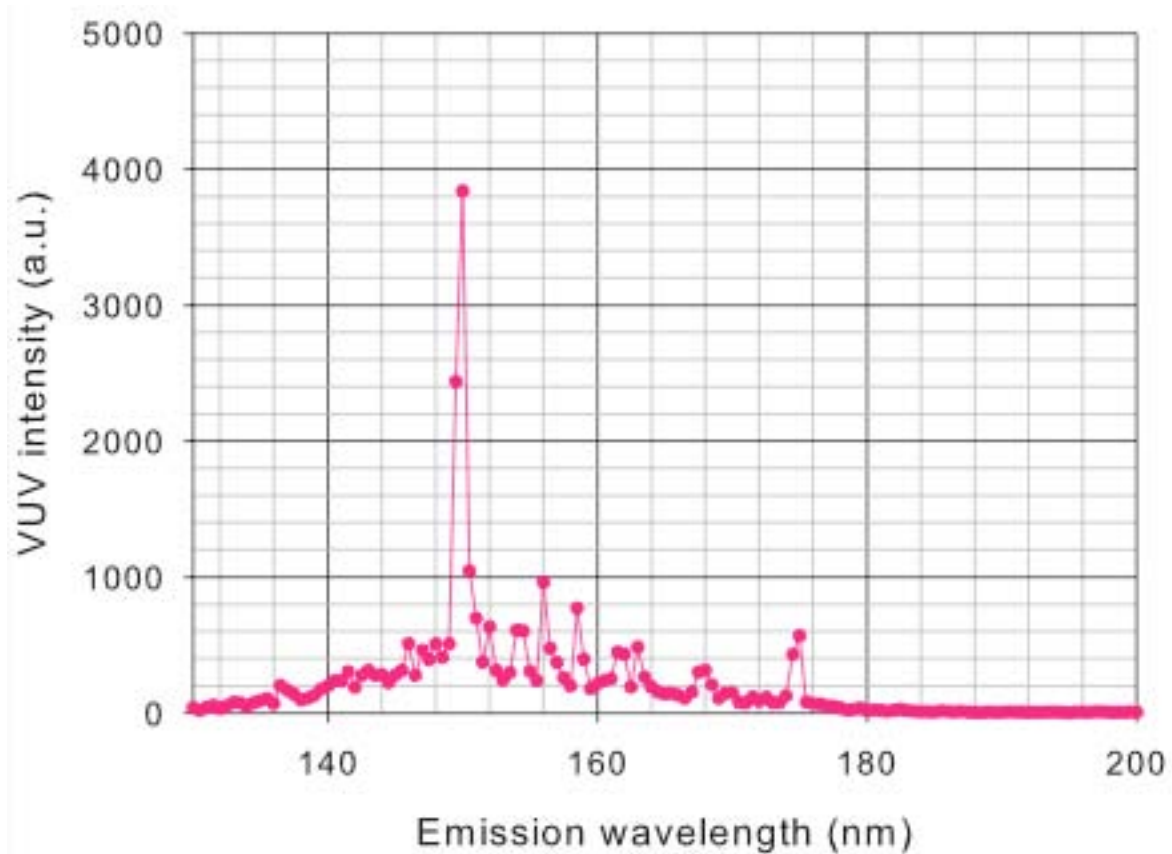


FIGURE 4.14 – Spectre d'émission dans le domaine UUV : 130 à 200 nm ($\Delta\lambda_{exit} = d\lambda_{pas} = 0,5 \text{ nm}$)

l'azote ou l'air. Meiners et al [MLA09] ont observé à la fois les émissions du *HIRS* et du *FPS* dans des *DBDs* multi-filamentaires dans l'azote en flux, mais l'intensité relative de leurs émissions individuelles sont complètement différentes des nôtres. En occurrence, les deux émissions à environ 770 nm (*FPS* : 3-1) et 782,9 nm (*FPS* : 2-0) sont nettement plus intenses dans leurs décharges. Cermak et al [CVM⁺07] ont rapporté des émissions similaires des bandes *FPS* et du *HIRS* dans une *DBD* plan-plan. De leur côté, Simek et al [SBCS01] ont étudié un streamer positif impulsif dans l'azote à pression atmosphérique dans une configuration de décharge couronne fil-cylindre. Au dessus de 700 nm, leurs observations sont très similaires des nôtres. La seule différence concerne les émissions à 770 nm (*FPS* : 3-1) et 782,9 nm (*FPS* : 2-0) qui sont relativement plus intenses dans notre décharge.

$\nu' - \nu''$	$\lambda(nm)$	Intensité	$\nu' - \nu''$	$\lambda(nm)$	Intensité
0-0	145,0	23,7	10	141,59	37
0-1	150,08*	72,2	11	146,42	62,6
0-2	155,08	100	12	151,53*	23,7
0-3	161,14**	92,6	14	162,66**	20
0-4	167,19	52,9	15	168,74	34,2
0-5	173,01	23	16	176,81	28,7

TABLE 4.1 – Emission du *LBH* entre 130 et 180 nm [LK77]

(*) : Ne peut pas être distinguée de l’intense émission atomique de l’azote à 150 nm

(**) : Chevauchement d’émissions à cause de la largeur de la fenêtre spectrale de mesure, 0,5 nm

4.3.4 Spectre d’émission *UVL*

Le spectre d’émission dans le domaine *UVL* a été enregistré entre 130 et 180 nm (figure 4.14). Nous observons une émission principale étroite (Largeur Totale à Mi-Hauteur, $FWHM \approx 1$ nm) centrée à 150 nm. Des émissions moins intenses sont aussi observées entre 130 et 174 nm. Entre 180 et 200 nm, nous n’avons enregistré aucune émission à cause de la coupure haute de la transmission de notre photomultiplicateur "extremely solar blind" à 180 nm. Aucune émission significative est observée entre 120 et 130 nm, non plus. Les émissions peu intenses sont attribuées au système *UVL* de Lyman-Birge-Hopfield (*LBH*). Elles résultent des transitions issues des états $N_2[a^1\Pi_g]$ vers celles du fondamental $N_2[X^1\Sigma_g^+]$. Les transitions ainsi que les longueurs d’ondes associées sont dues aux émissions *UVL* observées et sont résumées dans le tableau 4.1, dans lequel les longueurs d’ondes ainsi que les intensités relatives correspondent aux valeurs trouvées dans la référence [LK77]. Une analyse plus fine de ces intensités relatives suggère que les transitions vibrationnelles 0-2, 0-4, 1-0, 1-1, 1-4, 1-5 et 1-6 du système *LBH* sont les plus probables. S’il se produit, la transition 0-3 est étonnamment faible tandis que la transition 0-5 n’est pas présente dans notre spectre. Comme nous l’avons spécifié dans le tableau 4.1 et comme attendu, à cause des positions relatives des courbes de potentiels des états moléculaires impliqués [LK77], la transition 0-2 devrait être la plus intense. Nous concluons que l’émission étroite centrée à 150 nm est ainsi trop intense pour être attribuée à la transition 0-1 du *LBH*. Elle est attribuée à une raie atomique (étroite) de l’azote qui provient du triplet $N[2s^22p^23s^2P]$ vers l’état $N[2s^22p^3^2D^{\circ}]$.

L’atome excité $N[2s^22p^23s^2P]$ peut disparaître radiativement (175 nm) vers l’état $N[2s^22p^3^2P^{\circ}]$. Le niveau émetteur $N[2s^22p^23s^2P]$ a une faible durée de vie 2 ns. Compte

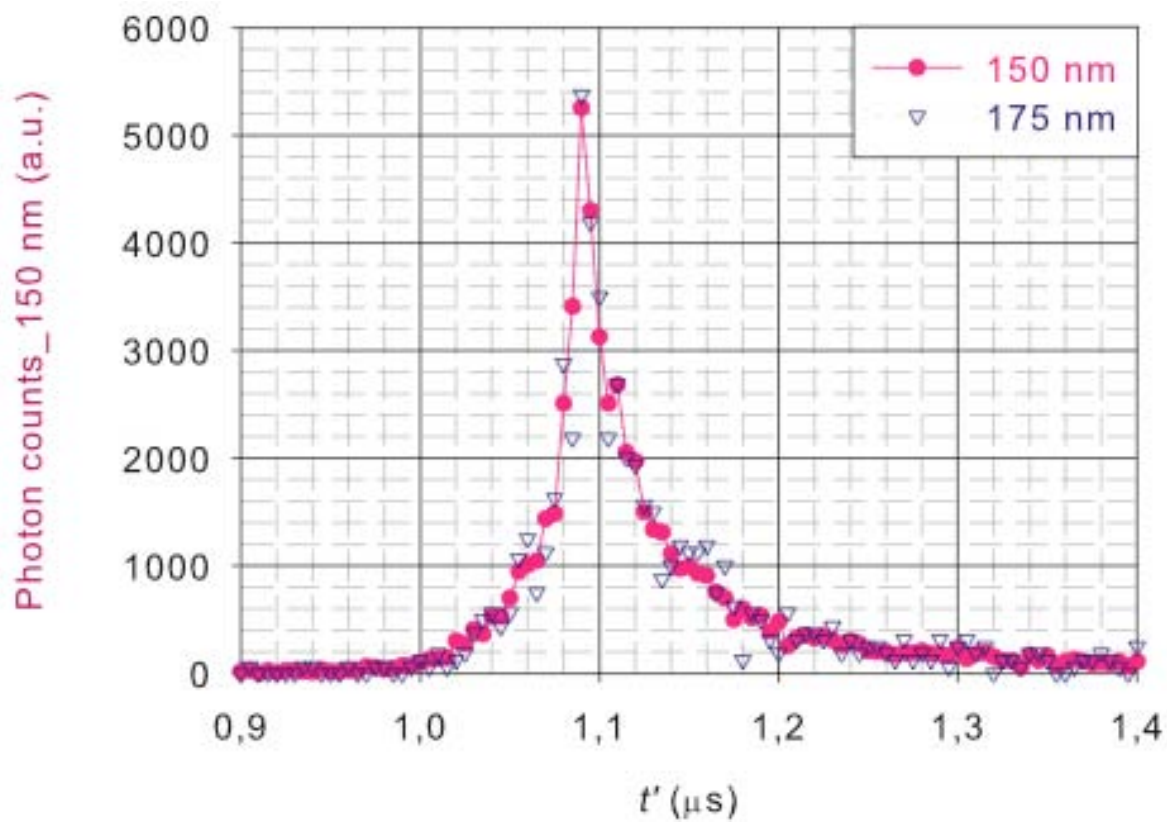
tenu d'une si faible durée de vie, si cet atome excité est produit, il peut disparaître radiativement en émettant deux émissions à 150 nm et 175 nm, même à 760 Torr. Les déclins de luminescence de ces émissions sont tracés avec des échelles linéaires sur la figure 4.15, où les valeurs intégrées du nombre de photons sur la totalité de la bande d'émission de chaque radiation sont corrigées en tenant compte de l'efficacité quantique du photomultiplicateur : 11 % à 150 nm et 1,6 % à 175 nm. Le décalage temporel de la phase de stabilisation de Townsend, environ 1 μ s, suggère que ces émissions se produisent après la phase de propagation du streamer. Les ions moléculaires subissent de la recombinaison dissociative, comme par exemple la réaction R16 du tableau 4.2. Nous pouvons considérer que les ions $N_2^+(X_2\Sigma_g^+)$ à l'état fondamental conduisent aux atomes excités $N(2s^22p^23s^2P)$, qui peuvent émettre des raies à 150 et à 175 nm. Selon Rahman R et al [RYS⁺04], les ions $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sont créés par impacts électroniques et sont principalement responsables pour le peuplement des atomes $N(^2P_0)$ via des collisions avec les atomes $N(^4S)$ suivis par impacts électroniques du produit atomique $N(^2P_0)$. Notons que la dissociation des dimères N_2 nécessite 9,8 eV [LSHM99] qui peut être disponible par la décharge filamentaire.

Les déclins de luminescence des émissions atomiques de l'azote sont tracés en échelle semilog sur la figure 4.15b. Les deux émissions présentent des constantes de temps similaires et la forme pointue des maxima montre sans ambiguïté que les lois d'évolutions des photons ne sont pas exponentielles. Ceci plaide en faveur des processus de recombinaison dissociative.

