

50376  
1983  
99

N° d'ordre : 1027

50376  
1983  
99

# THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES DE LILLE

pour obtenir le titre de

**DOCTEUR DE 3<sup>ème</sup> CYCLE**

Spécialité : Spectrochimie et Méthodes d'Analyse

par

Gérard MOREAU

**ETUDE A PRESSIONS ELEVÉES DU RÔLE DE  
L'AZOTE ACTIVÉ PAR DECHARGE ELECTRIQUE  
MICROONDE SUR LES PROCESSUS DE DESTRUCTION  
ET DE SYNTHÈSE DES OXYDES D'AZOTE**



Soutenue le 28 mars 1983 devant la Commission d'Examen

Président	P.	GOUDMAND
Rapporteur	O.	DESSAUX
Examineur	M.	BRIDOUX
Membres invités	R.	SINN
	J.L.	DESTOMBES

DOYENS HONORAIRES DE L'ANCIENNE FACULTE DES SCIENCES

MM. R. DEFRETIN, H. LEFEBVRE, M. PARREAU.

PROFESSEURS HONORAIRES DES ANCIENNES FACULTES DE DROIT  
ET SCIENCES ECONOMIQUES, DES SCIENCES ET DES LETTRES

MM. ARNOULT, Mme BEAUJEU, BONTE, BROCHARD, CHAPPELON, CHAUDRON, CORDONNIER, CORSIN, DECUYPER, DEHEUVELS, DEHORS, DION, FAUVEL, FLEURY, P. GEFMAIN, GLACET, GONTIER, HEIM DE BALSAC, HOCQUETTE, KAMPE DE FERIET, KOURGANOFF, LAMOTTE, LASSERRE, LELONG, Mme LELONG, LHOMME, LIEBAERT, MARTINOT-LAGARDE, MAZET, MICHEL, PEREZ, ROIG, ROSEAU, ROUELLE, SAVARD, SCHILTZ, WATERLOT, WIEMAN, ZAMANSKI.

PROFESSEUR EMERITE

M. A. LEBRUN.

ANCIENS PRESIDENTS DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET  
TECHNIQUES DE LILLE

MM. R. DEFRETIN, M. PARREAU, J. LOMBARD, M. MIGEON.

PRESIDENT DE L'UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNIQUES  
DE LILLE

M. J. CORTOIS.

PROFESSEURS - CLASSE EXCEPTIONNELLE

M. DURCHON Maurice	Biologie expérimentale
M. GABILLARD Robert	Electronique
M. HEUBEL Joseph	Chimie minérale
M. MONTREUIL Jean	Biochimie
M. PARREAU Michel	Analyse
M. TRIDOT Gabriel	Chimie appliquée
M. VIVIER Emile	Biologie cellulaire
M. WERTHEIMER Raymond	Physique atomique et moléculaire

PROFESSEURS - 1ère CLASSE

M. BACCHUS Pierre	Astronomie
M. BEUFILS Jean Pierre	Chimie physique
M. BIAYS Pierre	Géographie
M. BILLARD Jean	Physique du solide
M. BOILLY Bénoni	Biologie
M. BONNOT Ernest	Biologie végétale

M. BOUGHON Pierre	Algèbre
M. BOURIQUET Robert	Biologie végétale
M. CELET Paul	Géologie générale
M. CHAMLEY Hervé	Géotechnique
M. COEURE Gérard	Analyse
M. CONSTANT Eugène	Electronique
M. CORDONNIER Vincent	Informatique
M. DEBOURSE Jean Pierre	Gestion des entreprises
M. DELATTRE Charles	Géologie générale
M. ESCAIG Bertrand	Physique du solide
M. FAURE Robert	Mécanique
M. FOCT Jacques	Métallurgie
M. FOURET René	Physique du solide
M. GRANELLE Jean Jacques	Sciences économiques
M. GRUSON Laurent	Algèbre
M. GUILLAUME Jean	Microbiologie
M. HECTOR Joseph	Géométrie
M. LABLACHE COMBIER Alain	Chimie organique
M. LACOSTE Louis	Biologie végétale
M. LAVEINE Jean Pierre	Paléontologie
M. LEHMANN Daniel	Géométrie
Mme LENOBLE Jacqueline	Physique atomique et moléculaire
M. LHOMME Jean	Chimie organique biologique
M. LOMBARD Jacques	Sociologie
M. LOUCHEUX Claude	Chimie physique
M. LUCQUIN Michel	Chimie physique
M. MAILLET Pierre	Sciences économiques
M. PAQUET Jacques	Géologie générale
M. POUZET Pierre	Analyse numérique
M. PROUVOST Jean	Minéralogie
M. SALMER Georges	Electronique
M. SEGUIER Guy	Electrotechnique
M. STANKIEWICZ François	Sciences économiques
M. TILLIEU Jacques	Physique théorique
M. VIDAL Pierre	Automatique
M. ZEYTOUNIAN Radyadour	Mécanique

PROFESSEURS - 2ème CLASSE

M. AL FAKIR Sabah	Algèbre
M. ALLAMANDO Etienne	Electronique et électrotechnique
M. ANCIAN Bernard	Spectrochimie
M. ANTOINE Philippe	Analyse
M. BART André	Biologie animale
Mme BATTIAU Yvonne	Géographie
M. BEGUIN Paul	Mécanique
M. BELLET Jean	Physique atomique et moléculaire
M. BERZIN Robert	Analyse
M. BKUCHE Rudolphe	Algèbre
M. BODARD Marcel	Biologie végétale
M. BOIVIN Jean Claude	Chimie minérale
M. BONNELLE Jean Pierre	Catalyse
M. BOSCO Denis	Probabilités
M. BOUQUELET Stéphane	Biochimie structurale
M. BRASSELET Jean Paul	Géométrie et topologie
M. BREZINSKI Claude	Analyse numérique
M. BRIDOUX Michel	Chimie physique

M. BRUYELLE Pierre	Géographie
M. CAPURON Alfred	Biologie animale
M. CARREZ Christian	Informatique
M. CHAPOTON Alain	Electronique
M. COQUERY Jean Marie	Psychophysiologie
Mme CORSIN Paule	Paléontologie
M. CORTOIS Jean	Physique nucléaire et corpusculaire
M. COUTURIER Daniel	Chimie organique
M. CRAMPON Norbert	Hydrogéologie et environnement
M. CROSNIER Yves	Electronique
Mlle DACHARRY Monique	Géographie
M. DAUCHET Max	Informatique
M. DEBRABANT Pierre	Géologie appliquée
M. DEGAUQUE Pierre	Electronique
M. DELORME Pierre	Physiologie animale
M. DEMUNTER Paul	Sociologie
M. DENEL Jacques	Informatique
M. DE PARIS Jean Claude	Analyse
M. DEPREZ Gilbert	Physique du solide et cristallographie
M. DERIEUX Jean Claude	Microbiologie
Mlle DESSAUX Odile	Spectroscopie de la réactivité chimique
M. DEVRAINNE Pierre	Chimie minérale
M. DHAINAUT André	Biologie animale
Mme DHAINAUT Nicole	Biologie animale
M. DORMARD Serge	Sciences économiques
M. DOUKHAN Jean Claude	Physique du solide
M. DUBOIS Henri	Spectroscopie hertzienne
M. DUBRULLE Alain	Spectroscopie hertzienne
M. DUBUS Jean Paul	Spectrométrie des solides
M. DYMENT Arthur	Mécanique
Mme EVRARD Micheline	Chimie appliquée
M. FONTAINE Hubert	Dynamique des cristaux
M. FONTAINE Jacques	Electronique, électrotechnique, automatique
M. FOURNET Bernard	Biochimie structurale
M. FRONTIER Serge	Ecologie numérique
M. GAMBLIN André	Géographie urbaine, industrielle et démographie
M. GERVAIS Michel	Gestion
M. GLORIEUX Pierre	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. GOBLOT Rémi	Algèbre
M. GOSSELIN Gabriel	Sociologie
M. GOUDMAND Pierre	Chimie Physique
M. GREMY Jean Paul	Sociologie
M. GREVET Patrick	Sciences économiques
M. GUILBAULT Pierre	Physiologie animale
M. HENRY Jean Pierre	Génie mécanique
M. HERMAN Maurice	Physique spatiale
M. HOUDART René	Physique atomique et moléculaire
M. JACOB Gérard	Informatique
M. JACOB Pierre	Probabilités et statistiques
M. JACQUILLAT Bertrand	Gestion
M. JOURNEL Gérard	Spectroscopie hertzienne
M. KREMBEL Jean	Biochimie
M. LAURENT François	Automatique
Mme LECLERCQ Ginette	Catalyse
M. LEFEVRE Christian	Pétrologie
Mlle LEGRAND Denise	Algèbre
Mlle LEGRAND Solange	Algèbre

Mme LEHMANN Josiane	Analyse
M. LEMAIRE Jean	Spectroscopie hertzienne
M. LENTACKER Firmin	Géographie
M. LEROY Jean Marie	Chimie appliquée
M. LEROY Yves	Electronique, électrotechnique, automatique
M. LESENNE Jacques	Electrotechnique
M. LEVASSEUR Michel	Sciences économiques
M. LHENAFF René	Géographie
M. LOCQUENEUX Robert	Physique théorique
M. LOSFELD Joseph	Informatique
M. LOUAGE Francis	Electronique
M. MACKE Bruno	Physique moléculaire et rayonnements atmosphériques
M. MAHIEU Jean Marie	Physique atomique et moléculaire.
M. MAIZIERES Christian	Automatique
Mlle MARQUET Simone	Probabilités
M. MESMACQUE Gérard	Génie mécanique
M. MESSELYN Jean	Physique atomique et moléculaire
M. MESSERLIN Patrick	Sciences économiques
M. MIGNOT Fulbert	Analyse numérique
M. MONTEL Marc	Physique du solide
M. MONTUELLE Bernard	Biologie et biochimie appliquées
Mme N'GUYEN VAN CHI Régine	Géographie
M. NICOLE Jacques	Chimie analytique
M. NOTELET Francis	Electronique, électrotechnique, automatique
M. PARSY Fernand	Mécanique
Mlle PAUPARDIN Colette	Biologie physiologie végétales
M. PECQUE Marcel	Chimie organique
M. PERROT Pierre	Chimie appliquée
M. PERTUZON Emile	Physiologie animale
M. PETIT Francis	Chimie organique, minérale et analytique
M. PONSOLLE Louis	Chimie physique
M. PORCHET Maurice	Biologie animale
M. POVY Lucien	Automatique
M. RACZY Ladislas	Electronique
M. RAOULT Jean François	Géologie structurale
M. RICHARD Alain	Biologie animale
M. RIETSCH François	Physique des polymères
M. ROGALSKI Marc	Analyse
M. ROUSSEAU Jean Paul	Physiologie animale
M. ROY Jean Claude	Psychophysiologie
Mme SCHWARZBACH Yvette	Géométrie
M. SCHAMPS Joël	Spectroscopie moléculaire
M. SIMON Michel	Sociologie
M. SLIWA Henri	Chimie organique
M. SOMME Jean	Géographie
Mlle SPIK Geneviève	Biochimie
M. STERBOUL François	Informatique
M. TAILLIEZ Roger	Génie alimentaire
M. THERY Pierre	Electronique, électrotechnique, automatique
M. TOULOTTE Jean Marc	Automatique
M. TURREL Georges	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. VANDORPE Bernard	Chimie minérale
M. VAST Pierre	Chimie inorganique
M. VERBERT André	Biochimie
M. VERNET Philippe	Génétique
M. VILETTE Michel	Résistance des matériaux
M. WALLART Francis	Spectrochimie Infrarouge et Raman
M. WARTEL Michel	Chimie inorganique

M. WATERLOT Michel  
M. WERNER Georges  
M. WOSNIAK Michel  
Mme ZINN JUSTIN Nicole

Géologie générale  
Informatique fondamentale appliquée  
Hydrométallurgie  
Algèbre

A MA FEMME,

A MA FILLE DOROTHÉE,

Que Monsieur le Professeur Pierre GOUDMAND qui m'a accueilli au Laboratoire de Spectroscopie de la Réactivité Chimique, trouve ici l'expression de ma reconnaissance.

Je remercie très vivement Madame le Professeur Odile DESSAUX qui est à l'origine de cette étude. Après m'avoir initié à la recherche, elle m'a prodigué un soutien efficace au cours de la réalisation de ce travail.

Ma reconnaissance va également à Monsieur le Professeur Michel BRIDOUX qui a bien voulu s'intéresser à ce sujet et m'a permis d'effectuer dans son Laboratoire, en collaboration avec Madame Monique CRUNELLE et Monsieur Francis GRASE, le travail de Spectroscopie Raman.

Je remercie Monsieur Robert SINN, Directeur du Centre de Recherches APC de CDF Chimie TOULOUSE et Monsieur Jean-Luc DESTOMBES, Chargé de Recherche au CNRS, qui m'ont fait l'honneur de juger mon travail.

Mademoiselle Brigitte MUTEL a participé avec moi à de nombreux travaux et je l'en remercie.

Mes remerciements vont également à tous ceux qui, de façon diverse, m'ont aidé dans la préparation de cette thèse.



SOMMAIRE

INTRODUCTION	1
CHAPITRE I : GÉNÉRALITÉS SUR L'AZOTE ACTIVÉ À PRESSION INFÉRIEURE OU ÉGALE À UNE ATMOSPHERE.	5
I - INTRODUCTION	5
II - AZOTE ACTIVE SOUS FAIBLES PRESSIONS	5
1°/ Espèces réactives de l'azote activé	5
a) Atomes d'azote dans leur état fondamental	6
α/ Recombinaison des atomes N( <sup>4</sup> S)	6
β/ Réactions de N( <sup>4</sup> S) avec NO et NO <sub>2</sub>	8
γ/ Dosage de N( <sup>4</sup> S)	8
b) Molécules excitées électroniquement	9
c) Molécules excitées vibrationnellement	9
α/ Réactivité de N <sub>2</sub> (v)	10
β/ Formation de N <sub>2</sub> (v) dans N <sub>2</sub> *	11
γ/ Détection de N <sub>2</sub> (v)	12
2°/ Autres espèces présentes	12
3°/ Spectre de la postluminescence	13
4°/ Influence de la présence de traces d'impuretés	16
5°/ Influence des parois	16
III - AZOTE ACTIVE A PRESSION ATMOSPHERIQUE	16
CHAPITRE II : MISE AU POINT DE CAVITÉS HYPERFREQUENCES POUR LA PRODUCTION DE PLASMAS À PRESSION ATMOSPHE- RIQUE	21
1ère PARTIE : DIFFERENTS MOYENS DE PRODUCTION DES PLASMAS	21

I - PRODUCTION DE PLASMAS AVEC UN GENERATEUR A COURANT CONTINU OU ALTERNATIF	21
II - PRODUCTION DE PLASMAS AVEC UN GENERATEUR RADIO-FREQUENCE	23
III - PRODUCTION DE PLASMAS PAR MICRO-ONDE	23
1°/ Surfatron	24
2°/ Cavités résonnantes	24
IV - CONCLUSION	27
 2ème PARTIE : REALISATION DE CAVITES MICRO-ONDE POUR LA PRODUCTION DE PLASMAS	 29
I - PRELIMINAIRES	29
1°/ Choix du type de cavité	29
a) Contraintes physiques	29
b) Contraintes pratiques	29
2°/ Source d'énergie	29
3°/ Propagation de l'énergie	31
4°/ Calcul de la longueur d'onde guidée : $\lambda_g$	33
5°/ Atténuation de l'onde	33
a) Evaluation de la constante d'atténuation $\alpha$	34
b) Estimation des pertes	34
II - CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES CAVITES PARALLELIPIPEDIQUES	34
1°/ Géométrie de la cavité idéale et modes résonnants	34
2°/ Equations des champs électriques et magnétiques ( $\vec{E}$ , $\vec{H}$ )	35
III - REALISATION DE LA CAVITE I	36
1°/ Description	36
a) Iris	38
b) Ouvertures latérales	39
c) Piston	39
d) Manchons, clavettes et bagues	39
e) Modifications apportées pour le refroidissement	40
f) Eléments adjacents	40

2°/ Plans	40
3°/ Résultats expérimentaux	41
a) Décharges à basses pressions	41
α/ processus d'amorçage	41
β/ volume du plasma	46
γ/ influence du diamètre du tube traversant la cavité	47
b) Décharges à pressions élevées dans l'azote	48
α/ obtention du plasma	49
β/ influence du mode résonnant	49
γ/ influence de la puissance	50
δ/ influence du débit	51
ε/ étude de $P_{i \min} (p_{atm})$ en fonction de $Q_{N_2}$ (et discussion)	53
ζ/ aspects de la décharge	55
η/ spectre de la postluminescence	55
4°/ Conclusion	56
IV - REALISATION DE LA CAVITE II	57
1°/ Description	57
a) Eléments supprimés ou modifiés	57
b) Eléments nouveaux	57
α/ variation du diamètre de l'iris	58
β/ réglage de la distance tube-iris	59
2°/ Résultats expérimentaux	59
a) Influence du diamètre de l'iris	59
b) influence de la distance tube-iris	59
c) intensité de la postluminescence de Lewis-Rayleigh $I_{L.R.}$	60
d) influence de la pureté de l'azote soumis à la décharge	60
e) comparaison des rendements de la cavité II et de Broïda	60
V - DUREE DE VIE DES TUBES	64
1°/ Recherche des conditions optimales relatives au type de refroidissement et à la nature des tubes	64
a) Différents types de refroidissement employés	64
α/ refroidissement à l'air comprimé	64
β/ refroidissement à l'huile de silicone	64
b) Nature des tubes	65
c) Résultats	65

2°/ Recherche d'un dispositif pour l'augmentation de la durée de vie des tubes	66
a) Description du dispositif employé	66
b) Influence du capillaire sur $I_{L.R.}$	67
c) Remarque	67
VI - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	67
1°/ Mesure de la pression	67
2°/ Mesure du débit	67
3°/ Dispositif de détection	67
a) Mesure de $I_{L.R.}$	67
b) Obtention du spectre de la postluminescence	68
VII - CONCLUSION	69
CHAPITRE III : DESTRUCTION DES OXYDES D'AZOTE PAR L'AZOTE ACTIVÉ À PRESSION ATMOSPHÉRIQUE	71
I - INTRODUCTION	71
II - PRINCIPE	72
1°/ Réactions chimiques	72
a) $N_2^* + NO_2$	72
b) $N_2^* + NO$	73
2°/ Evaluation du coût énergétique de destruction de $NO_x$	73
III - CONDITIONS EXPERIMENTALES	74
IV - DESTRUCTION DE $NO_2$	74
1°/ Détection du signal	74
2°/ Influence des principaux facteurs	76
a) Influence du débit d'azote $Q_{N_2}$	76
b) Influence de la puissance incidente	76
c) Discussion	78
d) Influence de la pureté du gaz soumis à la décharge	78
e) Influence de l'état des parois	82
f) Influence de la distance entre la décharge et la zone d'introduction de $NO_2$ : d	82

3°/ Estimation du coût énergétique	84
4°/ Conclusion	84
V - DESTRUCTION DE NO	84
1°/ Détection du signal	84
2°/ Influence des principaux facteurs	85
a) Influence de la distance entre la décharge et la zone d'admission de NO sur le taux de destruction	85
b) Etude du taux de destruction en fonction de $Q_{N_2}$ et $Q_{NO}$	85
c) Etude du taux de destruction en fonction de $Q_{N_2}$ dans le cas où le rapport $\frac{Q_{NO}}{Q_{N_2}}$ est constant	91
3°/ Discussion	91
4°/ Erreurs expérimentales	94
5°/ Evaluation du coût énergétique de destruction	94
a) Coût théorique	94
b) Coût expérimental et comparaison avec le coût théorique	96
6°/ Conclusion	96
VI - SYNTHÈSE DES RESULTATS	97
VII - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX	98
1°/ Dispositif expérimental utilisé pour la destruction de NO <sub>2</sub>	98
a) Description	98
b) Spectre de NO <sub>2</sub>	100
c) Remarques	100
2°/ Dispositif expérimental utilisé pour la destruction de NO	100
3°/ Dispositif permettant de faire varier d	102
4°/ Pureté des gaz utilisés	103
VIII - CONCLUSION	103

## CHAPITRE IV : DÉTECTION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN DE L'AZOTE VIBRATIONNELLEMENT EXCITÉ DANS L'AZOTE ACTIVÉ

105

105

I - INTRODUCTION	105
------------------	-----

II - L'EFFET RAMAN	106
1°/ Historique	106
2°/ Observation expérimentale de l'effet Raman	107
3°/ Interprétation de l'effet Raman	108
4°/ Molécules actives en infrarouge, molécules actives en Raman	109
a) Molécules actives en infrarouge	109
b) Molécules actives en Raman	109
III - RESULTATS EXPERIMENTAUX	110
1°/ Détection du signal	110
2°/ Reproductibilité des mesures	110
a) Série de mesures, écart type	110
b) Estimation du rapport signal sur bruit quantique théorique	113
3°/ Estimation des températures vibrationnelles	115
4°/ Influence des principaux facteurs	118
a) Influence de la pression	118
b) Influence de la puissance incidente	120
c) Influence de la distance $d$ à $p$ constante	120
d) Influence de l'adjonction de traces d'oxygène en amont de la décharge	121
e) Conclusion	123
5°/ Estimation du pourcentage de molécules vibrationnellement excitées	123
IV - DISCUSSION	127
V - DISPOSITIF EXPERIMENTAL	131
1°/ Production de l'azote activé	131
2°/ Laser	132
3°/ Chaîne de détection	132
a) Objectifs de transfert	132
b) Spectromètre	134
c) Tube intensificateur d'images	134
d) caméra de télévision	134

e) Exploitation du signal	135
α/ moniteur de télévision	135
β/ "masque électronique"	135
f) Synchronisation	135
4°/ Cellule	135
VI - CONCLUSION	137
CONCLUSION	139
BIBLIOGRAPHIE	143



## INTRODUCTION

L'azote activé désigne le gaz réactif obtenu en régime dynamique en soumettant l'azote à une décharge électrique. Les espèces de longue durée de vie et donc chimiquement réactives, tels les atomes d'azote  $N(^4S)$  et les molécules métastables résultant de leur recombinaison  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  lui confèrent un rôle de vecteur d'énergie considérable. L'étude de leur réactivité présente un intérêt fondamental certain dans le domaine de la cinétique chimique, mais s'avère aussi extrêmement importante de par le vaste domaine de ses applications, parmi lesquelles on peut citer les réactions de synthèse et de destruction des oxydes d'azote.

Les études sur la réactivité de l'azote activé ont pour la plupart été menées à faibles pressions ( $\approx 10$  torrs). Dans ces conditions, la décharge est obtenue le plus souvent avec une cavité micro-onde. Par rapport à la décharge électrique classique, l'utilisation des micro-ondes comporte de nombreux avantages supplémentaires. Néanmoins, les puissances disponibles étant beaucoup plus importantes dans le cas des décharges classiques, elles ont seules été utilisées pour la production de l'azote activé à des pressions plus élevées (jusqu'à 760 torrs). La mise au point récente de puissantes sources d'énergie micro-onde nous a incité à entreprendre dans un travail préliminaire la mise au point de cavités micro-onde pour l'excitation de l'azote à des pressions pouvant atteindre une atmosphère.

Alors que la concentration en  $N(^4S)$  est aisément mesurable entre 1 et 10 torrs par divers procédés et que sa détermination en fonction de différents facteurs physiques ou chimiques a permis d'interpréter de nombreux processus intervenant au sein de l'azote activé, à pressions élevées (de l'ordre de

760 torrs), la réactivité des atomes d'azote n'a fait à notre connaissance, l'objet d'aucun travail. Toutefois, la présence de  $N(^4S)$  dans l'azote activé à pressions élevées offre un grand intérêt, puisqu'il peut être à l'origine de la destruction des oxydes d'azote. D'un point de vue industriel, la diminution des concentrations en oxyde d'azote dans les effluents gazeux doit être réalisée à des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique. Aussi nous a t'il semblé opportun d'étudier la faisabilité d'un procédé de destruction des oxydes d'azote à pression atmosphérique par les atomes d'azote générés par l'intermédiaire d'une cavité micro-onde. L'incidence de différents facteurs sur le coût énergétique de destruction est envisagée.

La molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  est sans doute l'espèce de l'azote activé dont le diagnostic, et par là-même la réactivité, sont les moins bien appréhendés. Sa présence en concentration appréciable dans l'azote activé, le caractère fortement hétérogène de sa réactivité ne sont pas unanimement reconnus. Il est primordial de lever ces ambiguïtés pour pouvoir mettre à profit la réactivité de cette espèce dans des réactions telles que la synthèse des oxydes d'azote où elle est supposée intervenir de façon prépondérante. La molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  est inactive en infrarouge. Sa détection par des procédés non spectroscopiques (telle la calorimétrie) étant imprécise, seule la spectroscopie Raman apparaît comme une méthode satisfaisante pour mener cette étude. L'intensité du signal Raman est proportionnelle à la pression et les rares études utilisant ce type de détection ont été faites à des pressions élevées (150-200 torrs), l'azote vibrationnellement excité étant produit par décharge pulsée. Il nous a paru intéressant de détecter l'azote vibrationnellement excité dans l'azote activé par décharge micro-onde et de déterminer l'incidence de différents facteurs sur les rapports de population vibrationnelle et sur le pourcentage de molécules vibrationnellement excitées.

En résumé, nos objectifs sont les suivants :

- Mettre au point une cavité micro-onde capable de produire des plasmas d'azote à pression atmosphérique pour des débits aussi élevés que possible.
- Doser les quantités d'oxyde d'azote détruites par l'azote activé, afin de déterminer les conditions optimales de destruction et le coût énergétique correspondant.
- Détecter par spectroscopie Raman l'azote vibrationnellement excité dans l'azote activé.

Notre travail se présente donc sous la forme suivante :

- Le chapitre I est consacré à des généralités sur l'azote activé. Un accent particulier est mis sur la réactivité des espèces  $N(^4S)$  et  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$ . Un paragraphe résume les quelques travaux effectués sur l'azote activé à pression atmosphérique.

- Le chapitre II est une description détaillée des deux cavités micro-onde que nous avons mises au point. Quelques essais effectués avec l'argon et l'azote sont relatés.

- Le chapitre III traite de la destruction des oxydes d'azote à pression atmosphérique. Les conditions optimales de destruction sont définies et les coûts énergétiques expérimentaux correspondants sont comparés aux coûts théoriques.

- Le chapitre IV est consacré à la détection par spectroscopie Raman de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  et à l'étude de son évolution en fonction de différents facteurs comme l'influence de l'adjonction de traces d'oxygène en particulier.

# CHAPITRE I

## GENERALITES SUR L'AZOTE ACTIVE

A PRESSION INFERIEURE OU EGALE A UNE ATMOSPHERE

## I - INTRODUCTION

Un flux d'azote sous faible pression présente à la sortie d'une décharge électrique une luminescence jaune qui s'étend tout le long du circuit de pompage sans diminution appréciable de l'intensité, indiquant ainsi une désactivation de cinétique très lente. Désignée sous le nom de luminescence de Lewis Rayleigh, elle est due à l'émission du système  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ .

La grande réactivité chimique de l'azote activé (noté  $N_2^*$ ) explique l'intérêt porté à son étude et les nombreux travaux qui lui ont été consacrés (1).

La plupart de ces travaux ont été menés pour des pressions faibles (de l'ordre de quelques torrs ou moins).

Les principaux résultats relatifs à ces études sont brièvement résumés dans le premier paragraphe avec un accent particulier sur les points essentiels à une meilleure compréhension de notre travail. Les résultats concernant l'azote activé à pression atmosphérique sont relatifs à des observations spectroscopiques et traités séparément.

## II - AZOTE ACTIVE SOUS FAIBLES PRESSIONS.

### 1°/ Espèces réactives de l'azote activé.

Certaines espèces excitées présentes dans  $N_2^*$  lui confèrent sa grande réactivité chimique.

a) Atomes d'azote dans leur état fondamental.

Les atomes d'azote dans leur état fondamental  $^4S$  constituent l'élément prépondérant de l'azote activé (2). Leur grande réactivité est assurée par 3 électrons célibataires et une cinétique de recombinaison très lente. Leur durée de vie apparente\* est d'environ 10 secondes (3). Il est établi que leur recombinaison est à l'origine de la luminescence de Lewis Rayleigh.

$\alpha$ / Recombinaison des atomes  $N(^4S)$ .

De la recombinaison des atomes  $N(^4S)$  résulte la molécule  $N_2$  dans l'état  $B^3\Pi_g$ . La recombinaison des atomes a lieu au cours d'une collision à 3 corps (recombinaison en phase homogène) et elle aboutit à la formation de

$$N_2(B^3\Pi_g)_v = 12, 11, 10.$$

Le processus de recombinaison peut s'écrire schématiquement :



$k$  est compris entre  $4 \cdot 10^{-33}$  et  $10^{-32}$   $\text{cm}^6 \text{mole}^{-2} \text{sec}^{-1}$  à  $T \approx 300^\circ\text{K}$  (4).

Les étapes intermédiaires du mécanisme de recombinaison sont néanmoins encore controversées : d'après J. Berkowitz, W.A. Chupka, G. Kistiakowsky (5), J. Anketell, R.W. Nicholls (6), W. Brennen, E.C. Shane (7), les atomes  $N(^4S)$  se recombinent pour former la molécule  $N_2(^5\Sigma_g^+)$  (cf.(I,2)) ; d'après I.M. Campbell, B.A. Trush (8) et R.A. Young (9), le précurseur de  $N_2(B^3\Pi_g)$  est  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  dans des niveaux vibrationnels très élevés (cf.(I,3)). Une transition sans rayonnement induite par collision près de l'intersection des courbes d'énergie potentielle de l'état  $B^3\Pi_g$  avec  $^5\Sigma_g^+$  ou  $A^3\Sigma_u^+$  (cf. figure 1) est ensuite responsable de la population de  $N_2(B^3\Pi_g)_v = 12, 11, 10$ .

Chacun des processus considéré séparément ne peut rendre compte d'une concentration élevée en  $N_2(B^3\Pi_g)$  dont témoigne la luminescence de Lewis Rayleigh. En effet, si  $N_2(^5\Sigma_g^+)$  est le précurseur de  $N_2(B^3\Pi_g)$ , étant donné la désactivation, rapide de  $N_2(B^3\Pi_g)$  par collision, il semble peu vraisemblable que la population de l'état non liant  $^5\Sigma_g^+$  soit suffisante pour rendre compte de

\* Il est possible que  $N(^4S)$  soit créé non seulement dans la décharge, mais également dans la postluminescence (3).

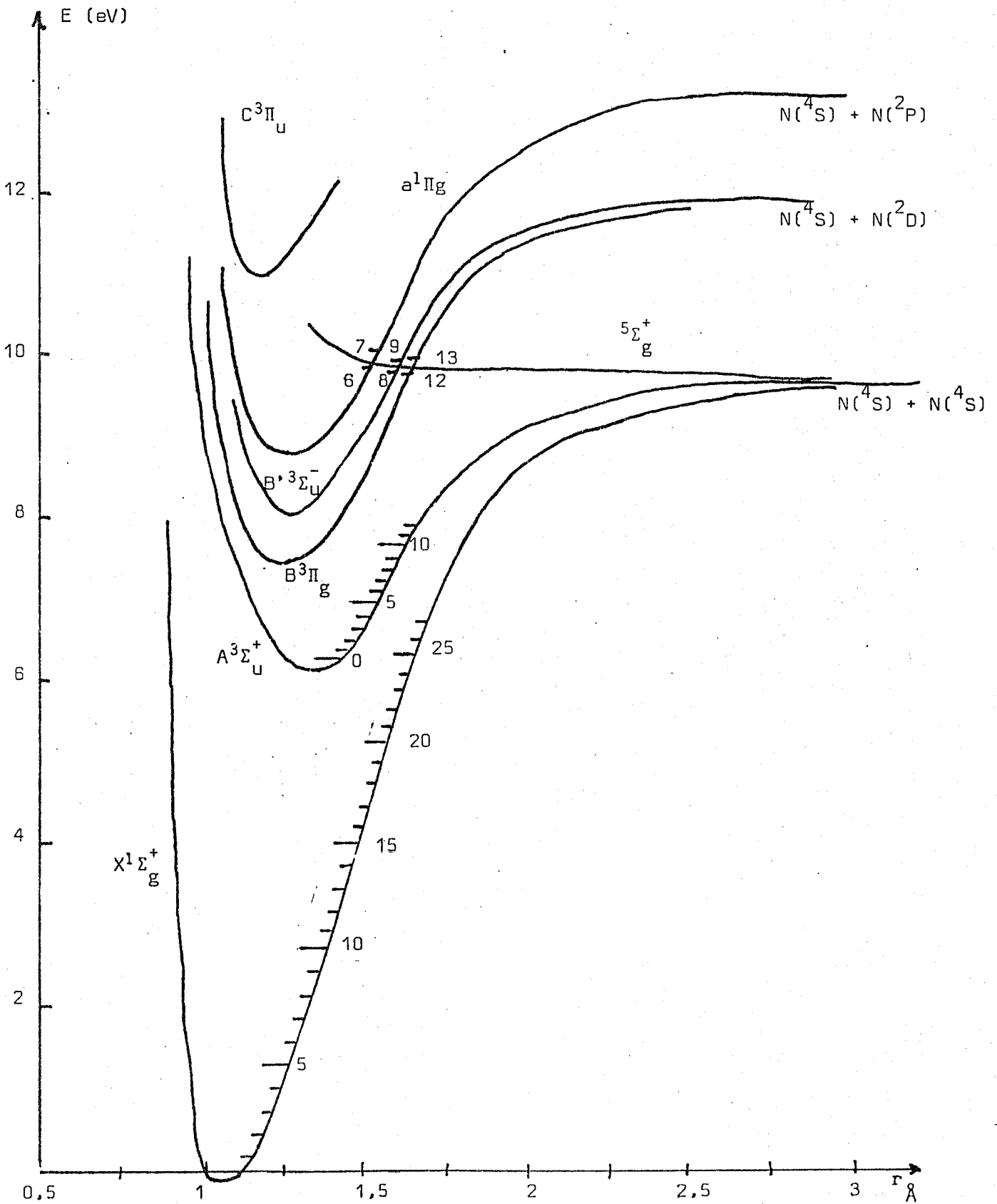


Figure 1

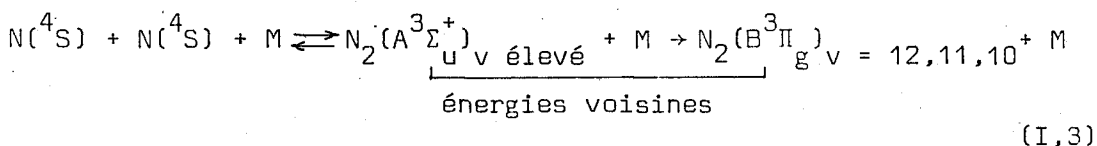
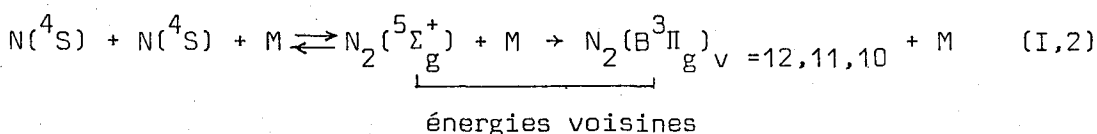
Courbes d'énergie potentielle de la molécule  $N_2$





cette luminescence, si  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  est le précurseur de  $N_2(B^3\Pi_g)$  ; les processus dominants étant la formation par collisions de  $N_2(B^3\Pi_g)$  à partir de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  et la désactivation par collisions de  $N_2(B^3\Pi_g)$  en  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ , un équilibre doit alors s'établir entre les populations de ces états. Néanmoins, la constante de désactivation de  $N_2(B^3\Pi_g)$  est nettement supérieure à celle de  $N_2(A^3\Sigma_u^+)$  (3). Il paraît donc plus opportun de considérer que les deux processus se produisent simultanément.

On peut écrire schématiquement :



La distribution vibrationnelle de  $N_2(B^3\Pi_g)$  dépend principalement de la nature des collisions avec M, donc de la nature de M (généralement  $N_2$ ) et de la température.

β/ Réactions de  $N(^4S)$  avec NO et  $NO_2$ .

La grande réactivité chimique de  $N(^4S)$  est illustrée en particulier par ses réactions avec NO et  $NO_2$ . Ces réactions sont très rapides et correspondent à la destruction de ces gaz (1) (cf. chap. III, §II, 1°).

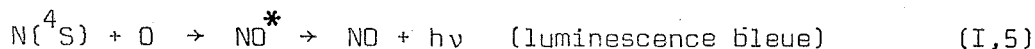
γ/ Dosage de  $N(^4S)$ .

La concentration en atomes d'azote peut être mesurée par spectroscopie de masse (10) ou par spectroscopie RPE (Résonance paramagnétique électronique) qui met à profit l'effet Zeeman (3) (11). La titration par NO (12) plus facile à mettre en oeuvre permet également la mesure de  $[N(^4S)]$ .

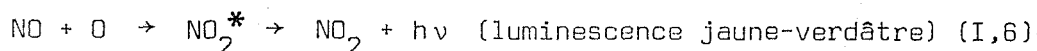
Il suffit d'introduire NO dans la luminescence jaune pour engendrer la réaction suivante :



- si  $[NO] < [N(^4S)]$  l'azote  $^4S$  en excès réagit avec l'oxygène atomique suivant la réaction :



- si  $[NO] > [N(^4S)]$  la réaction suivante se produit :



- si  $[NO] = [N(^4S)]$  il n'y a pas de luminescence (extinction).

La méthode consiste donc à rechercher l'extinction de la luminescence en faisant varier les quantités de NO introduites.

Entre 1 et 10 torrs environ, l'intensité de la luminescence de Lewis Rayleigh ( $I_{L.R.}$ ) est proportionnelle à  $[N(^4S)]^2$  à pression constante (5) (13) (14). Dans cette gamme de pressions, la mesure de  $I_{L.R.}$  peut donc constituer également une méthode d'étude qualitative de  $[N(^4S)]$ . Au delà de 10 torrs, la relation de proportionnalité  $I_{L.R.} = k[N]^2$  n'a pas été établie. Des mesures en spectroscopie de masse (5) et spectroscopie d'absorption (15) sous faible pression, ont permis d'estimer à 1 % la population des atomes  $N(^4S)$  immédiatement après la décharge.

#### b) Molécules excitées électroniquement.

Les molécules  $N_2$  dans des états électroniques tels que le passage vers un état inférieur est une transition interdite peuvent exister en concentration notable du fait de leur grande durée de vie et jouer un rôle actif. Il s'agit principalement de l'azote moléculaire excité dans son état triplet de plus faible énergie  $A^3\Sigma_u^+$  (voisine de 6eV pour  $v = 0$ ) qui serait l'espèce la plus abondante après les atomes  $N(^4S)$  (16).

#### c) Molécules excitées vibrationnellement.

Il s'agit essentiellement de la molécule dans son état fondamental vibrationnellement excitée  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  notée  $N_2(v)$ .

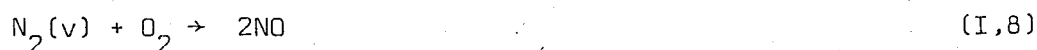
$\alpha$ / Réactivité de  $N_2(v)$ .

La grande réactivité de  $N_2(v)$  est illustrée en particulier par la possibilité de transfert de son énergie vibrationnelle à d'autres molécules comme  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO$  (3) dont les vibrations fondamentales ont des fréquences voisines de celle de  $N_2(v = 1)$  (17).

L'excitation directe par décharge électrique de  $CO$  est difficile par suite de la décomposition de la molécule.  $CO_2$  et  $N_2O$  ne présentent pas cet inconvénient, mais la durée de vie très courte de leurs niveaux vibrationnels ne permet pas d'utiliser commodément ces gaz en dehors de la décharge. Par contre, l'azote activé contient un grand nombre de molécules vibrationnellement excitées (18) (19) (20) qui ont une durée de vie très longue (0,05 seconde pour une pression comprise entre 1 et 3 torrs d'après F. Kaufman et J.R. Kelso (18)). Le transfert d'énergie vibrationnelle s'effectue par simple mélange des gaz.

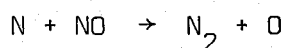
Les molécules  $CO_2$ ,  $N_2O$ ,  $CO$  sont actives dans l'infrarouge. L'étude des spectres infrarouges permet de comprendre les processus d'échange énergétique entre les molécules (17) (21) (22) (23). Les inversions de population susceptibles de se produire dans les mélanges  $N_2^* + CO$  ou  $CO_2$  sont à l'origine d'effets Laser (24) (25).

V.D. Russanov et A.A. Fridman (26) montrent par un calcul de thermodynamique statistique que, parmi les espèces excitées de l'azote activé, ce sont les molécules  $N_2(v)$  qui sont l'espèce chimique qui intervient de manière déterminante dans la synthèse de  $NO$  suivant les réactions



J. Amouroux, S. Cavvadias et D. Rapakoulas (27) (28) étudient la formation de  $NO$  et  $NO_2$  dans un plasma d'azote et d'oxygène créé par une décharge inductive (cf. Chap. II, 1ère partie, §II) (40 MHz, 500 à 2000 watts). La pression est comprise entre 4 et 30 torrs environ. La comparaison des diagnostics chimiques et spectroscopiques fait apparaître que la réactivité chimique

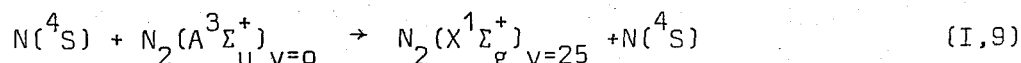
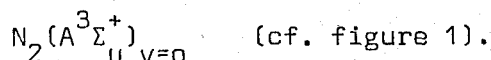
de l'azote est proportionnelle à son excitation vibrationnelle (dans des états électroniquement excités). L'état de surface du réacteur joue un rôle très important : un revêtement en  $\text{MoO}_3$  ou  $\text{WO}_3$  permet d'augmenter le taux de fixation de l'azote sur l'oxygène de 8 à 10 % par rapport à des parois non recouvertes (pyrex). Les auteurs suggèrent qu'un grand nombre de molécules (soit  $\text{N}_2(v)$ , soit  $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ ) sont chimisorbées à la surface et réagissent avec l'oxygène du catalyseur. On sait que  $\text{N}_2(v)$  (29) transmet son énergie au cours d'un mécanisme hétérogène contre les parois, il semble donc plus probable que la molécule en question soit  $\text{N}_2(v)$ . Cette hypothèse est étayée par le fait que la réaction inverse



conduit à  $\text{N}_2$  excité dans un état vibrationnel voisin de  $v = 4$ . On peut donc en déduire que c'est  $\text{N}_2(v)$  pour  $v$  compris entre 4 et 8 qui favorise la synthèse de NO.

#### β/ Formation de $\text{N}_2(v)$ dans $\text{N}_2^*$ .

Selon J.C.Y. Chen (30) et G.J. Schulz (31), cette espèce serait créée uniquement dans la décharge. J.C. Polanyi (32), S.W. Benson et T. Fueno (33) suggèrent qu'elle pourrait se former également dans la luminescence de Lewis Rayleigh au cours de réactions d'association de  $\text{N}(^4\text{S})$ . De même, R.A. Young (34) émet l'hypothèse selon laquelle l'énergie vibrationnelle de  $\text{N}_2(v=25)$  présent dans la postluminescence résulterait d'un transfert à partir de l'énergie électronique de



Selon E. Bauer, R. Kummler et M.H. Bortner (9) (35), la présence de NO dans  $\text{N}_2^*$  favorise la formation de  $\text{N}_2(v)$ .



Les impuretés oxygénées présentes dans l'azote soumis à la décharge doivent également favoriser la formation de  $\text{N}_2(v)$ , puisqu'elles sont à l'origine d'une production de NO au sein de la décharge. L'énergie fournie au cours de la réaction exothermique (I,10) est de 3,27 eV, elle est suffisante pour la

production de  $N_2(v = 12)$  (cf. Figure 1) (36). H.I. Schiff et coll. (20) (37) indiquent qu'environ 30 % de l'exothermicité de la réaction(I,10) apparaît sous forme d'énergie vibrationnelle.

#### γ/ Détection de $N_2(v)$ .

En utilisant une méthode de détection calorimétrique après adjonction de  $CO_2$  ou  $N_2O$  à l'azote activé, F. Kaufman et J.R. Kelso (18) estiment que la population  $N_2(v = 1)$  est de l'ordre de 30 % des molécules  $N_2$ . K. Dressler (19), par spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet du vide (1600 à 1150 Å) estime la population moyenne de  $N_2(v = 1)$  le long d'un tube de 50 cm à 10 %, mais suggère qu'elle est considérablement plus élevée à la sortie de la décharge. Le spectre d'absorption de l'azote activé dans la région 600-1100 Å présente des bandes dont les transitions correspondantes sont originaires des niveaux vibrationnels ( $v > 0$ ) de l'état fondamental (38).

Dans l'ultraviolet du vide, l'étude du spectre d'absorption du "pink" (cf. 3°) a permis à A.M. Bass (39) et Y. Tanaka, F.R. Innes, A.S. Jursa (40) de conclure à une concentration importante en  $N_2(v)$  dans cette zone (10 % des molécules  $N_2$  sont excitées dans des niveaux vibrationnels tels que  $v > 8$ ), ainsi qu'à la présence de  $N_2(v)$  excité dans des niveaux vibrationnels très élevés (jusqu'à  $v = 20$ ).

La spectroscopie RAMAN utilisant la diffusion d'un rayonnement Laser par les molécules du gaz permet l'étude directe des transferts d'énergie vibrationnelle (cf. Chapitre IV).

Le CARS (Coherent, Anti-Stokes Raman Spectroscopy) permet la caractérisation directe des populations vibrationnelles de tous les niveaux. Par une telle méthode, W.M. Shaub, J.W. Nibler, A.B. Harvey (41) détectent, sans ambiguïté, les transitions impliquant la présence de  $N_2(v)$  pour  $v$  aussi élevé que 8.

#### 2°/ Autres espèces présentes.

Les espèces suivantes sont présentes dans  $N_2^*$ :

- Les molécules d'azote dans divers états électroniques (les courbes d'énergie potentielle de la molécule  $N_2$  correspondant à ces états sont représentées figure 1, les durées de vie radiatives des différents états figurent dans le tableau I).

- Les atomes dans des états métastables  $N(^2D)$  et  $N(^2P)$  sont en concentration très faible relativement à  $N(^4S)$ .

- Les ions  $N_2^+$  et les électrons. L'ion  $N_2^+$  fut considéré comme l'espèce la plus réactive de l'azote activé (42), mais il est maintenant reconnu qu'il joue un rôle négligeable dans la réactivité chimique de la postluminescence. La concentration des particules chargées est très faible :

$$\frac{[N_2^+] + [e]}{[N_2]} \leq 10^{-8} \quad (43).$$

Dans le "pink" (cf. 3°/), elle est néanmoins élevée (39) (40).

### 3°/ Spectre de la postluminescence

Pour une pression de l'ordre de 1 torr et une température de l'ordre de 300 K, le spectre de la postluminescence est constitué des bandes des systèmes suivants (cf. figure 2).

-  $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$  (1er système positif), seule émission située dans le visible. Les bandes les plus intenses sont émises par les niveaux vibrationnels  $v_B = 12, 11, 10$  respectivement vers  $v_A = 8, 7, 6$ .

-  $B^3\Sigma_u^- \rightarrow B^3\Pi_g$  dont l'émission se situe dans l'infrarouge et provient des niveaux vibrationnels  $v_B = 8, 7, 6$ .

-  $a^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (système de Lyman-Birge-Hopfield)

et

-  $a'^1\Pi_g \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (système de Wilkinson-Mulliken)

qui émettent tous deux dans l'ultraviolet du vide. Aucune bande telle que  $v_a > 6$  n'est décelée.

Etat	Durée de vie radiative en secondes	Référence
$B^3\Pi_g$	$8,0 \cdot 10^{-6}$ ( $v_B = 0$ ) à $4,4 \cdot 10^{-6}$ ( $v_B = 10$ )	50
$a^1\Pi_g$	$1,7 \cdot 10^{-4}$	51
	$1,2 \cdot 10^{-4}$	52
	$1,15 \cdot 10^{-4}$	53
$A^3\Sigma_u^+$	1,36 à 2,7	54
	2,0	55
$C^3\Pi_u$	$2,7 \cdot 10^{-8}$	56
	$3,8 \cdot 10^{-8}$	57
	$7,2 \cdot 10^{-8}$	58
	$4,7 \cdot 10^{-8}$	50
$a^1\Sigma_u^-$	0,7	59
$B^3\Sigma_u^-$	$4 \cdot 10^{-6}$	60

TABLEAU I

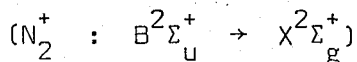
Durée de vie radiative des états excités de  $N_2$ .



Pour des pressions supérieures à 20 torrs, les bandes du système ultraviolet  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Vegard - Kaplan),  $v_A = 0,1$  ont pu être détectées (44) (45).

Les bandes du 2ème système positif  $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$  apparaissent lors d'un abaissement important de la température (15). Les bandes les plus intenses correspondent à des transitions originaires de  $v_C = 4$  et  $v_C = 0$ .

Avec de l'azote suffisamment purifié, on observe une luminescence rose (pink), dont le spectre comprend les premier et deuxième systèmes positifs. Le temps d'induction ainsi que la durée de cette luminescence sont de l'ordre de quelques ms (39). Le premier système négatif de l'azote ionisé



est également détecté dans le "pink" (46).

Lorsque l'azote n'est pas soigneusement deshydraté, les bandes des systèmes  $\beta$  et  $\gamma$  de NO sont apparentes.

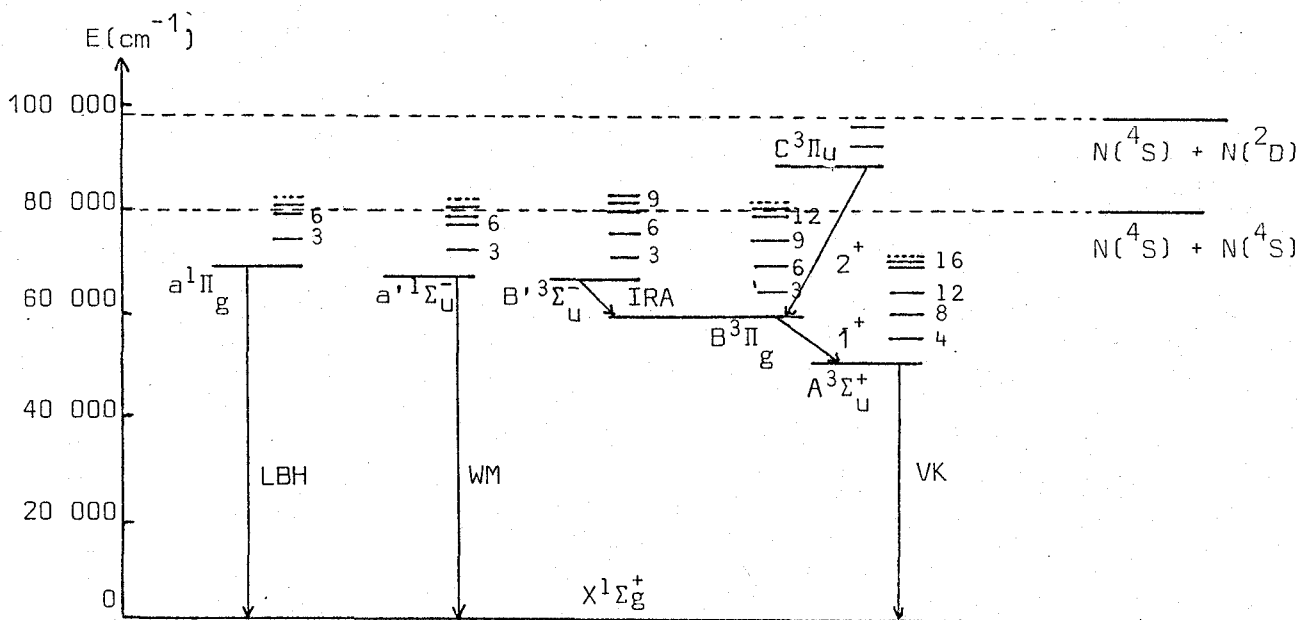


Figure 2

Schéma simplifié des niveaux d'énergie de la molécule  $N_2$  et des transitions observées dans la luminescence de l'azote activé.

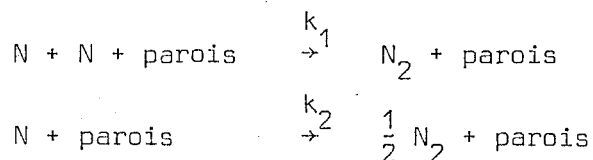


#### 4°/ Influence de la présence de traces d'impuretés.

Les traces d'impuretés présentes dans un flux d'azote traversant une décharge électrique favorisent considérablement la dissociation des molécules. L'augmentation du rendement de dissociation par addition de traces d'oxygène est reconnue depuis de nombreuses années (47). Des résultats similaires sont obtenus avec des traces d'autres gaz comme  $\text{CH}_4$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{SF}_6$  (1) (48) (49). Le rendement de dissociation peut être augmenté d'un facteur 20 en présence de ces impuretés.

#### 5°/ Influence des parois.

Les parois du tube favorisent la recombinaison des atomes, la disparition des atomes  $\text{N}(^4\text{S})$  s'effectue suivant les réactions ci-dessous :



Dans le cas où les parois sont recouvertes de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , les recombinaisons sont très réduites (49). W. Brennen et E.C. Shane (7) assimilent  $k_1$  à zéro pour des parois "propres" (traitées à  $\text{HNO}_3$  fuming et à  $\text{HF}$  10 %). La mesure de  $k_2$  est plus difficile à cause des impuretés toujours présentes dans  $\text{N}_2^*$ , il est néanmoins probable que  $k_2$  soit nulle pour des parois propres (3).

Les molécules  $\text{N}_2(\text{v})$  peuvent diffuser vers les parois et perdre leur énergie vibrationnelle avec ces dernières. Ce phénomène est prédominant dans la désactivation de  $\text{N}_2(\text{v})$  au sein de  $\text{N}_2^*$  (3).

### III - AZOTE ACTIVE A PRESSION ATMOSPHERIQUE.

En 1916, Lord Rayleigh (61) suggère que la postluminescence jaune peut également être observée à pression atmosphérique. C.R. Stanley en 1954 (62), puis K. Lehmann, H. Schulze, B. Winde (63) en 1956 observent la luminescence de l'azote activé à pression atmosphérique. Les intensités des bandes du 1er système positif sont beaucoup plus faibles que celles obtenues aux basses pressions. La décharge est obtenue avec un arc électrique.

Les travaux les plus importants concernant l'azote activé aux pressions élevées (jusqu'à 760 torrs) sont ceux de J.F. Noxon (45) en 1962. L'azote

activé est obtenu par une décharge électrique du type Wulf-Melvin (cf. figure 3). Les principaux résultats obtenus sont les suivants :

α/ Le spectre de la postluminescence à pression atmosphérique est constitué essentiellement des bandes du système  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Vegard-Kaplan) issues exclusivement des niveaux vibrationnels  $v_A = 0$  et  $v_A = 1$ .

β/ L'intensité des bandes du premier système positif décroît avec la pression ; à 760 torrs, elles sont 10 fois moins intenses qu'à 20 torrs. Les bandes issues de  $v_B = 11$  restent les plus intenses (cf. tableau II).

γ/ La diminution de l'intensité de la postluminescence le long du circuit de pompage est très appréciable, puisque  $I_{L.R.}$  décroît d'un facteur 7 pour des observations faites respectivement à des temps moyens de 1,1 et 2,2 secondes après la décharge.

δ/ La concentration en azote atomique  $^4S$  est calculée pour différentes pressions à partir de la mesure de  $I_{L.R.}$  et en utilisant l'équation valable entre 1 et 10 torrs :

$$I_{L.R.} = k_{ag} [N]^2 [N_2]$$

La valeur de  $k_{ag}$  prise en compte est celle calculée pour les basses pressions (1 - 10 torrs) :

$$k_{ag} = 10^{-33} \text{ cm}^6 \text{ sec}^{-1} \quad (64) \quad (65) \quad (66).$$

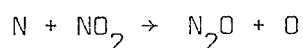
(Il est montré que ce choix ne peut engendrer des erreurs importantes sur la détermination de  $[N(^4S)]$  aux pressions élevées).  $[N(^4S)]$  décroît d'un facteur 21, quand la pression varie de 20 à 760 torrs (cf. tableau II).

ε/ L'intensité de la raie à 3466 Å correspondant à la transition  $N(^2P \rightarrow ^4S)$  permet d'estimer  $[N(^2P)]$ . A 20 torrs, on a

$$\frac{[N(^2P)]}{[N(^4S)]} \text{ de l'ordre de } 1\% ; \text{ à } 760 \text{ torrs, le rapport vaut } 0,9 \text{ (cf. tableau II).}$$

ζ/ Le rôle important que jouent les impuretés aux pressions élevées est illustré par deux spectres obtenus à pression atmosphérique pour deux types d'azotes purifiés différemment. Avec de l'azote purifié par passage sur  $\text{NaN}_3$ , il y a émission des bandes des systèmes  $\text{NO}_\beta$  et  $\text{NO}_\gamma$  et de la raie à 5577 Å correspondant à la transition ( $^1\text{S} \rightarrow ^1\text{D}$ ) de l'oxygène atomique. Avec de l'azote purifié par passage sur du cuivre chaud et dans l'azote liquide, on obtient un spectre révélant la présence de CN et les bandes du système de Vegard-Kaplan sont plus intenses. Dans le spectre d'émission de l'azote activé à 20 torrs (après passage sur  $\text{NaN}_3$ ), les bandes  $\text{NO}_\beta$  et  $\text{NO}_\gamma$  sont absentes.

η/ Hormis la recombinaison des atomes  $\text{N}(^4\text{S})$ , les réactions



sont considérées comme responsables de la disparition des atomes  $\text{N}(^4\text{S})$ .

Pression (Torrs)	20	74	170	380	760	unités
Intensité du 1er système positif	25	80	40	12	2,5	$10^8$ photons $\text{cm}^{-3} \text{sec}^{-1}$
$\frac{\text{Int. du syst. VK}}{\text{Int. du 1er syst. pos.}}$	0,3	0,7	2,3	7	25	
$[\text{N}(^4\text{S})]$	17	16	7,5	2,7	0,8	$10^{11}$ atomes $\text{cm}^{-3}$
$[\text{N}(^2\text{P})]$	0,2	2,6	3,8	2,4	0,7	$10^{11}$ atomes $\text{cm}^{-3}$
$\frac{[\text{N}(^2\text{P})]}{[\text{N}(^4\text{S})]}$	0,01	0,16	0,5	0,9	0,9	

Tableau II

(Observations faites 0,5 seconde après la décharge)

A.P. D'Silva, G.W. Rice et V.A. Fassel (67) ont étudié également le spectre de l'azote activé à 760 torrs. L'azote contient moins de 10 ppm d'oxygène. La décharge est du type Wulf-Melvin (cf. figure 3).

Le spectre de la décharge est constitué essentiellement des bandes des systèmes de l'azote (1<sup>er</sup> et 2<sup>ème</sup> systèmes positifs) dans la région 200 à 600 nm. Les bandes des systèmes  $\text{NO}_\gamma$  et  $\text{NO}_\beta$  ( $0 \rightarrow 11$  à 5) sont mises en évidence dans le spectre de la postluminescence. La raie de l'oxygène atomique à 5577 Å est également détectée. Aucune bande des systèmes de Vegard-Kaplan et premier positif n'apparaît dans la luminescence. L'azote activé à pression atmosphérique peut être à l'origine d'une méthode efficace pour la détection de traces d'impuretés comme As, Bi, Ge, Pb, Se, Sn et Te. La présence des bandes du 2<sup>ème</sup> système positif dans la décharge confirme les résultats de M. Locqueneux - Lefebvre et A. Ricard (68).

## CHAPITRE II

MISE AU POINT DE CAVITES HYPERFREQUENCES  
POUR LA PRODUCTION DE PLASMAS A PRESSION ATMOSPHERIQUE

1ère Partie : DIFFERENTS MOYENS DE PRODUCTION DES PLASMAS.

Trois éléments fondamentaux interviennent dans le phénomène de génération d'un plasma :

- une source d'énergie électrique
- un couplage assurant le contact
- une décharge ionisant le gaz.

D'une manière générale, la source d'énergie peut être soit un générateur électrique à courant continu ou alternatif, soit un générateur radiofréquence (HF, VHF), soit un générateur micro-onde (UHF).

I - PRODUCTION DE PLASMAS AVEC UN GENERATEUR A COURANT CONTINU OU ALTERNATIF

Dans le cas du générateur à courant continu, la décharge est produite par deux électrodes situées à l'intérieur d'un tube et portées à des potentiels différents (69). Cette différence de potentiel est une fonction croissante de la pression et de la distance interélectrode.

La décharge s'établit en général dans des gaz pour lesquels la pression est comprise entre  $10^{-2}$  et 1 Torr et pour des différences de potentiel de plusieurs kilovolts. (Pour une pression de 10 à 20 mTorr et une distance interélectrode de 3 mètres, R.C. Woods (69) donne une différence de potentiel de 500 à 800 volts).

Le plasma formé est inhomogène. Cette inhomogénéité est caractérisée par des zones de différentes intensités lumineuses tout le long de l'axe interélectrode (stries) (70).

Les métaux étant de bons catalyseurs pour la recombinaison des espèces radicalaires, la présence des électrodes va donc à l'encontre du processus, de plus elle occasionne la pollution du plasma.

L'emploi d'un générateur à courant alternatif (71) permet d'éviter la création des stries et conduit donc à un plasma plus homogène.

O.R. Wulf et E.H. Melvin (72) ont perfectionné ce type de décharge en réduisant au maximum la distance interélectrode et en évitant le contact mécanique du gaz avec les électrodes. Le système est constitué de deux tubes coaxiaux en pyrex  $T_1$  et  $T_2$ . Le gaz circule dans la couronne ainsi formée (cf. figure 3). Les parois interne de  $T_1$  et externe de  $T_2$  sont recouvertes de métal sur une longueur  $h$  et reliées à un générateur électrique à courant alternatif. Les diamètres des tubes étant peu différents l'un de l'autre, la distance interélectrode  $e$  n'est que de quelques mm. Avec une tension de l'ordre de 15 à 25 kilovolts et une fréquence au moins égale à 60 Hertz, ce système permet l'obtention d'un plasma d'azote à la pression atmosphérique.

Plus tard, J. Janin (73), J.F. Noxon (45), puis G.W. Rice, J.J. Richard, A.P. D'Silva et V.A. Fassel (67) (74) ont utilisé ce type de décharge en y apportant quelques modifications. En remplaçant les électrodes métalliques par des électrodes constituées d'une solution saline, afin d'éviter les arcs électriques qui peuvent se produire, pour  $e = 3$  mm et  $h = 30$  cm, avec deux générateurs de 5000 volts montés en série et fonctionnant à 900 Hz, J.F. Noxon (45) a pu également obtenir un plasma dans l'azote à pression atmosphérique pour un débit  $Q_{N_2} \approx 360$  l/h.

Avec une tension de 20 kV appliquée à des électrodes en cuivre sous 1800 Hz,  $h = 40$  cm,  $e \approx 8$  mm, G.W. Rice et coll (67) ont excité un plasma d'azote à 760 Torr avec  $Q_{N_2} = 1800$  l/h.

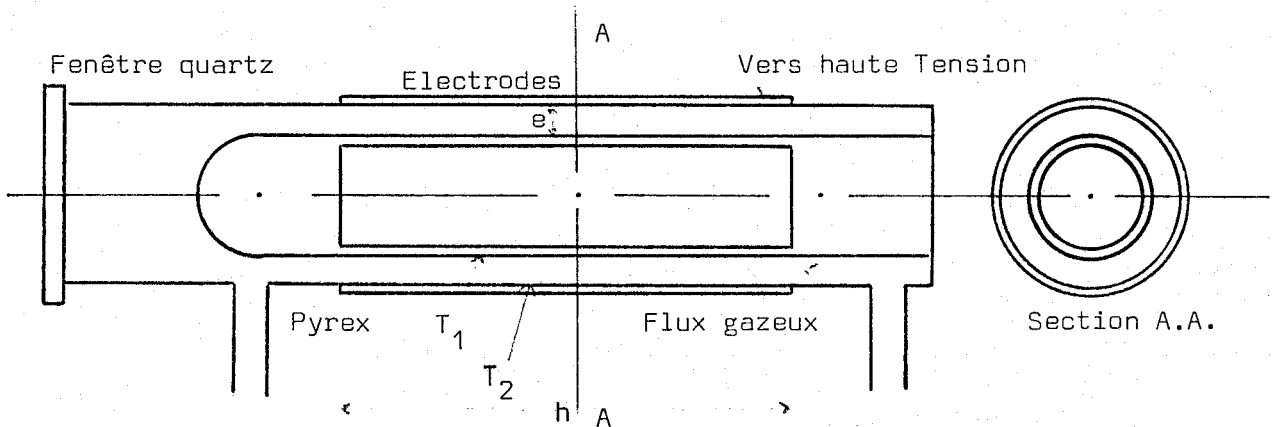


Figure 3

## II - PRODUCTION DE PLASMAS AVEC UN GENERATEUR RADIOFREQUENCE.

L'avènement des sources efficaces de hautes fréquences (HF) et très hautes fréquences (VHF) dans le domaine des ondes radio a permis la suppression des électrodes, simplifiant ainsi la construction des tubes à décharge.

Le couplage s'effectue de manière simple. Il s'agit d'un couplage inductif où l'oscillateur est placé, soit à proximité du tube, soit enroulé autour de celui-ci. Le couplage peut également être capacitif (75). Les trop grandes longueurs d'onde (1 à 100 mètres) ne permettent pas de faire résonner le champ dans des cavités. La pression maximale des plasmas n'est que de quelques torrs.

## III - PRODUCTION DE PLASMAS PAR MICRO-ONDE.

Pour les micro-ondes dans le domaine des UHF (avec des fréquences  $\nu$  de 300 à 3000 MHz permettant au champ électrique de pénétrer dans le plasma (76)), le plasma est produit soit par propagation d'une onde de surface (77), soit directement avec une cavité résonnante.



### 1°/ Surfatron.

Dans le premier des cas cités ci-dessus, le transfert d'énergie est réalisé à l'aide d'un coupleur (surfatron). Un tel système permet la propagation d'une onde à la surface d'un tube à décharge, parallèlement à son axe et entretient le plasma sur de grandes longueurs. Ce couplage n'est utilisable que dans une gamme de pressions limitées à des valeurs faibles (quelques dizaines de torrs). Dans une gamme de pressions allant de  $2 \cdot 10^{-3}$  à 20 torrs, M. Moisan, C.B. Beaudry et P. Leprince (78) donnent pour l'argon une longueur de plasma de 1,8 mètre dans un tube de 25 mm de diamètre pour une puissance de 800 watts et une fréquence de 500 MHz.

### 2°/ Cavités résonnantes.

Les micro-ondes sont caractérisées par des longueurs d'onde suffisamment faibles pour entreprendre la construction de cavités résonnantes, puisque celles-ci doivent avoir des dimensions de l'ordre de la longueur d'onde (si  $\nu$  est compris entre 2000 et 3000 MHz,  $\lambda$  est compris entre 15 et 10 cm).

Plusieurs types de cavités ont été mis au point jusqu'alors, les plus anciennes sont celles de M. Zelikoff et coll (79) et H.P. Broïda et M.W. Chapman (80) ; parmi les plus connues, on peut citer celles de M. Peyron (81), de F.C. Fehsenfeld, K.M. Evenson et H.P. Broïda\* (76), de C. Dupret et B. Vidal\*\* (82) (83), de J. Asmussen et coll (84) (85) (86) et de C.I.M. Beenakker (87) (88) et coll (89).

Un certain nombre de caractéristiques sont communes à ces cavités :

- Elles sont cylindriques et construites en laiton.
- La jonction entre le générateur micro-onde et la cavité est assurée par un câble coaxial.
- La puissance maximale délivrée par le générateur est souvent\*\*\* inférieure ou égale à 200 watts.

\* Cavité n° 5 suivant la nomenclature des auteurs

\*\* Cavité II suivant la nomenclature des auteurs.

\*\*\* La cavité de J. Asmussen et coll. est reliée à un générateur de 1,3 kW.

- Elles fonctionnent toutes sur la bande légale des 2450 MHz.
- L'axe du tube à décharge est confondu avec l'axe de la cavité, ce qui induit une symétrie du système.
- Le diamètre extérieur du tube à décharge est de faibles dimensions (6 à 16 mm) et en quartz, dans le cas où le gaz est excité à des pressions proches de la pression atmosphérique.

Un dispositif (réglage de l'antenne, réglage de la longueur de la cavité à l'aide d'un piston) permet d'accorder ces cavités et, éventuellement de changer le mode résonnant. Le mode résonnant peut être soit  $TE_{mnp}$ , soit  $TM_{mnp}$ , où les indices  $m$ ,  $n$ ,  $p$  sont respectivement les nombres de demi longueur d'onde suivant l'azimut  $\phi$  et les directions radiales et longitudinales  $r$  et  $z$  (cf. figure 4).

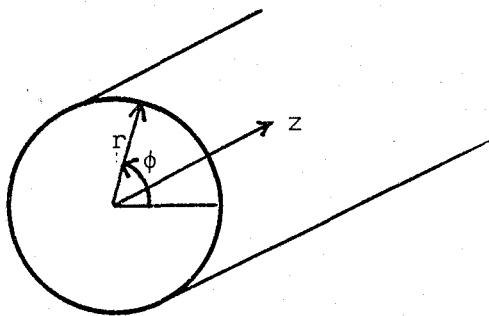


Figure 4

En général, on a  $m = 0$ , dans ce cas, la configuration des lignes de champ est telle que l'axe du tube à décharge est parallèle aux lignes de champ électriques ou magnétiques maximales, suivant que le mode est respectivement transverse magnétique ou électrique.

La pression maximale des plasmas générés dans ces cavités est un excellent critère de comparaison. Toutefois, certains gaz étant plus difficilement excitables que d'autres (l'azote est l'un des gaz les plus difficilement excitables), cette pression dépend de la nature du gaz. Elle dépend également de son débit.

Les performances de chacune de ces cavités, largement utilisées par la suite, sont données par les auteurs et résumées dans le tableau III.

Pour chaque type de cavité, la première ligne représente la pression maximale du plasma exprimée en torrs, la deuxième ligne, le débit maximal exprimé en Nl/h.

Cavités \ gaz	Argon	Helium	Hydrogène	Azote
	Peyron (81)	- -	- -	- -
Fehsenfeld Evenson Broïda (76)	- -	700 72	450 72	- -
Asmussen et coll (86)	500 100	- -	- -	- -
Beenakker (87)	760 30	760 30	- -	- -
Dupret Vidal (83)	- -	> 1500 -	760 -	500 -

Tableau III

Avec la cavité de C. Dupret et B. Vidal reliée à un générateur pouvant délivrer une puissance de 1500 watts, M. Locqueneux-Lefebvre, R. Ben-Aim et A. Ricard (68) (90) ont pu exciter un flux d'azote ou d'air jusqu'à une atmosphère. La puissance minimale est de 600 watts pour un débit maximal de 30 l/h.



#### IV - CONCLUSION.

Les micro-ondes présentent des avantages certains :

- Leur emploi permet l'obtention d'un rendement élevé de dissociation moléculaire et la possibilité de faire résonner le champ dans des cavités.
- L'absence d'électrodes rend facile la mise en oeuvre de l'appareillage et supprime les dangers présentés par les hautes tensions.

Si la plupart des cavités micro-onde existantes permettent l'excitation de l'argon, de l'hélium et de l'hydrogène, en revanche nous n'avons recensé qu'une seule cavité pouvant être utilisée pour l'obtention d'un plasma d'azote à une atmosphère. Elle présente d'autre part l'inconvénient de n'autoriser qu'un débit inférieur d'un facteur 60 à celui permis par la décharge à courant alternatif de G.W. Rice et coll.

La construction récente des générateurs micro-onde de hautes puissances (supérieures à 200 watts), ainsi que le peu de travaux concernant l'azote activé à haute pression tendraient à expliquer la carence dans la recherche consacrée aux cavités micro-onde pour l'excitation de l'azote aux fortes pressions.

La volonté d'obtenir l'azote activé par micro-onde à 760 torrs et pour des débits élevés, nous a conduit à entreprendre la construction de cavités que nous présentons dans la deuxième partie de ce chapitre.

2ème Partie : REALISATION DE CAVITES MICRO-ONDE POUR LA PRODUCTION DE PLASMAS.

I - PRELIMINAIRES.

1°/ Choix du type de cavité.

Les cavités micro-onde peuvent être de géométrie parallélépipédique ou cylindrique. L'énergie est transmise à la cavité par un câble coaxial ou par un guide d'onde. Des contraintes tant physiques que pratiques nous ont imposé le choix d'une cavité parallélépipédique montée sur guide.

a) Contraintes physiques.

La recherche de l'obtention des plasmas d'azote dans une large gamme de pressions pouvant atteindre la pression atmosphérique et pour des débits aussi élevés que possible nécessite de grandes puissances de fonctionnement (de l'ordre du kilowatt) (cf. 1ère partie, III 2°). De telles puissances ne peuvent être véhiculées par des câbles coaxiaux sans pertes importantes et le guide d'onde apparaît comme une solution meilleure (cf. 2ème partie, I 5° b) pour transmettre l'énergie à la cavité.

b) Contraintes pratiques.

Le guide d'onde étant rectangulaire (cf. 2ème partie, I 3°), la géométrie parallélépipédique de la cavité s'est imposée pour des raisons de plus grande simplicité de construction. Néanmoins, la mise au point d'une cavité cylindrique montée sur guide d'onde rectangulaire est envisageable (91) (92).

2°/ Source d'énergie.