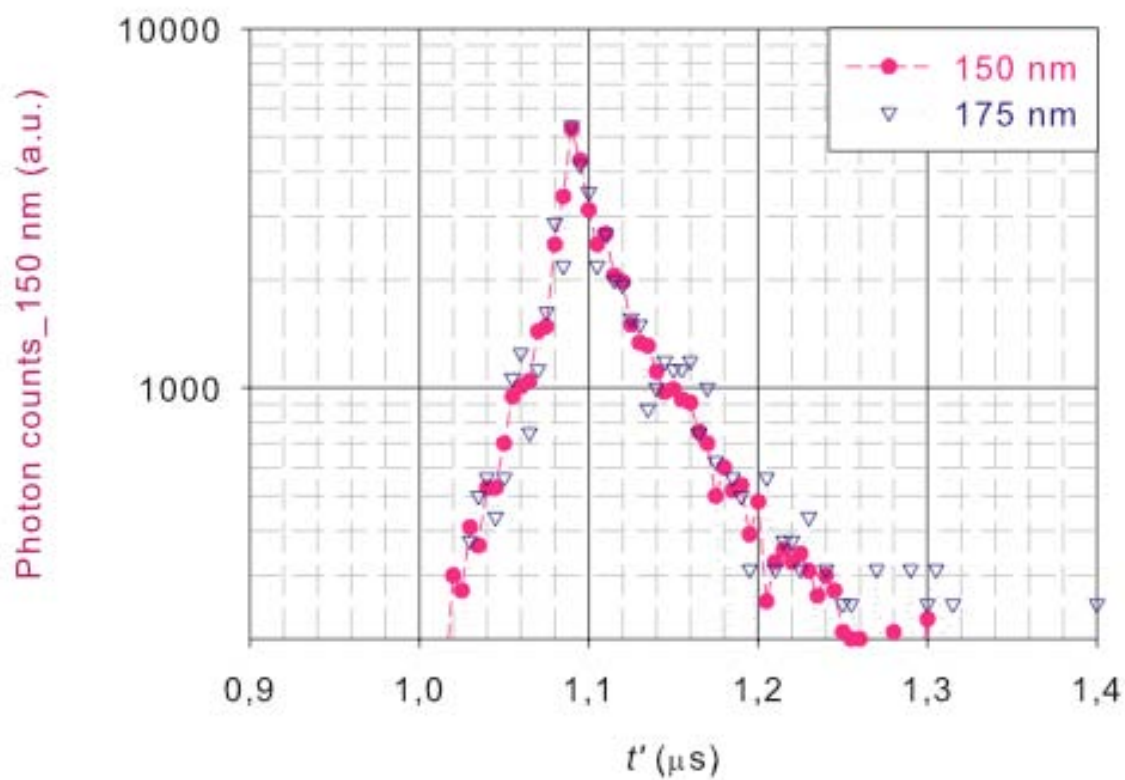
A notre connaissance, les émissions *UVL* des *MF - DBDs* dans l'azote n'ont pas été rapportées auparavant. Masoud N et al [MMB05] ont observé ces émissions dans une décharge à barrières diélectriques cylindrique à 300 Torr d'azote pur opérant dans la gamme des radiofréquences (13,56 MHz). Comme nous, ils ont attribué ces émissions à des raies atomiques de l'azote. Dans leurs spectres où des impuretés étaient présentes, l'intensité maximale de la raie à 175 nm est environ 50% celle de la raie à 150 nm. L'intensité relative de leurs émissions est bien différente de la nôtre, par exemple l'émission à 150 nm n'est pas la plus intense et ils observent une émission à 160 nm. Comme nos conditions d'étude ne pas similaires, nous ne pouvons pas comparer nos résultats respectifs.

Rahman R et al [RYS⁺04] ont observé ces émissions dans un micro-plasma creux et tout en opérant dans la gamme des radio-fréquences (*rf*) et à l'air libre. Eux aussi attribuent ces émissions à des raies atomiques de l'azote. Dans leurs expériences, les émissions enregistrées pourraient provenir soit directement de la décharge (*rf*) active

4.3. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE LA MF – DBD DANS L’AZOTE PUR151



(a)



(b)

FIGURE 4.15 – Luminescence des émissions à 150 et à 175 nm (résolution 5 ns) avec des échelles (a) linéaire (b) semi-log

Excitation électronique directe depuis l'état fondamental	Energie	Réf
$e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+)$	(6-7)eV	R ₁
$e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e^- + N_2(B^3\Pi_g)$	(7,5-8)eV	R ₂
$e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e^- + N_2(a^1\Pi_g)$	(8,5-9)eV	R ₃
$e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow e^- + N_2(C^3\Delta_u)$	(11-12)eV	R ₄
Excitation électronique directe depuis l'état fondamental	Energie	Réf
$e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e^- + N_2(B^3\Pi_g)$	(1-2)eV	R ₅
$e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e^- + N_2(a^1\Pi_g)$	(2-3)eV	R ₆
$e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow e^- + N_2(C^3\Pi_u)$	(5-6)eV	R ₇
Ionisation électronique directe depuis l'état fondamental	Energie	Réf
$e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + 2e^-$	(15,5)eV	R ₈
$e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	(19)eV	R ₉
$e^- + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(C^2\Pi_u^+) + 2e^-$	(23,5)eV	R ₁₀
Ionisation électronique par cascade depuis l'état métastable	Energie	Réf
$e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + 2e^-$	(9,5)eV	R ₁₁
$e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	(13)eV	R ₁₂
$e^- + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	(17,5)eV	R ₁₃
Ionisation électronique à partir de l'ion moléculaire N_2 à l'état fondamental	Energie	Réf
$e^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	(Peu probable ici)	R ₁₄
$e^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	(Peu probable ici)	R ₁₅
Recombinaison électronique dissociative de l'ion moléculaire N_2 à l'état fondamental	Réf	
$e^- + N_2^+(X^2\Sigma_g^+) \rightarrow N(2s^22p^23s^2P) + N(^4S^0)$	R ₁₆	
Disparition radiative	Réf	
$N_2(C^3\Pi_u, \nu) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u, \nu) + h\nu_{SPS}$	R ₁₇	
$N_2(B^3\Sigma_u^+, \nu) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, \nu) + h\nu_{SPS}$	R ₁₈	
$N_2(B^3\Sigma_u^+, \nu) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, \nu) + h\nu_{SPS}$	R ₁₉	
$N_2(B^3\Sigma_u^+, \nu) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, \nu) + h\nu_{SPS}$	R ₂₀	
$N_2(B^3\Sigma_u^+, \nu) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, \nu) + h\nu_{SPS}$	R ₂₁	
$N_2(B^3\Sigma_u^+, \nu) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, \nu) + h\nu_{SPS}$	R ₂₂	
$N_2(B^3\Sigma_u^+, \nu) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+, \nu) + h\nu_{SPS}$	R ₂₃	
$N(2s^22p^23s^2P) \rightarrow N(2s^22p^2^2P^0) + h\nu_{SPS}$	R ₂₄	
Réaction à réservoir d'énergie des métastables	Réf	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	R ₁₆	

TABLE 4.2 – Réactions principales se produisant dans une $MF - DBD$ dans N_2 à 760 Torr (déduites de notre analyse spectroscopiques)

4.3. ANALYSE SPECTROSCOPIQUE DE LA MF – DBD DANS L’AZOTE PUR153

ou bien en aval de la région "afterglow". Des espèces ambiantes de l’air comme O_2 , H_2O pourraient aussi intervenir. Par conséquent, ils ont aussi observé d’autres raies atomiques de l’azote (à 120 nm et 124,3 nm), de l’hydrogène (à 121,60 nm) et de l’oxygène (à 130,5 nm), ainsi que des bandes d’émission d’ OH et de NH à respectivement 308 nm et 315,8 nm.

L’apparition des émissions UVL , UV , *visible* et proche IR dans une $MF – DBD$ dans 760 Torr d’azote pur peut-être partiellement expliquée par la liste non exhaustive de réactions du tableau 4.2. L’excitation et l’ionisation électronique initiale sont très probables durant les phases de propagation de l’avalanche électronique et du streamer, et pendant lesquelles les électrons sont particulièrement énergétiques. De plus, pendant la propagation du streamer la densité électronique peut être très élevée et leurs énergies peuvent atteindre jusqu’à 20 eV. L’ensemble de ces deux phases successives dure environ 1 μs pour notre $MF – DBD$. Pendant l’avalanche, l’énergie des électrons n’excède pas 10 eV à 760 Torr.

Afin de corrélérer le comportement électrique de notre décharge avec les émissions que nous avons enregistrées, nous considérerons que l’origine des temps correspond à l’instant de son amorçage, notamment lorsque $t = t_B$, c’est-à-dire $t' = 0$ ns.

A la fin de la phase de stabilisation de Townsend à environ $t' \approx 800$ ns, l’excitation et l’ionisation électroniques deviennent significatives. Les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+ : 6,17 eV, \tau_{rad} \approx 10 s)$ peuvent être directement peuplées via la réaction R_1 , tandis que les ions moléculaires $N_2^+(X^2\Sigma_g^+ : 15,5 eV)$ peuvent être indirectement produites par la réaction R_{11} (+ 9,5 eV). Ces ions peuvent aussi être directement créés par la réaction R_8 , mais dans une moindre mesure car peu d’électrons possèdent l’énergie nécessaire. Notons que selon Cesses [Ces04] qui a fait modélisé la DBD dans l’azote, les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ sont accumulées aux voisinages des deux électrodes. Cette présence de métastables favorise l’excitation électronique directe, permettant ainsi d’atteindre d’autres états excités supérieurs, en particulier $N_2(B^3\Pi_g : 7,35 eV, \tau_{rad} = 13 ms)$, $N_2(a^1\Pi_g : 8,55 eV, \tau_{rad} = 100 \mu s)$, $N_2(C^3\Pi_u : 11,3 eV, \tau_{rad} = 38 ns)$, à travers les réactions R_2 , R_3 et R_4 . Ces molécules peuvent aussi être facilement peuplées via des processus d’excitation électronique par cascades à partir de la molécule métastable $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ dont la durée de vie est très longue ($\approx 10 s$). Les réactions concernées sont respectivement R_5 (+ 1 eV), R_6 (+ 2 eV) et R_7 (+ 5 eV). Durant ces phases, la molécule $N_2(C^3\Pi_u)$, excitée avec une énergie de 11,3 eV, émet préférentiellement les émissions observées du SPS . Ces émissions conduisent à leur tour à la molécule $N_2(B^3\Pi_g)$ qui ensuite émet les bandes du FPS que nous avons enregistrées.

De plus, ionisation par cascade peut aussi se produire à partir de la molécule $N_2(A^3\Sigma_u^+ : 9,5 eV)$ pour produire l'ion fondamental $N_2^+(X^2\Sigma_g)$, par la réaction R_{11} . Une excitation supplémentaire conduit à l'ion $N_2^+(B^2\Sigma_u^+)$ responsable des émissions du FNS émises par notre DBD . Dans nos conditions de fonctionnement, le second système négatif n'a pas été observé. Ceci est très probablement dû au fait que les électrons ne disposent pas l'énergie nécessaire (ou la densité des électrons hautement énergétiques est très faible) pour atteindre les ions moléculaires $N_2^+(C^2\Sigma_u^+)$ via les réactions R_{13} (17,5 eV) et R_{15} . La réaction R_{10} nécessite des électrons, d'une part, particulièrement hautement énergétiques (23,5 eV) et, d'autre part, ayant une forte densité volumique. Cette réaction est vraisemblablement improbable durant la propagation du streamer.

Pendant toute la durée de la décharge ($0 ns < t' < t'_E = 2000 ns$), puis durant la postdécharge, la réaction à réservoir ("pooling") R_{24} se produisant entre les molécules métastables $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ ainsi que les processus radiatifs additionnels (réactions R_{17} à R_{21}) aidées des collisions sont responsables des émissions que nous avons détectées.

4.4 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons rapporté la première série de résultats concernant la caractérisation d'une DBD mono-filamentaire dans l'azote pur, et notamment une analyse spectroscopique dans le domaine des rayonnements UVL . Cette caractérisation sera approfondie en mettant à profit les études réalisées en excitation sélective décrites au chapitre 3. La caractérisation spectroscopique de la DBD a été réalisée en analysant les émissions, allant du UVL au proche infrarouge, toutes issues d'un filament unique. Dans le domaine UVL , une émission étroite centrée à 150 nm est prépondérante. Dans le proche UV et le visible, le second système positif est dominant, tandis que "Herman InfraRed" ainsi que le premier système positif sont présents entre 650 et 850 nm. Cependant, des faibles émissions UV du système $NO - \gamma$ étaient inévitables et des "traces" d'émissions moléculaires autour de 557 nm provenant de l'excimère $O(^1S)N_2$ sont observées. La transition (0-0) du premier système négatif est faiblement présente à 391,4 nm, confirmant ainsi l'aspect visuel filamentaire de notre DBD . L'ion moléculaire responsable de cette émission est probablement excité pendant la propagation du streamer cathodique. Même à une telle pression deux raies atomiques significatives de l'azote sont enregistrées à 150 et 175 nm. Ces émissions apparaissent avec un retard d'environ 1 μs après l'amorçage, suggérant ainsi que des atomes d'azote sont formés à retardement, probablement suite à la recombinaison dissociative d'ions moléculaires.

Nos spectres d'émission présentent certaines différences avec les résultats disponibles dans la littérature concernant les rayonnements *UVL* et *IR* des *DBDs*. Ces disparités proviennent essentiellement des conditions différentes expérimentales, notamment le type de décharge, la pression de fonctionnement et la nature des impuretés. Afin de réaliser la prochaine étape de cette caractérisation spectroscopique, nous devons procéder à l'analyse temporelle de diverses émissions *UVL*. Nous avons aussi déjà entrepris une modification supplémentaire de notre dispositif de détection en prévision de l'enregistrement des déclin de luminescence des émissions visibles et infrarouges. Sa résolution temporelle sera améliorée d'un facteur de 25, en vue d'une étude cinétique complète de la phase de post excitation du filament unique de la *DBD*, ainsi que l'influence de la pression. L'analyse électrique de la *MF - DBD* produite dans l'azote est rendu possible par l'utilisation de notre modèle macroscopique. Les tensions d'amorçage et d'extinction de la décharge, l'amplitude et les temps de montée et de descente sont évalués, ainsi que l'énergie électrique et la charge injectée dans chaque filament. Une technique empirique, basée sur l'utilisation moderne des oscilloscopes numériques, est proposée pour évaluer aisément ces grandeurs caractéristiques tout en évitant des calculs compliqués nécessitant des programmations lourdes. Les résultats présentés dans ce chapitre aboutissent à des données électriques et spectroscopiques in-situ, précieuses et indispensables pour valider des modèles électro-dynamiques et cinétiques des décharges mono-filamentaires.

Conclusion Générale

Les travaux que nous avons effectués avaient pour but de mieux comprendre les mécanismes des émissions *UVL* de l'azote pour des pressions variant de 1 Torr à la pression atmosphérique. En effet la plupart des études antérieures portant sur ce thème ont été réalisées à basse pression, pour expliquer par exemple les émissions des aurores boréales. Les spectres d'émissions obtenus lors de ces études sont très différents de ceux que nous obtenons dans une décharge à barrières diélectriques monofilamentaire, pour des pressions variant de 100 Torr à la pression atmosphérique. Le but principal de nos travaux était donc de comprendre l'origine des émissions *UVL* de l'azote observées à forte pression.

Pour cela il était nécessaire de faire une étude temporelle de la luminescence *UVL* de l'azote en peuplant sélectivement l'état qui joue un grand rôle dans ces émissions, à savoir l'état métastable $N_2(a^1\Pi_g)$. Cette étude a été possible grâce à l'utilisation d'un laser à colorant délivrant un faisceau accordable dans l'*UV* et permettant de peupler sélectivement l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$. L'étude temporelle consécutive à ce peuplement a permis de mettre en évidence le rôle joué par les états $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ et $N_2(w^1\Delta_u)$, en particulier un fort couplage $N_2(a^1\Pi_g) \longleftrightarrow N_2(w^1\Delta_u)$.

Dans un deuxième temps il s'agissait de vérifier si la disparition par collisions binaires de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-)$ conduisait à la création de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ ou de l'état triplet $N_2(B^3\Pi_g)$. Pour cela nous avons utilisé un modèle zéro dimension développé dans le groupe pour tester les différents schémas cinétiques trouvés dans la littérature et choisir le schéma la plus conforme à nos mesures. Ce modèle a permis de confirmer les hypothèses de Magne et al [MCLF91] et d'infirmer celles de Marinelli et al [MKGB89].

Dans certaines applications étudiées au sein du groupe Plasmas Réactifs Hors Equilibre, comme par exemple la dépollution de gaz d'échappement par décharge couronne, la température du gaz est très différente de la température ambiante. Les constantes de réactions que nous déterminons à température ambiante, en particulier les constantes de collisions binaires, ne sont donc plus valables si la température du gaz est trop éloignée

de 20 °C. Il nous a donc paru judicieux de faire une étude temporelle des émissions *UVL* de l'azote en fonction de la température sur une gamme assez large, de - 80 °C à + 60 °C. Il apparaît clairement que la température influence beaucoup le couplage $N_2(a^1\Pi_g) \longleftrightarrow N_2(w^1\Delta_u)$ mis en évidence à + 20 °C. Toutefois les incertitudes sur les mesures ne nous ont pas permis de mettre la constante de collisions binaires relative à la disparition de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ sous la forme d'une loi d'Arrhenius. Enfin, une étude préliminaire consacrée à l'effet sur les émissions *UVL* de l'azote de l'ajout d'une faible quantité d'oxygène a été menée. Une constante de transfert de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ vers l'oxygène a été estimée et le rôle de ce transfert rapide sur la diminution du couplage $N_2(a^1\Pi_g) \longleftrightarrow N_2(w^1\Delta_u)$ a été montré.

Le dernier chapitre présente l'étude des émissions *UVL* de l'azote dans une décharge à barrières diélectriques. Bien que présentée au dernier chapitre, cette étude nous a servi de point de départ pour l'étude des émissions *UVL* de l'azote à fortes pressions. Cette étude montre que dans une décharge à barrières diélectriques à la pression atmosphérique, la majorité des émissions est atomique.

Perspectives

Ce travail ouvre plusieurs perspectives d'études :

- Les études des transferts des états singulets de l'azote vers l'oxygène peuvent être affinées sur une gamme de pressions partielles d'oxygène plus large. Ceci nous permettrait d'avoir la valeur de cette constante avec une meilleure précision.

- Ces mêmes études de transferts entre états excités pourraient être menées en faisant varier la température de - 80 °C à + 60 °C, comme dans le cas de l'azote pur.

- L'effet de l'ajout d'une faible quantité d'oxygène sur les émissions *UVL* de l'azote dans une décharge à barrières diélectriques pourrait être étudié.

- Le transfert des états singulets de l'azote vers d'autres gaz que l'oxygène pourrait être étudié, comme par exemple le CO_2 ou le méthane (CH_4) qui joue un rôle important dans l'étude de la dépollution de gaz d'échappements.

Table des figures

1.1	Représentation d'orbitales atomiques	6
1.2	Diagramme énergétique des premiers états atomiques de l'azote et première niveau d'ionisation	11
1.3	Schéma d'une désexcitation possible de la transition $N_2(a^1\Pi_g, \nu = 2)$ vers les deux autres états singulets $a^1\Sigma_u^-$ et $w^1\Delta_u$ [Fre72]	13
1.4	Représentation de la molécule d'azote N_2 dans l'état fondamental en coordonnées polaire (φ, θ, z)	14
1.5	Diagramme vectoriel des cas de Hund	18
1.6	Distribution des premières orbitales Moléculaires	20
1.7	Molécule N_2 dans le repère cartésien	20
1.8	Diagramme de corrélation de $N_2(X^1\Sigma_g^+)$	21
1.9	Puit de potentiel de la molécule de diazote	23
1.10	Courbe Potentiel de N_2	26
1.11	Excitation à deux photon d'un état initial, $ i\rangle$, vers un état final, $ f\rangle$ par l'intermédiaire d'un état relais virtuel	31
1.12	Représentation du faisceau issu du laser à colorant	37
1.13	Représentation du chemin optique du faisceau laser en présence d'une lentille convergente	39
1.14	Schéma de la DBD	44
2.1	Schéma simplifié du dispositif expérimental de la TaLiF	48
2.2	Schéma du laser à colorant	51
2.3	Cavité résonnant et Amplificatrice du laser à colorant Sirah	51

2.4	Principe de génération du faisceau UV Lointain accordable	52
2.5	Principe l'inversion de population	54
2.6	Courbe de réponse des rhodamines après doublement par cristal <i>KDP</i>	55
2.7	La cellule et le banc de pompage	56
2.8	Schéma de principe du monochromateur McPherson 218 en configuration Czerny-Turner.	58
2.9	Rendement quantique du photomultiplicateur en fonction de la longueur d'onde.	59
2.10	Déclin de luminescence de $N_2(a^1\Pi_g)$ pour une pression de 760 Torr et une résolution temporelle de 5ns	63
2.11	Diagramme de cause à effet des principales sources d'incertitude observées lors de nos mesures	67
2.12	Le dispositif de variation de température	70
2.13	Schéma du refroidisseur et coupe de la cellule	71
2.14	Maillage 3D de la cellule contenant l'azote et du refroidisseur	73
2.15	Distribution de la température dans le refroidisseur pour une pression de 500 Torr avec prise en compte de la convection	74
2.16	Distribution de la température dans le refroidisseur pour une pression de 500 Torr sans prise en compte de la convection	74
2.17	Distribution de la densité des espèces contenues dans la cellule d'interaction à -80 °C	75
2.18	Distribution de la température au centre de la cellule à 500 Torr	76
2.19	La cellule et le Ruban autochauffant	77
2.20	Ruban chauffant	77
3.1	Spectre d'excitation obtenu derrière un filtre interférentiel centré sur 145 nm pour une pression de 760 Torr ($\Delta= 0.02$ nm)	81
3.2	Spectre excitation avec un filtre interférentiel centré à 168 nm	82
3.3	Spectre excitation pour une pression de 760 Torr	83
3.4	Spectre d'excitation de 281.9 nm à 291.5nm avec une lentille de 60 mm, intervalle 0.01 nm, filtre interférentiel centré sur 145nm, 760 Torr	84

3.5	Largeur à mi-hauteur (<i>FWHM</i>) de bande correspondant à l'excitation de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ et de l'état $N_2(a'^1\Sigma_u^-(\nu = 1))$ à partir de l'état fondamental $N_2(X^1\Sigma_g^+(\nu = 0))$	85
3.6	Influence des fentes d'entrée et de sortie sur les spectre d'émission de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ pour une pression de 760 Torr pour $\lambda_{excitation} = 289,88$ nm et un pas de mesure de 1 nm	89
3.7	Spectre d'émission de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu' = 0))$ peupler sélectivement à $\lambda_{excitation} = 288,89$ nm ($\Delta = 1,3$ nm) pour les pressions de 100 Torr et 760 Torr. Monochromateur d'ouverture de fentes de 0,38 mm lentille $L_2 = 60$ mm	90
3.8	Spectre d'émission de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ vers l'état fondamental pour une pression de 760 Torr avec un monochromateur d'ouverture de fentes de 0.38 mm	91
3.9	Histogramme sur le déclin de luminescence pour un pression de 760 Torr de l'état $N_2(a^1\Pi_g(0))$ à $\lambda_{émission}$ autour de 145 nm	96
3.10	Variation de la fréquence de disparition ν_1 en fonction de la pression d'azote. Excitation initiale de l'état $N_2(a^1\Pi_g)(\nu = 0)$ derrière un filtre interférentiel centré autour de 145 nm.	98
3.11	Variation de la fréquence de disparition ν_2 en fonction de la pression	102
3.12	Evolution temporelle des état excités lors de la création de l'état moléculaire inconnu dans la réaction de quenching de l'expression 3.23	109
3.13	Déclin de luminescence après excitation initiale de l'état $N_2(a^1\Pi_g(\nu = 0))$ à la température ambiante et à basse température. $P_{N_2} = 760$ Torr, la résolution temporelle est de 5 ns.	111
3.14	Variation de la fréquence de disparition rapide ν_1 en fonction de la pression de N_2 pour deux températures différentes	112
3.15	Evolution de la constante de collision binaire correspondant à la disparition de l'état $a'^1\Sigma_u^-$ issue du déclin de luminescence <i>UVL</i> en fonction de l'influence de la température	113
3.16	Variation de la fréquence de disparition rapide ν_2 en fonction de la pression de N_2 pour deux températures défférentes	115