La source d'énergie est un générateur micro-onde Thomson CSF 1211 C pouvant délivrer une puissance de 1500 watts à la fréquence  $\nu = 2450 \text{ MHz} \pm 25 \text{ MHz}$  sous forme d'onde progressive. Il est constitué principalement d'un

magnétron MCF 1166 Thomson CSF et de son alimentation. La puissance de sortie est continûment réglable à partir d'une valeur minimale de 20 watts. Afin de protéger le magnétron contre les désadaptations inévitables de la cavité entraînant un retour d'énergie vers la source, le générateur est muni d'un circulateur. Un wattmètre permet de contrôler successivement les puissances incidentes  $P_i$  et réfléchies  $P_r$ . La puissance transmise à la cavité,  $P_t$ , est égale à la différence de ces deux dernières :

$$P_t = P_i - P_r \quad (II,1)$$

La connaissance de  $P_r$  est très importante, car elle renseigne sur l'état du couplage avec la cavité (l'adaptation est optimale, lorsque  $P_r$  est minimale). Il faut remarquer que  $P_t$  ne représente pas la puissance transmise au plasma, puisqu'une large quantité d'énergie est transférée aux parois du tube sous forme de chaleur (cf. V 1°).

Le refroidissement du magnétron s'effectue par un circuit d'eau ; à l'entrée du générateur, la pression doit être comprise entre 1 et 1,5 bar. Un manomètre en permet le contrôle et un antibélier minimise l'amplitude des variations de pression (cf. figure 5).

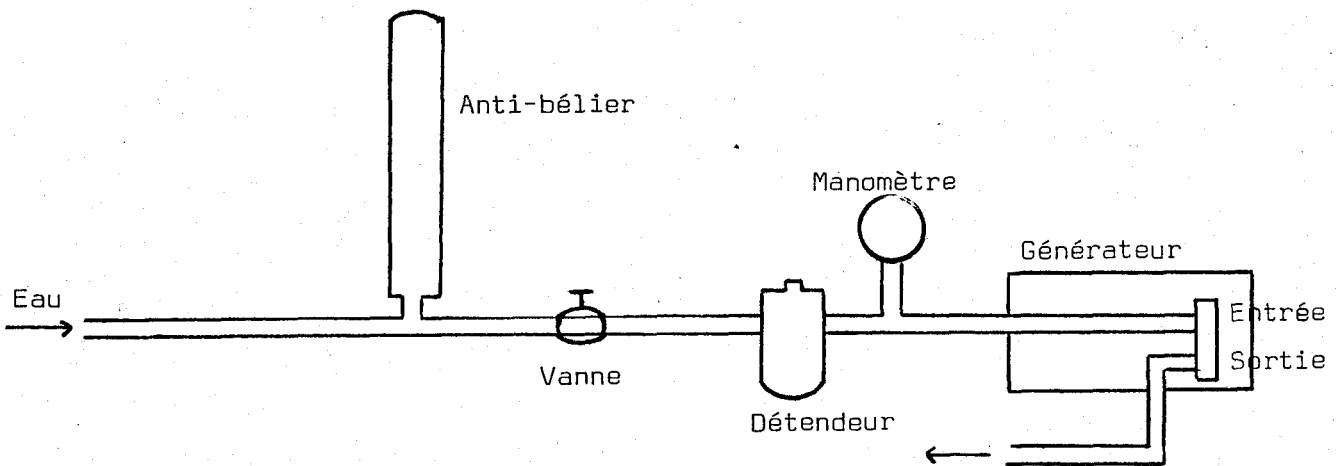


Figure 5

### 3°/ Propagation de l'énergie.

L'énergie électromagnétique est transmise à la cavité par l'intermédiaire d'un guide d'onde rectangulaire standard RG 112/U en laiton de dimensions intérieures : longueur =  $a = 86,3$  mm, largeur =  $b = 43,15$  mm (cf. figure 6). Le mode de propagation est un mode transverse électrique  $TE_{mn}$ . Pour un guide rectangulaire, la plus petite fréquence  $\nu$  (ou la plus grande longueur d'onde  $\lambda_0$ ) qui puisse se propager dans un mode transverse électrique  $TE_{mn}$  est celle pour laquelle  $m = 1$ ,  $n = 0$ . Ce dernier est appelé mode dominant ou mode  $TE_{10}$  et est presque le seul utilisé pour la transmission des micro-ondes.

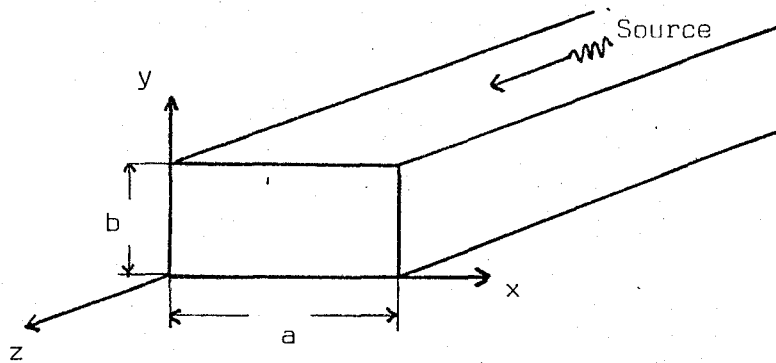


Figure 6

Les figures 7,8 et 9 représentent les lignes de champs électriques et magnétiques dans un guide rectangulaire lors d'une propagation en mode  $TE_{10}$  (93).

Les raccords de guide se font par brides standard UG 553/U en laiton et doivent être soigneusement effectués afin d'éviter toute fuite micro-onde entraînant la propagation d'énergie à l'extérieur. En effet, la présence de rayonnement micro-onde dans l'espace libre implique nécessairement une perte d'énergie pour la cavité, mais peut aussi présenter de graves dangers physiologiques pour les personnes qui y sont soumises (94) (95). On peut d'ailleurs facilement contrôler les fuites grâce à un détecteur de micro-onde. Cet appareil, petit et léger, permet d'explorer rapidement tout l'espace environnant et de localiser les éventuelles zones dangereuses.

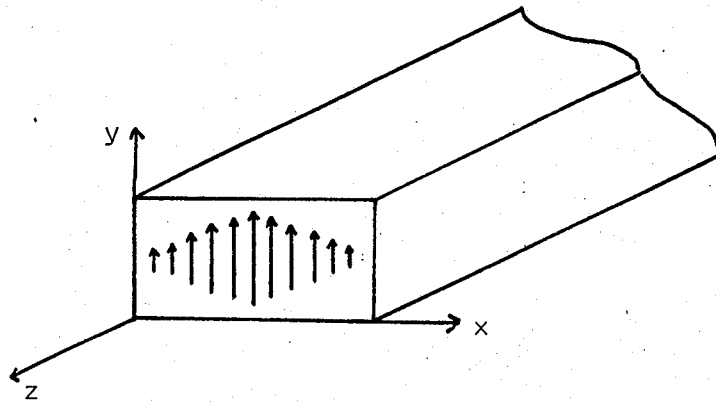


Figure 7

Lignes de champs électriques  $\vec{E}$  dans un plan xy perpendiculaire à la direction de propagation z en mode  $TE_{10}$  d'après (93).

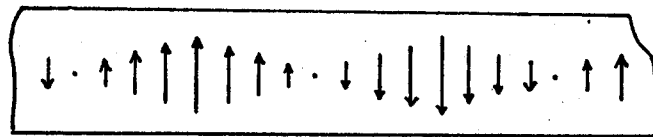


Figure 8

Lignes de champs électriques  $\vec{E}$  dans un plan yz en mode  $TE_{10}$  d'après (93).

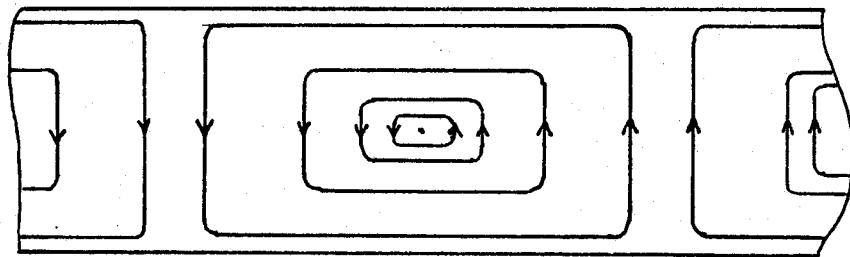


Figure 9

Lignes de champs magnétiques  $\vec{H}$  dans un plan xz en mode  $TE_{10}$  d'après (93).



4°/ Calcul de la longueur d'onde guidée :  $\lambda_g$ .

La longueur d'onde à l'intérieur du guide est sensiblement différente de  $\lambda_0$  (longueur d'onde dans le vide), on la note  $\lambda_g$ . Dans le calcul des dimensions de la cavité, c'est cette dernière qui devra toujours être prise en compte (96).

$$\text{On a } \lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{\lambda_{oc}}\right)^2}} \quad (\text{II},2)$$

$$\text{avec } \frac{1}{\lambda_{oc}^2} = \frac{m^2}{(2a)^2} + \frac{n^2}{(2b)^2} \quad (\text{II},3)$$

$\lambda_{oc}$  est la longueur d'onde sous coupure, c'est-à-dire la longueur d'onde maximale (mesurée dans le vide) qui puisse se propager dans le guide suivant le mode  $TE_{mn}$ .

Dans le cas particulier d'un mode  $TE_{10}$ , les formules (II,2) et (II,3) se simplifient et on a :

$$\lambda_{oc} = 2a \quad (\text{II},4) \quad \text{et} \quad \lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}} \quad (\text{II},5)$$

$$\text{soit } \lambda_g = 173,7 \pm 0,3 \text{ mm} \quad (\text{II},6)$$

5°/ Atténuation de l'onde.

L'onde électromagnétique émise par le générateur et se propageant suivant la direction Oz (cf. Figure 6) à travers le guide est atténuée. Si  $P_0$  est la puissance émise par l'antenne du générateur, à une distance z de celle-ci, la puissance est :

$$P = P_0 \cdot e^{-\alpha z} \quad (\text{II},7)$$

$\alpha$  est la constante d'atténuation exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ , z est exprimée en cm.

a) Evaluation de la constante d'atténuation :  $\alpha$

$\alpha$  est égale au rapport de la puissance perdue par échauffement des parois du guide par unité de longueur et de la puissance transmise.

Dans le cas d'un mode  $TE_{10}$  et pour un guide en laiton, on peut évaluer  $\alpha$  (93).

On a

$$\alpha = \frac{7,039}{a^{3/2}} 10^{-4} \left[ \frac{(a/2b)(2a/\lambda_0)^{3/2} + (2a/\lambda_0)^{-1/2}}{[(2a/\lambda_0)^2 - 1]^{1/2}} \right]_{\text{cm}}^{-1} \quad (\text{II},8)$$

soit  $\alpha \approx 7,32 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^{-1}$  (II,9)

b) Estimation des pertes.

D'après (II,7) et (II,9), on montre que la puissance n'est atténuée que d'environ 1 % quand l'onde a parcouru un mètre dans le guide. Les pertes sont donc tout à fait négligeables. Aucun échauffement du guide n'a d'ailleurs jamais été constaté en cours de fonctionnement, contrairement aux câbles coaxiaux qui, même pour de faibles puissances ( $\approx 200$  watts), acquièrent des températures notables.

## II - CONSIDERATIONS THEORIQUES SUR LES CAVITES PARALLELIPIPEDIQUES.

### 1°/ Géométrie de la cavité idéale et modes résonnants.

Les cavités parallépipédiques peuvent résonner dans deux types de modes différents, transverses électriques  $TE_{mnp}$  et transverses magnétiques  $TM_{mnp}$  où les indices m et n sont les nombres de demi longueur d'onde respectivement dans les directions x et y, l'indice p est le nombre de demi longueur d'onde guidée ( $\lambda_g$ ) dans la direction z (cf. figure 6). Ces modes résonnants dérivent d'une part des modes de propagation dans le guide  $TE_{mn}$  et  $TM_{mn}$  et, d'autre part, de la longueur l de la cavité (93) (96).

On a  $l = \frac{p \cdot \lambda_g}{2}$  (II,10)

2°/ Equations des champs électriques et magnétiques ( $\vec{E}$ ,  $\vec{H}$ ).

Les conditions aux limites étant que  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  soient respectivement normal et tangentiel à toute paroi, la résolution des équations de Maxwell en utilisant les relations (II,11) à (II,15) donne l'équation des champs  $\vec{E}$  et  $\vec{H}$  dans la cavité.

$$k = (k_x^2 + k_y^2 + k_z^2)^{1/2} \quad (\text{II,11})$$

$$k_x = \frac{m\pi}{a} \quad (\text{II,12}), \quad k_y = \frac{n\pi}{b} \quad (\text{II,13}), \quad k_z = \frac{p\pi}{l} \quad (\text{II,14})$$

$$k = \frac{2\pi}{\lambda_0} \quad (\text{II,15})$$

On montre que, dans le cas d'un mode résonnant  $TE_{mnp}$  (avec  $p > 0$ , donc  $k_z \neq 0$ ), on a avec  $H_0$  l'amplitude de la composante  $H_z$  du champ magnétique.

$$\vec{H} \left\{ \begin{array}{l} H_x = -H_0 \left( \frac{k_x k_z}{k_x^2 + k_y^2} \right) \sin k_x x \cos k_y y \cos k_z z \quad (\text{II,16}) \\ H_y = -H_0 \left( \frac{k_y k_z}{k_x^2 + k_y^2} \right) \cos k_x x \sin k_y y \cos k_z z \quad (\text{II,17}) \\ H_z = H_0 \cos k_x x \cos k_y y \sin k_z z \quad (\text{II,18}) \end{array} \right.$$

et

$$\vec{E} \left\{ \begin{array}{l} E_x = jH_0 \left( \frac{\mu}{\epsilon} \right)^{1/2} \frac{kk_y}{k_x^2 + k_y^2} \cos k_x x \sin k_y y \sin k_z z \quad (\text{II,19}) \\ E_y = -jH_0 \left( \frac{\mu}{\epsilon} \right)^{1/2} \frac{kk_x}{k_x^2 + k_y^2} \sin k_x x \cos k_y y \sin k_z z \quad (\text{II,20}) \\ E_z = 0 \quad (\text{II,21}) \end{array} \right.$$

$\mu$  et  $\epsilon$  sont respectivement la perméabilité et la permittivité du milieu diélectrique dans l'enceinte de la cavité (93) (97).

Dans le cas d'un mode  $TE_{10p}$  (avec  $p > 0$ ), les équations (II,16) à (II,21) se simplifient et on a :

$$\vec{H} \begin{cases} H_x = -H_0 \frac{k_z}{k_x} \sin k_x x \cos k_z z & \text{(II,22)} \\ H_y = 0 & \text{(II,23)} \\ H_z = H_0 \cos k_x x \sin k_z z & \text{(II,24)} \end{cases}$$

et

$$\vec{E} \begin{cases} E_x = 0 & \text{(II,25)} \\ E_y = -jH_0 \left(\frac{\mu}{\epsilon}\right)^{1/2} \frac{k}{k_x} \sin k_x x \sin k_z z & \text{(II,26)} \\ E_z = 0 & \text{(II,27)} \end{cases}$$

Par conséquent, la composante de  $\vec{H}$  suivant  $y$  est nulle, tandis que la seule composante non nulle de  $\vec{E}$  est suivant  $y$ . Les équations (II,22) à (II,27) permettent de tracer l'allure générale des lignes de champs dans une cavité fonctionnant en mode  $TE_{10p}$ . Les figures 10 et 11 montrent que pour chaque mode  $TE_{10p}$ , la cavité est divisée en  $p$  volumes  $(ab \frac{\lambda_g}{2})$  déphasés de  $\pi$  deux à deux.

### III - REALISATION DE LA CAVITE I

#### 1°/ Description.

Il y a lieu de tenir compte des exigences suivantes dans la réalisation de la cavité (Les deux premières, bien que triviales, conditionnent l'allure générale de la cavité) :

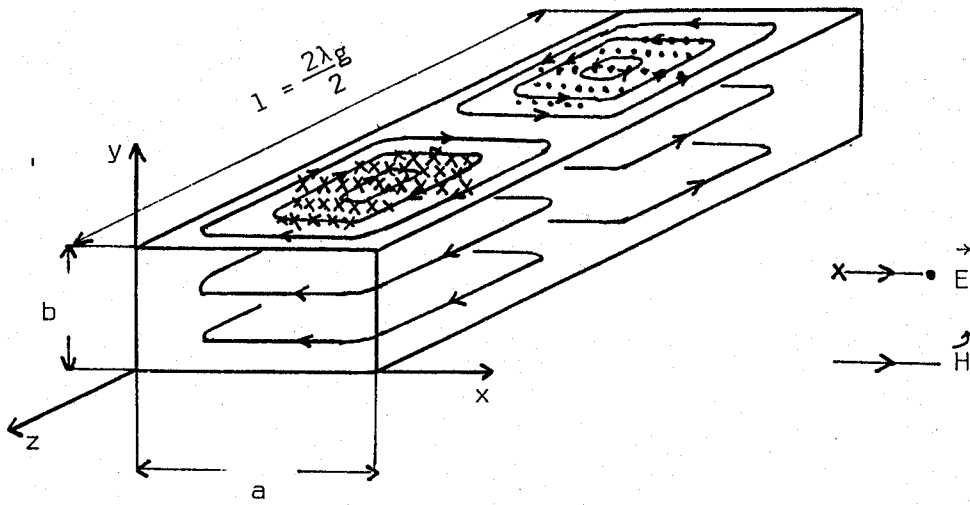


Figure 10

Lignes de champs électromagnétiques dans une cavité fonctionnant en mode  $TE_{102}$  (d'après (93)).

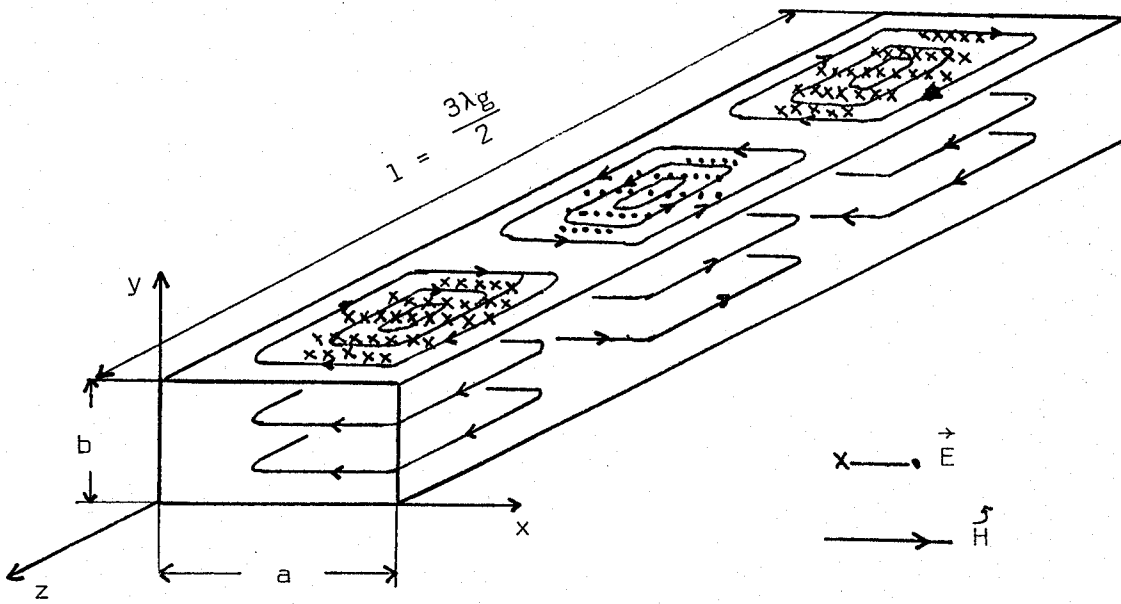


Figure 11

Lignes de champs électromagnétiques dans une cavité fonctionnant en mode  $TE_{103}$  (d'après (93)).



- L'énergie doit entrer dans la cavité.
- Le tube à décharge doit traverser la cavité
- Les parois du tube, ainsi que le gaz contenu à différentes pressions, introduisent une variation du chemin optique, dans la direction  $z$  qui doit être compensée
- Une partie de l'énergie absorbée par le gaz est restituée sous forme de chaleur au niveau des parois, il est donc nécessaire de prévoir un refroidissement du tube au voisinage de la zone d'excitation.

a) Iris.

Afin de laisser l'énergie pénétrer à l'intérieur de la cavité, la paroi  $xy$  située du côté de la source doit être percée d'un trou communément appelé iris. Les iris peuvent avoir différentes formes, en général rectangulaires ou circulaires (cf. figure 12). La recherche de la forme de l'iris le mieux adapté est très empirique et, de manière tout à fait arbitraire, nous avons opté pour un iris circulaire centré (cf. figure 12). Son diamètre  $D$  a été choisi assez grand de façon à ne pas "couper" l'onde, mais assez petit pour garder la géométrie d'une cavité ( $D = 50$  mm). Il a été pratiqué dans une paroi en Aluminium d'épaisseur 5 mm. L'onde étant progressive, la distance source-iris peut être choisie tout à fait quelconque. Le plan de l'iris est le plan  $z = 0$  (cf. figure 10).

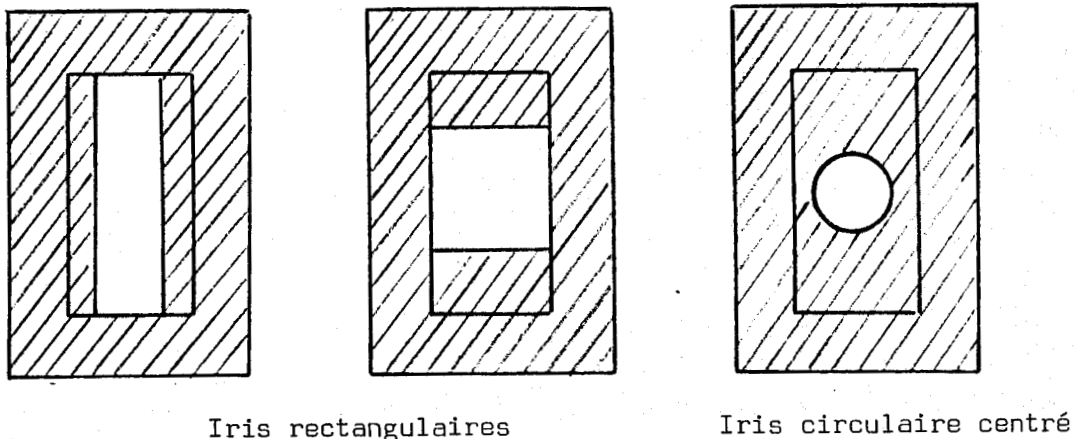


Figure 12 (d'après (93)).

b) ouvertures latérales.

Le tube traverse la cavité parallèlement à y grâce à deux ouvertures latérales pratiquées dans les parois xz et dont les centres sont situés respectivement aux points

$$\left( A : \frac{a}{2}, b, -\frac{3\lambda g}{4} \right) \quad \text{et} \quad \left( B : \frac{a}{2}, 0, -\frac{3\lambda g}{4} \right) \quad (\text{cf figure 10})$$

Dans ces conditions, l'axe du tube est orienté suivant les lignes de champs électriques maximales. Il en résulte pour le gaz une excitation essentiellement électrique et pour les particules chargées une accélération parallèle aux parois du tube. Les ouvertures sont prévues suffisamment grandes pour accueillir différents diamètres de tubes et suffisamment petites pour garder à la cavité une configuration proche de celle définie au paragraphe II 1°. Elles ont un diamètre de 50 mm.

c) Piston.

La deuxième paroi xy a été rendue amovible, afin de pouvoir compenser à tout instant les variations de longueur optique de la cavité introduites, d'une part par les changements de diamètre et de matière des tubes et, d'autre part, par les différents débits, pressions et nature des gaz. Elle peut être facilement déplacée suivant l'axe z grâce à une tige solidaire située du côté extérieur à la cavité (figure 13). Cette paroi mobile qui permet de faire varier continûment l est appelée piston (figures 14 et 15). Les valeurs minimale et maximale de l sont respectivement 16,6 et 40,6 cm, la course du piston est donc de 240 mm. D'après (II,10), 3 valeurs de p sont possibles et la cavité peut théoriquement résonner dans les 3 modes  $TE_{102}$ ,  $TE_{103}$ ,  $TE_{104}$ .

d) Manchons, clavettes et bagues.

Les manchons, clavettes et bagues ont pour effet d'empêcher les micro-ondes de se propager dans l'espace libre. Les ouvertures latérales sont prolongées à l'extérieur par les manchons (cf. figure 16) solidaires du guide d'onde et dont les axes de symétrie sont confondus avec l'axe AB. Afin de permettre l'observation du plasma près de la décharge, ils ont été prévus assez courts et leur diamètre est de l'ordre de celui des ouvertures latérales. Pour des raisons qui apparaîtront au paragraphe suivant, les manchons sont fendus

sur toute leur longueur, les fentes sont refermées à l'aide des clavettes (figure 17). Les bagues sont fixées à l'extrémité des manchons et servent en même temps à supporter et à centrer le tube (figure 18).

e) Modifications apportées pour le refroidissement.

Un grand nombre de molécules ou atomes excités dans la décharge, peuvent, à la suite de chocs contre les parois, céder leur énergie. De même, les électrons et ions accélérés dans le champ électromagnétique viennent bombarder les parois et peuvent céder une partie de leur énergie cinétique. Cette énergie est récupérée par les parois sous forme de chaleur. Nous envisageons l'excitation de gaz à pressions élevées, le nombre de chocs particules-parois étant une fonction croissante de la pression, on peut s'attendre à des températures très élevées. Il apparaît que le problème du refroidissement est loin d'être négligeable et la cavité a donc été modifiée dans ce but. Le refroidissement par écoulement d'un fluide (huile) à l'intérieur d'une double enveloppe a été prévu (cf. V, 1°/a) et les ouvertures latérales ont été agrandies (Trapèzes renversés) (cf. figure 19) et les manchons fendus (cf. figure 16) pour permettre le libre passage des embouts d'entrée et sortie du fluide de refroidissement à travers la cavité.

f) Eléments adjacents.

D'autres éléments ont servi à la construction de la cavité, il s'agit principalement :

- des bagues en laiton (cf. figure 20) qui servent de raccords entre le guide d'onde et les manchons. Elles sont concentriques des ouvertures latérales, et sont soudées sur le guide. Les manchons y sont fixés par des vis.

- du support de tige (cf. figure 21) situé à l'extrémité opposée à la source. Il permet d'une part, de garder constamment l'axe de la tige du piston suivant  $z$  et, d'autre part, de bloquer le piston dans une position  $z_0$  donnée.

2°/ Plans.

Toutes les côtes sont en mm.



- figure 13 : tige en laiton
- figures 14 & 15 : pièces en aluminium constituant le piston
- figure 16 : manchon en laiton
- figure 17 : clavette en laiton
- figure 18 : bague en aluminium
- figure 19 : forme des ouvertures latérales
- figure 20 : bague en laiton
- figure 21 : support de tige en laiton
- figure 22 : schéma d'ensemble de la cavité I

### 3°/ Résultats expérimentaux.

#### a) Décharges à basses pression ( $\approx 1$ à 50 torrs)

##### $\alpha$ / Processus d'amorçage.

Ce processus est valable quels que soient la nature du gaz (argon ou azote), la nature du tube (cf. V, 1°/ b) et le type de refroidissement employés (cf. V, 1°/a).

Le tube traversant la cavité est tout d'abord mis sous vide. La pompe reste en fonctionnement permanent et la vanne d'arrivée des gaz est fermée. Lorsque la pression  $p$  est comprise entre 0,5 et 1 torr, l'énergie micro-onde est envoyée dans la cavité, la puissance incidente  $P_i$  étant comprise entre 50 et 100 watts. Il suffit ensuite de déplacer le piston jusqu'à ce que la cavité résonne suivant un mode et, dans ce cas, la décharge s'allume. On constate que ce fonctionnement a lieu pour 3 positions différentes du piston  $z_1, z_2, z_3$  distantes de  $\frac{\lambda_g}{2}$  deux à deux, ce qui est bien en accord avec la théorie (cf. III 1°/c). Contrairement à la majorité des cavités micro-ondes, l'utilisation d'un homoflux pour l'amorçage de la décharge n'est pas indispensable.

Quand la pression du plasma est comprise entre 0,5 et 1 torr, la puissance réfléchie  $P_r$  est approximativement égale à  $P_i$  quelle que soit la valeur de  $P_i$ ,  $P_t$  n'est donc pas mesurable. D'après (II, 1)  $P_t$  reste pratiquement nulle et sa valeur ne peut être maîtrisée.

Le piston étant placé dans une position  $z_i$  ( $i = 1, 2$  ou  $3$ ) quelconque, l'augmentation progressive de  $p$  et de  $P_i$  permet d'obtenir des plasmas