3.17	Evolution de la constante de collision binaire correspondant à la disparition de l'état $a^1\Pi_g$ issue du déclin de luminescence UVL en fonction de l'influence de la température	116
3.18	Schéma cinétique après excitation sélective de l'état $a^1\Pi_g(\nu = 0)$ à $\lambda = 289,88$ nm	118
3.19	Déclin de luminescence UVL après peuplement de l'état singulet $N_2(a^1\Pi_g(0))$ pour une pression de 760 Torr et une pression $P_{O_2} = 0,05$ Torr à température ambiante	119
3.20	Variation de la fréquence de disparition binaire corrélé au terme exponentiel rapide de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ en fonction de la pression à température ambiante pour $P_{O_2} = 0.05$ Torr.	120
3.21	Variation de la fréquence de disparition binaire corrélé au terme exponentiel rapide de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ en fonction de la pression à température ambiante pour $P_{O_2} = 0.5$ Torr.	122
4.1	Montage expérimental de la Décharge à Barrières Diélectriques Mono-Flamentaire	129
4.2	Dimension de l'électrode plane de la $MF-DBD$	130
4.3	Cellule d'analyse	130
4.4	Circuit électrique de la $MF - DBD$	131
4.5	Circuit électrique équivalent de la $MF - DBD$	131
4.6	Modélisation électrique des électrodes et de la micro-décharge	133
4.7	Tension aux bornes de la cellule et courant d'alimentation à $f = 7,8$ kHz, sur une période	136
4.8	Tension aux bornes de la cellule et courant d'alimentation avec une échelle dilatée : $t_B < t < t_E$)	137
4.9	u_{cell} , u_{dis} , u_{die} and i_{cell} à $f = 7,8$ kHz (alternance positive)	138
4.10	u_{cell} , u_{dis} , u_{die} and i_{cell} à $f = 7,8$ kHz (échelle dilatée < durée de la décharge)	139
4.11	Spectre d'émission dans l'azote ($\Delta\lambda_{exit} = 0,016$ nm)	144
4.12	Spectre d'émission ($\Delta\lambda_{exit} = 0,02$ nm)	146
4.13	Spectre d'émission entre 600 et 900 nm ($\Delta\lambda_{exit} = d\lambda_{pas} = 0,073$ nm)	147

4.14 Spectre d'émission dans le domaine <i>UVL</i> : 130 à 200 nm ($\Delta\lambda_{exit} = d\lambda_{pas} = 0,5 \text{ nm}$)	148
4.15 Luminescence des émissions à 150 et à 175 nm (résolution 5 ns) avec des échelles (a) linéaire (b) semi-log	151

Liste des tableaux

1.1	Nomenclature des orbitales	7
1.2	Nomenclature des couches et sous-couches	8
1.3	Propriétés des états fondamentaux, du premier et dernier état excité et du seuil d'ionisation de l'azote atomique	12
1.4	Multiplicité des états moléculaires	15
1.5	Configuration électronique de certaines orbites moléculaires de N_2	22
1.6	Valeurs des constantes de vibration et d'anharmonicité	27
1.7	Energies des quatre états possibles de l'état $X^1\Sigma_g^+$ [Moo49]	27
1.8	Premières valeurs des niveaux d'énergie rotationnel	28
1.9	Valeurs de la constante rotationnelle B_ν	28
1.10	Règles de sélection	33
1.11	Bandes de N_2 émettant dans le domaine de l' $UUVL$	33
1.12	Contribution de l'intensité de la bande LBH	34
1.13	Niveau vibrationnel de la bande LBH	34
1.14	Durée radiative de l'état $a^1\Pi_g$	35
1.15	Bandes du système Infrarouge McFarlane I et II	36
1.16	Paramètres du faisceau gaussien avec ou sans la présence de lentilles convergentes	38
1.17	Influence des lentilles convergentes sur l'intensité, I , du faisceau laser	39
1.18	Nombre de photons émis par chaque tir laser de fréquence 30 Hz	40
2.1	Caractéristiques du laser Nd :YAG	49

2.2	Caractéristiques du faisceau laser	52
2.3	Energie du faisceau doublet en fonction des variables	55
2.4	Spécifications de N_2 et de O_2	57
2.5	Caractéristiques des filtres interférentiels utilisés	57
2.6	Caractéristiques du monochromateur VUV McPherson	58
2.7	Caractéristiques du Photomultiplicateur EMR	60
2.8	Caractéristiques de l'analyseur SR430	62
3.1	Transitions observées sur le spectre d'excitation avec la lentille de 60 mm et derrière le filtre interférentiel centré sur 145 nm	86
3.2	Nombre de photons émis par chaque tir laser de fréquence 30 Hz	87
3.3	Valeurs du premier terme exponentiel, $\frac{1}{\tau_1}$, en fonction de la pression de l'azote moléculaire	97
3.4	Comparatif des valeurs des constantes de disparitions radiative et de collision binaire de l'état moléculaire $N_2(a^1\Sigma_u^-)$	99
3.5	Valeurs le second terme exponentiel, $\frac{1}{\tau_2}$, en fonction de la pression de l'azote moléculaire	101
3.6	Durée radiative de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$	103
3.7	Valeurs de la constante binaire de second terme exponentiel.	103
3.8	Valeurs du premier terme exponentiel, $\frac{1}{\tau_1}$, en fonction de la pression de l'azote moléculaire et de la température	113
3.9	Valeurs du premier terme exponentiel, ν_2 , en fonction de la pression de l'azote moléculaire et de la température	114
3.10	Fréquences de disparitions $\frac{1}{\tau_2}$ de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ mesurées à différentes pressions d'azote pour une pression résiduelle d'oxygène de 0,05 Torr à température ambiante.	121
3.11	Fréquences de disparitions $\frac{1}{\tau_2}$ de l'état $N_2(a^1\Pi_g)$ mesurées à différentes pressions d'azote pour une pression résiduelle d'oxygène de 0,5 Torr à température ambiante.	123
3.12	Valeurs des constantes	124
4.1	Emission du <i>LBH</i> entre 130 et 180 nm [LK77]	149

4.2 Réactions principales se produisant dans une $MF-DBD$ dans N_2 à 760 Torr (déduites de notre analyse spectroscopiques)	152
--	-----

Bibliographie

- [1 :209] ISO/IEC Guide 98-3 :2008/Suppl 1 :2008/Cor 1 :2009. *Incertitude de mesure Partie 3 : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM :1995)*. Organisation internationale de normalisation (ISO), Genève, Suisse, 2009.
- [98-08] ISO/IEC Guide 98-3 :2008. *Incertitude de mesure Partie 3 : Guide pour l'expression de l'incertitude de mesure (GUM :1995)*. Organisation internationale de normalisation (ISO), Genève, Suisse, 2008.
- [98-09] ISO/IEC Guide 98-1 :2009. *Incertitude de mesure Partie 1 : Introduction a l'expression de l'incertitude de mesure*. Organisation internationale de normalisation (ISO), Genève, Suisse, 2009.
- [ABP⁺05] K. Azrague, E. Bonnefille, V. Pradines, V. Pimienta, E. M. Oliveros, M.T. Maurette, and F. Benoit-Marquie. Hydrogen peroxide evolution during V-UV photolysis of water. *Photochemical & Photobiological Sciences : Official Journal of the European Photochemistry Association and the European Society for Photobiology*, 4(5) :406–408, 2005. PMID : 15875072.
- [AM00] F. Adler and S. Muller. Formation and decay mechanisms of excimer molecules in dielectric barrier discharges. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 33(14) :1705, 2000.
- [App32] E.T.S. Appleyard. Electronic structure of the a-X band system of N_2 . *Phys. Rev.*, 41 :254–255, 1932.
- [AS85] J.M. Ajello and D.E. Shemansky. A reexamination of important N_2 cross sections by electron impact with application to the dayglow : The Lyman-Birge-Hopfield band system and N(I) (119.99 nm). *Journal of Geophysical Research*, 90(A10) :PP. 9845861, 1985.
- [AT60] T. Andrews and P.G. Tait. On the volumetric relations of ozone, and the action of the electrical discharge on oxygen and other gases. *Phil. Trans. R. Soc. (London)*, 150(150) :113–131, 1860.

- [Azi79] R. A. Aziz. An improved potential for krypton. *Molecular Physics : An International Journal at the Interface Between Chemistry and Physics*, 38(1) :177, 1979.
- [Bau73] J. Baudon. Classical theory of elastic scattering and vibro-rotational dissociation in N_2^+ on He collisions at moderate energies (0.5 keV-3 keV). *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, 6 :850–861, 1973.
- [BBB⁺98] T. Belmonte, S. Bockel, C. Bordot, D. Ablitzer, and H. Michel. Measurement of the loss probability of nitrogen atoms at 823 °K on iron nitride $\epsilon - Fe_2N_{1-X}$. *Applied Surface Science*, 135(1-4) :259–268, 1998.
- [BCC⁺99] G. Baravian, D. Chaleix, P. Choquet, P.L. Nauche, V. Puech, and M. Rozoy. Oil removal from iron surfaces by atmospheric-pressure barrier discharges. *Surface and Coating Technology*, 115(1) :66–69, 1999.
- [BCL⁺04] G. Bauville, P. Choquet, B. Lacour, F. Michel, V. Puech, F. Reniers, and E. Silberberg. Xvi international conference on gas discharges and applications. In *Gas Discharges, Plasma Diagnostic Methods*, pages 239–242, Toulouse, FRANCE, 2004.
- [Ber93] P. Berejny. *Excitation et Ionisation multiphotonique du Xenon et des mélanges Kr-Xe, Etude du transfert d'énergie depuis l'état Kr_2^** . PhD thesis, Toulouse III, Laboratoire Laplace, 1993.
- [BFG⁺72] K.H. Becker, E.H. Fink, W. Groth, W. Jud, and D. Kley. n_2 formation in the Lewis-Rayleigh afterglow. *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, 53 :35–51, 1972.
- [BH28] R.T. Birge and J.J. Hopfield. The Ultra-Violet band spectrum of nitrogen. *The Astrophysical Journal*, 68(4) :257–279, 1928.
- [BHO⁺05] J. Biomorgi, M. Haddou, E. Oliveros, M.T. Maurette, and B. Marquie. Coupling of adsorption on zeolite and V-UV irradiation for the treatment of VOC containing air streams. *Journal of advanced Oxidation Technologies*, pages 107–115, 2005.
- [Bir14] R.T. Birge. The first deslandres' group of the positive band spectrum of nitrogen, under high dispersion. *The Astrophysical Journal*, 39 :50, 1914.
- [BJT⁺98] S.E. Babayan, J.Y. Jeong, V.J. Tu, J. Park, G.S. Selwyn, and R.F. Hicks. Deposition of silicon dioxide films with an atmospheric-pressure plasma jet. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 7(3) :286, 1998.
- [BR85] H. Brunet and J. Rocca-Serra. Model for a glow discharge in flowing nitrogen. *Journal of Applied Physics*, 57(5) :1574, 1985.

- [Bra00] N.ST.J. Braithwaites. Introduction to gas discharges. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 9 :517–527, 2000.
- [BS67] H.H. Bromer and F. Spieweck. Lifetime and diffusion coefficient of the $A^3\Sigma_u^+$ state of N_2 . *Planetary and Space Science*, 15(4) :689–692, 1967.
- [Bus32] K. Buss. Der stufendurchschlag. *Electrical Engineering (Archiv fur Elektrotechnik)*, 26(4) :266–272, 1932.
- [BVS83] H. Brunet, P. Vincent, and J. Rocca Serra. Ionization mechanism in a nitrogen glow discharge. *Journal of Applied Physics*, 54(9) :4951, 1983.
- [BVW65] W. Benesch, J.T. Vanderslice, and S.G. Wilkinson. Potential curves for the observed states of N_2 below 11 eV. *The Astrophysical Journal*, 142 :1227, 1965.
- [BZ71] W.L. Borst and E.C. Zipf. Lifetimes of metastable CO and N_2 molecules. *Physical Review A*, 3(3) :979, 1971.
- [BZ97] Ian W. Boyd and J.Y. Zhang. New large area ultraviolet lamp sources and their applications. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 121(1-4) :349–356, 1997.
- [Car77] D.C. Cartwright. Electron impact excitation of the electronic states of N_2 . ii. integral cross sections at incident energies from 10 to 50eV. *Phys. Rev. A*, 13(3) :1041–1051, 1977.
- [CDL97a] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mecanique quantique I*. Hermann, 1997.
- [CDL97b] C. Cohen-Tannoudji, B. Diu, and F. Laloe. *Mecanique quantique II*. Hermann, 1997.
- [Ces04] Y. Cesses. *Modelisation bidimensionnelle d une decharge a barrieres dielectriques : mise en evidence de l importance des phenomenes aux electrodes*. PhD thesis, Universite Paul Sabatier, 2004.
- [CG79] M.P. Casassa and M.F. Golde. Vacuum uv emission by electronically-excited N_2 : The radiative lifetime of the $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ state. *Chemical Physics Letters*, 60(2) :281–285, jan 1979.
- [CG04] R. N. Coffee and G. N. Gibson. vuv fluorescence from selective high-order multiphoton excitation of N_2 . *Physical Review A*, 69(5), 2004.
- [CGB73] B. Cagnac, G. Grynberg, and F. Biraben. Spectroscopie d'absorption multiphotonique sans effet doppler. *Journal de Physique*, 34(10) :845–858, 1973.