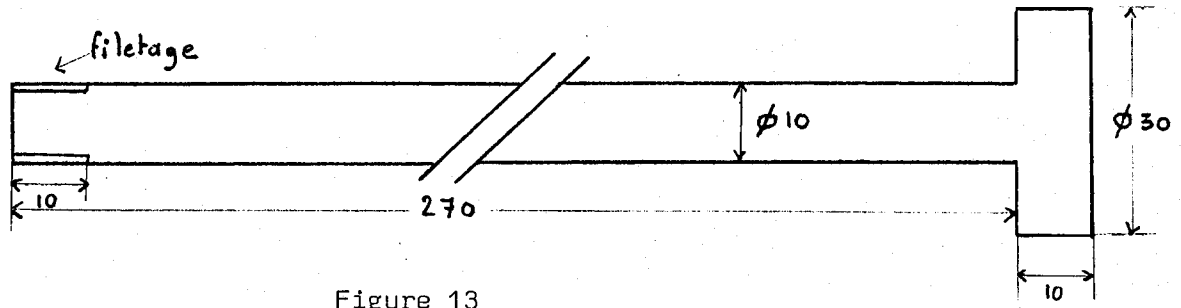


Figure 13

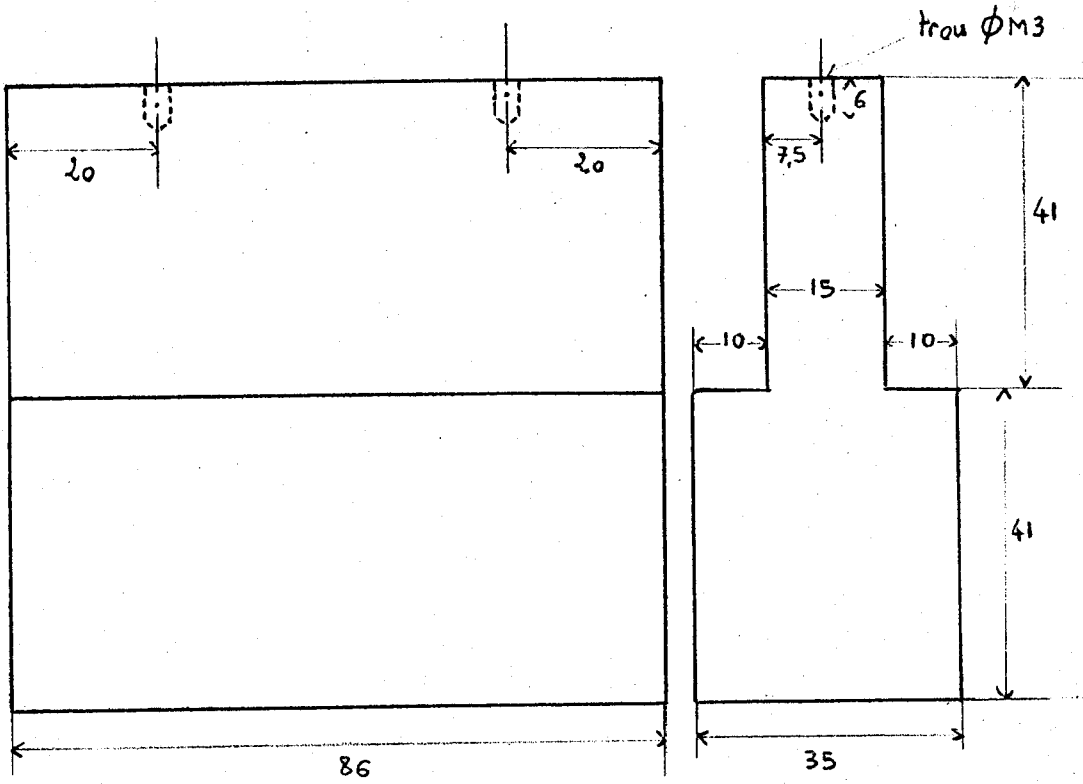


Figure 14

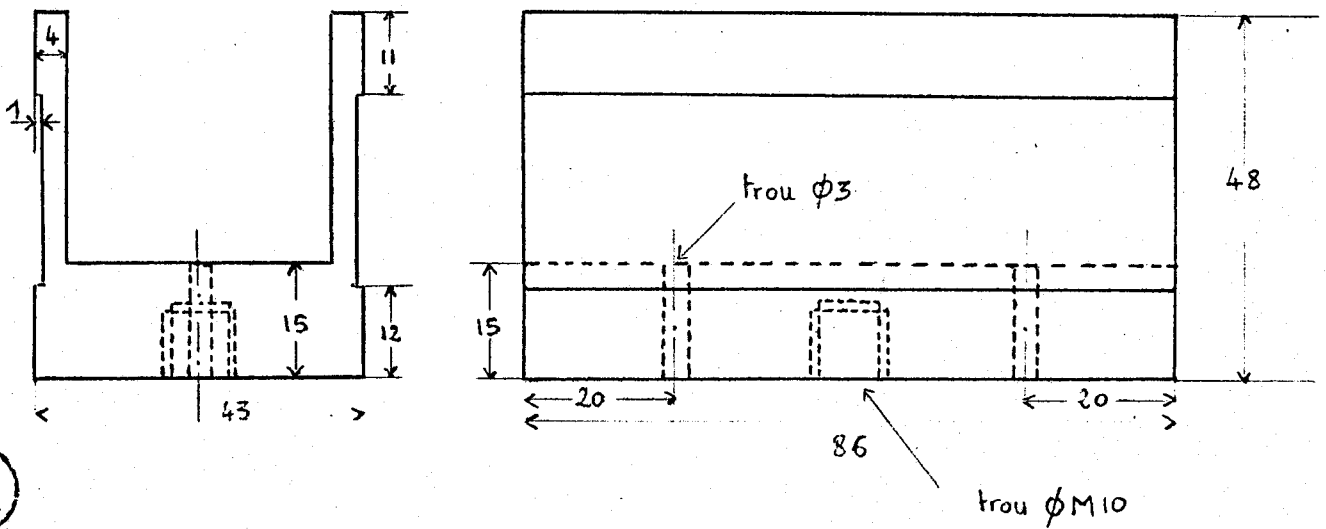


Figure 15



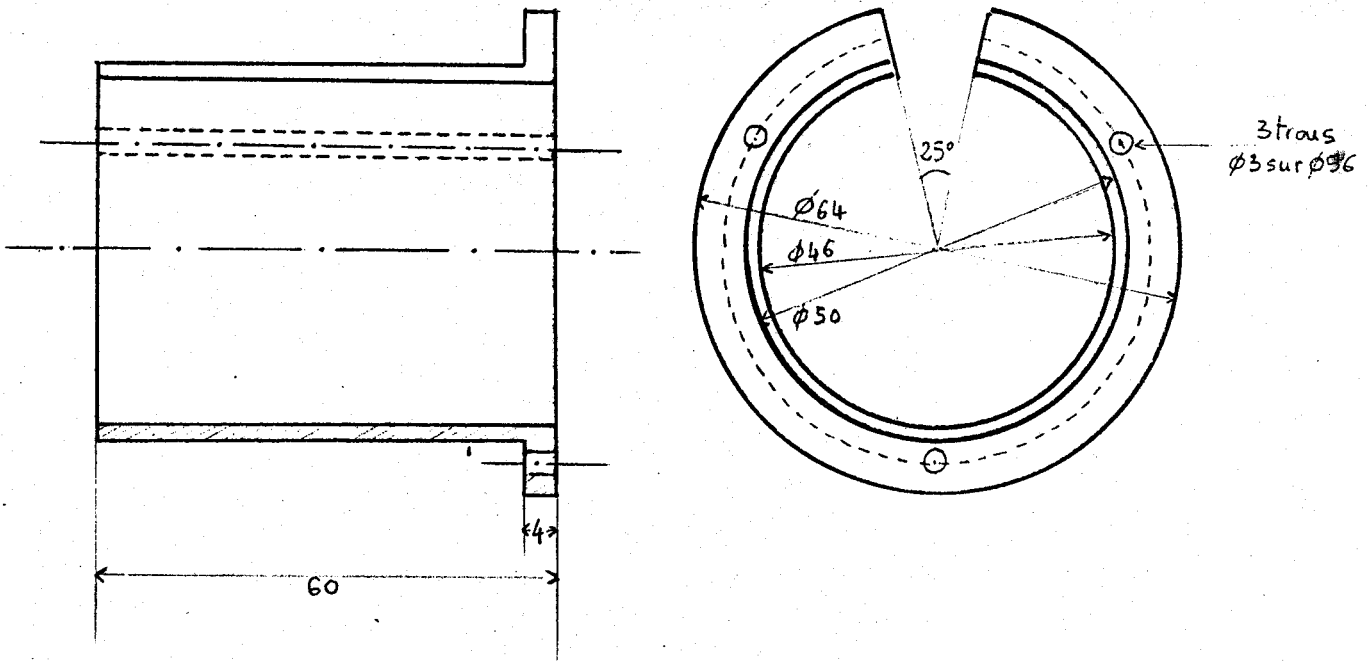


Figure 16

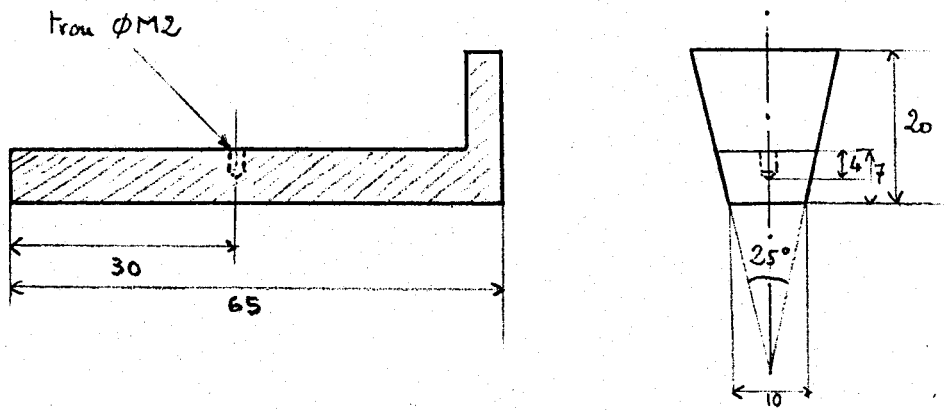


Figure 17

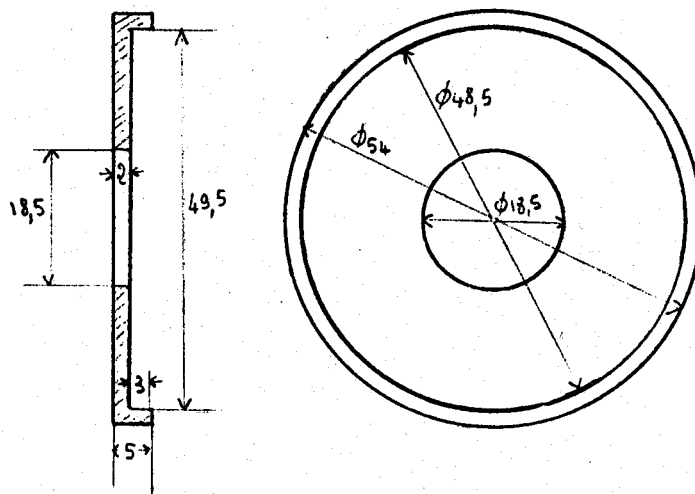


Figure 18



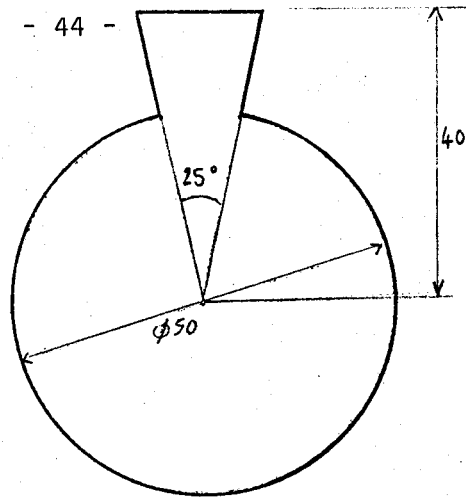


Figure 19

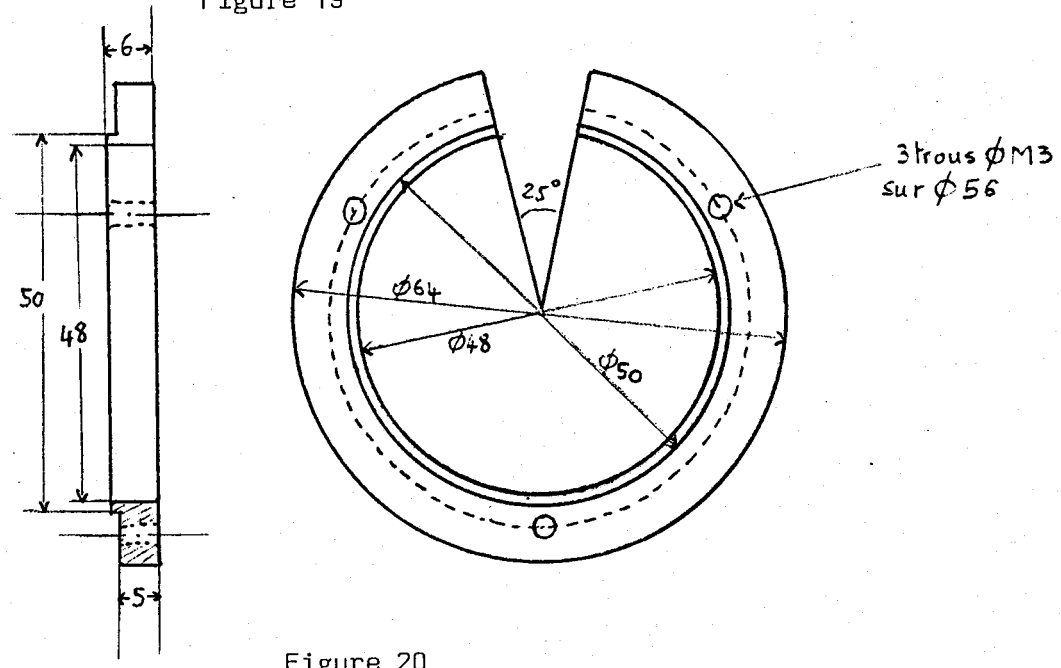


Figure 20

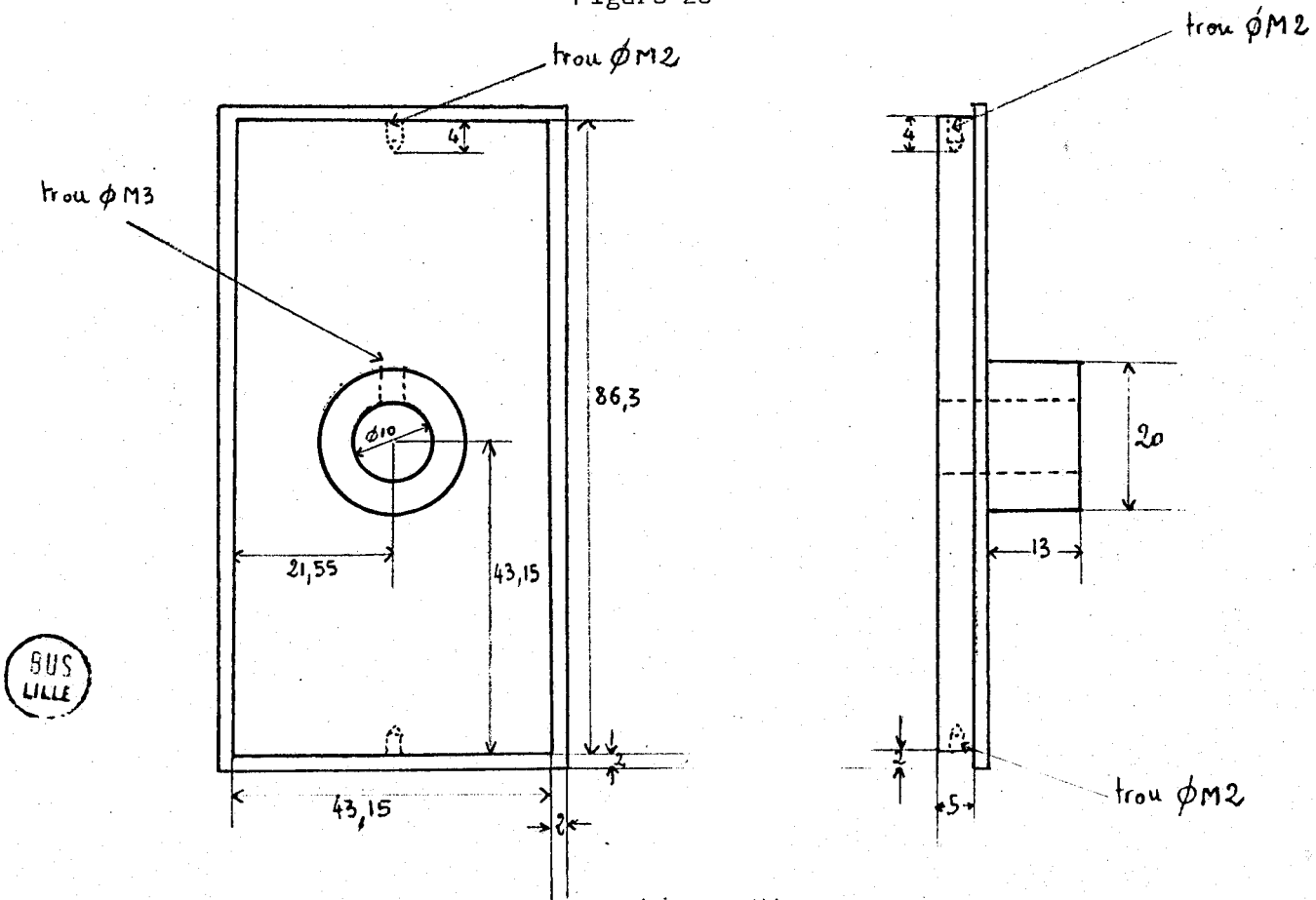


Figure 21

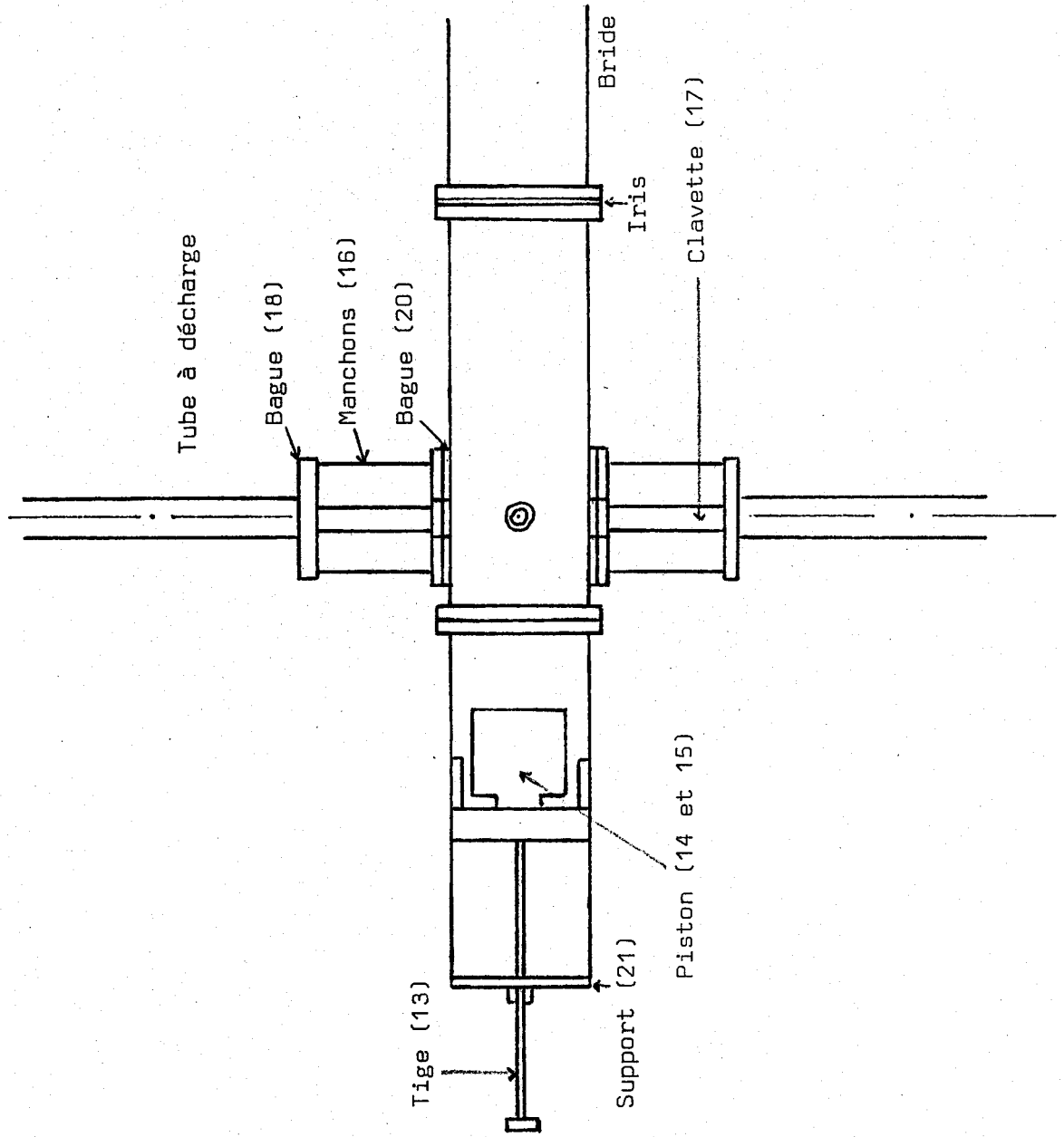


Figure 22



jusqu'à une atmosphère dans l'argon et 50 torrs environ dans l'azote. Dans l'azote, l'augmentation de  $p$  de 1 à 50 torrs s'accompagne d'une diminution de  $P_r$  jusqu'à une valeur minimale qui dépend de  $P_i$  et, dans une plus faible mesure, de la position du piston autour de  $z_i$ .  $P_i - P_r \text{ min}$  est de l'ordre de 100 watts. Lorsque  $p$  devient supérieur à 50 torrs,  $P_r$  s'éloigne très rapidement de sa valeur minimale, provoquant immédiatement la disparition du plasma. Dans l'argon, le plasma requiert peu d'énergie et quand  $p$  augmente,  $P_r$  diminue nettement moins rapidement que dans le cas de l'azote. La valeur minimale de  $P_r$  est atteinte pour des pressions élevées et, dans certains cas (suivant le réglage initial du piston), on a pu atteindre la pression atmosphérique avec  $P_i \approx 200$  watts.

Il apparaît donc qu'avec la cavité I, on obtient des résultats comparables à ceux de Beenakker en ce qui concerne la pression optimale des plasmas d'argon et à ceux de Peyron pour des plasmas d'azote (cf. tableau III).

#### β/ Volume du plasma.

Certains auteurs décrivent les performances de leur cavité en mesurant le volume de plasma créé (98) qui peut atteindre dans certaines conditions de pressions et puissances jusqu'à  $2000 \text{ cm}^3$  (84). Dans un travail antérieur, nous avons montré (99) que le volume est une fonction linéaire croissante de la puissance transmise à pression constante et que  $\frac{dV}{dP_t}$  décroît rapidement avec la pression.

Les volumes de plasma créés dans les cavités cylindriques de Broïda et coll (76), Dupret et Vidal (83) et de Asmussen et coll (86) ont été comparés à ceux de la cavité I pour des pressions et puissances incidentes égales ( $P_i < 200$  watts). Les tubes ayant tous le même diamètre intérieur (10 mm), il suffit de mesurer les longueurs des plasmas.

Pour les pressions d'azote inférieures à 2 torrs environ, les cavités cylindriques ont des performances très nettement supérieures à la cavité I. Pour les cavités cylindriques, les plasmas s'étendent très largement en dehors des limites de la zone d'excitation. Par contre, le plasma formé dans la cavité I reste localisé près de la zone d'excitation et n'excède guère  $2b$  (ie deux fois la longueur du tube exposée aux radiations micro ondes).

Pour les pressions supérieures à 2 torrs, les longueurs des plasmas diminuent très vite dans les cavités cylindriques et très peu dans la cavité I et entre 10 et 15 torrs, les longueurs sont pratiquement égales dans tous les cas.

Pour des pressions supérieures à 15 torrs, la cavité I produit un plasma plus stable et de plus grand volume que les trois autres.

On peut vérifier d'autre part, que la puissance transmise  $P_t$  est plus grande :

- aux basses pressions (< 2 torrs) avec une cavité cylindrique
- aux plus fortes pressions (> 15 torrs) avec la cavité I.

Cette étude montre donc que notre cavité est plus appropriée que les cavités cylindriques pour l'excitation des gaz aux pressions supérieures à 15 torrs.

$\gamma$ / Influence du diamètre du tube traversant la cavité.

L'azote est le gaz utilisé pour cette étude, les tubes sont en pyrex. L'épaisseur du tube ne jouant aucun rôle, les valeurs des diamètres indiquées sont toujours relatives à des diamètres intérieurs et notées  $\Phi_i$ .

Les observations suivantes ont été effectuées par variation du diamètre du tube utilisé, toutes les autres conditions restant égales par ailleurs :  $P_i \approx 200$  watts,  $l = z_2$ , refroidissement à l'air comprimé (cf. V 1°/ a  $\alpha$ ),  $p$  comprise entre 20 et 50 torrs.

- L'intensité lumineuse produite par la décharge augmente, lorsqu'on diminue le diamètre du tube.

-  $P_t$  croît pour des diamètres de plus en plus petits, en conséquence  $P_r$  diminue et l'adaptation de la cavité est donc meilleure.

- La température du tube au niveau de la zone d'excitation est d'autant plus élevée que le diamètre est moindre.

- La longueur du plasma produit est indépendante du diamètre du tube utilisé et légèrement supérieure à  $b$ .

Quel que soit  $p$ , il est impossible d'obtenir un plasma si  $\phi_i \gtrsim 40$  mm. Si  $\phi_i$  est compris entre 30 et 40 mm environ, l'intensité produite est faible et la décharge instable.  $P_t$  est très faible et l'adaptation de la cavité est donc très mauvaise. Pour  $\phi_i \lesssim 10$  mm, le plasma est très intense et la température très élevée entraîne très rapidement la fusion du tube (au bout de 10 à 20 secondes). Par exemple, les conditions suivantes :  $\phi_i = 10$  mm et  $p \gtrsim 40$  torrs ou  $\phi_i = 6$  mm et  $p \gtrsim 20$  torrs conduisent inévitablement à la fusion du tube.  $P_r$  est très inférieure à  $P_i$  ( $\frac{P_r}{P_i} \approx 10$  à 20 % suivant le diamètre et la pression).

En utilisant des tubes dont le diamètre est compris entre 10 et 30 mm, il est possible d'éviter la fusion quel que soit  $p$  compris entre 1 et 50 torrs. La décharge est stable et  $P_r$  reste assez faible par rapport à  $P_i$  (Le rapport  $\frac{P_r}{P_i}$  vaut au maximum 50 %). Cette gamme de diamètres paraît donc être la plus satisfaisante eu égard aux résultats obtenus. Par conséquent, les diamètres des tubes utilisés ultérieurement seront toujours compris entre ces valeurs.

Un conducteur à l'intérieur d'une cavité en perturbe les lignes de champs et donc le fonctionnement. Un plasma étant en partie constitué de particules chargées électriquement peut être assimilé à un conducteur et, compte tenu des observations décrites précédemment, il est possible d'émettre l'hypothèse suivante : le fonctionnement de la cavité paraît d'autant plus perturbé que le volume de plasma qu'elle contient est important. Au delà d'un volume critique  $V_c = \pi \phi_i^2 b \approx 55 \text{ cm}^3$ , elle ne remplit plus son rôle.

b) Décharges à pressions élevées dans l'azote (50 à 760 torrs).

Pour tester la cavité, nous avons utilisé dans un premier temps l'argon, les résultats ayant été positifs, nous avons poursuivi l'étude avec l'azote, gaz plus difficilement excitable.

Avec l'argon, nos conclusions sont proches de celles de Beenakker (cf tableau III), en effet comme nous l'avons déjà signalé, on peut obtenir avec l'argon un plasma d'une grande stabilité jusqu'à la pression atmosphérique et ceci sans modifier le réglage du piston précédemment effectué pour  $p \approx 1$  torr



La puissance requise s'est avérée faible. Par contre, dans l'azote, en laissant le piston dans sa position initiale, l'augmentation de la pression au-delà de 50 torrs entraîne l'extinction de la décharge. Par conséquent, nous nous sommes attachés à rechercher une méthode pour l'obtention d'un plasma dans l'azote à plus hautes pressions.

#### $\alpha$ / Obtention du plasma.

L'extinction est toujours précédée d'une augmentation importante de  $P_r$  parallèlement à une tendance à l'instabilité de plus en plus marquée. Nous avons été amenés à partir de cette observation à procéder comme suit :

En augmentant progressivement la pression jusqu'à 50 torrs environ,  $P_r$  décroît jusqu'à une valeur minimale, la pression est alors stabilisée. L'utilisation d'une puissance incidente supérieure entraîne un accroissement de  $P_r$  qu'on cherche ensuite à minimiser en déplaçant le piston. Le processus est ainsi poursuivi jusqu'à la pression désirée, tantôt en minimisant  $P_r$  par accroissement de la pression, tantôt par variation de la longueur de la cavité.

Plus la pression devient élevée, plus la gamme de réglage du piston est étroite. Par exemple, à 20 torrs, le déplacement du piston de plus ou moins 10 mm ne provoque pas l'extinction de la décharge, alors qu'à pression atmosphérique, il suffit d'environ 0,5 mm pour la faire disparaître. Le réglage doit donc être extrêmement précis aux pressions élevées. Aussi est-il très important de repérer la position exacte du piston (grâce à la tige graduée) et de noter le sens de déplacement envisagé avant toute manipulation. Il faut remarquer néanmoins que cette démarche longue et laborieuse une fois accomplie n'a pas besoin d'être renouvelée car, ayant ainsi déterminé  $l$  à une pression donnée  $p_0$ , pour obtenir de nouveau la décharge, il suffit d'augmenter  $p$  de 1 à  $p_0$  torrs en diminuant la "vitesse"  $\frac{dp}{dt}$  quand surviennent des zones d'instabilité.

#### $\beta$ / Influence du mode résonnant.

Pour  $p \gtrsim 50$  torrs, le choix du mode résonnant devient un facteur dont l'influence est appréciable. En déplaçant le piston sur toute sa course, c'est-à-dire en faisant varier  $p$  de 2 à 4, on peut constater que le meilleur fonctionnement est obtenu pour le mode  $TE_{103}$  (Pour  $p = 3$ , la stabilité du plasma est maximale, tandis que  $P_r$  est minimale).

Dans le cas du mode  $TE_{103}$ , l'axe du tube est en même temps axe de symétrie pour la cavité. Cette symétrie semble donc jouer un rôle important, puisque le changement de mode n'influe pas sur la configuration des lignes de champs au niveau du tube (cf figures 10 et 11).

L'introduction d'un diélectrique (parois du tube) à l'intérieur d'une cavité perturbe les lignes de champs, il paraît donc avantageux de garder une configuration de ces lignes identique de part et d'autre du tube.

Remarque : les modes permettant de garder en même temps cette symétrie et une excitation électrique sont ceux pour lesquels on a  $p$  impair (cf. figures 10 et 11). Pour des raisons d'encombrement, il n'a pas été possible d'utiliser le mode  $TE_{101}$ , le  $TE_{103}$  apparaît donc comme le premier mode possible.

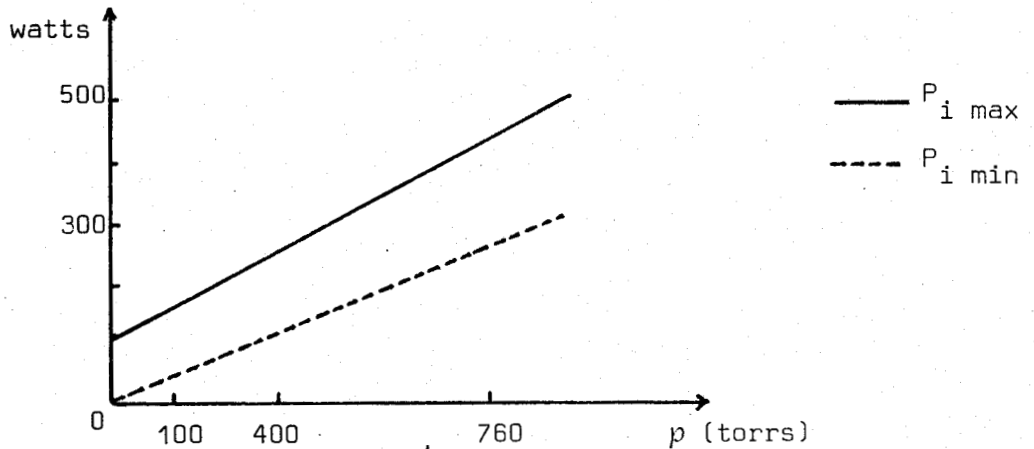
$\gamma$ / Influence de la puissance.

L'intensité de la postluminescence de Lewis Rayleigh due à la recombinaison de l'azote atomique et proportionnelle à  $[N_2(B^3\Pi_g)]$  est un excellent critère de l'efficacité de la cavité en ce qui concerne le transfert de la puissance micro-onde au gaz utilisé.

A pression constante, les intensités de la luminescence de la décharge et de la postluminescence (quand elle est visible)(cf.<sup>n</sup>) augmentent avec la puissance incidente, lorsque celle-ci reste suffisamment faible. En effet, au-delà d'une certaine valeur de  $P_i$  que l'on notera  $P_{i \max}(p)$  variant de 100 à 700 watts suivant la pression (10 à 760 torrs), l'effet d'une variation de la puissance devient presque nul.  $P_{i \max}(p)$  est une fonction croissante de la pression (cf. figure 23). Lorsque  $P_i \lesssim P_{i \max}(p)$ ,  $P_r$  reste très faible ( $\approx 0$  à 20 watts) et on peut considérer que l'on a  $P_t \approx P_i$ . Si  $P_i > P_{i \max}(p)$ ,  $P_r$  augmente linéairement en fonction de  $P_i$  avec une pente légèrement inférieure à 1.  $P_{i \max}(p)$  apparaît donc être la puissance incidente donnant le meilleur rendement. Il est donc peu utile d'utiliser des puissances supérieures à  $P_{i \max}(p)$ . Lorsque  $P_i$  devient très élevée (de l'ordre de 1000 watts et plus),  $P_r$  devient trop importante, le circulateur ne peut plus assumer complètement son rôle, la décharge est instable et peut même s'éteindre.

Il existe également une puissance incidente limite  $P_{i \min}(p)$  en-dessous de laquelle la décharge s'éteint.  $P_{i \min}(p)$  croît également avec la

pression, mais avec une pente légèrement inférieure à la fonction  $P_{i \max}(p)$  (cf figure 23). Ainsi quand  $p$  devient élevée, la gamme de puissance utilisable est plus grande; à pression atmosphérique elle est de l'ordre de 200 watts, alors qu'elle n'est que de 80 watts pour 10 torr.



Courbes schématiques (4 points expérimentaux)

Figure 23

δ/ Influence du débit.

L'importance du débit ( $Q_{N_2}$ ) est capitale, puisque la pression maximale pouvant être atteinte en dépend. En effet, l'utilisation de certaines pompes trop puissantes ne permet pas d'atteindre des pressions supérieures à 300 ou 400 torr. Inversement, lorsque le débit est nul, on obtient facilement un plasma à plus de 1500 torr. En utilisant une pompe à moyen débit, la production d'un plasma est possible dans les conditions décrites dans le tableau IV.

Aux pressions inférieures à 760 torr, la pompe est indispensable pour créer un débit dans les canalisations. Ce fonctionnement présente malheureusement un certain nombre d'inconvénients :

-  $Q_{N_2}$  et  $p$  sont dépendants l'un de l'autre et, par conséquent, pour une pompe donnée le choix de  $p$  impose celui de  $Q_{N_2}$ .

$p_{N_2}$ (torrs)	$Q_{N_2}$ (Nl/h)	$Q_{N_2}$ (l/h)
50	240	3650
100	395	2995
200	650	2470
300	840	2130
400	1025	1945
500	1130	1720
600	1275	1615
760	1555	1555

TABLEAU IV

- Les pompes utilisées sont à palettes, leur fonctionnement est donc caractérisé par une certaine irrégularité du débit de pompage qui se répercute sur  $Q_{N_2}$  de façon importante, surtout aux fortes pressions (600 à 760 torrs). Ces fluctuations du débit sont responsables d'une certaine instabilité de la décharge caractérisée essentiellement par une localisation très variable de l'extrémité du dard (cf.  $\zeta$ ).

Pour la mesure de  $Q_{N_2}$ , l'utilisation d'un débitmètre en amont de la pompe est impossible à cause des fluctuations du débit, en aval les vapeurs d'huile refoulées mettent rapidement les débitmètres hors d'usage. La méthode utilisée a déjà été exposée (3), il s'agit d'une mesure de volume gazeux évacué (cf. VI, 2°).

Dans le cas particulier de la pression atmosphérique, on peut obvier à tous ces inconvénients. En effet, les pressions à l'intérieur et à l'extérieur du tube étant égales, on peut remplacer le pompage par une évacuation directe dans l'atmosphère. On opère de la façon suivante :

- augmentation de la pression jusqu'à 760 torrs en régime statique ( $Q_{N_2} = 0$ ).
- ouverture de la vanne qui permet la communication avec l'extérieur
- ouverture de la vanne d'arrivée de l'azote selon le débit souhaité (jusqu'à 2600 l/h)

Le débit est créé par les gradients de pressions existant entre les différents points du système et l'extérieur ; en conséquence, la pression n'est jamais rigoureusement égale à une atmosphère, mais toujours supérieure.  $p$  étant la pression mesurée près de la décharge, on peut introduire la différence

$$\Delta p = p - p_{atm} .$$

$\Delta p$  est une fonction linéaire croissante de  $Q_{N_2}$ . Les canalisations ayant toujours une section suffisante pour ne pas créer de surpressions importantes,  $\Delta p$  reste assez faible (on a  $\Delta p \approx 60$  torrs pour  $Q_{N_2} \approx 1000$  l/h). Dans la suite de ce travail, on considèrera toujours que l'on a  $p = p_{atm}$ .

ε/ Etude de  $P_{i \min}(p_{atm})$  en fonction de  $Q_{N_2}$  (et discussion).

La figure 24 représente  $P_{i \min}(p_{atm})$  en fonction de  $Q_{N_2}$  pour deux types de refroidissement (air comprimé et huile de silicone) (cf. V 1° a) ( $Q_{N_2} < 1500$  l/h).

-  $P_{i \min}(p_{atm})$  est indépendant de  $Q_{N_2}$  dans le cas d'un refroidissement à l'air comprimé.

Ce phénomène s'interprète aisément en supposant que l'existence du plasma nécessite une densité électronique minimale (critique)  $n_c$ . A  $P_{i \min}(p_{atm})$  correspond donc  $n_c$ . Dans la mesure où les électrons ont une durée de vie qui reste très inférieure au temps de passage des molécules dans l'enceinte de la cavité, on conçoit aisément que  $n_c$  n'est pas affecté par les variations de  $Q_{N_2}$ . Ainsi en faisant varier  $Q_{N_2}$  de 100 à 1400 l/h, on ne modifie pas la densité électronique au niveau de la cavité.

- En indiquant les valeurs de  $P_{i \min}(p_{atm})$  par "hu" ou "ai" respectivement pour un refroidissement à l'huile ou à l'air comprimé, on a quel que soit  $Q_{N_2}$  :  $P_{i \min hu} > P_{i \min ai}$ .

Des observations visuelles nous ont permis d'établir

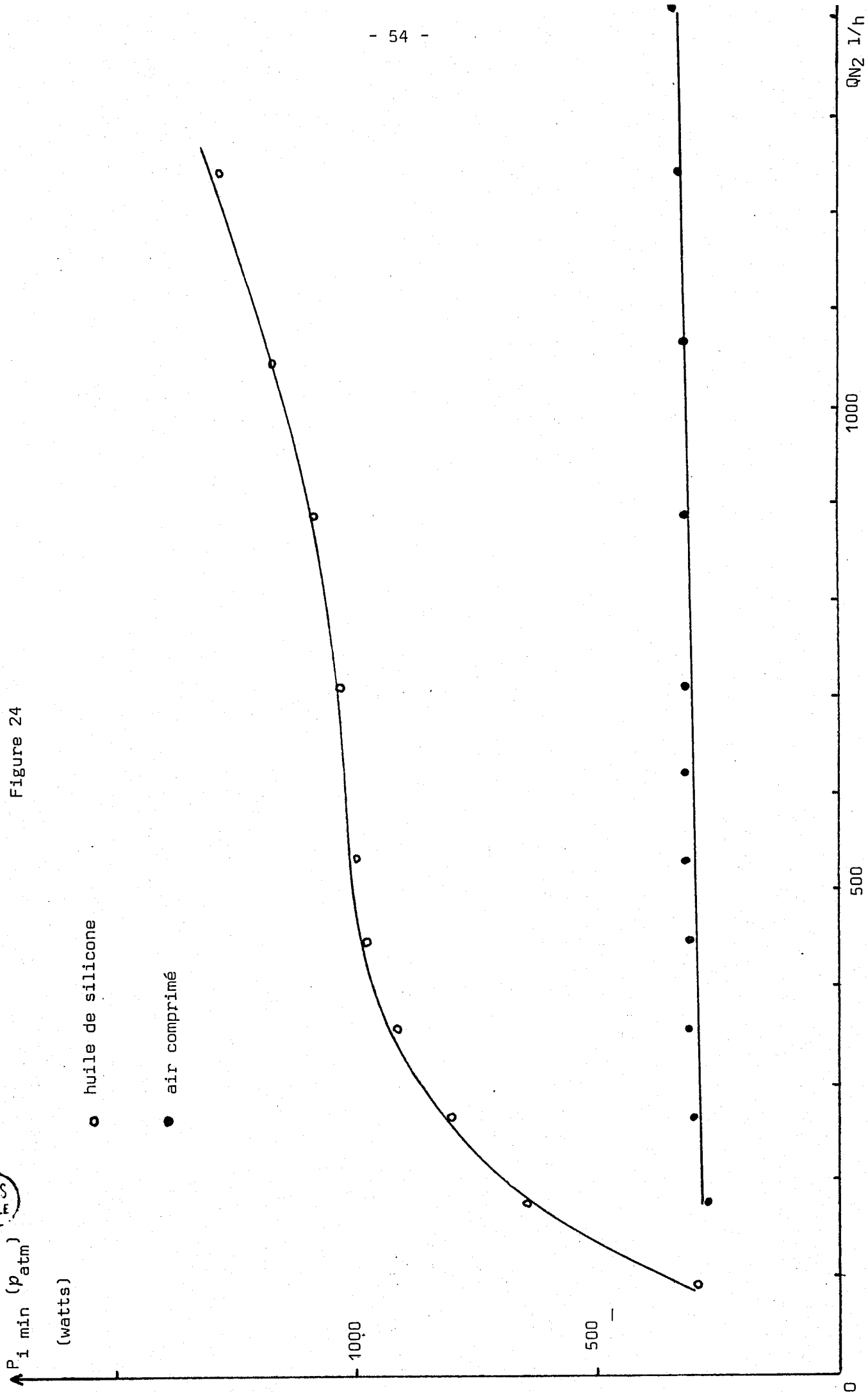
$$T_{ai} > T_{hu} \quad (II,28)$$

où  $T$  est la température des parois.

Soit  $P_1$  la puissance nécessaire à la maintenance du plasma et  $P_2$  celle fournie aux parois par le plasma,

BUS  
LILLE

Figure 24



on a : 
$$P_1 = P_{i \min_{ai}} - P_{2_{ai}} = P_{i \min_{hu}} - P_{2_{hu}} \quad (\text{II},29)$$

$P_2$  étant une fonction croissante du gradient de température entre le plasma et les parois, on peut écrire en tenant compte de (II, 28)

$$P_{2_{hu}} > P_{2_{ai}} \quad \text{ce qui entraîne} \quad P_{i \min_{hu}} > P_{i \min_{ai}}$$

ζ / Aspects de la décharge.

Le plasma formé dans l'enceinte de la cavité émet une lumière de couleur rose. Les variations de pression ne jouent aucun rôle en ce qui concerne l'aspect général de cette décharge. L'extension du plasma en dehors de la limite aval de la cavité est appelée "dard". La longueur du dard est indépendante de  $Q_{N_2}$  et très faible puisqu'elle n'excède guère quelques cm (A pression atmosphérique, elle mesure 5 à 6 cm). La forme du dard peut être assimilée schématiquement à un cône (figure 25).

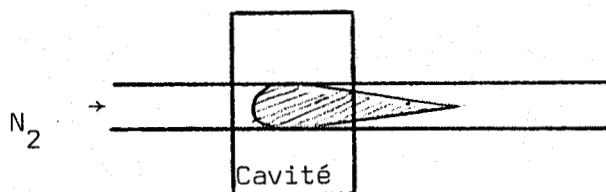


Figure 25

η / Spectre de la postluminescence.

Le dispositif expérimental utilisé pour cette étude est décrit au paragraphe VI, 3° b.

La postluminescence est jaune pour des pressions inférieures à 60 - 70 torrs. Au-delà, elle devient bleu-violet et sa longueur diminue rapidement avec la pression. A pression atmosphérique et pour  $Q_{N_2} \gtrsim 1500 \text{ l/h}$ , on observe une émission verte sur une vingtaine de cm.

L'étude spectroscopique de la postluminescence menée aux pressions 10, 250, 550 et 760 torrs à une distance de 12 cm de la décharge et dans la

gamme de longueur d'ondes 3000 - 6000 Å a permis d'identifier sans ambiguïté les bandes 0-7, 0-8, 0-9, 0-10, 0-11, 1-12 1-13 et 0-13 du système  $\text{NO}_\beta$  correspondant à la transition  $B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ . A 550 et 760 torrs, la raie de l'oxygène atomique à 5577 Å correspondant à la transition  $O\ I(^1S \rightarrow ^1D)$  est apparente. On n'observe pas l'émission des bandes 10-6, 11-7, 12-8 du premier système positif de  $\text{N}_2$  pour  $p \geq 250$  torrs. Ces résultats sont en accord avec ceux de A.P. D'Silva et coll (74) qui ont identifié des bandes du système  $\text{NO}_\beta$  ainsi que l'émission de la raie atomique à 5577 Å à pression atmosphérique. D'autre part, J.F. Noxon (45) note une diminution de l'intensité du 1er système positif de  $\text{N}_2$  d'un facteur 32, lorsque  $p$  varie de 74 à 760 torrs. Nous n'avons pas détecté l'émission de bandes du système  $A^3\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  (Végard-Kaplan) mises en évidence par Noxon (45). Néanmoins, (cf. chap. I, §III) Noxon utilise un azote dont la pureté est très supérieure à celle de l'azote que nous utilisons (U).

#### 4°/ Conclusion.

La cavité I a des performances nettement supérieures à celles des cavités cylindriques. Il est possible d'effectuer aisément des décharges dans l'azote dans les conditions suivantes :

- pressions très élevées (760 torrs)
- débits pouvant dépasser 2500 l/h à 760 torrs
- diamètres intérieurs des tubes pouvant mesurer jusqu'à 30 mm.

La création du plasma d'azote à pression élevée n'est pas due essentiellement au fait qu'on dispose de puissances micro-ondes importantes. En effet à la pression atmosphérique, la valeur de  $P_{i\ min}$  est seulement de 300 watts et le même résultat est obtenu dans une cavité cylindrique Dupret-Vidal avec 600 watts (90). Notons que, dans ce cas, le débit maximal est de 30 l/h et donc inférieur d'un facteur 80 à ce que nous pouvons aisément obtenir avec la cavité I.

En général, les cavités cylindriques ont des dimensions plus faibles que celles de la cavité I, ce qui interdit l'introduction de tubes de diamètres supérieures à une quinzaine de mm (cf. 1ère partie, III, 1°).

La symétrie de l'ensemble cavité-tube paraît être un élément important.



La cavité I possède néanmoins un inconvénient majeur qui est le faible domaine d'utilisation de la puissance (entre  $P_{i \min}$  et  $P_{i \max}$ ).  $P_{i \min}$  ne peut être diminué, nous avons donc cherché à augmenter  $P_{i \max}$ , c'est-à-dire à rendre  $P_r$  aussi faible que possible pour  $P_i$  donné. Ceci nous a conduit à construire une deuxième cavité dont les caractéristiques sont décrites dans le paragraphe suivant.

#### IV - REALISATION DE LA CAVITE II.

##### 1°/Description.

Elle est construite sur le même modèle théorique que la cavité I. Il s'agit donc également d'une cavité parallélipipédique dont les faces internes sont constituées par le guide d'onde, l'iris et le piston. Toutefois, certains éléments ont été supprimés ou modifiés, tandis que d'autres ont été ajoutés. Nous n'insisterons que sur les éléments par lesquels les deux cavités diffèrent.

##### a) Les éléments supprimés ou modifiés.

Pour les raisons exposées au paragraphe (V 1°/c), nous avons supprimé tout le dispositif associé au passage du fluide de refroidissement (cf III 1°/e). Par conséquent, les manchons ne sont plus fendus et l'existence des clavettes ne s'impose plus (cf. III, 1°/d), les ouvertures latérales sont simplement circulaires et leur diamètre a été réduit à 44 mm.

Ces modifications confèrent à la cavité II des symétries supplémentaires, mais également une plus grande surface totale des parois. Elles sont donc en faveur d'une moindre perturbation des lignes de champs. La longueur minimale de la cavité est maintenant de 24,5 cm et le premier mode résonnant est le  $TE_{103}$ . La course du piston n'ayant pas été modifiée, 3 modes résonnants sont possibles ( $p = 3, 4, 5$ ), mais seul le  $TE_{103}$  est utilisé pour les raisons de symétrie précédemment évoquées (cf. III 3°/ b  $\beta$ ).

##### b) Eléments nouveaux.

Le piston constituait le seul moyen de réglage de la cavité I. La possibilité de faire varier le diamètre de l'iris, ainsi que la distance tube-iris, sont les deux principaux éléments nouveaux apportés à la cavité II.

α/ Variation du diamètre de l'iris.

- variation "discontinue".

7 plaques en aluminium d'épaisseur 2 mm ont été percées de trous circulaires dont le diamètre  $D_i$  varie de 3 en 3 mm à partir de  $D_0 = 24$  mm jusqu'à  $D_6 = 42$  mm. Le changement d'iris s'effectue rapidement, quand le corps de la cavité est supporté.

- variation "continue" (vis d'adaptation).

Deux vis en laiton  $v_1$  et  $v_2$  de diamètre 10 mm dont les axes parallèles à y passent respectivement par les points

$$\left( \frac{a}{2}, 0, -\frac{7\lambda g}{4} \right) \quad \text{et} \quad \left( \frac{a}{2}, 0, -\frac{8\lambda g}{4} \right)$$

sont liées au guide par deux écrous qui y sont soudés. Leurs extrémités  $e_1$  et  $e_2$  peuvent se déplacer entre  $y = 0$  et  $y = \frac{b}{2}$  par simple rotation. Elles ont pour effet de faire varier continûment (de manière fictive) le diamètre de l'iris autour de sa valeur  $D_i$  (100). Enfoncer  $v_1$  équivaut à augmenter  $D_i$ , enfoncer  $v_2$  à le diminuer (tableau V).

$e_2 \backslash e_1$	$y = 0$	$y = b/2$
$y = 0$	$D_i$	$D_i + \epsilon_i$
$y = b/2$	$D_i - \epsilon_i$	

TABEAU V

$\epsilon_i$  est inconnu, mais certainement supérieur à 1,5 mm quel que soit i. Afin de ne pas risquer d'engendrer des modes d'ordre supérieur  $TE_{20p}$ , il est important que les extrémités des vis ne dépassent pas la valeur  $y = b/2$ .

β/ Réglage de la distance tube-iris.

L'axe du tube ne passe plus par le centre des bagues (cf. figure 18), mais par un point qui en est éloigné de 5 mm (figure 26). Il suffit d'effectuer une rotation simultanée des deux bagues pour changer la distance tube-iris, l'axe du tube décrit ainsi un cylindre de rayon 5 mm.

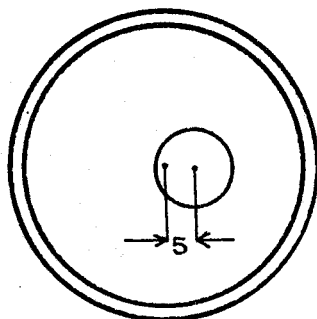


Figure 26

2°/ Résultats expérimentaux.

L'amélioration des performances de la cavité II par rapport à celles de la cavité I est due principalement à la possibilité de faire varier le diamètre de l'iris.

a) Influence du diamètre de l'iris.

Seuls les iris  $D_1$  à  $D_6$  permettent l'obtention de plasmas à pression atmosphérique dans l'azote.

Les iris  $D_1$  et  $D_2$  sont les mieux adaptés pour la pression atmosphérique. Pour  $p$  comprise entre 10 et 100 torrs environ, il faut utiliser  $D_3$  ou  $D_4$ .

Le système des vis s'avère très efficace, leur manipulation entraîne une variation très sensible de  $P_r$ .

En choisissant judicieusement  $D_i$  et en jouant sur la position de  $e_1$  et  $e_2$ , il est possible d'obtenir  $P_r = 0$  quelles que soient  $p$  comprise entre 10 et 760 torrs et  $P_i \lesssim 1000$  watts.

b) Influence de la distance tube-iris.

Sa variation n'a qu'une incidence très minime sur  $P_r$ . On constate néanmoins que  $P_r$  est minimale quand les distances entre l'axe du tube et les

parois xy sont égales, ce qui confirme l'importance de la symétrie du système.

c) Intensité de la postluminescence de Lewis-Rayleigh,  $I_{L.R.}$ .

Le dispositif expérimental permettant de mesurer  $I_{L.R.}$  est décrit au paragraphe VI, 3°/ a.

La possibilité d'augmenter  $P_t$  nous a permis d'obtenir un résultat très intéressant. En effet, contrairement à la cavité I et à tout autre procédé d'excitation de l'azote, la postluminescence jaune de Lewis Rayleigh est encore visible à pression atmosphérique. On obtient ce résultat avec une puissance incidente de l'ordre de 1000 watts ( $P_r = 0$ ) et une vitesse d'écoulement du gaz assez grande. Avec un débit  $Q_{N_2}$  de l'ordre de 1500 l/h et des canalisations en aval de faible section ( $\phi_i = 10$  mm), la vitesse est d'environ 5,3 m/s et la longueur de la postluminescence est d'une quarantaine de cm. Bien que la loi de proportionnalité entre les concentrations en  $N_2(B^3\Pi_g)$  et  $N(^4S)$  à pression atmosphérique ne soient pas établies, ces résultats semblent témoigner d'une concentration importante en azote atomique. (D'après J.F. Noxon (45), l'émission d'un photon correspondant à une transition du 1er système positif, est accompagnée de la disparition d'environ 1000 atomes  $N(^4S)$ ). Il s'ensuit que, 40 cm après la décharge, on a encore une concentration en azote atomique importante (soit environ  $8 \cdot 10^{-2}$  secondes après avoir quitté la cavité).

La figure 27 qui représente  $I_{L.R.}$  en fonction de  $p$  à  $P_i = 940$  watts et pour une distance à la décharge  $d = 26$  cm (cf. Chap. III, § III) montre que  $I_{L.R.}$  ne s'annule pas pour le système de détection utilisé à 760 torrs .

d) Influence de la pureté de l'azote soumis à la décharge.

Pour  $P_i = 940$  watts et  $d = 26$  cm, nous avons étudié  $P_r$  en fonction de  $p$  pour les deux types d'azote U et R (cf. Chap. III, § VII, 4°).  $p$  varie entre 10 et 760 torrs et le réglage de la cavité (optimisé pour 760 torrs) reste inchangé dans toute cette étude. La figure 28 représente  $P_r = f(p)$ , elle montre que les impuretés présentes dans l'azote peuvent jouer un rôle quant au transfert de l'énergie micro-onde.

e) Comparaison des rendements de la cavité II et de Broïda.

Cette étude a été menée pour deux valeurs de  $P_i = 100$  et 200 watts

Figure 27

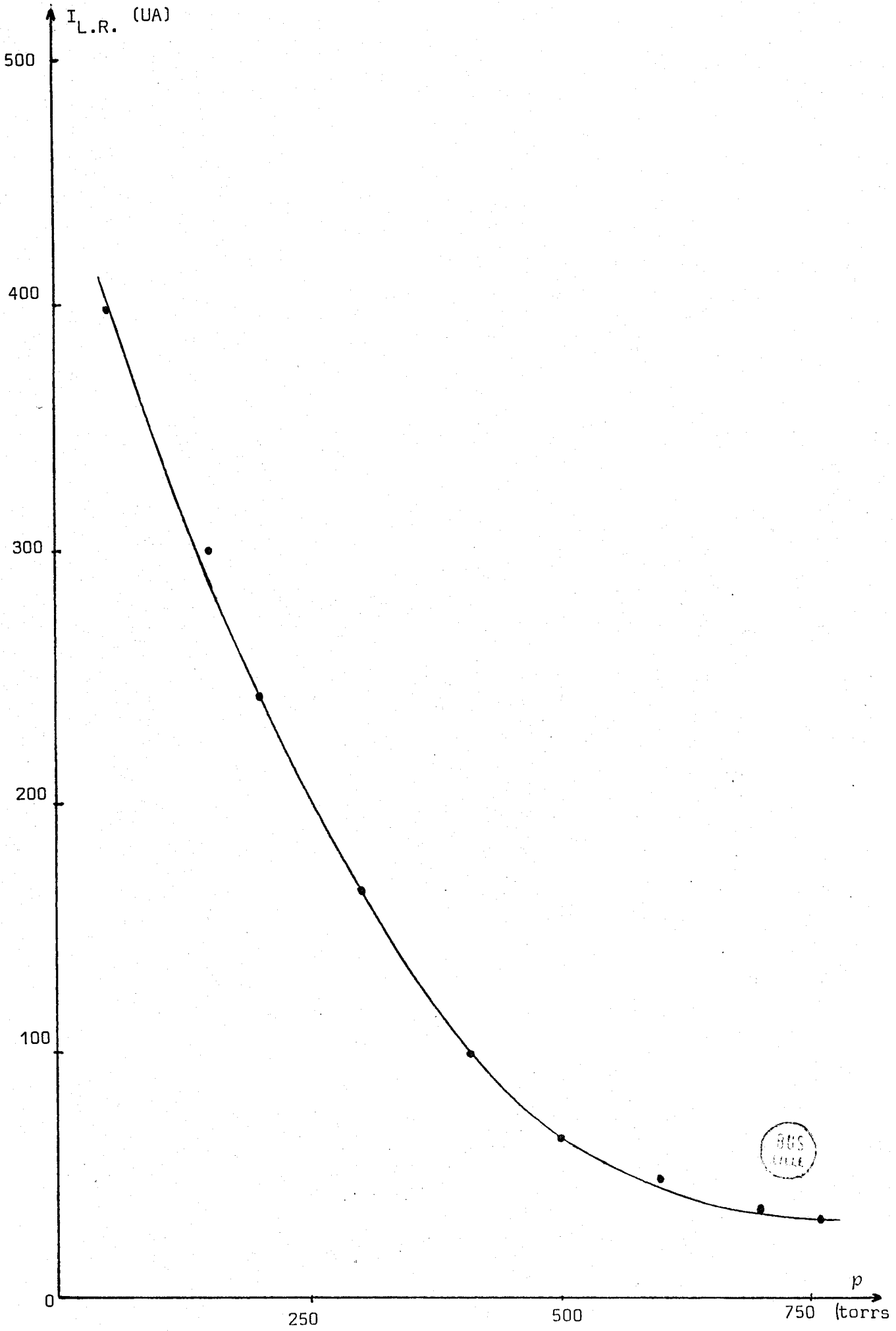
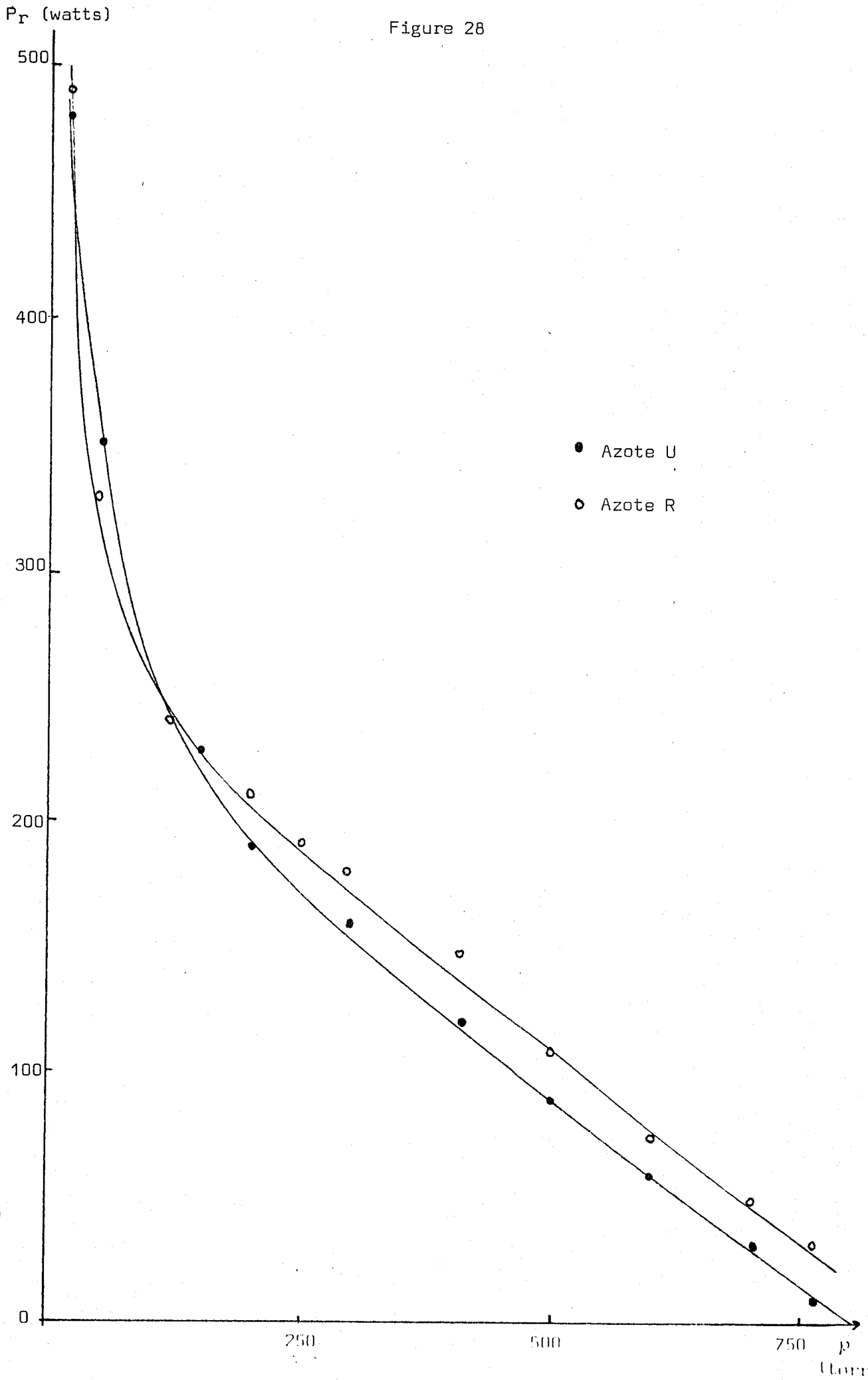


Figure 28



et pour les pressions 10, 20, 30 torrs. Etant donné les faibles valeurs de  $P_i$  et  $p$ , le tube à décharge est en pyrex et refroidi à l'air comprimé (cf. V, 1°) son diamètre intérieur  $\phi_i$  est de 9 mm.

Un dosage des atomes d'azote par NO titration (cf. Chap. I, § II, 1° a  $\gamma$ ) effectué à 11 cm de la décharge permet la comparaison des rendements (pourcentages de molécules  $N_2$  dissociées)  $R_B$  et  $R_{II}$  définis à cette distance pour les deux cavités respectivement de Broïda et II. Les résultats sont résumés dans les tableaux VI et VII,  $P_t$  est exprimée en watts.

$p$	Cavité de Broïda		Cavité II	
	$P_{tB}$	$R_B$	$P_{tII}$	$R_{II}$
10	60	0,49	55	0,77
20	65	0,40	70	0,65
30	65	0,13	80	0,34

$P_i = 100$  watts

TABLEAU VI

$p$	Cavité de Broïda		Cavité II	
	$P_{tB}$	$R_B$	$P_{tII}$	$R_{II}$
10	160	0,60	120	0,81
20	165	0,54	145	0,80
30	165	0,28	160	0,43

$P_i = 200$  watts

TABLEAU VII

Quelles que soient  $P_i$  et  $p$ , on a toujours  $R_{II} > R_B$ . La comparaison des puissances transmises montre qu'on a le plus souvent  $P_{tB} > P_{tII}$ .

La cavité II conduit donc à un taux de dissociation nettement supérieur à celui obtenu avec la cavité de Broïda.

#### V - DUREE DE VIE DES TUBES.

La partie du tube située dans la cavité subit un échauffement considérable qui aboutit inévitablement à sa destruction (fusion ou cassure avec dévitrification préalable). La durée de vie des tubes est d'autant plus brève que la pression et le débit sont élevés.

Afin de poursuivre les études dans des conditions plus favorables, nous avons recherché quels étaient le type de refroidissement (circulation d'huile, air comprimé) et la nature des tubes (pyrex, porcelaine, quartz opaque ou transparent) qui permettaient d'obtenir les plus longues durées de vie. Pour cela nous nous sommes placés dans des conditions assez défavorables en choisissant  $p$  et  $Q_{N_2}$  élevés ( $p = 760$  torrs,  $Q_{N_2} = 1500$  l/h).

#### 1°/ Recherche des conditions optimales relatives au type de refroidissement et à la nature des tubes.

Les essais ont été menés avec la cavité I.

##### a) Différents types de refroidissement employés.

###### $\alpha$ / Refroidissement à l'air comprimé.

L'air comprimé est injecté au niveau de la décharge grâce à un trou pratiqué dans la paroi yz supérieure et dont le centre est situé à la verticale de l'axe du tube.

###### $\beta$ / Refroidissement à l'huile de silicone.

L'huile de silicone présente l'avantage d'être incolore et de ne pas absorber le rayonnement à 2450 MHz, nous l'avons choisie très fluide.

Le dispositif employé est décrit figure 29, il est constitué des éléments suivants :



- une double enveloppe située au niveau de la cavité dans laquelle l'huile circule et vient refroidir les parois externes du tube à décharge.
- une pompe assurant un débit de l'ordre de 11/ min
- un vase d'expansion évitant la présence d'air dans le circuit
- un échangeur abaissant la température de l'huile.

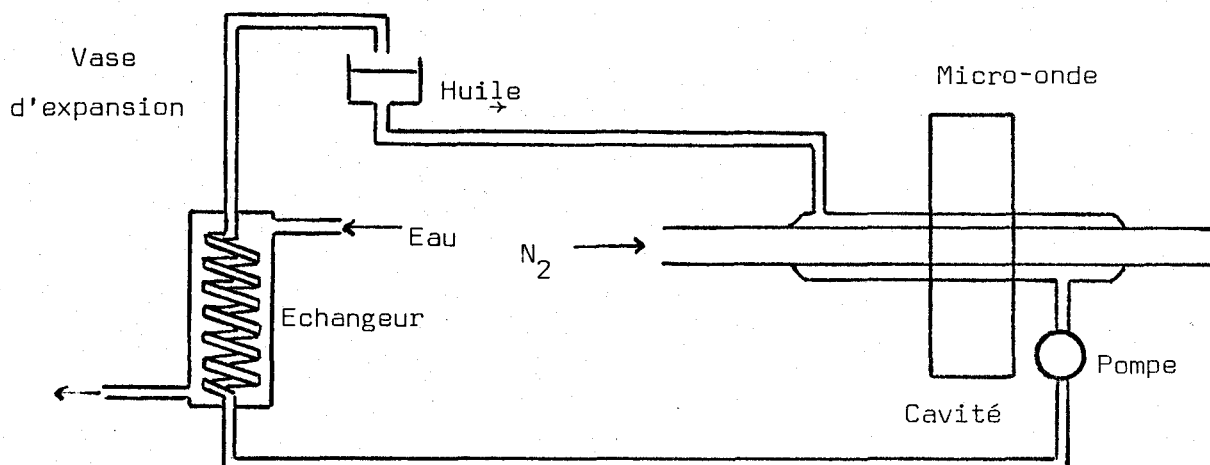


Figure 29

b) Nature des tubes.

Des tubes de quartz sont habituellement employés pour effectuer des décharges micro-onde dans des gaz à fortes pressions (cf. 1ère partie, III,2°) Nous avons néanmoins utilisé successivement des tubes de nature différente (pyrex, porcelaine, quartz opaque ou transparent). En effet, le pyrex offre l'avantage de permettre une meilleure comparaison de l'efficacité des deux types de refroidissement. Quant à la porcelaine et au quartz opaque, il nous est apparu intéressant d'étudier leur résistance, étant donné qu'il existe peu de données concernant leur emploi dans la littérature.

c) Résultats.

Les résultats sont résumés dans le tableau VIII.

Durée de vie	pyrex	porcelaine	quartz opaque	quartz transparent
Sans refroidissement	o	o	non testé	6 minutes
Air comprimé	o	o	≈ 20 min.	≈ 30 min.
Huile de silicone	< 1 min.	< 5 min.	non testé	≈ 50 min.

TABEAU VIII

Les tubes en quartz transparent étant les plus résistants ont donc été choisis. Bien que l'huile de silicone soit le meilleur réfrigérant et que la cavité I ait été prévue pour les deux types de refroidissement, nous avons néanmoins opté pour l'air comprimé. En effet, les durées de vie sont de toutes façons insuffisantes, il faudra donc travailler avec  $Q_{N_2}$  plus faible (500 à 1000 l/h). D'autre part pour ces débits :

- l'écart des durées de vie devient négligeable et ne justifie plus toutes les inconvénients de l'usage de l'huile

- la puissance requise est très nettement supérieure à celle d'un refroidissement à l'air comprimé (figure 24).

## 2°/ Recherche d'un dispositif pour l'augmentation de la durée de vie des tubes.

Parallèlement aux essais effectués sur la cavité II, nous avons mis au point une méthode permettant d'augmenter considérablement la durée de vie des tubes. En effet, dans les conditions  $p = 760$  torrs,  $Q_{N_2} = 1500$  l/h, nous avons pu maintenir la décharge pendant plus de deux heures dans un tube en pyrex refroidi à l'air comprimé.

### a) Description du dispositif employé.

En amont de la cavité, le gaz est véhiculé dans un tube en quartz de diamètre intérieur faible (entre 3 et 5 mm (capillaire)) dont l'extrémité est située exactement au point  $\left(\frac{a}{2}, 0, -\frac{3\lambda g}{4}\right)$  (cf. figure 11), c'est-à-dire au centre de l'ouverture latérale.

En aval de ce point, le tube utilisé est en pyrex avec un diamètre beaucoup plus grand (entre 15 et 30 mm), de cette manière on limite considérablement le nombre de chocs particules-parois (figure 30).

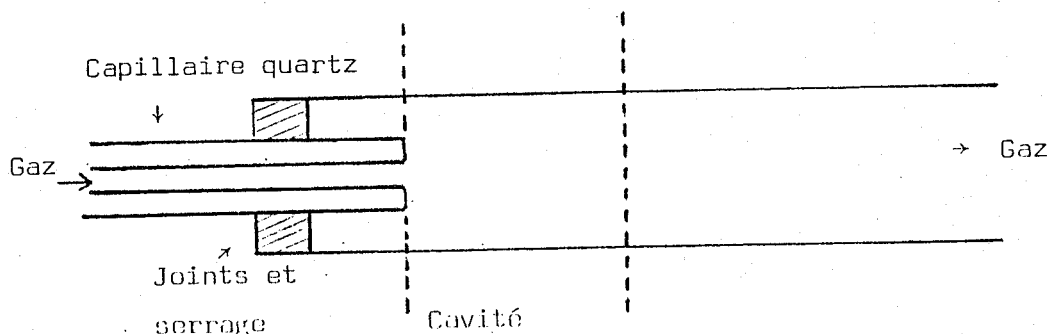


Figure 30

b) Influence de la présence du capillaire sur  $I_{L.R.}$ .

Dans les conditions suivantes :  $P_i = 100$  watts et  $p = 10$  torrs,  $\Phi_i = 15$  mm et  $d = 31$  cm, on a comparé les valeurs de  $I_{L.R.}$  pour un tube à décharge muni ou non de capillaire. L'introduction du capillaire est responsable d'une baisse de 9 % de la valeur de  $I_{L.R.}$ ,  $P_r$  reste constante  $\approx 20$  watts.

c) Remarque.

L'extrémité du capillaire ne doit pas pénétrer dans l'enceinte de la cavité, car la décharge perd alors son aspect rose et devient jaune et instable aux fortes pressions. Le capillaire doit être obligatoirement en quartz. En effet, si on utilise un capillaire en pyrex, l'extrémité subit une fusion instantanée entraînant une déviation du jet gazeux vers les parois.

## VI - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

Les dispositifs expérimentaux nécessaires aux études figurant dans ce chapitre sont décrites ci-dessous.

### 1°/ Mesure de la pression.

La mesure est effectuée dans une zone proche de la décharge. Une jauge Pirani mesure les pressions comprises entre 1 et 30 torrs environ. Un manomètre à membrane permet la mesure de  $p$  de 30 à 760 torrs. La précision des mesures varie de 1 à 5 % environ.

### 2°/ Mesure du débit.

Pour les pressions telles que  $p \leq 760$  torrs, la méthode consiste à mesurer le volume gazeux évacué par la pompe en un temps déterminé (3). Dans le cas d'une évacuation directe dans l'atmosphère ( $p \geq 760$  torrs), elle s'effectue grâce à un débitmètre à flotteur Brooks.

### 3°/ Dispositif de détection.

#### a) Mesure de $I_{L.R.}$ .

Le dispositif employé est représenté figure 31. Un monochromateur

précédemment étalonné et réglé sur la longueur d'onde centrale de l'émission des bandes les plus intenses 12-8, 11-7, 10-6 du premier système positif de  $N_2$  ( $\approx 5800 \text{ \AA}$ ) permet d'en intégrer les intensités. Il est relié à un photomultiplicateur dont le signal de sortie est transmis à un enregistreur potentiométrique par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance.

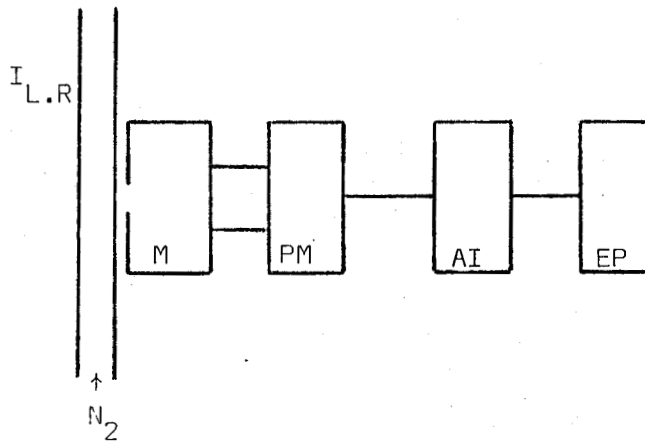


Figure 31

- M : monochromateur BAUSCH et LOMB équipé d'un réseau de  $1350 \text{ t/mm}$  et blazé à  $5000 \text{ \AA}$ . La largeur de la fente d'entrée est de  $1,5 \text{ mm}$ .

- PM : photomultiplicateur RCA 1P28 dont le maximum de réponse se situe à  $4100 \text{ \AA}$  et son alimentation Philips PE 4839.

- AI : Adaptateur d'impédance, permettant de convertir l'impédance de sortie élevée du PM en impédance faible pour attaquer l'enregistreur potentiométrique.

- EP : Enregistreur potentiométrique.

b) Obtention du spectre de la postluminescence.

Le dispositif est semblable au dispositif utilisé pour la mesure de  $I_{L.R.}$ . Le monochromateur et le photomultiplicateur sont différents.

- M : monochromateur GODERG type MSV comprenant un réseau de  $1221$  traits par  $\text{mm}$ , blazé à  $6300 \text{ \AA}$  et son alimentation GODERG type MAIS possédant  $5$  vitesses de rotation du réseau. La largeur de la fente est réglable de  $0,1$  à  $2,5 \text{ mm}$ .

- PM : photomultiplicateur RCA 1 P21 et son alimentation Philips.

## VII - CONCLUSION

Les cavités I et II sont capables de produire des plasmas d'azote à pression atmosphérique pour des débits pouvant dépasser  $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Outre ces avantages, la cavité II, grâce à son système de vis d'adaptation permet :

- d'obtenir  $P_r$  nulle, quelles que soient  $p$  et  $P_i < 1000$  watts et donc de transmettre de plus grandes puissances au plasma,
- d'observer la postluminescence de Lewis-Rayleigh à pression atmosphérique.

Un dispositif permettant de supprimer le problème délicat de la détérioration des tubes à décharge a été mis au point parallèlement avec la cavité II.

## CHAPITRE III

DESTRUCTION DES OXYDES D'AZOTE  
PAR L'AZOTE ACTIVE A PRESSION ATMOSPHERIQUE

## I - INTRODUCTION

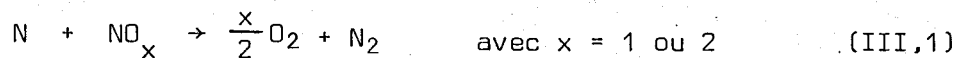
Les industries de l'acide nitrique rejettent dans l'atmosphère de grandes quantités d'oxyde d'azote ( $\text{NO}_2$ ,  $\text{NO}$ ,  $\text{N}_2\text{O}$ ). Les rejets sont très concentrés (la proportion en oxyde d'azote est comprise entre 500 et 2000 ppm), souvent très localisés et constitués à 97 % d'azote. Etant donné la très grande toxicité de  $\text{NO}_2$  et  $\text{NO}$  (respectivement CMA\* 5 et 25 ppm), le risque de pollution est donc très élevé à proximité de ces usines ( $\text{N}_2\text{O}$  n'est pas toxique).

Il existe pour les unités de production d'acide nitrique plusieurs procédés industriels permettant de réduire les teneurs en oxyde d'azote contenu dans les effluents gazeux, avant leur rejet dans l'atmosphère. Il s'agit principalement de :

- l'absorption des vapeurs nitreuses par une solution alcaline (102)
- la décomposition catalytique des oxydes d'azote (103)
- l'absorption sur des tamis moléculaires (104).

Cependant, l'importance des investissements initiaux constitue un obstacle à la mise en oeuvre de ces techniques.

Un nouveau procédé de destruction des oxydes d'azote a été découvert au laboratoire (105), il est basé essentiellement sur la génération d'atomes d'azote à la pression atmosphérique en vue d'obtenir les réactions



\* CMA : concentration maximale admissible (101).

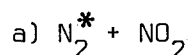
Ces réactions sont très rapides (cf II, 1°) et très efficaces dans la destruction des oxydes d'azote, car les réactions inverses du type  $N + O \rightarrow NO$  sont environ  $10^{20}$  fois plus lentes que les précédentes.

En utilisant une décharge haute tension, M. Mattot (106) a montré qu'à pression atmosphérique, on peut détruire complètement les oxydes d'azote contenus dans les mélanges  $N_2 + NO_x$ , tels que  $\frac{[NO_x]}{[N_2]} \lesssim 1000$  ppm. Pour des proportions en  $NO_x$  supérieures à 1000 ppm, la destruction n'est que partielle (environ 83 % à 1600 ppm). L'énergie électrique dépensée pour la destruction d'une mole de  $NO$  (ou  $NO_2$ ) est évaluée à 1,5 kWh, c'est un mauvais rendement puisque l'énergie théorique nécessaire est 0,13 kWh (Pour  $NO$ ) (cf. V, 5°/ a).

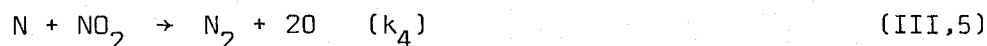
Aussi nous est-il paru opportun, dans le cadre d'une étude de la faisabilité de ce procédé de destruction des oxydes d'azote à pression atmosphérique, de préciser l'influence de l'utilisation d'un générateur à ondes centimétriques sur le coût énergétique de l'opération de destruction. L'incidence sur le coût énergétique de différents facteurs : débit d'azote, puissance micro-onde incidente, pureté du gaz soumis à la décharge, distance par rapport à la décharge de la zone d'admission de  $NO_x$ , état des parois, est également envisagé.

## II - PRINCIPE.

### 1°/ Réactions chimiques.



L'action des atomes d'azote dans leur état fondamental  $N(^4S)$  sur  $NO_2$  conduit aux réactions suivantes (107) :





Pour chacune des réactions, on peut écrire :

$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \Big|_i = k_i [\text{N}] [\text{NO}_2] \quad \text{avec } i = 1 \text{ à } 4 \quad (\text{III},6)$$

la consommation globale de  $\text{NO}_2$  peut être exprimée par la relation :

$$-\sum_{i=1}^4 \frac{d[\text{NO}_2]}{dt} \Big|_i = \sum_{i=1}^4 k_i [\text{N}] [\text{NO}_2] \quad (\text{III},7)$$

soit 
$$-\frac{d[\text{NO}_2]}{dt} = k [\text{N}] [\text{NO}_2] \quad (\text{III},8)$$

$k = k_1 + k_2 + k_3 + k_4$  est estimé à  $1,85 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (107).

b)  $\text{N}_2^* + \text{NO}$

L'action de  $\text{N}(^4\text{S})$  sur  $\text{NO}$  conduit à la réaction bien connue mise à profit dans le dosage des atomes d'azote (12) (108).



Cette réaction est très rapide ( $k = 2,2 \cdot 10^{-11} \text{ cm}^3 \text{ molécule}^{-1} \text{ s}^{-1}$ ) et exothermique (75 kcal/mole) (109).

2°/ Evaluation du coût énergétique de destruction de  $\text{NO}_x$ .

Deux procédés sont envisageables pour l'évaluation du coût énergétique de destruction de  $\text{NO}_x$  à pression atmosphérique :

- une méthode indirecte consistant en une évaluation du coût énergétique de production des atomes  $\text{N}(^4\text{S})$  responsables de la destruction de  $\text{NO}_x$ , elle implique donc un dosage des atomes d'azote à pression atmosphérique.

- une méthode directe qui suppose un dosage des quantités de  $\text{NO}_x$  détruites après adjonction dans  $\text{N}_2^*$ .

Il convient de remarquer que la méthode indirecte basée sur le dosage des atomes d'azote permet de calculer la concentration en  $\text{NO}$  détruit, mais non celle de  $\text{NO}_2$ , la réaction globale de destruction de  $\text{NO}_2$  par  $\text{N}(^4\text{S})$

n'étant pas stoechiométrique par suite de l'existence des réactions III,3 et III,9.