- [Che06] Q.F. Chen. Self-consistent fluid variational theory for the dissociation of dense nitrogen. *J. Chern. Phys.*, 124(7), 2006.
- [Chi65] Ying-Nan Chiu. Electric-Quadrupole and Magnetic-Dipole radiation in linear molecules. applications to $^1\Pi$ - $^3\Pi$ transitions. *The Journal of Chemical Physics*, 42(8) :2671, 1965.
- [CJ74] D.C. Cartwright and T.H. Dunning Jr. Vibrational matrix elements of the quadrupole moment of $N_2(X)$. *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, 7(13) :1776–1781, 1974.
- [CKW10] R.J. Carman, D.M. Kane, and B.K. Ward. Enhanced performance of an EUV light source ($\lambda = 84nm$) using short-pulse excitation of a windowless dielectric barrier discharge in neon. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 43(2) :025205, 2010.
- [CM65] P.K. Carroll and R.S. Mulliken. Levels and predissociations of N_2 near the 12.135 eV dissociation limit. *The Journal of Chemical Physics*, 43(7) :2170–2179, 1965.
- [CM03] R.J. Carman and R.P. Mildren. Computer modelling of a short-pulse excited dielectric barrier discharge xenon excimer lamp (172 nm). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36(1) :19–33, 2003.
- [CMC99] G. Cartry, L. Magne, and G. Cernogora. Experimental study and modelling of a low-pressure N_2 - O_2 time afterglow. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 32(15) :1894–1907, 1999.
- [CMWK04] R.J. Carman, R.P. Mildren, B.K. Ward, and D.M. Kane. High pressure (>1 bar) dielectric barrier discharge lamps generating short pulses of high-peak power vacuum ultraviolet radiation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37(17) :2399–2407, 2004.
- [CO62] N.P. Carleton and O. Oldenberg. Lifetime of the lowest excited level of N_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 36 :3640–3463, 1962.
- [CVM⁺07] P. Cermak, J. Varga, P. Macko, V. Martisovits, and P. Veis. Study of nitrogen dielectric barrier discharge at near and over atmospheric pressure by optical emission spectroscopy. In *CiteSeerX*, volume Part II, pages 101–105, 2007.
- [DGAH⁺04] D. Dietz, H. Ghezal-Ayagh, J. Hunt, K. Belkind, and K. Nickens. Plasma treatment of a heated diesel/steam mixture for use in ship service fuel cell systems. In *Plasma Science, 2004. ICOPS 2004. IEEE Conference*

- Record - Abstracts. The 31st IEEE International Conference on*, page 412, Baltimore, 2004.
- [DO86] Flemming Dahl and Jens Oddershede. Radiative lifetime of the "Forbidden" $a^1\Pi_g-X^1\Sigma_g$ transition of N_2 . *Physica Scripta*, 33(2) :135–140, 1986.
- [DP72] J. W. Dreyer and D. Perner. The deactivation of $N_2(B3, 0-2)$ and $N_2(a^1\Sigma_u, 0)$ by nitrogen. *Chemical Physics Letters*, 16(1) :169–173, 1972.
- [ED96] R.W. Eastes and A.V. Dentamaro. Collision-induced transitions between the $a^1\Pi_g$, $a^1\Sigma_u^-$, $w\Delta_u$ states of N_2 . Can they affect auroral N_2 Lyman-Birge-Hopfield band emissions? *Journal of Geophysical Research*, 101(A12) :PP. 26,931–26,940, 1996.
- [EGYB02] O. Eichwald, N. A. Guntoro, M. Yousfi, and M. Benhenni. Chemical kinetics with electrical and gas dynamics modelization for NOx removal in an air corona discharge. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 35(5) :439, 2002.
- [EHK87] B. Eliasson, M. Hirth, and U. Kogelschatz. Ozone synthesis from oxygen in dielectric barrier discharge. *Journal of Physics D : Applied physics*, 20(11) :1421–1437, 1987.
- [EK88] B. Eliasson and U. Kogelschatz. UV excimer radiation from dielectric barrier discharges. *Applied Physics B : Lasers and Optics*, 46(4) :299–303, 1988.
- [EK91a] B. Eliasson and U. Kogelschatz. Modeling and applications of silent discharge plasmas. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 19(2) :309–323, 1991.
- [EK91b] B. Eliasson and U. Kogelschatz. Nonequilibrium volume plasma chemical processing. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 19(6) :1063–1077, 1991.
- [EK92] H. Escrom and U. Kogelschatz. Metal deposition with a windowless vuv excimer source. *Applied Surface Science*, 54(1-4) :440–444, 1992.
- [ETR⁺95] S.A. Edwards, W. Tchang-Brillet, J.-Y. Roncin, F. Launay, and F. Rostas. Modelling the VUV next term emission spectrum of N_2 : preliminary results on the effects of rotational interactions on line intensities. *Planet. Space Sci.*, 43(1/2) :67–73, 1995.

- [Fre72] R.S. Freund. Radiative lifetime of $N_2(a^1\Pi_g)$ and the Formation of Metastable $N_2(a^1\Sigma_g)$. *The Journal of Chemical Physics*, 56(9) :4346–4351, 1972.
- [FRM88] M.E. Fraser, W.T. Rawlins, and S.M. Miller. Infrared (2 to 8 μm) fluorescence of the W3-B3 and w-a systems of nitrogen. *J. Chern. Phys.*, 88(2) :538–544, 1988.
- [Gar98] J.P. Gardou. *Disparition radiative et collisionnelle des etat $Xe(^3P_1)$ et $Kr(^3P_1)$ dans les melanges binairres de gaz rares. Etude de l'emprisonnement*. PhD thesis, Toulouse III, Laboratoire Laplace, 1998.
- [GDV⁺01] O. Goosens, E. Dekempeneer, D. Vangeneugden, R. van de Leest, and C. Leys. Application of atmospheric pressure dielectric barrier discharges in deposition, cleaning and activation. *Surface and Coating Technology*, 142-144 :474–481, 2001.
- [GH46] A. G. Gaydon and R. Herman. Band systems in the spectrum of nitrogen. *Proc. Phys. Soc.*, 58 :292–296, 1946.
- [Gil65] F.R. Gilmore. Potential energy curves for N_2 , NO, O_2 and corresponding ions. *J. of Quant. Spect. and Rad. Transf.*, 5(2) :369–389, 1965.
- [GL80] W.R. Green and J. Lukasik. Vacuum-ultraviolet emissions from laser-excited $b^1\Sigma_u^+$ state of molecular nitrogen. *Optics Letters*, 5(12) :537–539, 1980.
- [GM31] M. Göppert-Mayer. Über elementarakte mit zwei quantensprüngen. *Annalen der Physik*, 9(-) :273–294, 1931.
- [Gol75] M.F. Golde. Vacuum UV emission by electronically excited n_2 : The collision-induced $N_2(a^1\Pi_g[\nu = 0]) - N_2(a^1\Sigma_u^-[\nu = 0])$ transition. *Chemical Physics Letters*, 31(2) :348–350, 1975.
- [GSL03] V. Guerra, P. A. Sa, and J. Loureiro. Electron and metastable kinetics in the nitrogen afterglow. *Plasma Sources Sci.*, 12 :S8–S15, 2003.
- [Gue02] V. Guerra. On the self-consistent modeling of a traveling wave sustained nitrogen discharge. *Journal of Applied Physics*, 91(5) :2648–2661, 2002.
- [GWL⁺79] W.R. Green, M.D. Wright, J. Lukasik, J.F. Young, and S.E. Harris. Observation of a laser-induced dipole-quadrupole collision. *Optics Letters*, 4(9) :265–267, 1979.
- [Hea60] D.F. Heath. New data on the emission spectrum of air. Technical report, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, Nex Mexico, 1960.

- [Her46] G. Herzberg. On the electronic structure of the nitrogen molecule. *Physical Review*, 69(7/8) :362–365, 1946.
- [Her51] G. Herzberg. *Molecular Spectra and Molecular Structure, I : Spectra of Diatomic Molecules*. D. Van Nostrand Company, Inc., 1951.
- [Her67] G. Herzberg. *Molecular Spectra And Molecular Structure*, volume 1 of *Spectra of Diatomic Molecules*. Van Nostrand Compagny, Inc, Princeton, New Jersey, second edition, twelfth printing edition, 1967.
- [HH42] R. Herman and L. Herman. Extension du systeme de bandes de Lyman-Birge-Hopfield de la molecule d'azote. *The Nasa Astrophysics Data System*, pages 71–81, 1942.
- [HH48] L. Herman and R. Herman. Mechanism of the emission spectrum of active nitrogen. *Nature*, 161(4104) :1018–1019, 1948.
- [HKC66] H.G.M. Heideman, C.E. Kuyatt, and G.E. Chamberlain. Resonances in the elastic and inelastic electron scattering from N_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 44(1) :355–358, 1966.
- [HMM04] K Hassouni, F Massines, and Pouvesle J M. *Plasmas froids. Génération, caractérisation et technologies*. Publication de l'Université de saint Etienne, 2004.
- [Hol69] R.F. Holland. Excitation of nitrogen by electrons : The Lyman-Birge-Hopfield system of n_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 51(9) :3940–3950, 1969.
- [HTL63a] R.E. Huffman, Y. Tanaka, and J.C. Larrabee. Absorption coefficients of nitrogen in the 1000-580 a wavelength region. *The Journal of Chemical Physics*, 39(4) :910–925, 1963.
- [HTL63b] R.E. Huffman, Y. Tanaka, and J.C. Larrabee. Fluorescence and Pre-Ionization in nitrogen excited by vacuum ultraviolet radiation. *The Journal of Chemical Physics*, 38(8) :1920–1926, 1963.
- [HV01] L. Hitzschke and F. Vollkommer. Product families based on dielectric barrier discharges. In *Proc. 9th Int. Symp. on Sci. Tech. Light Sources, ed RS Bergman*, pages 411–421, Ithica, USA, 2001.
- [HY96] J. Heitz and A. Yabe. Chemical surface modification on polytetrafluoroethylene films by vacuum ultraviolet excimer lamp irradiation in ammonia gas atmosphere. *Applied Physics Letters*, 68(19) :2648–2650, 1996.

- [Jab09] G. Jabbour. *Etude des excimeres de krypton et de xenon par TALIF. Applications aux decharges à barriere dielectrique dans le krypton*. Thèse, Toulouse III, Laboratoire Laplace, 2009.
- [Jai64] D.C. Jain. Potential energy curves of some electronic states of the N_2 molecule. *Proc. Phys. Soc.*, 83 :17–21, 1964.
- [Jar60] W.R. Jarman. Klein-Dunham potential energy functions in simplified analytical form. *Canadian Journal of Physics*, 38 :217–230, 1960.
- [JL78] R. Jost and M. Lombardi. Anticrossing Singulet-Triplet ou Doublet-Quadruplet dans les molecules diatomiques legeres. *Journal de Physique*, 39(5) :73–92, 1978.
- [JM09] Jin-Oh Jo and Y. Mok. In-situ production of ozone and ultraviolet light using a barrier discharge reactor for wastewater treatment. *Journal of Zhejiang University - Science A*, 10(9) :1359–1366, 2009.
- [JRM⁺08] G. Jabbour, P. Rodriguez-Akerreta, F. Marchal, N. V. Sewraj, and G. Ledru. Comparative study of VUV emission of krypton following a selective excitation of $Kr(3P_2)$ and $Kr(3P_1)$ states. In *Gas Discharges*, University of Cardiff (Wales), 2008.
- [Kam05] E. Kamaratos. Enhanced UV emissions in active nitrogen next term and oxygen. *Chemical Physics Letters*, 415(1/3) :51–57, 2005.
- [Kap35] J. Kaplan. A new afterglow spectrum in nitrogen. *Physical Review*, 48(10) :800, 1935.
- [KB92] F. Kessler and G.H. Bauer. Vuv excimer light source for deposition of amorphous semiconductors. *Applied Surface Science*, 54 :430–434, 1992.
- [KBW⁺05] K.V. Kozlov, R. Brandenburg, H.E. Wagner, A.M. Morozov, and P. Michel. Investigation of the filamentary and diffuse mode of barrier discharges in N_2/O_2 mixtures at atmospheric pressure by cross-correlation spectroscopy. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(4) :518–529, 2005.
- [KDW94] D.H. Katayama, A.V. Dentamaro, and J.A. Welsh. State specific electronic quenching rates for the $N_2(a^1\Pi_g [v = 0])$ level from collisions with He , Ar , and N_2 . *J. Phys. Chem*, 101(11) :9422–9428, 1994.
- [KEE97] U. Kogelschatz, B. Eliasson, and W. Egli. Dielectric-Barrier discharges. principle and applications. *Le Journal de Physique IV*, 07(C4) :20, 1997.
- [Kem27] E. C. Kemble. The rotational distribution of multiplet electronic states in band spectra. *Phys. Rev.*, 30(4) :387–399, 1927.