Les divers procédés permettant de mesurer  $[N(^4S)]$  ont brièvement été exposés au chapitre I §II, 1° a  $\gamma$ . La relation de proportionnalité entre  $I_{L.R.}$  et  $[N]^2$  n'étant pas établie à pression atmosphérique, la connaissance de  $I_{L.R.}$  ne permet pas d'accéder à la valeur de  $[N(^4S)]$ . Les mesures absolues de concentration par RPE sont délicates à mettre en oeuvre. Remarquons enfin que la titration par NO requiert nécessairement l'existence de la postluminescence de Lewis-Rayleigh, or cette dernière est absente aux pressions élevées quand  $N_2^*$  est produit à l'aide de la cavité I utilisée pour toutes les études mentionnées dans ce chapitre. Aussi avons-nous dosé directement les quantités de  $NO_x$  détruites après adjonction dans  $N_2^*$ .

### III - CONDITIONS EXPERIMENTALES.

- Les gaz ne sont pas pompés, mais directement évacués dans l'atmosphère, les débits sont créés par les gradients de pression existant entre l'extérieur et les différents points du système.

- Les tubes soumis à la décharge micro-onde sont en quartz et refroidis à l'air comprimé, ils ont un diamètre intérieur  $\phi_1 = 15$  mm.

- Les puissances incidentes utilisées  $P_i$  sont telles que  $P_i \geq P_{i \max}$  (760)  $\approx$  500 watts. (cf. Chap. II, 2ème partie, §III, 3° b  $\gamma$ ).

-  $NO_x$  est introduit dans  $N_2^*$  à une distance  $d$  minimale de 30 mm.  $d$  est définie comme étant la distance séparant le point d'adjonction de  $NO_x$  au plan  $xz$  passant par  $y = \frac{b}{2}$  (cf figure 6).

### IV - DESTRUCTION DE $NO_2$

#### 1° Détection du signal.

Après la réaction  $N_2^* + NO_2$ , l'étude du spectre d'absorption de  $NO_2$  permet la détection des quantités qui n'ont pas été détruites. Le dispositif expérimental est décrit au paragraphe VII, 1°.

Le spectre d'absorption de  $NO_2$  ayant été préalablement enregistré, le monochromateur est réglé sur la bande d'absorption la plus intense située

à  $\lambda_0 = 448 \text{ nm}$  (cf. figure 44). L'allure générale du signal détecté  $I_{\lambda_0} = f(Q_{\text{NO}_2})$  après adjonction de  $\text{NO}_2$  dans l'azote activé, est représenté figure 32.

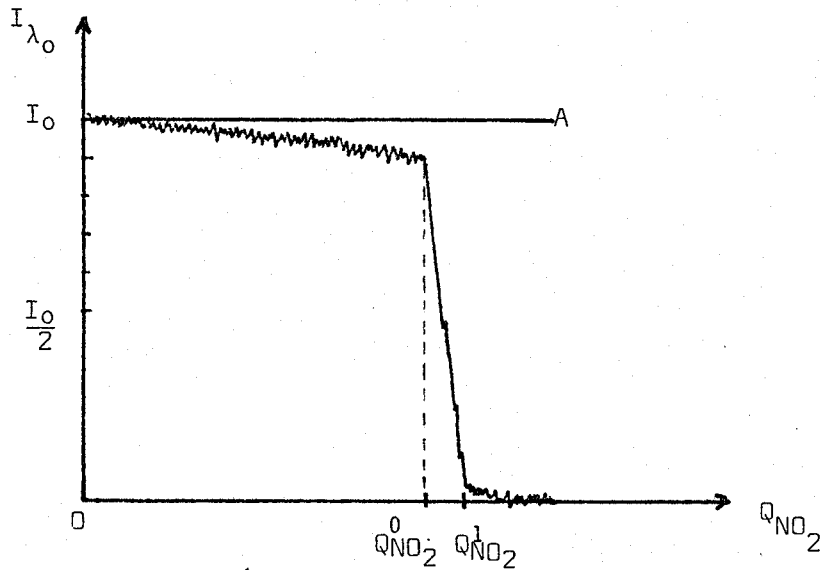


Figure 32

$I_{\lambda_0}$ , ou plus simplement  $I$ , est l'intensité du rayonnement de longueur d'onde  $\lambda_0$  recueilli après traversée de la cellule. En l'absence de  $\text{NO}_2$ , on a  $I = I_{\lambda_0}$ .  $I_{\lambda_0}$  sera noté  $I_0$ .  $I$  reste pratiquement égal à  $I_0$  (ligne A) pour les valeurs de  $Q_{\text{NO}_2}$  inférieures à un certain débit que l'on notera  $Q_{\text{NO}_2}^0$ .

La densité optique  $D$  étant définie par les deux relations suivantes :

$$D = \log_{10} \frac{I_0}{I} \quad (\text{III},10)$$

$$D = \epsilon Lc \quad (\text{III},11)$$

- avec .  $L$  : longueur de la cellule exprimée en cm  
 .  $\epsilon$  : coefficient d'extinction molaire en  $\text{l cm}^{-1} \text{ mole}^{-1}$ .  
 .  $c$  : concentration en  $\text{NO}_2$  exprimée en  $\text{mole l}^{-1}$ .

On a donc  $D \approx 0$  pour  $Q_{\text{NO}_2} \leq Q_{\text{NO}_2}^0$  et d'après (III,11),  $c \approx 0$ . On peut donc admettre que le  $\text{NO}_2$  introduit a été détruit en totalité et que  $Q_{\text{NO}_2}^0$  représente le débit maximal pouvant être entièrement décomposé par la réaction avec  $\text{N}(\text{S})$ .

Pour  $Q_{\text{NO}_2} > Q_{\text{NO}_2}^0$ ,  $I$  devient rapidement négligeable par rapport à  $I_0$  et  $D \rightarrow \infty$ , révélant ainsi la présence de  $\text{NO}_2$  dans la cellule.

La bande à 448 nm étant très intense, le signal est vite saturé. Ainsi la décharge étant éteinte et le débit d'azote de l'ordre de 1000 l/h, il suffit que  $Q_{NO_2} \approx 1$  l/h pour que I soit nul. (Pour une pression partielle de  $NO_2$  de l'ordre de 0,8 torr, on a donc  $I = 0$ ). Avec la décharge allumée, on peut donc estimer le débit de  $NO_2$  minimal tel que  $I = 0$ , soit  $Q_{NO_2}^1$  ce débit, on a

$$Q_{NO_2}^1 \approx Q_{NO_2}^0 + \frac{Q_{N_2}}{1000}$$

Remarque : Quand  $Q_{NO_2}$  devient supérieur à  $Q_{NO_2}^0$ , on observe les vapeurs rousses caractéristiques de  $NO_2$  juste après la zone d'admission.

## 2°/ Influence des principaux facteurs.

### a) Influence du débit d'azote $Q_{N_2}$ .

- les valeurs de  $Q_{N_2}$  sont comprises entre 350 et 1650 l/h
- la puissance incidente  $P_i$  est égale à  $P_{i \max}$  (760)  $\approx$  500 watts.
- la distance à la décharge d est égale à 30 mm.
- l'azote utilisé est de qualité U (cf. VII, 4°).
- le réglage de la cavité n'est pas modifié au cours de cette étude (la longueur de la cavité l est constante et telle que le mode soit  $TE_{103}$ ).

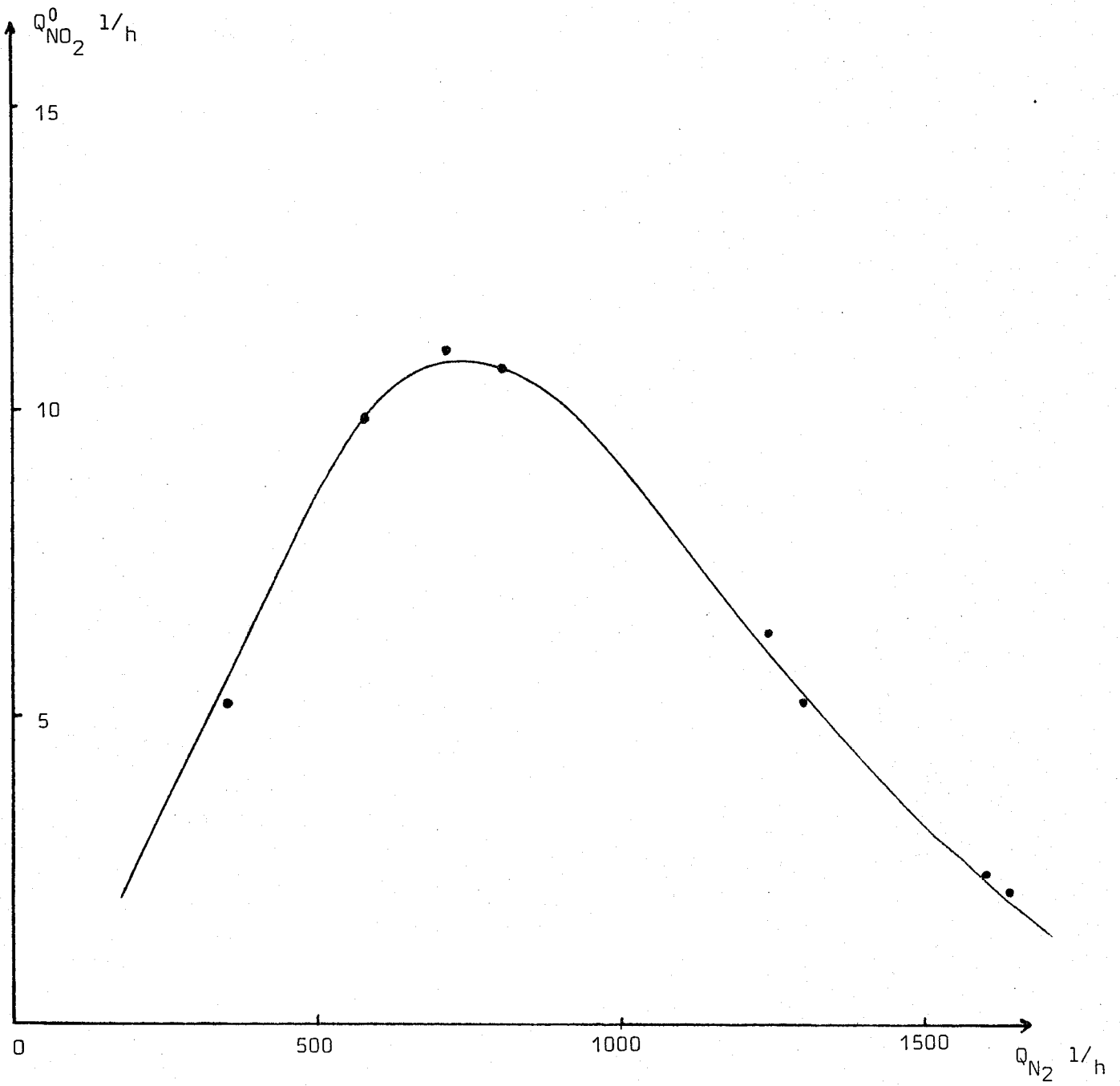
$Q_{NO_2}^0$  présente un maximum (11 l/h) pour  $Q_{N_2} = 700$  l/h (figure 33). Néanmoins, il faut remarquer que la longueur de la cavité est réglée pour un large domaine de débits, auxquels correspondent des valeurs de  $P_r$  faibles, mais non constantes ( $P_r$  varie entre 0 et 40 watts environ). Le débit d'azote ( $Q_{N_2} = 700$  l/h) pour lequel  $Q_{NO_2}^0$  est maximal correspond à une valeur de  $P_r$  nulle.

### b) Influence de la puissance incidente.

- l'influence de  $P_i$  sur  $Q_{NO_2}^0$  pour différents débits  $Q_{N_2}$  variant de 350 à 1300 l/h est étudiée.
- la qualité d'azote et les valeurs de d et l sont identiques à celles définies au paragraphe précédent.

L'étude de la destruction de  $NO_2$  en fonction de  $P_i$ , cette dernière variant entre 500 et 700 watts, conduit à des résultats tout à fait inattendus. En effet, l'augmentation de  $P_i$  entre 500 et 700 watts pour des débits d'azote élevés ( $Q_{N_2} = 1240$  l/h et  $Q_{N_2} = 1300$  l/h) peut entraîner une diminution de

Figure 33



$Q_{NO_2}^0$  (figure 34). Il apparaît d'autre part qu'il existe un débit  $Q_{N_2}$  tel que l'influence de  $P_i$  est maximale ( $Q_{N_2} = 700 \text{ l/h}$ ) (figure 35) et deux autres débits ( $Q_{N_2} = 300 \text{ l/h}$  et  $Q_{N_2} = 1050 \text{ l/h}$ ) pour lesquels les variations de puissances sont sans incidence sur  $Q_{NO_2}^0$ .

Les figures 34 et 35 représentent respectivement

$$Q_{NO_2}^0 = f_{Q_{N_2}}(P_i) \text{ et } \frac{dQ_{NO_2}^0}{dP_i} = f(Q_{N_2})$$

Remarque :

La faible gamme de variation de  $P_i$  a été imposée par les conditions expérimentales. En effet pour  $P_i < 500$  watts, l'instabilité du plasma entraîne celle du signal  $I(Q_{NO_2}^0)$ ; pour  $P_i > 700$  watts, l'échauffement du tube à décharge augmente suffisamment pour raccourcir considérablement sa durée de vie.

c) Discussion.

A  $P_i$  constante, la valeur de  $Q_{N_2}$  pour laquelle  $Q_{NO_2}^0$  est maximal correspond à la valeur maximale de  $P_t$ . C'est pour la même valeur de  $Q_{N_2}$  ( $700 \text{ l/h}$ ) que  $P_r$  est minimale et que l'influence de  $P_i$  sur  $Q_{NO_2}^0$  est maximale. On peut donc penser que le réglage de la cavité n'est pas optimal pour tous les débits et qu'en conséquence, à l'influence du débit se superpose un effet d'adaptation de cavité qui rend l'interprétation difficile. En toute rigueur, l'influence du débit doit donc être étudiée à  $P_t$  constante et non à  $l$  constante. Ceci est très difficilement réalisable avec la cavité I et constitue une des raisons pour lesquelles la conception d'une autre cavité a été entreprise.

L'augmentation de  $P_t$  pouvant faire décroître les quantités de  $NO_2$  détruites et donc le rendement de dissociation de la molécule  $N_2$ , cette valeur ne peut représenter la puissance totale transmise au plasma. On peut considérer alors qu'une partie non négligeable de la puissance serait transférée aux parois du tube à décharge. La température élevée qui en découle favoriserait ensuite la recombinaison des atomes (110).

d) Influence de la pureté du gaz soumis à la décharge.

Une augmentation de la teneur en  $O_2$  ou  $H_2O$  du gaz soumis à la dé-

Figure 34

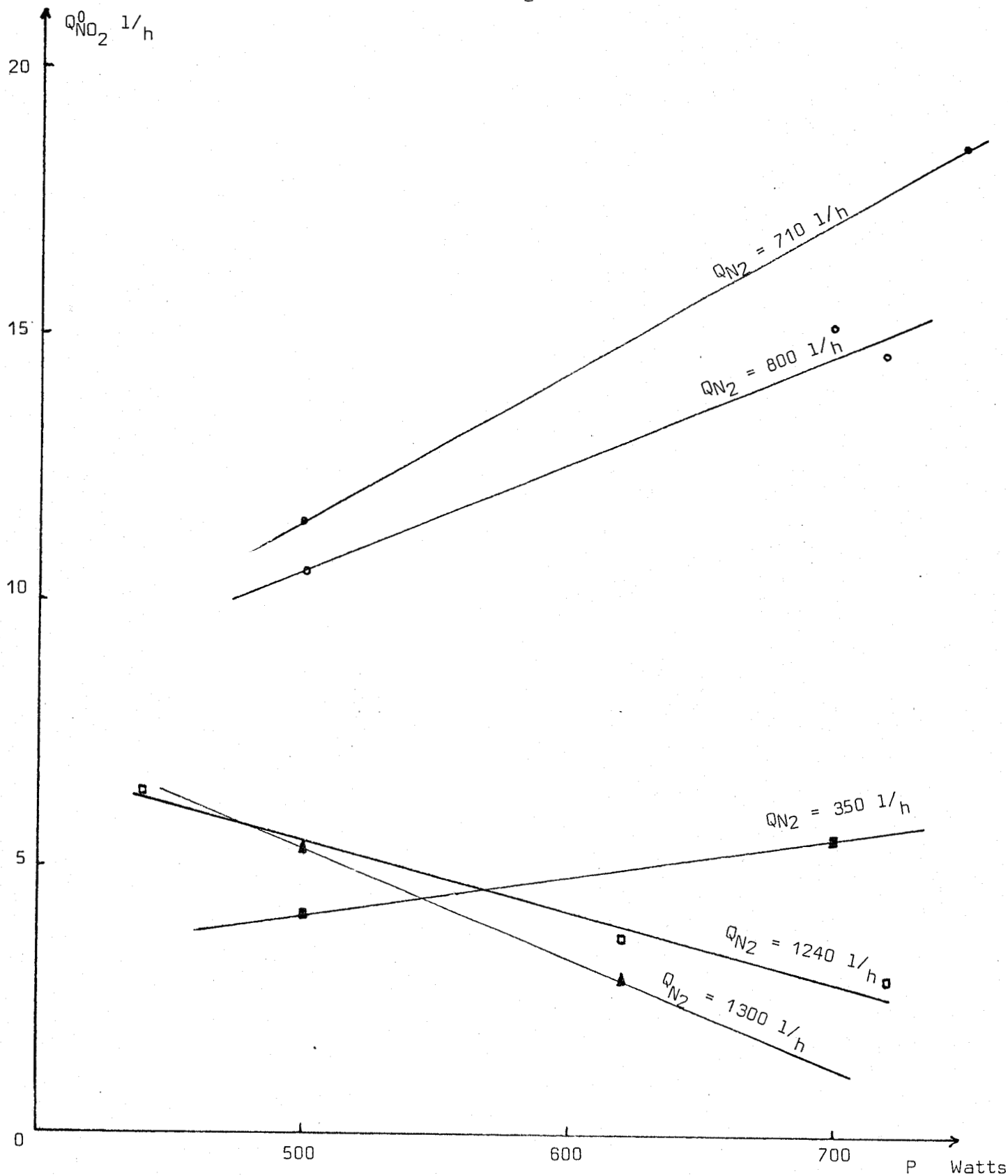
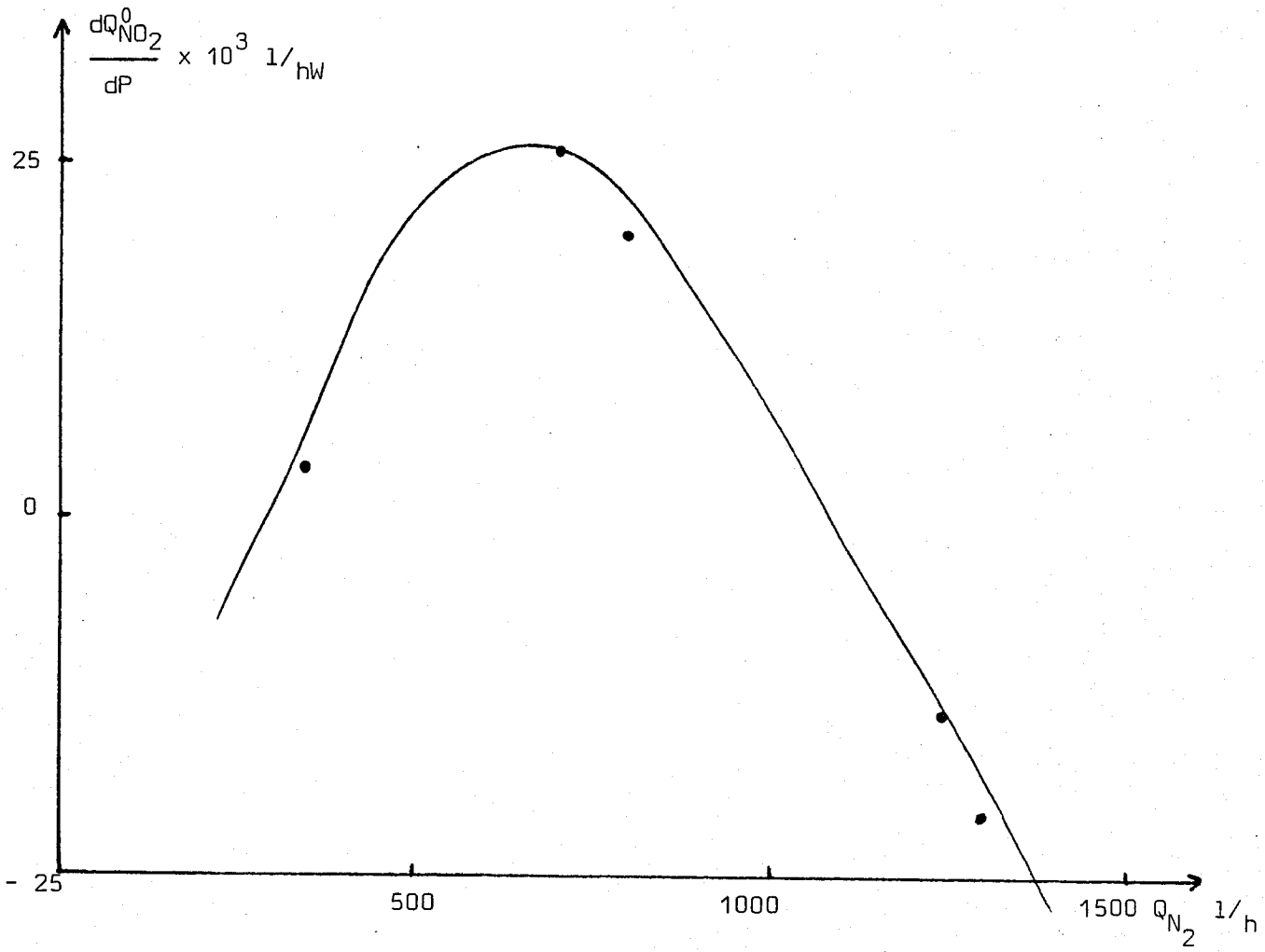


Figure 35





charge améliore le rendement de dissociation de  $N_2$ . En effet, en utilisant successivement l'azote N48,U et R de teneurs en  $O_2$  et  $H_2O$  respectivement croissantes (cf. VII, 4°), on augmente  $Q_{NO_2}^0$  de 30 %, toutes les autres conditions restant égales ( $P_i, Q_{N_2}, l, d$ ) (Tableau IX). L'adjonction à  $N_2R$  de teneurs élevées en  $O_2$  ou (ou et)  $H_2O$  font décroître très rapidement  $Q_{NO_2}^0$ .

Qualité d'azote	$Q_{NO_2}^0$ 1/h
N 48	19,5
U	22,8
R	26

$Q_{N_2} = 700$  1/h  
 $P_i = 500$  watts  
 $d = 30$  mm  
 $l = 1$  (TE<sub>103</sub>)

TABLEAU IX

Les résultats précédents s'interprètent aisément dans le cadre d'une augmentation du taux de dissociation de la molécule  $N_2$  en présence de  $O_2$  ou  $H_2O$ . Un tel effet a déjà été signalé dans la littérature (47).

Remarques :

α) Les dispositifs d'admission des gaz utilisés ne nous ont pas permis de régler avec précision les très faibles teneurs en  $O_2$  et  $H_2O$ . En conséquence, la composition des gaz correspondant à l'azote R n'est pas nécessairement celle permettant d'optimiser  $Q_{NO_2}^0$ .

β) D'après le tableau IX, pour  $N_2U, Q_{N_2} = 700$  1/h,  $P_i = 500$  watts,  $d = 30$  mm et  $l = 1$  (TE<sub>103</sub>), on a  $Q_{NO_2}^0 = 22,8$  1/h. Dans les mêmes conditions, on a d'après la figure 33  $Q_{NO_2}^0 = 11$  1/h. A priori, les résultats ne semblent pas reproductibles. Mais un facteur important, dont l'influence est discutée au paragraphe suivant, a été négligé jusqu'ici : il s'agit de l'état des parois.

e) Influence de l'état des parois.

Il importe avant chaque série de mesures de veiller soigneusement à la propreté des parois internes du tube de quartz traversant la cavité. A cet effet, les parois sont traitées à l'acide fluorhydrique dilué à 50 %, puis rincées à l'eau, au méthanol et à l'éther et enfin séchées. Si cette précaution n'est pas respectée, les quantités de  $\text{NO}_2$  détruites diminuent au cours du temps. Dans un même tube, deux séries de mesures ont été effectuées, l'une aussitôt après ce traitement, l'autre 48 heures plus tard, les résultats sont résumés dans le tableau X.

	t (heure)	$Q_{\text{NO}_2}^0$ (l/h)
U	0	22,8
	48	13,5
R	0	26
	48	17,4

$P_i = 500$  watts

$Q_{\text{N}_2} = 700$  l/h

$d = 30$  mm

TABLEAU X

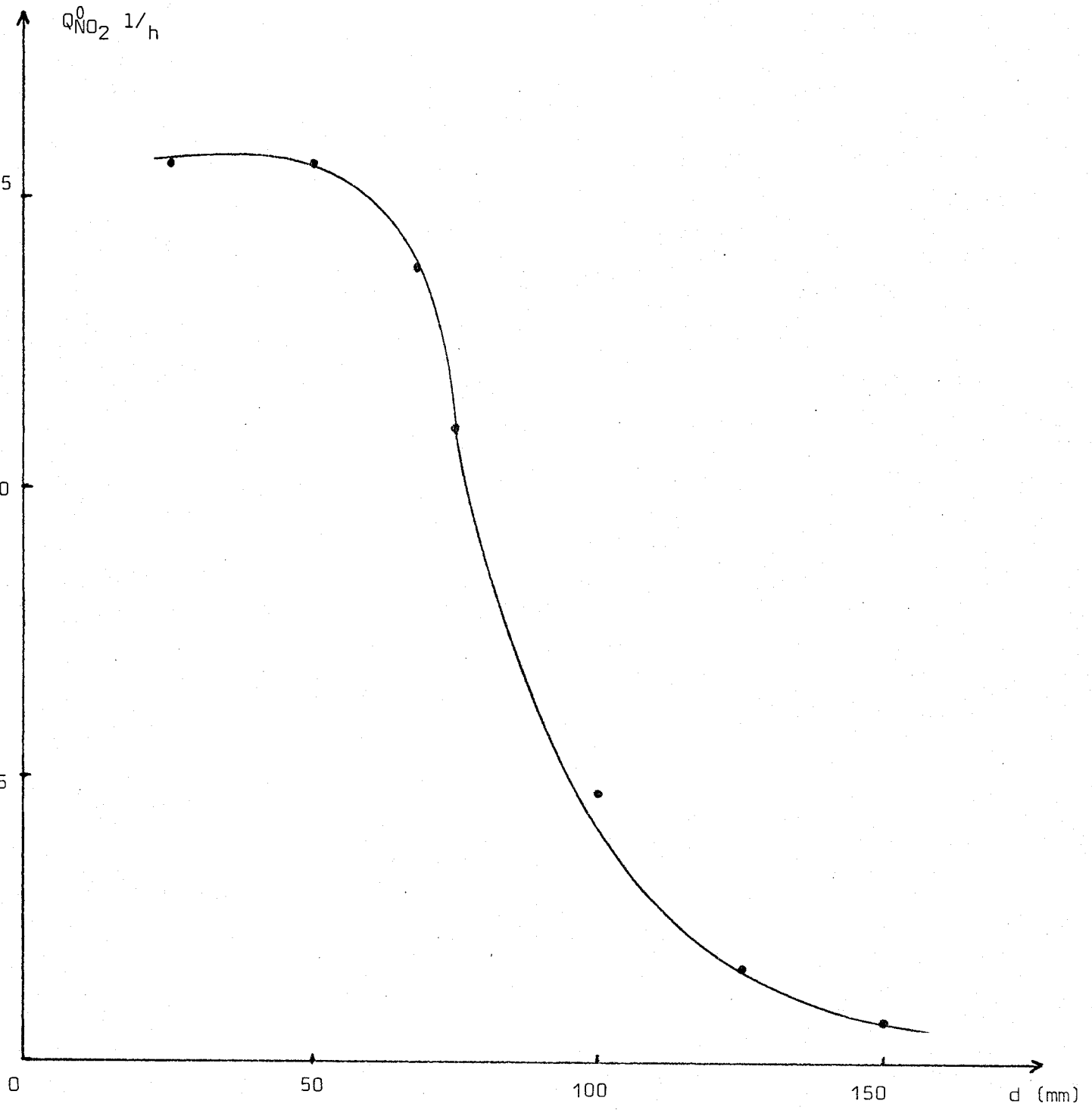
Une dégradation de l'état des parois au niveau de la décharge entraîne donc une diminution du rendement de production en azote atomique. Afin d'éviter une telle dégradation, nous avons mis au point un dispositif (cf. chap. II, 2ème partie §V, 2°).

f) Influence de la distance entre la décharge et la zone d'introduction de  $\text{NO}_2$  : d.

d a déjà été défini (cf. III).

Pour une puissance incidente de 500 watts, et  $Q_{\text{N}_2} = 890$  l/h, la figure 36 représente  $Q_{\text{NO}_2}^0$  en fonction de d. Les conditions optimales de destruction correspondent à d compris entre 30 et 50 mm. Dans ce cas, l'admission de  $\text{NO}_2$  a lieu dans le dard et  $Q_{\text{NO}_2}^0$  reste constant (15,6 l/h). Lorsque d est supérieur à 60 mm environ, on observe une décroissance rapide des quantités de  $\text{NO}_2$

Figure 36



détruites. Dans la zone définie par le dard, il semble donc que  $[N(^4S)]$  soit maximale et constante.

### 3°/ Estimation du coût énergétique de destruction.

Dans les conditions optimales de destruction (cf. Tableau IX et X), on a  $Q_{NO_2}^0 = 26 \text{ l/h}$  pour  $P_i = 500 \text{ watts}$ .

Il faut donc 0,5 kWh pour détruire 26 l de  $NO_2$  soit un coût énergétique :

$$c = 0,43 \text{ kWh /mole } NO_2.$$

### 4°/ Conclusion.

L'utilisation d'un générateur à ondes centimétriques pour la destruction de  $NO_2$  à pression atmosphérique est nettement mieux adaptée que celle d'une décharge Haute tension classique (106), puisque le coût énergétique est inférieur d'un facteur 3 (cf. I et IV, 3°).

Dans le cadre d'une recherche des conditions optimales de destruction, on a montré que certains facteurs jouaient un rôle important :

- d doit être choisie de telle sorte que l'adjonction de  $NO_2$  se fasse dans le dard

- les parois internes du tube à décharge se dégradent rapidement au cours du temps, entraînant une destruction de  $NO_2$  nettement moins efficace. Il sera donc avantageux de rechercher une méthode pour diminuer le contact du gaz avec les parois

- la présence de traces d'impuretés dans l'azote soumis à la décharge augmente le rendement de dissociation de l'azote

- l'influence de  $Q_{N_2}$  et  $P_i$  sur  $Q_{NO_2}^0$  ne peut être interprétée de façon univoque, étant donné l'influence conjointe de l'effet d'adaptation de la cavité différente pour chaque débit.

## V - DESTRUCTION DE NO.

### 1°/ Détection du signal.

Le dispositif expérimental est décrit au paragraphe VII, 2°. La connaissance de la teneur en NO du mélange initial (les quantités de NO intro-

duites dans  $N_2^*$  sont exprimées en particules par million :  $ppm_i$ ) ainsi que l'analyse de l'échantillon après la réaction ( $ppm_r$ ) permet d'atteindre facilement la valeur du taux de destruction  $\tau$  exprimé en pourcentage :

$$\tau = \frac{ppm_i - ppm_r}{ppm_i} \quad (III,12) \quad \text{avec} \quad ppm_i = \frac{Q_{NO} \cdot 10^6}{Q_{N_2} + Q_{NO}} \quad (III,13)$$

## 2°/ Influence des principaux facteurs.

L'influence de la pureté de l'azote et de la propreté des parois n'est pas étudiée. L'azote utilisé est de qualité R et les parois du tube sont traitées peu avant son utilisation (cf. IV, 2° e).

- a) Influence de la distance entre la décharge et la zone d'admission de NO sur le taux de destruction.

Pour un mélange donné quels que soient  $Q_{N_2}$  et  $Q_{NO}$ ,  $\tau$  est maximal pour  $d$  compris entre 30 et 50 mm et diminue très rapidement pour  $d$  compris entre 50 et 60 mm. Pour  $d > 60$  mm,  $\tau$  tend vers zéro.

Pour  $Q_{N_2} = 700$  l/h,  $Q_{NO} = 4,1$  l/h et  $P_i = 500$  watts, les variations de  $\tau$  en fonction de  $d$  sont représentées figure 37. Pour  $d$  compris entre 30 et 50 mm,  $\tau$  est maximal ( $\tau \approx 80$  %).

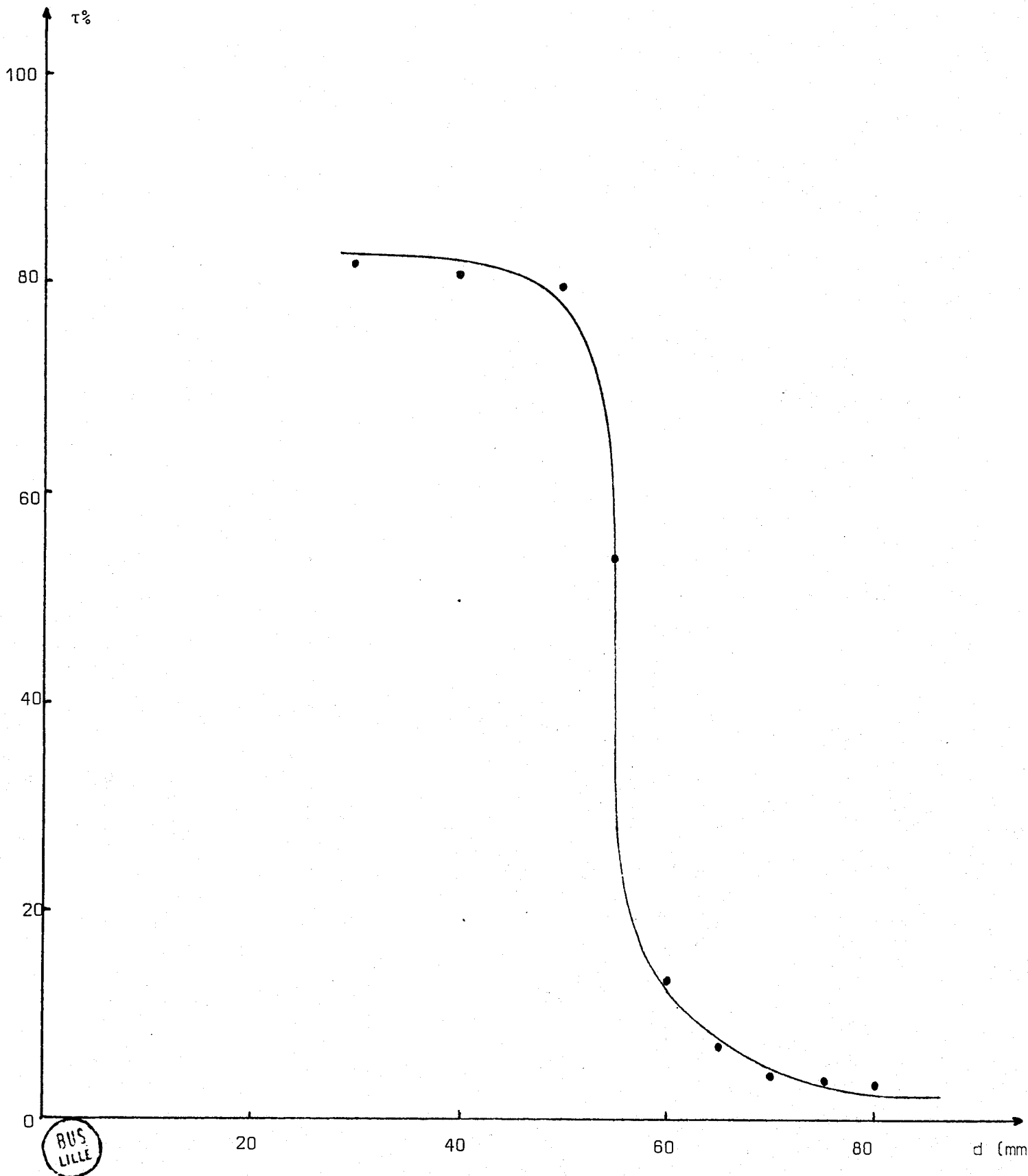
Pour  $d$  compris entre 50 et 70 mm, la décroissance de  $\tau$  est très marquée (de 80 à 4 %). Lorsque  $\tau$  est maximal, l'introduction de NO a lieu dans le dard.

- b) Etude du taux de destruction en fonction de  $Q_{N_2}$  et  $Q_{NO}$ .

La longueur de la cavité est différente de celle utilisée dans la destruction de  $NO_2$ , bien que le mode soit identique ( $TE_{103}$ ).

Les résultats expérimentaux et leur interprétation nous ont conduit à présenter ces derniers en deux tableaux : dans le tableau XI figurent les valeurs de  $\tau$  relatives à des valeurs de  $Q_{N_2} < 645$  l/h, dans le tableau XII sont reportées les données concernant des valeurs de  $Q_{N_2} > 1210$  l/h. Outre les valeurs de  $\tau$ , sont également mentionnées les valeurs de :

Figure 37.