- [KKKP74] L.A. Kuznetsova, N.E. Kuz'menko, Y. Ya Kuzyakov, and Yu A. Plastinin. Probabilities of optical transitions in electronic vibration-rotation spectra of diatomic molecules. *Soviet Physics Uspekhi*, 17(3) :405–423, 1974.
- [KKM51] G.B. Kistiakowsky, H.T. Knight, and E.M. Malin. The heat of dissociation of nitrogen. *J. Am. Chem. Soc.*, 73(6) :2972–2973, 1951.
- [KNSM08] T. Kitajima, T. Nakano, S. Samukawa, and T. Makabe. Diagnostics of N_2 dissociation in RF plasmas by vacuum ultraviolet emission and absorption spectroscopy. *Plasma Sources Sci. Technol.*, 17, 2008.
- [Kog00] U. Kogelschatz. Physics and applications of dielectric-barrier-discharges. In *Plasma Science, 2000. ICOPS 2000*, IEEE Conference Record, 2000.
- [Kog02] U. Kogelschatz. Filamentary, patterned, and diffuse barrier discharges. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 30(4) :1400–1408, 2002.
- [KS06] S. Krukowski and P. Strak. Equation of state of nitrogen (N_2) at high pressures and high temperatures : Molecular dynamics simulation. *J. Chem. Phys.*, 124(13), 2006.
- [KSB99] P Kurunczi, H Shah, and K Becker. Hydrogen lyman-alpha and lyman-beta emissions from high-pressure microhollow cathode discharges in Ne-H₂ mixtures. *Phys. B : At. Mol. Opt. Phys.*, 32(22) :L651, 1999.
- [KWS70] T.S. Kuan, A. Warshel, and O. Schnepp. Intermolecular potentials for N_2 molecules and the lattice vibrations of solid α - N_2 . *J. Phys. Chem.*, 52(6) :3012–3020, 1970.
- [KYCB04] A. Koutsospyros, S.M. Yin, C. Christodoulatos, and K. Becker. Destruction of hydrocarbons in non-thermal, ambient-pressure, capillary discharge plasmas. *J. Mass. Spectrom.*, 233(1-3) :305–315, 2004.
- [Lar02] M. Laroussi. Nonthermal decontamination of biological media by atmospheric-pressure plasmas : review, analysis, and prospects. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 30(4) :1409–1415, 2002.
- [Las66] E. N. Lassette. Quadrupole-Allowed transitions in the Electron-Impact spectrum of n_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 45(9) :3214, 1966.
- [Led05] G. Ledru. *Formation des excimeres et exciplexes de gaz rares correles a l'etat metastable $Xe(^3P_2)$ peuple selectivement*. PhD thesis, Toulouse III, Laboratoire Laplace, 2005.
- [Len29] J. E. Lennard-Jones. The electronic structure of some diatomic molecules. *Transactions of the Faraday Society*, 25 :668–686, 1929.

- [LGMS65] E.N. Lassettre, M. Glaser, V.D. Meyer, and A. Skerbele. Determination of molecular excitation potentials by electron impact. an anomaly in the N_2 spectrum. *The Journal of Chemical Physics*, 42(10) :3429–3435, 1965.
- [Lic57] W. Lichten. Lifetime measurements of metastable states in molecular nitrogen. *J. Chern. Phys.*, 26(2) :306–313, 1957.
- [LK64] E.N. Lassettre and M.E. Krasnow. Collision Cross-Section study of two transitions in nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 40(5) :1248, 1964.
- [LK77] A. Lofthus and P.H. Krupenie. The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 6(1) :113–307, 1977.
- [LM57] A. Lofthus and R. S. Mulliken. Emission band spectra of nitrogen. kaplan's first and second systems. *The Journal of Chemical Physics*, 26(5) :1010, 1957.
- [LML65] E.N. Lassettre, V.D. Meyer, and M.S. Longmire. Relative intensities of Lyman-Birge-Hopfield bands in electron impact spectrum of nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 42(2) :807, 1965.
- [LN01] S. Liu and M. Neiger. Excitation of dielectric barrier discharges by unipolar submicrosecond square pulses. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :1632, 2001.
- [Lof56] A. Lofthus. Emission band spectra of nitrogen the Lyman-Birge-Hopfield system. *Can. J. Phys*, 34(8) :780–789, 1956.
- [Lof60] A. Lofthus. Spectroscopic report number 2. Technical report, University of Oslo, Norway, 1960.
- [LSHM99] Jian Luo, Steven L. Suib, Yuji Hayashi, and Hiroshige Matsumoto. Emission spectroscopic studies of Plasma-Induced NO decomposition and water splitting. *The Journal of Physical Chemistry A*, 103(31) :6151–6161, 1999.
- [LSvdG⁺01] C. Lukas, M. Spaan, V. Schulz von der Gathen, M. Thomson, R. Wegst, H.F. Dobele, and M. Neiger. Dielectric barrier discharges with steep voltage rise : mapping of atomic nitrogen in single filaments measured by laser-induced by fluorescence spectroscopy. *Plasma Sources Science and Technology*, 10(3) :445–450, 2001.
- [LTJ58] F. LeBlanc, Y. Tanaka, and A. Jursa. New band system in the afterglow of nitrogen. *Journal of Chemical Physics*, 28 :979–981, 1958.

- [LWWS09] K. Lland, J. Wedekind, J. Wolk, and R. Strey. Homogeneous nucleation of nitrogen. *J. Chern. Phys.*, 130(11), 2009.
- [Lxc10] Lxcat. *Electron Scattering Database*. lxcat Laplace, 2010.
- [Lym11] T. Lyman. The spectra of some gases in the schumann region. *Astrophysical Journal*, 33 :98–1047, 1911.
- [Mar96] F. Marchal. *Etude du Transfert d’Energie dans les Melanges Kr-Xe depuis l’etat moleculaire Kr_2^* Dissociatif*. PhD thesis, Toulouse III, Laboratoire Laplace, 1996.
- [Mas90] N.J. Mason. Measurement of the lifetime of metastable species by electron impact dissociation of molecules. *Meas. Sci. Technol.*, 1 :596–600, 1990.
- [May31] Maria Goeppert Mayer. Elementary processes with two-quantum transitions. *Ann. d. Physik*, 9 :273, 1931.
- [MC53] J.M. Meek and J.D. Craggs. *Electrical Breakdown Of Gases*. Oxford At The Clarendon Press, 1953.
- [MC01] R.P. Mildren and R.J. Carman. Vuv excimer light source for deposition of amorphous semiconductors. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 54(1), 2001.
- [McD64] E. W. McDaniel. *Collision Phenomena in Ionized Gases*. John Wiley & Sons, Inc., New York, 1964.
- [McE65] D.J. McEwen. *Intensity Measurements of the Lyman-Birge System of Nitrogen*. PhD thesis, The University of Western Ontario, CANADA, 1965.
- [McF65] R. A. McFarlane. Observation of $a^1\Pi^1ga^1\Sigma_g^-$ transition in the N_2 molecule. *Phys. Rev.*, 140 :A1070–A1071, Nov 1965.
- [McF66a] R.A. McFarlane. Measurements on the $w^1\Delta_u a^1\Sigma_g^-$ transition in molecular nitrogen. *Phys. Rev.*, 146 :37–39, 1966.
- [McF66b] R.A. McFarlane. Precision spectroscopy of new infrared emission system of molecular nitrogen. *Quantum Electronics, IEEE Journal of*, 2(8) :229–232, 1966.
- [MCLF91] L. Magne, G. Cernogora, J. Loureiro, and C. M. Ferreira. Vibrational distribution of $N_2(a^1\Pi_g)$ in a DC glow discharge. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 24(10) :1758, 1991.

- [MCV92] L. Magne, G. Cernogora, and P. Veis. Relaxation of metastable $N_2(a^1\Pi^1g, V' = 0 - 2)$ in nitrogen afterglow. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 25(3) :472, 1992.
- [MGDB88] W.J. Marinelli, B.D. Green, M.A. DeFaccio, and A.M. Blumberg. Vibrational relaxation and intersystem crossing in $N_2(a^1\Pi_g)$. *J. Phys. Chem*, 92(12) :3429–3437, 1988.
- [MGLP87] B. Massabieaux, G. Gousset, M. Lefebvre, and M. Pealat. Determination of $N_2(X)$ vibrational level populations and rotational temperatures using CARS in a D.C. low pressure discharge. *Journal de Physique*, 48(11) :11, 1987.
- [Mil38] C.E. Miller. A note on the raman spectra of nitrogen. *The Journal of Chemical Physics*, 6(12) :902, 1938.
- [Mil70] R.E. Miller. High-Resolution emission Lyman-Birge-Hopfield bands of nitrogen. *J. of the Opt. Soci. of America*, 60(2) :171–176, 1970.
- [Mil79] P. Millet. *Etude spectroscopique et cinetique des emissions du Xe et des melanges Xe-O₂*. PhD thesis, Toulouse III, Laboratoire Laplace, 1979.
- [MKG89] W.J. Marinelli, W.J. Kessler, and B.D. Green. The radiative lifetime of $N_2(a, v = 0 - 2)$. *J. Chern. Phys.*, 91(2) :701–707, 1989.
- [MKGB89] W.J. Marinelli, W.J. Kessler, B.D. Green, and A.M. Blumberg. Quenching of $N_2(a^1\Pi_g, v' = 0)$ by $N_2, O_2, CO, CO_2, CH_4, H_2$, and Ar. *J. Chern. Phys.*, 90(4) :2167–2173, 1989.
- [MLA09] A. Meiners, M. Leck, and B. Abel. Multiple parameter optimization and spectroscopic characterization of a dielectric barrier discharge in N_2 . *Plasma Sources Science and Technology*, 18(4) :045015, 2009.
- [MLSM07] N. Merbahi, G. Ledru, N. Sewraj, and F. Marchal. Electrical behavior and vacuum ultraviolet radiation efficiency of monofilamentary xenon dielectric barrier discharges. *Journal of Applied Physics*, 101(12) :123309, 2007.
- [MMB05] N. Masoud, K. Martus, and K. Becker. VUV emission from a cylindrical dielectric barrier discharge in ar and in Ar/ N_2 and ar/air mixtures. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 38(11) :1674–1683, 2005.
- [MN66] D.J. Mcewen and R.W. Nicholls. Intensity distribution of the lyman - birge - hopfield band system of n2. *Nature*, 209(5026) :902, 1966.