-  $\theta$ , l'angle défini par l'axe du tube à décharge et le trajet (théorique) des molécules de NO dans  $N_2^*$  immédiatement après leur introduction (cf. figure 38). L'interprétation des résultats (pour  $Q_{N_2} > 1210 \text{ l/h}$ ) tient compte de la non homogénéité de  $[NO]$  dans  $N_2^*$ . Au voisinage du point d'adjonction,  $\theta$  permet de définir le domaine dans lequel  $[NO]$  est maximale

$$\text{tg}\theta \approx \theta = \frac{Q_{NO}}{Q_{N_2}} \left( \frac{\phi_i}{\phi_1} \right)^2 \quad (\text{en radians}) \quad (\text{III,14}).$$

$\tau/\theta$

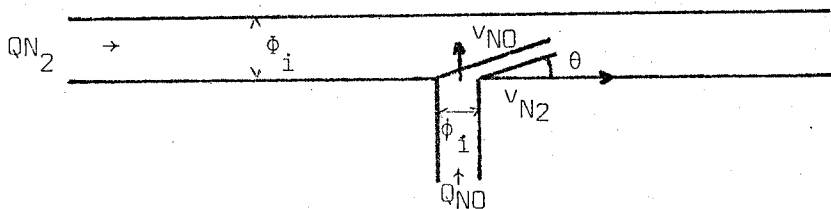


Figure 38

		$Q_{N_2}$			
		300	440	590	645
$Q_{NO}$	$\tau$	300	440	590	645
	10	83,6	81,2	84,7	82,5
	15	87,3	83,5	86,2	84,2
	20	89,5	86	87,1	85,3
	25	91,1	87,5	87,8	86
	30	92,2	90	88	87,2
	100	96,4	94,6		

TABLEAU XI

$\tau$  est une fonction croissante de  $Q_{NO}$  et décroissante de  $Q_{N_2}$ .

Pour  $Q_{N_2} < 645 \text{ l/h}$ ,  $\tau$  est supérieur à 80 % quel que soit  $Q_{NO}$ .

La décroissance de  $\tau$  en fonction de  $Q_{N_2}$  est illustrée par la figure 39 pour les deux débits  $Q_{NO} = 15$  et  $20 \text{ l/h}$ . La décroissance de  $\tau$  est un peu plus

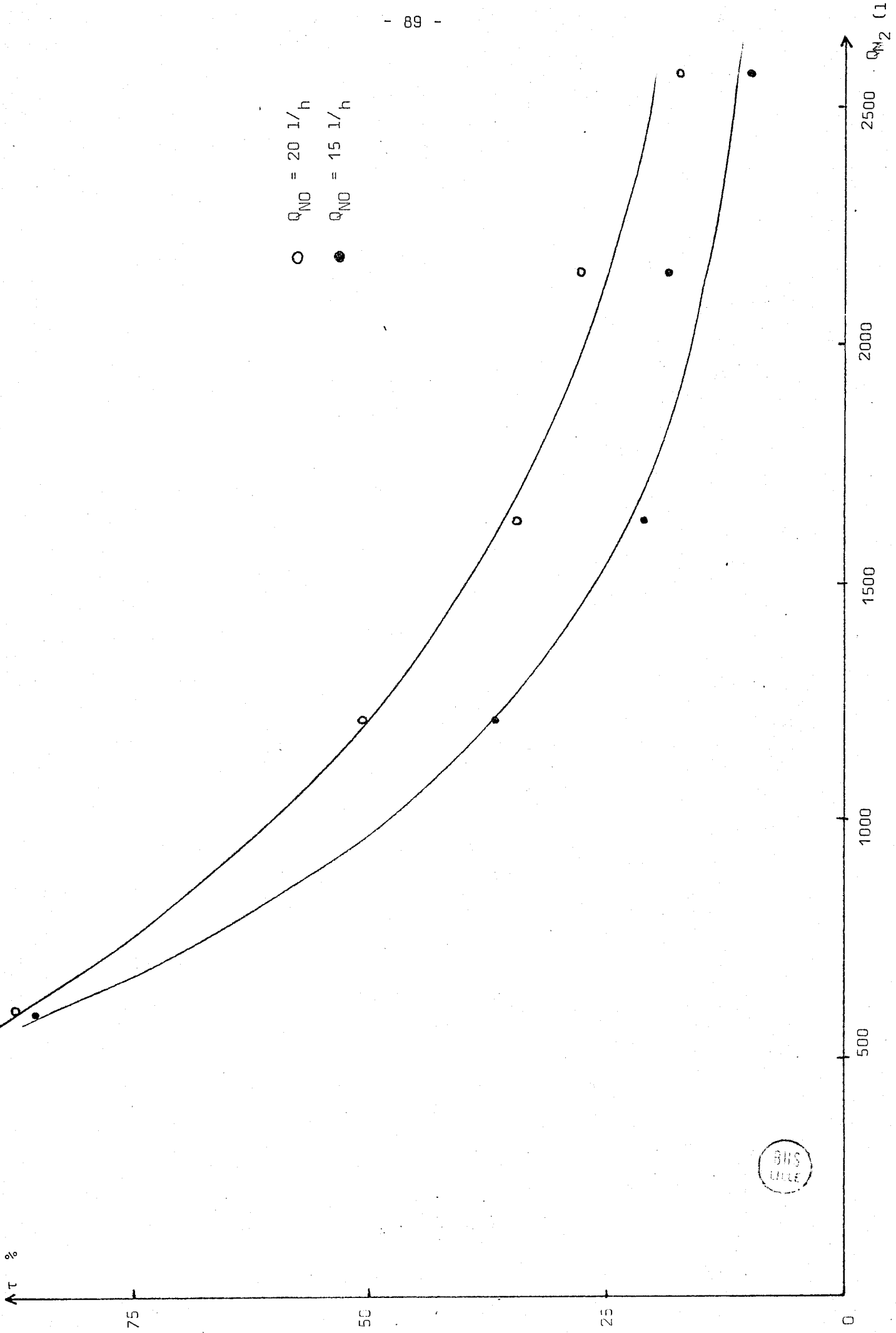


Q <sub>NO</sub>	1/h →	15			20			25			30		
		τ %	θ · 10 <sup>2</sup>	τ/θ	τ	θ · 10 <sup>2</sup>	τ/θ	τ	θ · 10 <sup>2</sup>	τ/θ	τ	θ · 10 <sup>2</sup>	τ/θ
Q <sub>N2</sub>	1/h ↓												
1210		38	5,68	6,74	50	7,58	6,60	55,5	9,46	5,87	65	11,34	5,73
1360		22,5	5,06	4,45	37	6,74	5,49	47,5	8,42	5,64	58	10,09	5,75
1630		21	4,22	4,98	34	5,63	6,04	38	7,03	5,41	52,5	8,43	6,23
2150		16	3,20	5,00	26	4,27	6,09	35	5,33	6,57	40	6,40	6,25
2570		9	2,68	3,36	12	3,57	3,36	24	4,46	5,38	32	5,35	5,98

TABLEAU XII

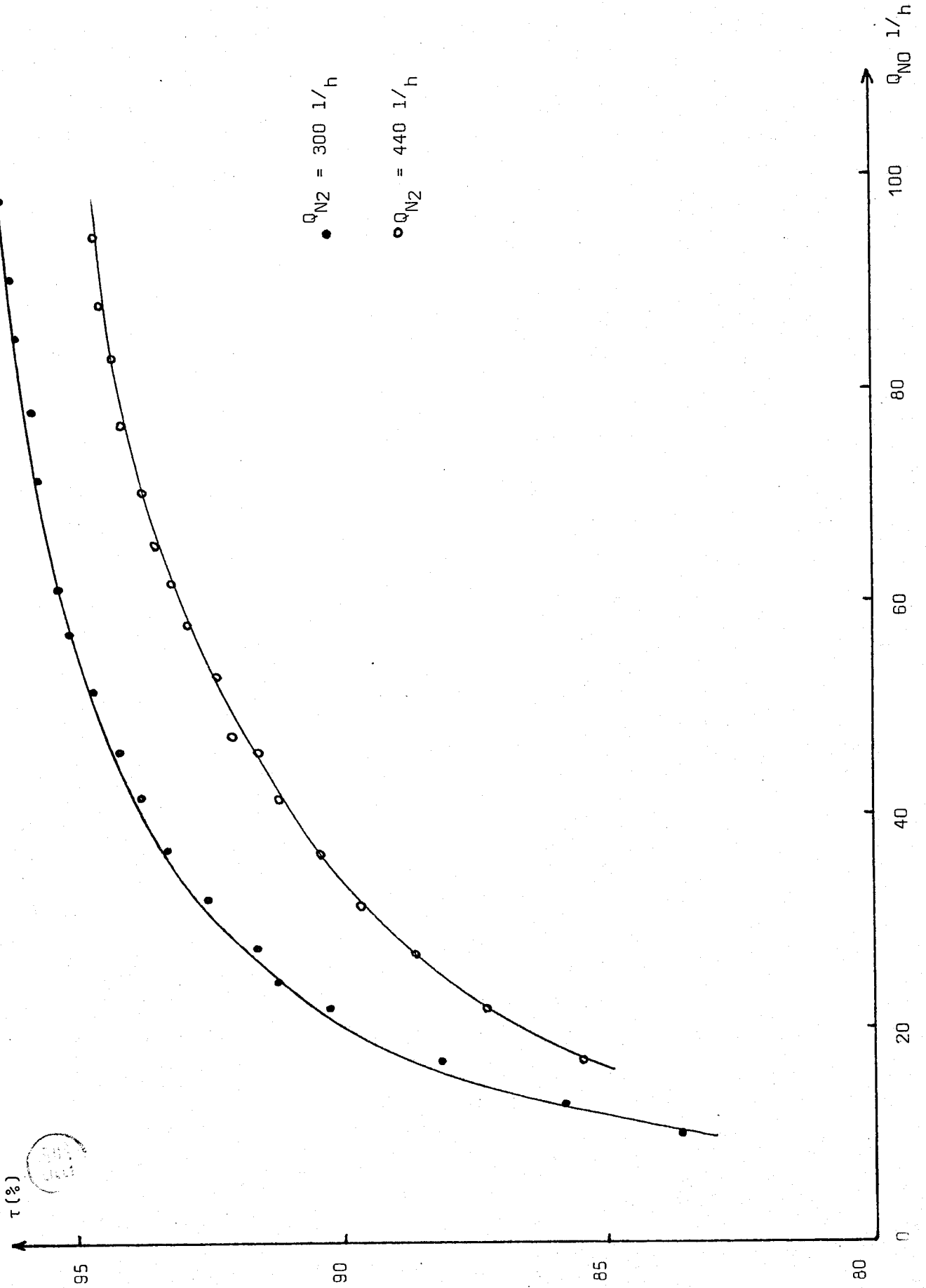


Figure 39



BHS  
LILLE

Figure 40



marquée pour  $Q_{NO} = 15 \text{ l/h}$  : une variation de  $Q_{N_2}$  de 600 à 2500 l/h environ entraîne une variation de  $\tau$  de plus de 85 % à moins de 10 %. La figure 40 représente  $\tau$  en fonction de  $Q_{NO}$  pour  $Q_{N_2} = 440$  et  $300 \text{ l/h}$ . Le taux maximal ( $\tau \approx 96,4\%$ ) est obtenu pour  $Q_{N_2} = 300 \text{ l/h}$  et  $Q_{NO} = 98 \text{ l/h}$ .

Remarques :

α) L'augmentation de  $Q_{NO}$  doit nécessairement conduire à une décroissance de  $\tau$  après consommation de tous les atomes  $N(^4S)$  dans la réaction III,9. Pour  $Q_{NO} > 100 \text{ l/h}$  et  $Q_{N_2} < 300 \text{ l/h}$ , les conditions de détection imposant  $\text{ppm}_r < 10000$  (cf. VII, 2°) ne permettent pas la mesure de  $\tau$ . Aussi ne nous a-t'il pas été possible d'observer cette décroissance.

β) Pour les mêmes raisons, les résultats présentent une lacune pour  $Q_{N_2}$  compris entre 645 et 1210 l/h. En effet, pour  $Q_{N_2} < 645 \text{ l/h}$ ,  $\text{ppm}_i$  est élevé, mais la grande valeur de  $\tau$  permet d'obtenir  $\text{ppm}_r < 10000$  quel que soit  $Q_{NO}$  compris entre 10 et 30 l/h. Inversement pour  $Q_{N_2} > 1210 \text{ l/h}$ , la faible valeur de  $\tau$  est compensée par une valeur peu élevée de  $\text{ppm}_i$ . Pour  $Q_{N_2} = 800 \text{ l/h}$  et  $1000 \text{ l/h}$  par exemple, ce phénomène de compensation ne joue plus et  $\text{ppm}_r$  est souvent  $> 10000$ .

c) Etude du taux de destruction en fonction de  $Q_{N_2}$  dans le cas où le rapport  $\frac{Q_{NO}}{Q_{N_2}}$  est constant.

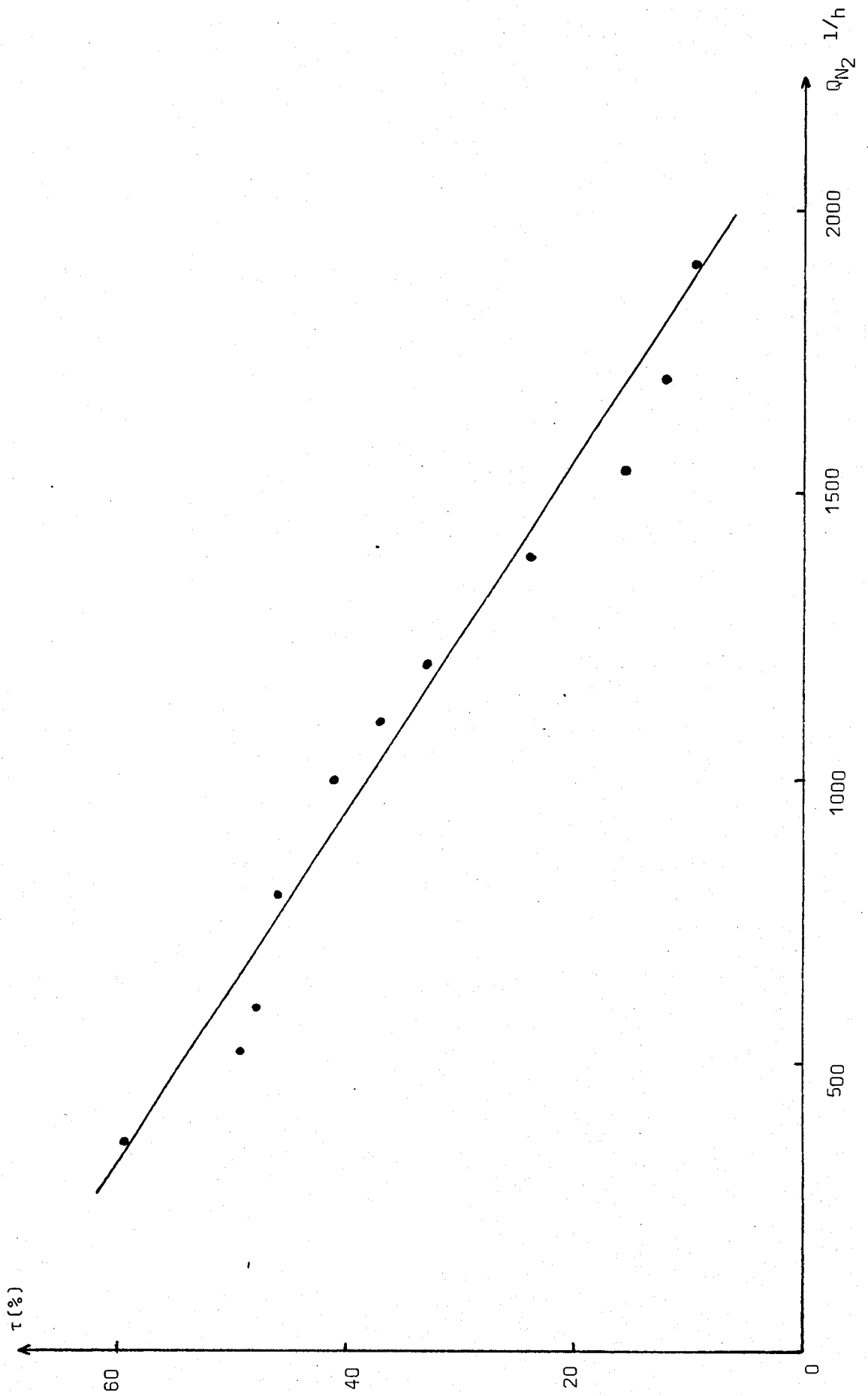
Les conditions expérimentales sont les mêmes qu'au paragraphe précédent.

Pour  $Q_{NO}/Q_{N_2} = 2 \cdot 10^{-3}$  soit  $\text{ppm}_i = 2000$ , la figure 41 représente  $\tau = f(Q_{N_2})$ .  $\tau$  décroît linéairement de 60 % à 9 % quand  $Q_{N_2}$  augmente de 350 à 1900 l/h.

3°/ Discussion.

α) Les valeurs de  $Q_{N_2} < 645 \text{ l/h}$  définissent un domaine dans lequel  $\tau$  reste approximativement constant et très élevé ( $\approx 85\%$  à  $95\%$ ) quel que soit  $Q_{NO}$  compris entre 10 et 30 l/h (Tableau XI). Pour les valeurs de  $Q_{N_2} > 1210 \text{ l/h}$ , les valeurs de  $\tau$  sont beaucoup moins élevées et varient avec  $Q_{N_2}$  et  $Q_{NO}$  ( $\tau$  est une fonction croissante de  $Q_{NO}$  à  $Q_{N_2}$  donné) et décroissante de  $Q_{N_2}$  à  $Q_{NO}$  donné (Tableau XII).

Figure 41



Rappelons que  $\tau$  est très faible ( $\tau \approx 0$ ) ; quand NO est introduit à l'extérieur du dard (cf. V, 2° a), la longueur du dard est invariante par rapport à  $Q_{N_2}$  et sa forme peut être assimilée schématiquement à un cône (cf. chap. II 2e partie, § III 3b ζ).

Soit  $\rho$  la densité d'énergie définie par  $\rho = \frac{P_t}{Q_{N_2}}$ . Si les molécules de NO introduites se répartissent de façon homogène sitôt après leur introduction dans  $N_2^*$  et si les valeurs de  $Q_{NO}$  et  $\rho$  sont telles que  $[N(^4S)] > [NO]$  dans le dard, on doit obtenir une valeur de  $\tau$  constante et inférieure à 100 %, puisque certaines molécules de NO ne se trouvent pas dans le dard. Pour  $d = 30$  mm, le volume occupé par le dard est important vis-à-vis du volume total, en conséquence  $\tau$  doit être élevé. Les résultats du tableau XI peuvent donc être interprétés aisément dans le cadre de cette hypothèse.

Pour les valeurs de  $Q_{N_2}$  supérieures à une certaine valeur  $Q_{N_2}^0$  comprise entre 645 et 1210  $l/h$ , on peut considérer que  $\rho$  devient assez faible pour que l'on ait  $[N(^4S)] < [NO]$ ,  $\tau$  doit donc décroître en fonction de  $Q_{N_2}$  et  $Q_{NO}$ . Cette dernière remarque est en contradiction avec les résultats du tableau XII. Il faut donc admettre que pour ces valeurs de  $Q_{N_2}$ ,  $[NO]$  n'est pas homogène. Cette inhomogénéité est caractérisée par une valeur plus élevée de  $[NO]$  en certains points privilégiés. La composition des vecteurs vitesses appliquée aux flux de NO et  $N_2$  nous suggère que ces points sont ceux situés dans le voisinage de la droite qui définit  $\theta$  (cf. figure 38). L'augmentation de  $\tau$  en fonction de  $Q_{NO}$  impose que l'on ait dans le dard  $[N(^4S)] > [NO]$  quel que soit  $Q_{NO}$ . Les résultats s'interprètent aisément en considérant que  $\tau$  correspond au pourcentage des molécules atteignant le dard.

Dans le cadre de cette interprétation, nous avons expérimenté une introduction de NO dans l'axe du tube à décharge. Les valeurs de  $\tau$  ne sont pas modifiées (compte tenu des erreurs expérimentales) (cf. 4°) pour les valeurs de  $Q_{N_2}$  faibles ( $Q_{N_2} \approx 645$   $l/h$ ). Pour  $Q_{N_2}$  élevé ( $\approx 1210$   $l/h$ ) l'instabilité du signal due probablement à l'introduction du conduit de NO sur le parcours de l'azote activé ne permet pas une mesure de  $\tau$ . Ces résultats ne permettent ni d'infirmer ni de confirmer l'interprétation proposée. Néanmoins, les rapports  $\tau/\theta$  ont pour tous les couples ( $Q_{NO}$ ,  $Q_{N_2}$ ) tels que  $Q_{NO} \geq 20$   $l/h$ , sauf le couple (20,2570) une valeur constante (cf. tableau XII), compte tenu des erreurs expérimentales, ce qui vient conforter notre interprétation.

β) S'il existe un effet d'adaptation de cavité similaire à celui décrit dans le paragraphe IV, 2° c, il ne peut être observé que lorsque les molécules sont introduites dans une région où  $[N(^4S)]$  est inférieure à  $[NO]$ , en effet même si le réglage de la cavité influe sur la valeur de  $[N(^4S)]$ ,  $\tau$  reste égal à 100 % tant que l'inégalité  $[N(^4S)] > [NO]$  est conservée. Il en est de même en ce qui concerne les variations de  $\rho$ .

Les résultats du paragraphe c) sont obtenus avec un rapport  $\frac{Q_{NO}}{Q_{N_2}}$  constant ( $2 \cdot 10^{-3}$ ). On en déduit  $\theta = 0,92 \cdot 10^{-2}$ , cette valeur est très faible relativement à celles du tableau XII. On peut alors admettre que NO est introduit à l'extérieur du dard et que les variations de  $\tau$  en fonction de  $Q_{N_2}$  sont liées simultanément à la diminution de  $\rho$  et à l'adaptation de la cavité différente pour chaque  $Q_{N_2}$ . La figure 42 représente  $\tau/\rho$  en fonction de  $Q_{N_2}$  et met en évidence l'effet d'adaptation de la cavité en fonction de  $Q_{N_2}$ .  $\tau/\rho$  présente un maximum pour  $Q_{N_2} = 1000 \text{ l/h}$ . Ce débit est différent de celui déterminé lors de l'étude de la destruction de  $NO_2$  (figure 33), mais la valeur de  $l$  est différente pour ces deux études.

#### 4°/ Erreurs expérimentales.

Les erreurs relatives  $\Delta Q_{NO} / Q_{NO}$  et  $\Delta \text{ppm}_r / \text{ppm}_r$  sont faibles. On a  $\Delta Q_{NO} / Q_{NO} \approx \Delta \text{ppm}_r / \text{ppm}_r \approx 1\%$ . Par contre, la mesure de  $Q_{N_2}$  effectuée à l'aide d'un débitmètre à flotteur (Brooks) est nettement moins précise et on a  $\Delta Q_{N_2} / Q_{N_2} \approx 10\%$ .

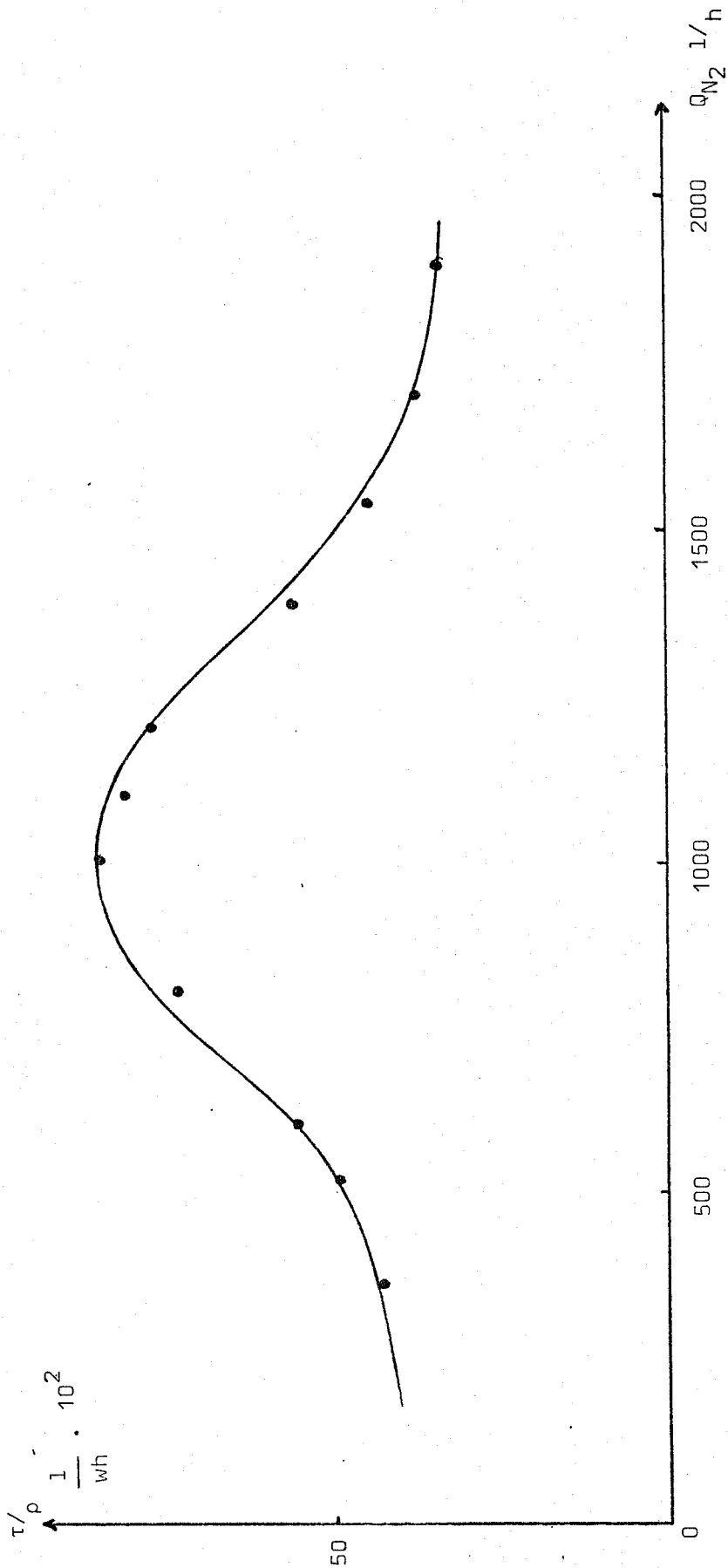
Le calcul de l'erreur relative sur le taux de destruction donne  $\Delta \tau / \tau \approx 12\%$ .

#### 5°/ Evaluation du coût énergétique de destruction.

a) Coût théorique :  $(C_{th})_{NO}$

L'énergie de dissociation de la molécule d'azote est de 9,76 eV. La création d'un atome  $N(^4S)$  nécessite donc une énergie deux fois moindre soit  $e = 4,88 \text{ eV}$ . La destruction totale d'une mole de monoxyde d'azote suivant la

Figure 42



réaction(III,9)nécessite une mole de  $N(^4S)$  et donc une énergie E telle que

$$E = eN \text{ où } N \text{ est le nombre d'Avogadro.}$$

L'application numérique donne  $E = 2,94.10^{24}$  eV, soit 0,13 kWh,  
on a donc

$$(C_{th})_{NO} = 0,13 \text{ kWh/mole NO.}$$

La production d'une tonne d'acide nitrique est accompagnée d'un dégagement de 3000 l de NO soit  $n \approx 134$  moles, d'où

$$(C_{th})_{NO} \approx 17,5 \text{ kWh/tonne acide nitrique.}$$

b) Coût expérimental et comparaison avec le coût théorique.

Dans le cas le plus favorable, soit  $Q_{N_2} = 300$  l/h et  $Q_{NO} = 98$  l/h, on a  $\tau = (96,4 \pm 12)\%$  (cf tableau XI).  $\tau$  est donc supérieur à 84,4 %. On peut estimer la quantité de NO détruite pendant une heure et exprimée en litres : q

$$q = Q_{NO} \cdot \tau \cdot 1 \text{ heure.}$$

L'énergie fournie pendant une heure étant de 0,5 kWh ( $P_i = 500$  watts) on a  $C_{NO} < 0,14$  kWh/mole NO donc très proche du coût théorique, ou encore

$$C_{NO} \leq 18 \text{ kWh/tonne acide nitrique.}$$

5°/ Conclusion.

Cette étude a permis de montrer que le générateur micro-onde utilisé pour la destruction de NO est très efficace, puisqu'on peut atteindre un coût énergétique proche du coût théorique et donc très inférieur à celui obtenu avec la décharge haute tension de M. Mattot (106).

L'étude de l'influence des principaux facteurs a surtout montré que la zone réactive (forte teneur en  $N(^4S)$ ) est constituée par le dard. Il convient donc sur le plan de la réalisation industrielle que la totalité du flux gazeux pollué à traiter ( $N_2 + NO$ ) soit en contact avec le dard.

Afin d'obtenir des taux de destruction plus élevés, il sera avantageux d'augmenter  $\rho$  en utilisant des valeurs de  $P_t$  plus élevées et de supprimer



l'effet d'adaptation de la cavité en gardant  $P_r$  nulle pour chaque  $Q_{N_2}$ . Ceci est réalisable avec la cavité II et constitue une des raisons pour lesquelles nous avons envisagé sa construction.

## VI - SYNTHESE DES RESULTATS.

$\alpha/$  Pour les valeurs de  $Q_{N_2} > 1210$  l/h,  $\tau$  est une fonction croissante de  $Q_{NO}$  à  $Q_{N_2}$  donné. Nous avons attribué ce fait à une répartition inhomogène de [NO] et identifié  $\tau$  au pourcentage des molécules de NO atteignant le dard (cf V, 3°). Le pourcentage de  $NO_2$  atteignant le dard doit également augmenter en fonction de  $Q_{NO_2}$  dans un certain domaine de valeurs de  $Q_{N_2}$  à  $Q_{N_2}$  donné.

L'étude de la destruction de  $NO_2$  a été menée avec des valeurs de  $Q_{N_2}$  comprises entre 350 et 1650 l/h (cf. IV, 2° a). La figure 32 montre que pour  $Q_{NO_2} \leq Q_{NO_2}^0$ , I décroît linéairement en fonction de  $Q_{NO_2}$  avec une pente très faible (pour  $Q_{NO_2} = Q_{NO_2}^0$ , on a  $\frac{I}{I_0} \approx 0,9$ ).

On a  $I = I_0 - aQ_{NO_2}$  pour  $Q_{NO_2} \leq Q_{NO_2}^0$  (avec  $a \ll 1$ , constante de proportionnalité), soit  $\frac{I}{I_0} = 1 - \frac{a}{I_0} Q_{NO_2}$ . On en déduit d'après (III,10) :

$$D = -\log_{10} \left( 1 - \frac{a}{I_0} Q_{NO_2} \right) = \frac{-\log \left( 1 - \frac{a}{I_0} Q_{NO_2} \right)}{2,3}$$

soit 
$$D \approx \frac{a}{2,3 \cdot I_0} Q_{NO_2} \quad (\text{III,15})$$

Soit  $[NO_2]_r$ , la concentration en  $NO_2$  dans la cellule (ie non détruite), on a d'après (III,11) et (III,15) :

$$[NO_2]_r = K Q_{NO_2} \quad \text{avec } K = \frac{a}{2,3 \cdot I_0} \epsilon L$$

On en déduit que le pourcentage de destruction est constant et... élevé puisque  $a \ll 1$ . Il faut donc admettre comme dans le cas de NO que  $[NO_2]$  est homogène pour ces valeurs de  $Q_{N_2}$ .

Les masses molaires de NO et  $NO_2$  étant respectivement  $m_{NO_2} = 46$  et

$m_{NO} = 30 \left( \frac{m_{NO_2}}{m_{NO}} \approx 1,5 \right)$ , on peut penser que les molécules de  $NO_2$  se répartissent plus facilement dans  $N_2^*$  et que les valeurs de  $Q_{N_2}$  sont trop faibles pour faire apparaître une inhomogénéité dans la répartition des molécules de  $NO_2$  immédiatement après leur introduction.

$\beta/$  Soient  $[N(^4S)]_e$  et  $[N(^4S)]_i$ , les concentrations respectives de  $N(^4S)$  à l'extérieur et à l'intérieur du dard. Les conditions de détection utilisées dans la destruction de  $NO_2$  (cf. IV, 1°) ont permis de mettre en évidence l'influence de l'adaptation de la cavité sur  $[N(^4S)]_e$ .

Celles utilisées dans la destruction de  $NO$  (cf. V, 1°) ont permis la mise en évidence de cette dernière sur  $[N(^4S)]_i$ .

$\gamma/$  On a (cf. V, 5°)  $C_{NO} \approx (C_{th})_{NO} \approx 0,13$  kWh/mole  $NO$ . Le coût énergétique théorique de destruction de  $NO_2$ ,  $(C_{th})_{NO_2}$  ne peut être défini étant donné que la réaction globale de destruction de  $NO_2$  n'est pas stoechiométrique, on peut seulement affirmer qu'il est supérieur à  $(C_{th})_{NO}$ . On a évalué le coût énergétique expérimental de destruction de  $NO_2$  (cf. IV, 3°)  $C_{NO_2} = 0,43$  kWh/mole  $NO_2$ .  $NO_2$  n'étant jamais pur, mais en équilibre avec son dimère  $N_2O_4$ , les débits mesurés  $Q_{NO_2}$  sont sous-estimés puisqu'en toute rigueur, on mesure  $Q_{NO_2} + N_2O_4$ , et que dans  $N_2^*$  la destruction de  $NO_2$  entraîne la réaction  $N_2O_4 \rightarrow 2 NO_2$ .  $C_{NO_2}$  est donc surestimé. On a alors

$$(C_{th})_{NO_2} > 0,13 \text{ kWh/mole } NO_2 \quad \text{et} \quad C_{NO_2} < 0,43 \text{ kWh/mole } NO_2.$$

## VII - DISPOSITIFS EXPERIMENTAUX.

### 1°/ Dispositif expérimental utilisé pour la destruction de $NO_2$ .

#### a) Description.

L'adjonction de  $NO_2$  dans  $N_2^*$  se fait à une distance  $d$  de la décharge (cf III et VII, 3°).

Le mélange réactionnel  $N_2^* + NO_2$  est véhiculé ensuite à travers une cellule constituée d'un tube de longueur 80 cm et de diamètre intérieur 40 mm, fermé aux extrémités par deux fenêtres en verre. L'extérieur de la cellule est peint en noir pour éviter les lumières parasites.

Les débits  $Q_{N_2}^*$  et  $Q_{NO_2}$  sont mesurés par des débitmètres respectivement Brooks et Rota.

Une lampe à Xénon alimentée sous 15 volts par un générateur de courant continu éclaire la fente d'entrée d'un monochromateur à réseau couvrant la gamme du proche UV, visible et IR. La fente de sortie du monochromateur émet une lumière dont la longueur d'onde balaye la gamme 4000 - 5000 Å absorbée par  $NO_2$ . Après avoir traversé la cellule, la lumière est reçue par un photomultiplicateur RCA 1P21 dont la réponse spectrale est maximale dans cette gamme. Le signal est recueilli sur un enregistreur potentiométrique par l'intermédiaire d'un adaptateur d'impédance.

Le schéma de principe est donné figure 43.

Le monochromateur, l'adaptateur d'impédance et l'enregistreur sont ceux décrits au chapitre II, 2e partie, § VI, 3° b.

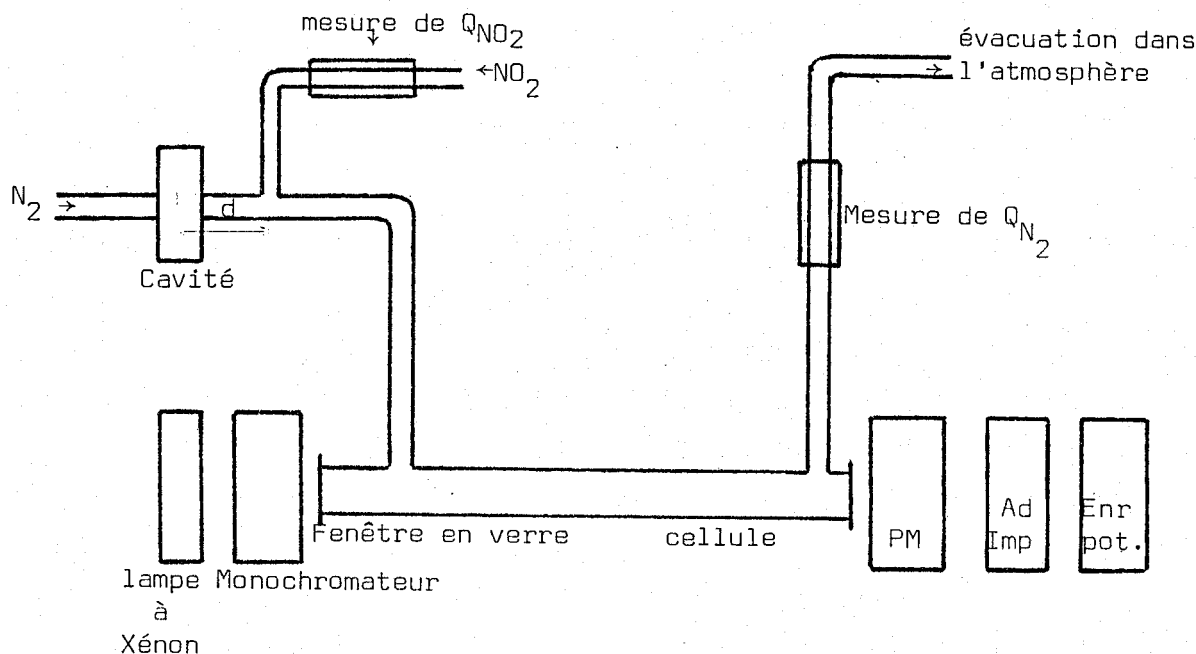


Figure 43

b) Spectre de  $\text{NO}_2$ .