- [MNT81] S. Matsuoka, H. Nakamura, and T. Tamura. Ion-molecule reactions of N_3^+ , N_4^+ , O_2^+ , and NO_2^+ in nitrogen containing traces of oxygen. *The Journal of Chemical Physics*, 75(2) :681, 1981.
- [Moo49] C.E. Moore. *Atomic Energy Levels*, volume I (Hydrogen through Vanadium). U.S. Government Printing Office, Washington, DC, circular of the national bureau of standards 467 edition, 1949.
- [Mor29] P.M. Morse. Diatomic molecules according to the wave mechanics. II. vibrational levels. *Physical Review*, 34(1) :57, 1929.
- [MRD⁺98] F. Massines, A. Rabehi, P. Decomps, R.B. Gadri, P. Segur, and C. Mayoux. Experimental and theoretical study of a glow discharge at atmospheric pressure controlled by dielectric barrier. *Journal of Applied Physics*, 83(6) :2950, 1998.
- [MSB76] T.B. MacRury, W.A. Steele, and B.J. Berne. Intermolecular potential models for anisotropic molecules, with applications to n_2 , CO_2 , and benzene. *J. Phys. Chem*, 64(4) :1288–1231, 1976.
- [MSE⁺97] S. Muller, J. Schwarz, J. Ehlbeck, T. Doerk, and J. Uhlenbusch. Gd1997. In *XII International Conference on Gas Discharges and their Applications. Greifswald, Germany. 8th - 12th September, 1997.*, pages 196–199. GD1997 Local Organizing Committee, 1997.
- [MSM⁺04a] N. Merbahi, N. Sewraj, F. Marchal, Y. Salamero, and P. Millet. Luminescence of argon in a spatially stabilized mono-filamentary dielectric barrier micro-discharge : spectroscopic and kinetic analysis. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37(12) :1664–1678, 2004.
- [MSM⁺04b] N. Merbahi, N. Sewraj, F. Marchal, Y. Salamero, and P. Millet. Luminescence of argon in a spatially stabilized mono-filamentary dielectric barrier micro-discharge : spectroscopic and kinetic analysis. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 37(12) :1664–1678, 2004.
- [Mul27] Robert S. Mulliken. Electronic states and band spectrum structure in diatomic molecules. IV. hund's theory ; second positive nitrogen and swan bands ; alternating intensities. *Physical Review*, 29(5) :637, 1927.
- [Mul30] R.S. Mulliken. The interpretation of band spectra. parts i, IIa, IIb. *Reviews of Modern Physics*, 2(1) :60, 1930.
- [Mul31] R.S. Mulliken. The interpretation of band spectra. part IIc. empirical band types. *Reviews of Modern Physics*, 3(1) :89, 1931.

- [Mul32] R.S. Mulliken. The interpretation of band spectra part III. electron quantum numbers and states of molecules and their atoms. *Reviews of Modern Physics*, 4(1) :1, 1932.
- [Mul33] R.S. Mulliken. Electronic structures of polyatomic molecules and valence. IV. electronic states, quantum theory of the double bond. *Phys. Rev.*, 43(4) :279–302, 1933.
- [MUM72] M.J. MUMMA. Molecular Branching-Ratio method for intensity calibration of optical systems in the vacuum ultraviolet. *Journal of the Optical Society of America*, 62(12) :1459–1466, December 1972.
- [OKUK93] S. Okazaki, M. Kogoma, M. Uehara, and Y. Kimura. Appearance of stable glow discharge in air, argon, oxygen and nitrogen at atmospheric pressure using a 50 hz source. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 26(5) :889, 1993.
- [ONS65] J. Olmsted, A.S. Newton, and K. Street. Determination of the excitation functions for formation of metastable states of some rare gases and diatomic molecules by electron impact. *The Journal of Chemical Physics*, 42(7) :2321, 1965.
- [OT59] M. Ogawa and Y. Tanaka. New emission bands of N_2 in the vacuum ultraviolet region. *The Journal of Chemical Physics*, 30(5) :1354–1355, 1959.
- [OT60] M. Ogawa and Y. Tanaka. New emission bands of forbidden systems of nitrogen in the vacuum ultraviolet region. *The Journal of Chemical Physics*, 32(3) :754–758, 1960.
- [OTJ64] M. Ogawa, Y. Tanaka, and A.S. Jursa. Absorption spectrum of electrically excited nitrogen molecules in the Vacuum+UV region. *The Journal of Chemical Physics*, 41(11) :3351–3356, 1964.
- [PBB71] M.J. Pilling, A.M. Bass, and W. Braun. A curve of growth determination of the f-values for the fourth positive system of CO and the Lyman-Birge-Hopfield system of N_2 . *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 11 :1593–1604, 1971.
- [PDR87] L.G. Piper, M.E. Donahue, and W.T. Rawlins. Rate coefficients for N_2 (2D) reactions. *J. Phys. Chem*, 91 :3883–3888, 1987.
- [PHGB89] L.G. Piper, K.W. Holtzclaw, B.D. Green, and A.M. Blumberg. Experimental determination of the einstein coefficients for the $N_2(b - a)$ transition. *J. Chern. Phys.*, 90(10) :5237–5245, 1989.

- [Pip81] L.G. Piper. Rate constants for deactivation of $N_2(A)[\nu' = 0, 1]$ by O_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 74(5) :2888, 1981.
- [Pip87] L.G. Piper. Quenching rate coefficients for $N_2(a'^1\Sigma_g)$. *J. Chern. Phys.*, 87(3) :1625–1629, 1987.
- [Pop09] N.A. Popov. Associative ionization reactions involving excited atoms in nitrogen plasma. *Plasma Physics Reports*, 35(5) :436–449, 2009.
- [PP85] A.V. Phelps and L.C. Pitchford. Anisotropic scattering of electrons by N_2 and its effect on electron transport. *Physical Review A*, 31(5) :2932, 1985.
- [PPS⁺07] E. Panousis, L. Papageorghiou, N. Spyrou, J.F. Loiseau, B. Held, and F. Clément. Numerical modelling of an atmospheric pressure dielectric barrier discharge in nitrogen : electrical and kinetic description. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 40(14) :4168–4180, 2007.
- [Ras29] F. Rasetti. Incoherent scattered radiation in diatomic molecules. *Phys. Rev.*, 34(2) :367–371, 1929.
- [RJM⁺08] P. Rodriguez-Akerreta, G. Jabbour, F. Marchal, N. V. Sewraj, and G. Ledru. Study of the dissociative recombination in xenon following (2+1) multiphoton ionisation. In *Gas Discharges*, University of Cardiff (Wales), 2008.
- [RL84] J.-Y. Roncin and F. Launay. Evidence for predissociation of nitrogen into $N(2D)+N(2D)$ from new High-Resolution Vacuum-Ultraviolet emission bands. *Phys. Rev. letters*, 53(2) :159–163, 1984.
- [RLBM10] P. Rodriguez-Akerreta, G. Ledru, M. Benhenni, and F. Marchal. Kinetic study of the VUV emissions of nitrogen from 1 torr to atmospheric pressure : Highlight of a strong coupling between lowest singlet states. *Chemical Physics Letters*, 494(4-6) :179–181, 2010.
- [RLM⁺09] P. Rodriguez-Akerreta, G. Ledru, F. Marchal, N. V. Sewraj, and M. Yousfi. Analysis of VUV emission from a mono-filamentary dielectric barrier discharge in pure nitrogen. In *Gas Discharges*, Plasma Diagnostic Methods, page PA6 2, Cancun Mexico, 2009.
- [RMN⁺08] P. Rodriguez-Akerreta, N. Merbahi, S. Neermalsing, F. Marchal, G. Ledru, A. Ramasamy, and J. P. Gardou. Electrical properties of a pure krypton dielectric barrier discharge. In *Gas Discharges*, University of Cardiff (Wales), 2008.

- [Ros05] L.A. Rosocha. Nonthermal plasma applications to the environment : gaseous electronics and power conditioning. *Plasma Science, IEEE Transactions on*, 33(1) :129–137, 2005.
- [R.S28] R.S.Mulliken. Electronic states and band spectrum structure in diatomic molecules. vii. $^2P \rightarrow ^2S$ and $^2S \rightarrow ^2P$ transitions. *Phys. Rev.*, 32 :388–416, Sep 1928.
- [RYS+04] A. Rahman, A.P. Yalin, V. Surla, O. Stan, K. Hoshimiya, Z. Yu, E. Littlefield, and G.J. Collins. Absolute *UV* and *VUV* emission in the 110–400nm region from 13,56MHz driven hollow slot microplasmas operating in open air. *Plasma Sources Science and Technology*, 13(3) :537–547, 2004.
- [Sal84] Y. Salamero. *Les émissions dans l’UVL du Xe excite selectivement par absorption multiphotonique et generation d’harmonique spectroscopique et cinetique*. PhD thesis, Toulouse III, Laboratoire Laplace, 1984.
- [Sal10] J. Salon. *Coordonnateur du service electronique du Laboratoire Laplace*. Laplace, 2010.
- [Sam67] J.A.R. Samson. Vacuum ultraviolet research. *Applied Optics*, 6(3) :403–408, 1967.
- [SB79] D. Spence and P. D. Burrow. Resonant dissociation of N_2 by electron impact. *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.*, 12(5) :L179–L184, 1979.
- [SBCS01] S. Simek, V. Babicky, M. Clupek, and P. Sunka. Observation of the n2 herman infrared system in pulsed positive streamer induced emission at atmospheric pressure. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34(21) :3185, 2001.
- [SG88] R.F. Sperlein and M.F. Golde. Ab initio study of electronic energy transfer in the quenching of $N_2(A^3\sigma_u^+)$ and $N_2(B^3\Pi_g)$ by H_2 . *The Journal of Chemical Physics*, 89(5) :3113–3123, 1988.
- [SGE54] D.T. Stewart, P.W.F. Gribbon, and K.G. Emeleus. Excitation conditions for the Infra-Red auroral bands of ionized nitrogen. *Proc. Phys. Soc.*, 67 :188–189, 1954.
- [Sie57] W. Siemens. Ueber die elektrostatische induction und die verzogerung des stroms in flaschendrahten. *Annalen der Physik und Chemie*, 178(9) :66–122, 1857.

- [SJ62] N.L. Singh and D.C. Jain. The true potential energy curves of the excited states of LiH and RbH molecules. *Proceedings of the Physical Society*, 79(4) :753–757, 1962.
- [SK07] P. Strak and S. Krukowski. Molecular nitrogen- N_2 properties : The intermolecular potential and the equation of state. *J. Chern. Phys.*, 126(19), 2007.
- [SMG⁺11] N. Sewraj, N. Merbahi, J.P. Gardou, P. Rodriguez Akerreta, and F. Marchal. Electric and spectroscopic analysis of a pure nitrogen mf-dbd à 760 torr. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 44(14), 2011.
- [SMM⁺09a] N. Sewraj, N. Merbahi, F. Marchal, G. Ledru, and J P Gardou. VUV spectroscopy and post-discharge kinetic analysis of a pure xenon monofilamentary dielectric barrier discharge (MF-DBD). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(4) :045206, 2009.
- [SMM⁺09b] N. Sewraj, N. Merbahi, F. Marchal, G. Ledru, and J.-P. Gardou. VUV spectroscopy and post-discharge kinetic analysis of a pure xenon monofilamentary dielectric barrier discharge (MF-DBD). *Journal of Physics D : Applied Physics*, 42(4) :045206, 2009.
- [ST91] B. E.A. Saleh and M. C. Teich. *Fundamentals of Photonics*. John Wiley & Sons Inc, 1991.
- [Tan53] Y. Tanaka. On the emission bands of the NO molecule in the vacuum ultraviolet region. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5) :788–793, 1953.
- [Tan55] Y. Tanaka. Continuous emission spectra of rare gases in the vacuum ultraviolet region. *Journal of the Optical Society of America*, 45(9) :710–713, 1955.
- [TB76] S.G. Tilford and W.M. Benesch. Absorption oscillator strengths for the $a' - X$ and $w - X$ transitions of molecular nitrogen. *J. Chern. Phys.*, 64(8) :3370–3374, 1976.
- [TDGF05] E. Tatarova, F.M. Dias, B. Gordiets, and C.M. Ferreira. Molecular dissociation in $N_2 - H_2$ microwave discharges. *Plasma Sources Science and Technology*, 14(1) :19–31, 2005.
- [TOJ64] Y. Tanaka, M. Ogawa, and A.S. Jursa. Forbidden Absorption-Band system of N_2 in the Vacuum-Ultraviolet region. *The Journal of Chemical Physics*, 40(12) :3690–3700, 1964.

- [TPK95] T. Trickl, D. Proch, and K.L. Kompa. The Lyman-Birge-Hopfield system of nitrogen revised calculation of the energy levels. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 171(2) :374–384, 1995.
- [TS56] I. Tanaka and W.R. Steacie. Sensitized photoionization in far ultraviolet. *Letters To The Editor*, pages 715–716, 1956.
- [TVW65] S. G. Tilford, J. T. Vanderslice, and P. G. Wilkinson. The high resolution absorption spectrum of nitrogen from 106 TO 152 nm. III the B'-X system. *Astrophysical Journal*, 141(3) :1226–1265, 1965.
- [TWW65] S.G. Tilford, P.G. Wilkinson, and J.T. Vanderslice. The high resolution absorption spectrum of nitrogen from 106 TO 152 nm. II the a'-X system. *Astrophysical Journal*, 141 :427–445, 1965.
- [TYF73] Y. Tanaka, K. Yoshino, and D.E. Freeman. Vacuum ultraviolet absorption spectra of the van der waals molecules kr_2 and $arkr$. *The Journal of Chemical Physics*, 59(9) :5160–5183, 1973.
- [UOI03] H. Umemoto, M. Oku, and T. Iwai. Collisional intersystem crossing of $N_2(a^1\Sigma_u)$ to produce triplet-state molecular nitrogen. *J. Chern. Phys.*, 118(22) :10006–11, 2003.
- [UOU002] H. Umemoto, R. Ozeki, M. Ueda, and M. Oku. Reactions of $N_2(a^1\Sigma_u^-)$ with H_2 , CH_2 , and their isotopic variants : Rate constants and the production yields of H(D) atoms. *J. Chern. Phys.*, 117(12) :5654–5659, 2002.
- [VCM93] P. Veis, G. Cernogora, and L. Magne. Quenching rates of $N_2(a^1\Pi_g)$ vibrational levels from $\nu' = 3$ to $\nu' = 6$. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 26(5) :753–759, 1993.
- [Veg32] L. Vegard. Ergebnisse fortgesetzter untersuchungen uber das leuchten verfestigter gase. *Zeitschrift fur Physik*, 75(1-2) :30–62, 1932.
- [VH96] F. Vollkommer and L. Hitzschke. Pulsed dielectric barrier discharges - a breakthrough in UV radiation generation. In *Plasma Science, 1996. IEEE Conference Record - Abstracts., 1996 IEEE International Conference on*, page 270, Boston, USA, 1996. IEEE 23rd ICOPS.
- [VM60] J. T. Vanderslice and E. A. Mason. Quantum mechanical calculations of Short-Range intermolecular forces. *Reviews of Modern Physics*, 32(2) :417, 1960.
- [VTW65a] J. T. Vanderslice, S. G. Tilford, and P. G. Wilkinson. The High-Resolution absorption spectrum of nitrogen from 106 TO 152 nm. i the a-X system. *Astrophysical Journal*, 141 :395–427, 1965.

- [VTW65b] J.T. Vanderslice, S.G. Tilford, and P.G. Wilkinson. The High-Resolution absorption spectrum of nitrogen from 106 TO 152 nm. IV the a-X system of N¹⁴N¹⁵. *The Astrophysical Journal*, 142 :84–94, 1965.
- [vVBDB82a] N. van Veen, P. Brewer, P. Das, and R. Bersohn. Detection of the $a^1\Pi_g(\nu' = 0.1) - X^1\Sigma_g^+(\nu' = 0)$ transition in N₂ by laser induced fluorescence. *The Journal of Chemical Physics*, 77(9) :4326–4329, 1982.
- [vVBDB82b] N. van Veen, P. Brewer, P. Das, and R. Bersohn. Detection of the a(v=0-1) to X(v=0) transition in N₂ by laser induced by fluorescence. *J. Chern. Phys.*, 77(9) :4326–4329, 1982.
- [VWT65] J.T. Vanderslice, P.G. Wilkinson, and S.G. Tilford. Magnetic-Dipole and Electric-Quadrupole transition moments for the a-X transition in N₂. *The Journal of Chemical Physics*, 42(8) :2681–2683, 1965.
- [Wal62] L. Wallace. A collection of the Band-Head wavelengths of N₂ and N₂⁺. *Astrophysical Journal*, 6 :445–479, 1962.
- [WBK⁺03] H.E Wagner, R Bradenburg, KV Kozlov, A Sonnenfeld, P Michel, and JF Behnke. The barrier discharge : basic properties and applications to surface treatment vacuum. *Vacuum*, 71(3) :417–436, 2003.
- [WH56] P.G. Wilkinson and N.B. Houk. Emission spectra of nitrogen in the vacuum ultraviolet. *J. Chern. Phys.*, 24(3) :528–534, 1956.
- [Wil57] P.G. Wilkinson. High-Resolution absorption spectra of nitrogen in the vacuum UltraViolet. *The Astrophysical Journal*, 26(1) :1–9, 1957.
- [Wil59] P.G. Wilkinson. Forbidden band systems in nitrogen. i. the Vegard-Kaplan system in absorption. *The Journal of Chemical Physics*, 30(3) :773, 1959.
- [WK34] W.W. Watson and P.G. Koontz. Nitrogen molecular spectra in the vacuum ultraviolet. *Phys. Rev.*, 46 :32–37, 1934.
- [WL98] F. Wang and F.P. Larkins. A theoretical study of core excitation spectra of NO molecule. *J. Phys. B : Atom. Molec. Opt. Phys.*, 31 :1649–1656, 1998.
- [WM57] P.G. Wilkinson and R.S. Mulliken. An electric quadrupole electronic band system in molecular nitrogen. *The Astrophysical Journal*, 126 :10, 1957.
- [WM59] P.G. Wilkinson and R.S. Mulliken. Forbidden band systems in nitrogen. II. the $a^1\Sigma_u - X\Sigma_g$ system in absorption. *The Journal of Chemical Physics*, 31(3) :674, 1959.

- [YH87] C. Yamada and E. Hirota. Infrared diode laser spectroscopic study of the active nitrogen. the electronic transition between the lowest singlet metastable states $a^1\Pi_g, a'^1\Sigma_u^-$, (0-0 band). *The Journal of Chemical Physics*, 87(11) :6434, 1987.
- [YMJ⁺10] J.A. Young, C.P. Malone, P.V. Johnson, J.M. Ajello, X. Liu, and I. Kanik. Lyman-Birge-Hopfield emissions from electron-impact excited N_2 . *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 43(13) :135201, 2010.
- [Yu.91] M. Yu.Reizer. Renormalization of the thermoelectric power due to the electron-electron interaction. *Phys. Rev. B*, 44 :12701–12705, Dec 1991.
- [YW06] Yu. V. Yurgelenas and H.E. Wagner. A computational model of a barrier discharge in air at atmospheric pressure : the role of residual surface charges in microdischarge formation. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 39(18) :4031–4043, 2006.
- [ZB02] J.Y. Zhang and Ian W. Boyd. Rapid photo-oxidation of silicon at room temperature using 126 nm vacuum ultraviolet radiation. *Applied Surface Science*, 186(1-4) :64–68, 2002.
- [ZG01] G. N. Zvereva and G. Gerasimov. Numerical simulation of a barrier discharge in Xe. *Optics and Spectroscopy*, 90(3) :321–328, 2001.
- [ZHL96] X. Zhu, M. S. Hybertsen, and P. B. Littlewood. Electron-hole system revisited : A variational quantum monte carlo study. *Physical Review B*, 54(19) :13575, 1996.

Liste de productions scientifiques

Publication :

- P. Rodriguez-Akerreta, G. Ledru, M. Benhenni and F. Marchal, *Kinetic study of the VUV emissions of nitrogen from 1 Torr to atmospheric pressure : highlight of a strong coupling between lowest singlet states* Chem. Phys. Letters **494** issues 4-6 (179-181) 2010.
- F. Marchal, N Sewraj, G Jabbour, P. Rodriguez Akerreta and G Ledru, *Temperature dependence of xenon excimer formations using two-photon absorption laser-induced fluorescence.* Phys. B : At. Mol. Opt. Phys. *43* 235210 2010.
- N. Sewraj, N. Merbahi, J. P. Gardou, P. Rodriguez Akerreta and F. Marchal, *Electric and spectroscopic analysis of a pure nitrogen mono-filamentary dielectric barrier discharge (MF-DBD) at 760 Torr.* J. Phys. D : Appl. Phys. - D/370649/PAP/62985 2011.

Gas Discharges Cardiff 2008

Présentation Orale

- P. Rodriguez Akerreta, N. Merbahi, N. V. Sewraj, F. Marchal, G. Ledru, A. Ramasamy and J.P. Gardou, *Electrical properties of a pure krypton Dielectric Barrier Discharge, pages 277-280*
- P. Rodriguez Akerreta, G. Jabbour, F. Marchal, N. V. Sewraj and G. Ledru, *Study of the dissociative recombination in xenon following (2+1) multiphoton ionisation, pages 553-556*
- G. Jabbour, P. Rodriguez Akerreta, F. Marchal, N. V. Sewraj and G. Ledru, *Comparative study of VUV emission of krypton following a selective excitation of $Kr(^3P_2)$ and $Kr(^3P_1)$, pages 549-552*

- A. Bekstein, J. de Urquijo, M. Yousfi and M. Benhenni, P. Rodriguez Akerreta, *O₄⁻ Swarm data O₂, pages 561-564*

ICPIG, 29th Cancun MEXICO (July, 2009)

Poster

- P. Rodriguez Akerreta, G. Ledru, F. Marchal, N. V. Sewraj, M. Yousfi, *Analyse of VUV emission from Mono-Filamentary Dielectric Barrier Discharge in pure nitrogen*
- F. Marchal, G. Jabbour, P. Rodriguez Akerreta, G. Ledru, M. Yousfi, *Study of VUV emission of krypton using two-photon absorption laser induced fluorescence (TALIF) technique*

Poster GEET Mars 2010

- P. Rodriguez Akerreta, G. Ledru et F. Marchal, *Étude spectroscopique et cinétique des États Singulets Métastables de l'azote moléculaire*

SFE 2010 (7^{ème} Conférence de la société française d'électrostatique) (30 août 2010)

- F. Marchal, G. Jabbour, P. Rodriguez Akerreta, N. Sewraj et G. Ledru, *Effets de la température sur la formation des excimères de xénon*

AUTEUR : Peyo RODRIGUEZ AKERRETA

TITRE : Étude spectroscopiques et cinétiques des états singulets métastables de l'azote moléculaire

LIEU ET DATE DE SOUTENANCE : le 25 Novembre 2010 au Laboratoire LAPLACE, 118 route de Narbonne 31062 TOULOUSE

RÉSUMÉ : Le travail, exposé dans ce manuscrit, porte sur l'excitation multiphotonique des premiers états singulets métastables du gaz azote, la bande *LBH*, Lyman-Birge-Hopfield, émettant dans le domaine des *UVL*. Ce type d'études des données de base des plasmas réactifs se révèle fondamental afin de comprendre la physique mais aussi les processus mis en oeuvre dans des milieux complexes comme une décharge mono-filamentaire (MF-DBD). Un dispositif d'excitation sélective par fluorescence induite par absorption à deux photons laser (TaLiF) a été utilisé pour peupler sélectivement les états d'énergie correspondant. L'influence de la température et de sa disparition a été réalisé à la fois sur une large gamme de températures et de pression. Des lois de variation des fréquences de disparition à deux corps ont été déterminées et montrent une dépendance forte des constantes de réaction en fonction de la température. A partir d'un seuil d'enregistrement, notre dispositif limite l'exploitation du signal ($\Delta t = 5ns$) et le condense dans les premiers canaux pollué par le flash laser de la TaLiF. Enfin, l'influence de l'ajout du dioxygène et l'influence de la température sur le système ($N_2 - O_2$) a été étudié. Le dioxygène réduit le couplage entre les états singulets et la diminution de la température renforce le couplage entre les états singulets. En conclusion, ces études ont permis d'interpréter certaines mesures effectuées dans les décharges mono-filamentaires (*ICPIG 2009*). Des taux réactionnels de disparition de l'état singulets ont été données. Un schéma cinétique montrant le couplage fort des trois états singulets peut être envisagé.

MOTS-CLÉS : N_2 , O_2 , excitation multiphotonique, spectroscopie d'excitation et d'émission, DBD, cinétiques, durées de vie radiative, constantes de collisions.

ABSTRACT : The work focuses on multiphoton excitation of the first singlet metastable states of nitrogen gas, the band *LBH*, Lyman-Birge-Hopfield, emitting in the Vacuum UV. This type of study baseline plasma reactive proves essential to understand the physical but also the process used in complex environments such as a mono - filament discharge (MF-DBD). A device for selective excitation induced fluorescence absorption at two laser photons (TaLiF) was selectively used to populate the corresponding energy states. The influence of temperature on the formation of the molecular state and its disappearance was performed both on a wide range of temperatures and pressure. The laws of variation of frequency of disappearing two bodies have been determined and show a high dependence of the constants depending on the reaction temperature. From a recording threshold, our system limits the use of the signal ($\Delta t = 5ns$) and condenses in the first channels polluted by the Talif flash laser. Finally, the influence of the addition of oxygen and the influence of temperature on the system ($N_2 - O_2$) has been studied. The oxygen reduces the coupling between the singlet and the decrease in temperature increases the coupling between the singlet states. In conclusion, these studies have interpreted some measurements in mono-filament discharge (*ICPIG 2009*). The reaction rate of disappearance of the singlet state have been given. A kinetic diagram showing the strong coupling of the three singlet states can be considered.

KEYWORDS : nitrogen, O_2 , multiphotonic excitation, spectroscopy , DBD, kinetics, radiatives lifetimes, collisionals rate constants.