L'étalonnage du monochromateur est réalisé avec une lampe spectrale ZnCdHg pour les valeurs de  $\lambda$  comprises entre 4000 et 5000 Å (gamme de longueur d'ondes absorbées par  $\text{NO}_2$ ).

La courbe de réponse de la lampe à Xénon et du photomultiplicateur  $I_0(\lambda)$  est obtenue entre 4000 et 5000 Å en balayant la cellule par un courant d'azote, ce gaz n'absorbant pas dans cette gamme de longueur d'onde. Puis  $\text{NO}_2$  est injecté à travers la cellule et en procédant de la même manière, on enregistre le signal  $I(\lambda)$ .

Nous pouvons donc point par point déterminer une suite de rapports  $\frac{I_0}{I}$  qui permet de calculer la densité optique  $D$ . ( $D = \log_{10} \frac{I_0}{I}$ ) et reconstituer ainsi le spectre de  $\text{NO}_2$  (figure 44).

c) Remarques.

-  $\text{NO}_2$  bout à  $21^\circ\text{C}$  à la pression atmosphérique, par conséquent la température ambiante du laboratoire doit être supérieure à cette valeur.

- La présence éventuelle de  $\text{N}_2\text{O}_4$  dans la cellule n'est pas un problème du point de vue spectroscopique puisque T.C. Hall et F.E. Blacet (111) ont montré que  $\text{N}_2\text{O}_4$  n'absorbe plus au-delà de 3900 Å.

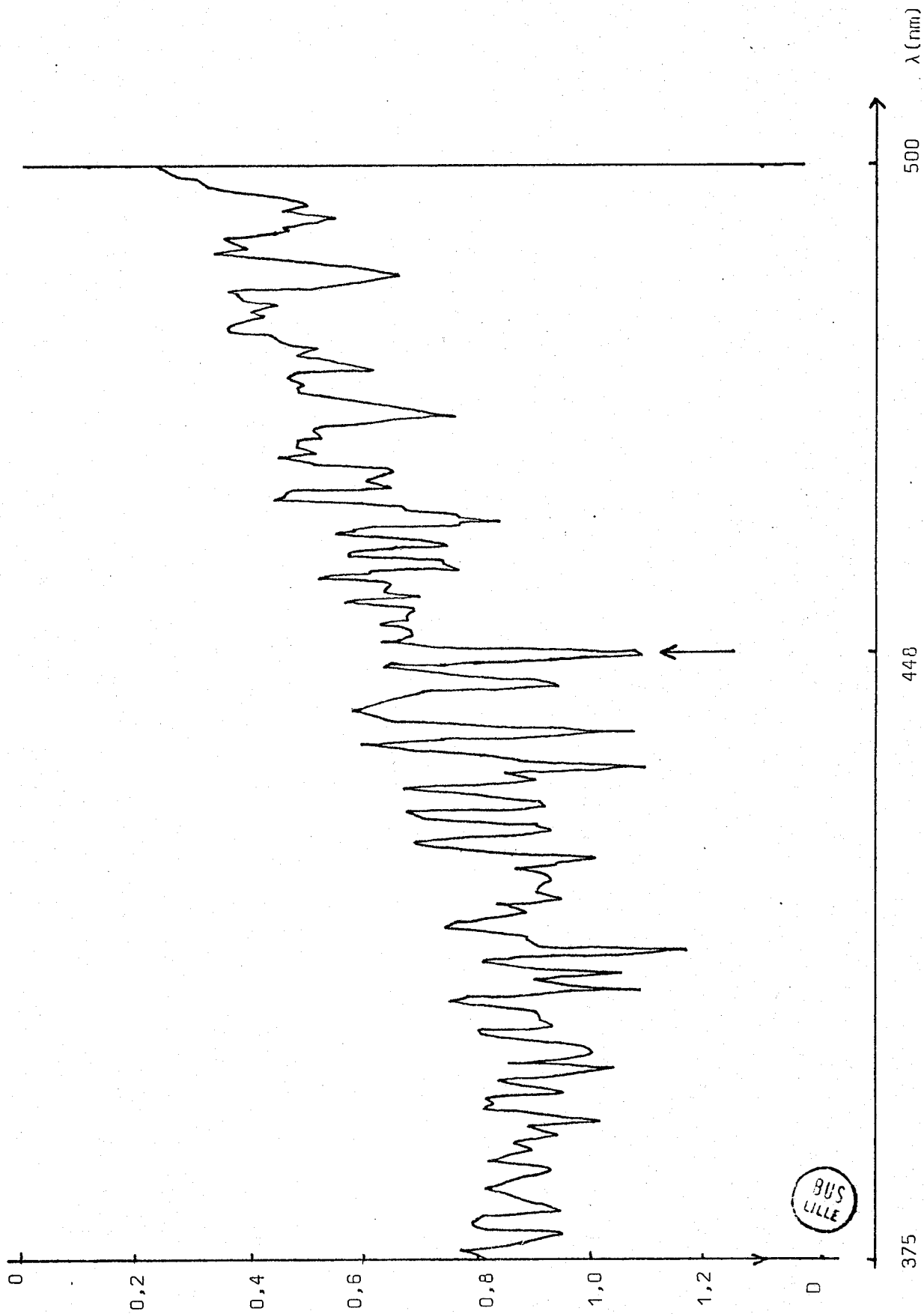
2°/ Dispositif expérimental utilisé pour la destruction de NO.

NO possède un spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain vers  $1850\text{-}1900\text{ cm}^{-1}$  (112). A cette longueur d'onde, il faut utiliser une cellule de mesure dont les fenêtres sont constituées de monocristaux alcalins, ce qui rend l'appareillage délicat. Nous avons donc abandonné la méthode de détection spectrophotométrique utilisée dans la destruction de  $\text{NO}_2$ .

La méthode que nous avons utilisée consiste en un dosage en retour basé sur la mesure de la différence entre les proportions de NO introduites dans  $\text{N}_2^*$  et celles obtenues après la réaction.

Les proportions de NO introduites à une distance  $d$  de la décharge dans l'azote activé sont calculées à partir des débits mesurés  $Q_{\text{NO}}$  et  $Q_{\text{N}_2}$  et

Figure 44



exprimés en particules par million (ppm<sub>i</sub>).

$$\text{On a } \text{ppm}_i = \frac{Q_{\text{NO}}}{Q_{\text{N}_2} + Q_{\text{NO}}} \cdot 10^6 \quad (\text{III},13)$$

$Q_{\text{NO}}$  et  $Q_{\text{N}_2}$  sont déterminés à l'aide de débitmètres respectivement Rota et Brooks.

Les proportions restantes exprimées de la même manière (ppm<sub>r</sub>) sont directement mesurées par un analyseur NO/NO<sub>x</sub> (Beckman modèle 951 A) basé sur le principe de la chimiluminescence par l'ozone et dont la gamme de réponse est 0 - 10 000 ppm.

L'échantillon est continûment prélevé à une distance d'environ 80 cm de la décharge et envoyé dans l'analyseur avec un débit de l'ordre de 2 l/min assuré par une pompe (Beckman).

Le schéma de principe est donné figure 45.

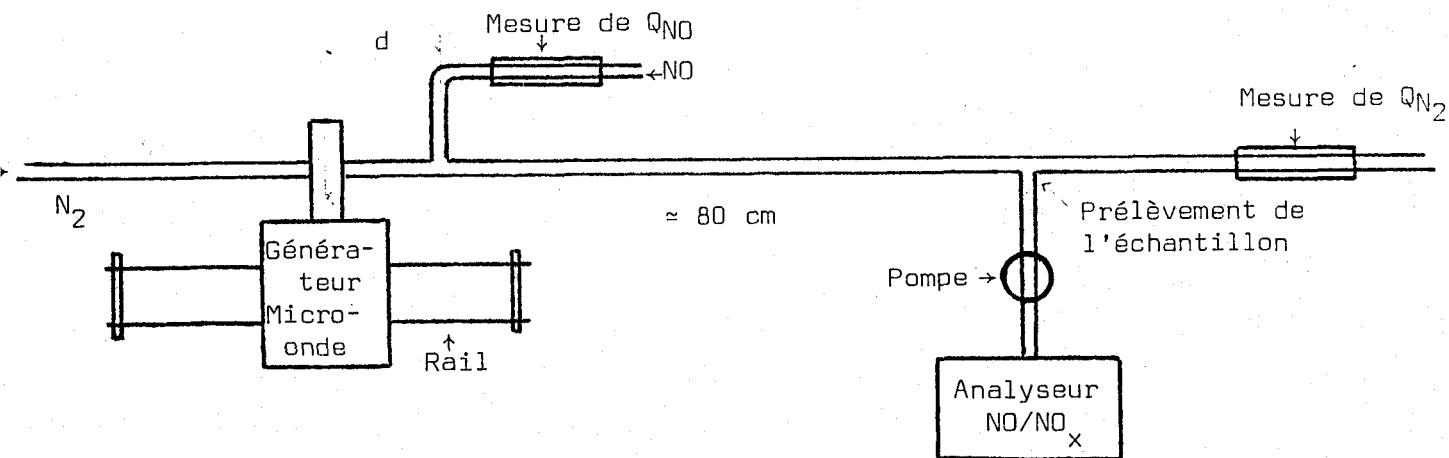


Figure 45

3°/ Dispositif permettant de faire varier d.

Le générateur est posé sur un plateau qui peut rouler sur un rail parallèlement au tube à décharge. La cavité étant solidaire du générateur, le déplacement de celui-ci engendre la variation de d (figure 45).

4°/ Pureté des gaz utilisés.

Gaz	Dénomination	Pureté
N <sub>2</sub>	R	Teneurs en O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O < 10 ppm
N <sub>2</sub>	U	Teneurs en O <sub>2</sub> et H <sub>2</sub> O < 5 ppm
N <sub>2</sub>	N 48	> 99,998 %
NO	N 20	> 99,0 %
NO <sub>2</sub>		≈ 99,5 %

Tableau XIII

VIII - CONCLUSION.

Il est possible d'utiliser l'énergie micro-onde pour entreprendre la destruction des oxydes d'azote NO et NO<sub>2</sub> à pression atmosphérique. Cette destruction est très efficace puisque le rendement énergétique peut être dans certaines conditions, proche du rendement théorique :

- Les impuretés présentes dans l'azote favorisant la destruction sont un atout en faveur de l'installation industrielle de notre procédé.

- L'état des parois joue un rôle important.

- L'introduction de NO<sub>x</sub> doit se faire dans le dard. La probabilité de collision entre l'atome d'azote et la molécule NO<sub>x</sub> est régie par le régime de l'écoulement des fluides et, par ce biais, par la géométrie de la chambre où s'effectuent les mélanges gazeux.

- Pour étudier l'influence du débit d'azote, il conviendrait de travailler à P<sub>t</sub> constante, ce qui n'est pas réalisable avec la cavité I.

Les trois derniers points exposés ci-dessus nous ont incités à entreprendre la construction de la cavité II et à mettre au point un dispositif permettant de supprimer l'influence des parois (cf. chap. II, 2e partie, IV).

L'existence de la postluminescence de Lewis Rayleigh avec la cavité II témoigne d'une concentration appréciable en  $N^4S$  entraînant pour  $NO_2$  et  $NO$  une destruction possible loin de la décharge. Pour chaque débit d'azote, il est possible d'obtenir  $P_r$  nulle, donc pour  $P_i$  constante,  $P_t$  constante.



## CHAPITRE IV

DETECTION PAR SPECTROSCOPIE RAMAN  
DE L'AZOTE VIBRATIONNELLEMENT EXCITE DANS L'AZOTE ACTIVE

## I - INTRODUCTION

La spectroscopie Raman mettant à profit la diffusion d'un rayonnement laser par les molécules du gaz permet de détecter la présence de  $N_2(v)$  dans l'azote activé. Ainsi L.Y. Nelson, A.W. Saunders Jr, A.B. Harvey et G.O. Neely (113) ont pu mettre en évidence les raies Stokes et anti-Stokes correspondant respectivement aux transitions  $v = 0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$  et  $v = 1 \rightarrow 0, 2 \rightarrow 1, 3 \rightarrow 2$  dans la postluminescence de l'azote activé à 200 torrs. Avec un laser (verre - néodyme - phosphate) pulsé, pouvant délivrer une énergie de 0,515 joule ( $\lambda = 527$  nm) pendant 40 ns et une décharge électrique pulsée (0,2 $\mu$ s) V.B. Podobedov, A.M. Pyndyk et Kh.Sterin (114) étudient l'influence du temps séparant la décharge et l'observation sur les populations vibrationnelles dans l'azote activé à 100 torrs : 150  $\mu$ s après la décharge, les bandes  $0 \rightarrow 1, 1 \rightarrow 2, 2 \rightarrow 3$  et  $3 \rightarrow 4$  sont détectées, pour un temps de 50 ms seules les bandes  $0 \rightarrow 1$  et  $1 \rightarrow 2$  apparaissent. Dans des conditions similaires, c'est-à-dire en utilisant un laser pulsé (fréquence de répétition : 12,5 Hz) et une décharge pulsée, les mêmes auteurs (115) détectent dans l'azote activé à 150 torrs,  $N_2(v)$  excité à des niveaux vibrationnels aussi élevés que  $v = 16$ , pour des temps séparant la décharge et l'observation compris entre 0,5 et 500  $\mu$ s. Les signaux sont enregistrés après 2500 tirs laser.

Les raies Stokes étant beaucoup plus intenses que les raies anti-Stokes, ces dernières n'offrent que peu d'intérêt en général, néanmoins il peut s'avérer dans certains cas particuliers, plus intéressant de considérer les raies anti-Stokes :

- par exemple, lorsque la transition Stokes  $v = 1 \rightarrow 2$  masque la structure rotationnelle de la bande fondamentale ( $v = 0 \rightarrow 1$ ) (36) ou en opérant

avec deux rayonnements laser cohérents (CARS) (41) (116) (cf. Chap. I §II,1°c γ)

Il apparaît que la détection de  $N_2(v)$  dans l'azote activé s'effectue généralement pour des pressions assez importantes (100 à 200 torrs) et à l'endroit où se produit la décharge pulsée. Il nous a donc paru intéressant de détecter  $N_2(v)$  dans l'azote activé à des pressions plus faibles (10 à 70 torrs) et produit par une décharge continue (à l'aide de la cavité II). L'observation a lieu à une distance  $d$  de la décharge que l'on peut faire varier continûment entre 17 et 80 cm environ. L'influence de la puissance micro-onde incidente, de l'adjonction d'oxygène, de la pression et de la distance  $d$  est étudiée.

Les résultats expérimentaux permettent d'évaluer les rapports de populations vibrationnelles, ainsi que le pourcentage de molécules vibrationnellement excitées.

## II - L'EFFET RAMAN.

### 1°/ Historique.

La diffusion par un milieu matériel d'un rayonnement monochromatique s'accompagne d'un phénomène de changement de longueur d'onde. Ce fait fut prévu théoriquement par Smekal en 1923 et mis en évidence par Sir C.V. Raman en 1928 (117) qui obtint le prix Nobel en 1930 pour cette découverte. Celle-ci fut aussitôt mise à profit pour l'étude de nombreux échantillons et permit l'établissement de la structure moléculaire de nombreux composés. Néanmoins, les rayonnements monochromatiques étaient issus de lampes spectrales munies de filtres (donc de faible intensité) et les radiations diffusées étaient analysées grâce à des spectrographes à prismes (faible résolution). On compensait la très faible intensité des spectres par des temps de poses photographiques très longs. Lors de l'apparition des spectromètres infrarouges susceptibles de donner plus commodément le même genre d'informations, la technique Raman fut rapidement délaissée. (La théorie montre pourtant que les informations données par les spectres infrarouges et Raman sont complémentaires (cf. 4°)). Ce n'est qu'en 1960 avec l'apparition des lasers et des instruments de détection bénéficiant des progrès de l'électronique que la spectroscopie Raman connut un regain d'intérêt. A l'heure actuelle, la spectroscopie Raman est très utilisée, elle est devenue un instrument d'investigation aussi efficace que la spectroscopie infrarouge.

2°/ Observation expérimentale de l'effet Raman.

Quand on éclaire un milieu matériel (échantillon) par un faisceau de lumière monochromatique de fréquence  $\nu_0$  (radiation excitatrice), on constate qu'un rayonnement très faible est diffusé dans toutes les directions de l'espace (figure 46). L'analyse du rayonnement diffusé montre que la plupart des photons ont la fréquence  $\nu_0$ , ce phénomène est appelé diffusion Rayleigh. Pour moins de 1 % des photons diffusés, un changement de fréquence est observé et cela correspond à l'effet Raman.

Soit  $\nu_d$  la fréquence des photons ainsi diffusés, deux cas peuvent se présenter :

$$\nu_d < \nu_0 \quad \nu_d = \nu_0 - \nu_i \quad \text{diffusion Raman Stokes}$$

$$\nu_d > \nu_0 \quad \nu_d = \nu_0 + \nu_i \quad \text{diffusion Raman anti-Stokes.}$$

Les écarts de fréquence  $\nu_i$  sont caractéristiques des molécules constituant l'échantillon, ils ne dépendent pas du choix de  $\nu_0$ . Le nombre de photons diffusés à la fréquence  $\nu_d$  dépend de  $\nu_0$ , il est proportionnel à  $\nu_0^4$  en première approximation, il est donc plus avantageux d'utiliser la fréquence excitatrice la plus élevée possible (cf. V 2°).

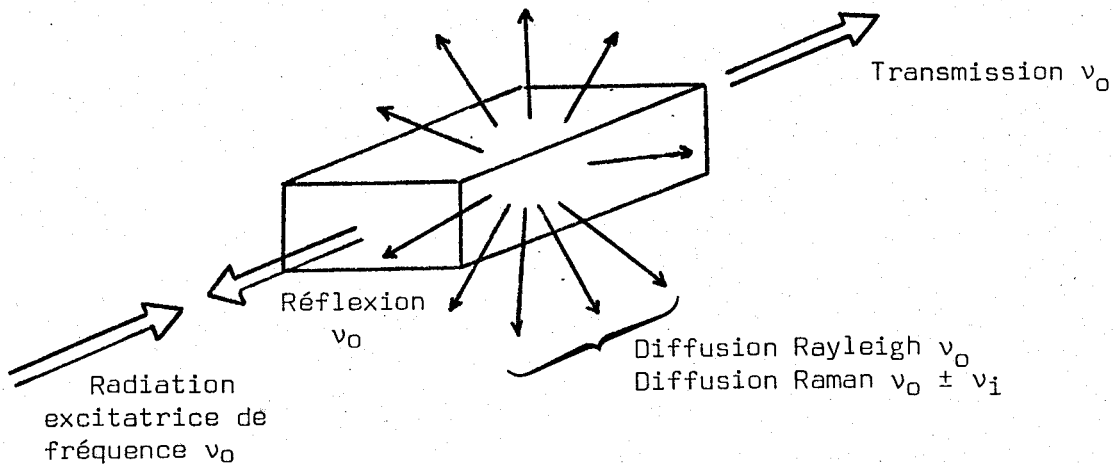


Figure 46

3°/ Interprétation de l'effet Raman.

Les photons excitateurs, de fréquence  $\nu_0$ , possèdent une énergie  $E = h \nu_0$ . Lorsqu'un photon irradie une molécule ayant l'énergie  $E_i$  ( $i = 0, 1, 2$  etc...) (cf. Figure 47), il peut lui communiquer son énergie en portant la molécule à un niveau élevé d'énergie  $E'$  :

$$E' = E_i + h\nu_0$$

Cependant, ce niveau d'énergie  $E'$  n'est pas un des niveaux d'énergie permis de la molécule. Le système évolue alors vers un état stable en rayonnant un photon dans une direction quelconque. Si le niveau final est identique au niveau initial, le photon a une fréquence  $\nu_0$  (diffusion Rayleigh), s'il est différent, le photon a une fréquence  $\nu_d \neq \nu_0$  (diffusion Raman). L'effet Raman Stokes s'interprète par une transition partant du niveau le moins élevé (donc le plus peuplé). Inversement, les transitions anti-Stokes ont pour origine des niveaux plus élevés (donc moins peuplés). La probabilité d'observation des raies anti-Stokes est donc plus faible que pour les raies Stokes.

Il est clair qu'un spectre Raman va présenter une raie très intense de fréquence  $\nu_0$ , avec de part et d'autre symétriquement disposées une série de pics de faible intensité. Les raies Raman sont repérées non par les fréquences  $\nu_d$ , mais par une valeur caractéristique de la molécule  $\bar{\Delta\nu} = \bar{\nu}_i$  exprimée en  $\text{cm}^{-1}$ .

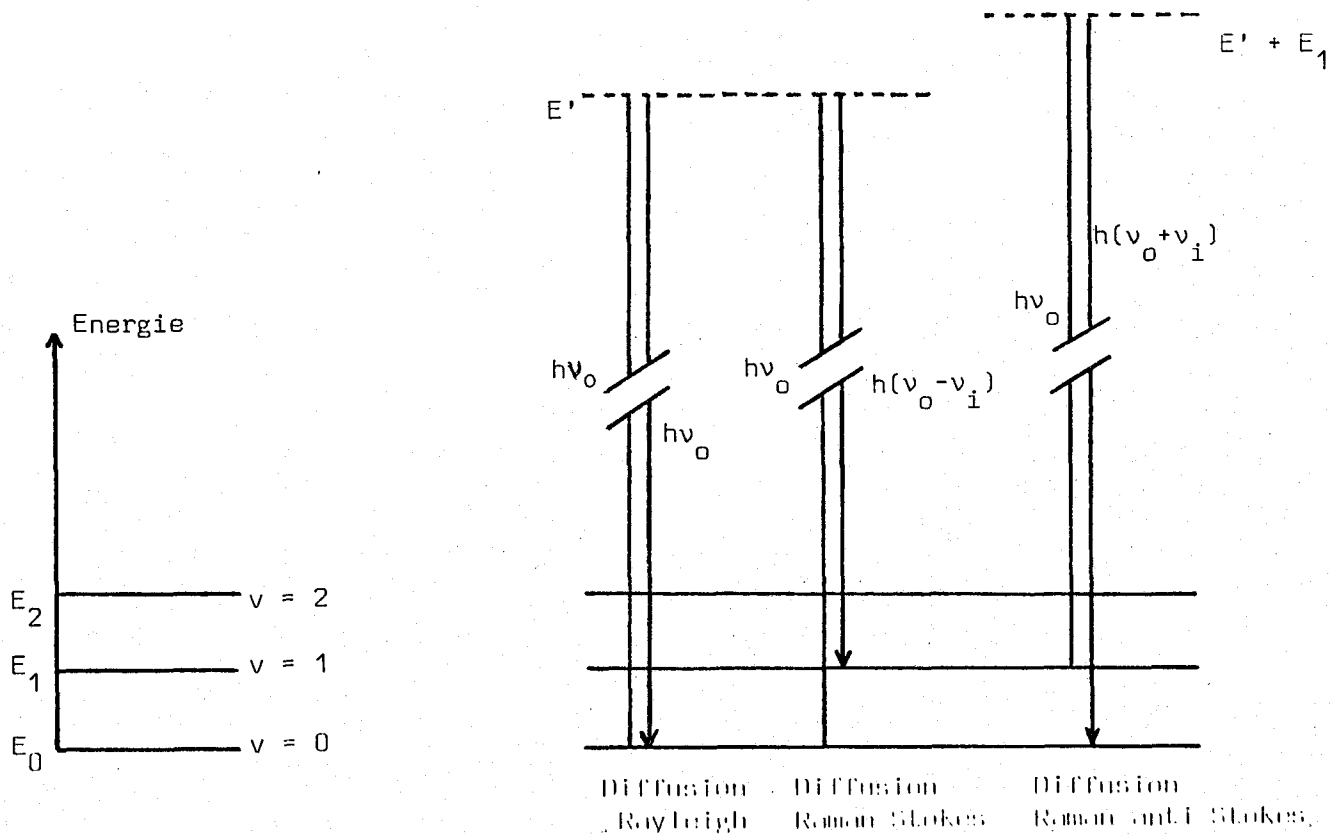


Figure 47

La figure 47 représente les niveaux énergétiques vibrationnels d'une molécule et les transitions vibrationnelles de diffusion.

4°/ Molécules actives en infrarouge, molécules actives en Raman.

L'examen des aspects théoriques et expérimentaux des deux méthodes infrarouge et Raman montre qu'il est indispensable de les employer toutes deux conjointement pour extraire le maximum d'informations sur le spectre de vibration d'une molécule. En particulier, si la molécule possède un centre de symétrie (ex.  $N_2$ ), il n'existe aucune vibration commune aux spectres infrarouge et Raman. Les vibrations symétriques par rapport à ce centre (gerade, ex.  $N_2 (X^1\Sigma_g^+, B^3\Pi_g)$ ) sont actives en Raman, mais inactives en infrarouge et inversement pour les vibrations antisymétriques (ungerade, ex  $N_2 (A^3\Sigma_u^+)$ ).

a) Molécules actives en infrarouge.

Le moment électrique dipolaire  $\vec{\mu}$  traduit la dissymétrie de la répartition des charges électriques dans la molécule.

$$\vec{\mu} = Qr$$

r est la distance internucléaire que l'on peut écrire

$$r = r_0 + q$$

avec  $r_0$  la distance internucléaire au repos et q l'élongation due à la vibration.

Si les vibrations de la molécule entraînent une variation du moment dipolaire :

$$\left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0, \text{ la molécule est active en infrarouge.}$$

Il en résulte par exemple que dans la molécule  $N_2$  dans un état g (gerade) électriquement symétrique qui n'a pas de moment dipolaire électrique, on a  $\vec{\mu} = 0$  et  $\left( \frac{\partial \vec{\mu}}{\partial q} \right)_{q=0} = 0$ , et la molécule n'a pas de spectre infrarouge.

b) Molécules actives en Raman.

Sous l'influence du champ excitateur  $\vec{E}$ , la distorsion du nuage électronique fait apparaître un moment dipolaire induit  $\vec{\mu}_i$  qui est proportionnel

au champ en première approximation :

$$\vec{\mu}_i = [\alpha] \vec{E}$$

où  $[\alpha]$  est le tenseur de polarisabilité.

Si les vibrations de la molécule s'accompagnent d'une variation de la polarisabilité :

$$\left( \frac{\partial \alpha}{\partial q} \right)_{q=0} \neq 0, \text{ la molécule est active en Raman.}$$

### III - RESULTATS EXPERIMENTAUX.

#### 1°/ Détection du signal.

Le dispositif expérimental est décrit au § V.

Les photons Raman diffusés dans un angle solide  $\Omega$  autour de la direction  $z$  sont analysés (cf. 2° b  $\zeta$  et V 4°). Un spectre caractéristique est représenté figure 48. Un tel signal est obtenu par l'accumulation de 20 signaux consécutifs correspondant chacun à un tir laser. La bande froide correspond à la transition  $v = 0 \rightarrow v = 1$ , les bandes chaudes respectivement à des transitions  $v = 1 \rightarrow 2$ ,  $v = 2 \rightarrow 3$ ,  $v = 3 \rightarrow 4$ ,  $v = 4 \rightarrow 5$ ,  $v = 5 \rightarrow 6$ .

Les rapports  $\frac{I_{v \rightarrow v+1}}{I_{v+1 \rightarrow v+2}}$  qui seront étudiés dans ce chapitre seront notés

$$\frac{I_v}{I_{v+1}}$$

$I_{v \rightarrow v+1}$  est l'intensité de la bande que nous avons évaluée en considérant la hauteur du pic.\*

La bande froide est située à  $2330 \text{ cm}^{-1}$  de l'excitatrice ; la première et la deuxième bande chaude sont respectivement à  $2300$  et  $2270 \text{ cm}^{-1}$  environ. Les bandes sont espacées de  $28,3 \text{ cm}^{-1}$ .

#### 2°/ Reproductibilité des mesures

a) Série de mesures, écart type.

La mesure des rapports  $\frac{I_1}{I_0}$ ,  $\frac{I_2}{I_0}$  et  $\frac{I_3}{I_0}$  effectuée plusieurs fois dans

\* Cette approximation est justifiée par les résultats du paragraphe suivant.

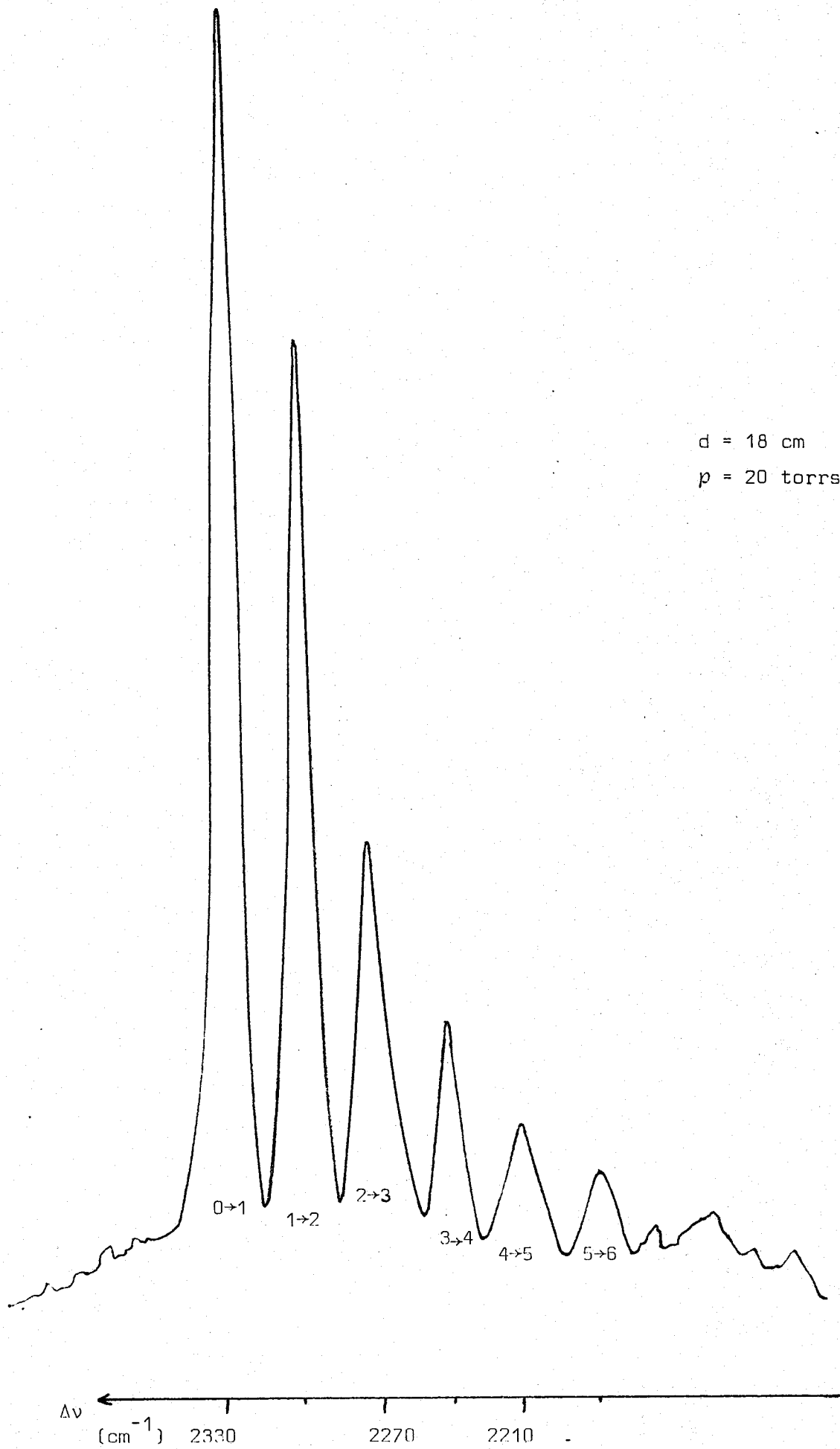


Figure 48



les mêmes conditions ( $p, P_i, d$ ) permet de déterminer les valeurs moyennes  $\left\langle \frac{I_1}{I_0} \right\rangle, \left\langle \frac{I_2}{I_0} \right\rangle, \left\langle \frac{I_3}{I_0} \right\rangle$  ainsi que les écarts types correspondants :  $\sigma_i$ .

$$\sigma_i = \sqrt{\frac{n \Sigma \left( \frac{I_i}{I_0} \right)^2 - \Sigma \left( \frac{I_i}{I_0} \right)^2}{n(n-1)}}$$

où  $n$  est le nombre de mesure et  $i = 1, 2$  ou  $3$ .

Nous avons appelé série de mesures, un ensemble de mesures effectuées les unes à la suite des autres dans un temps restreint (par exemple 3 heures), en laissant inchangées les conditions de détection et opératoires ( $p, P_i, d$ ). Chaque série comporte environ 4 ou 5 enregistrements qui permettent de calculer une valeur moyenne et un écart type pour chacun de ces rapports. 6 séries de mesures ont été effectuées. L'écart type maximal calculé pour ces 6 séries permet d'estimer les erreurs relatives :  $\frac{I_0 \Delta I_1}{I_1 I_0} = 10,5 \%$ ,  $\frac{I_1 \Delta I_2}{I_2 I_1} = 18,5 \%$ ,  $\frac{I_0 \Delta I_2}{I_2 I_0} = 15 \%$ .

Lorsqu'on compare des mesures effectuées dans les mêmes conditions, mais appartenant à des séries différentes, le calcul de l'écart type permet d'estimer :  $\frac{I_0 \Delta I_1}{I_1 I_0} = 13 \%$ ,  $\frac{I_0 \Delta I_2}{I_2 I_0} = 24 \%$ ,  $\frac{I_0 \Delta I_3}{I_3 I_0} = 28 \%$ .

L'augmentation de la valeur de l'écart type pourrait trouver son origine dans les faits suivants :

- dégradation progressive du tube à décharge (cf. Chap. II)
- variation de l'intensité du rayonnement laser (cf. b,  $\alpha$ )
- introduction des erreurs relatives  $\frac{\Delta p}{p}, \frac{\Delta P_i}{P_i}, \frac{\Delta d}{d}$  d'une série à l'autre.

La précision sur les rapports  $\frac{I_2}{I_0}$  et  $\frac{I_3}{I_0}$  étant plus faible, nous sommes intéressés plus particulièrement au rapport  $\frac{I_1}{I_0}$ .

Ces résultats justifient l'approximation que nous avons faite en considérant que l'intensité d'une bande est proportionnelle à sa hauteur et non à l'aire sous le pic.

b) Estimation du rapport signal sur bruit quantique théorique.

Le nombre de photons Raman émis par l'échantillon dans l'angle solide  $\Omega$  autour de la direction z (cf.  $\zeta$ ) étant très faible (même après accumulation de 20 signaux correspondant chacun à un tir laser), il existe un bruit théorique photonique qu'il nous a paru intéressant d'évaluer afin de le comparer avec la précision sur les mesures précédemment discutées.

$$\text{On a } \frac{S}{B} = \frac{N_e}{\sqrt{N_e}} = \sqrt{N_e} \quad (\text{IV},1)$$

où  $N_e$  est le nombre de photo électrons émis par la photocathode du détecteur.

$N_e$  est donné par la formule suivante :

$$N_e = N_\rho \cdot \frac{d\sigma}{d\Omega} \cdot l \cdot \tau_1 \cdot \tau_2 \cdot \Omega \cdot N \cdot \rho \quad (\text{IV},2)$$

$\alpha/ N_\rho$  est le nombre de photons incidents (ie ceux du faisceau laser)

Soit E l'énergie d'un tir laser de longueur d'onde  $\lambda$ , on a :

$$N_\rho = \frac{E}{h\nu}$$

avec  $E \approx 1$  joule et  $\nu = \frac{c}{\lambda} = 5,64 \cdot 10^{14}$  Hz ( $\lambda = 532$  nm).

$N_\rho$  est de l'ordre de  $2,68 \cdot 10^{18}$  photons.

$\beta/ \frac{d\sigma}{d\Omega}$  est la section efficace différentielle de diffusion, pour l'azote et  $\lambda = 532$  nm,  $\frac{d\sigma}{d\Omega} = 0,46 \cdot 10^{-30}$  cm<sup>2</sup>/sr (118).

$\gamma/ l$ , la longueur de trace diffusante analysée, est calculée à partir de la hauteur de la fente d'entrée du spectromètre ( $L = 20$  mm) et du grossissement de l'objet analysé ( $G = \frac{380}{170} \approx 2,24$ ) (cf. figure 49). La fente d'entrée du spectromètre est dans le plan de l'image.

$$l = \frac{L}{G} = \frac{20}{2,24} = 8,9 \cdot 10^{-1} \text{ cm.}$$

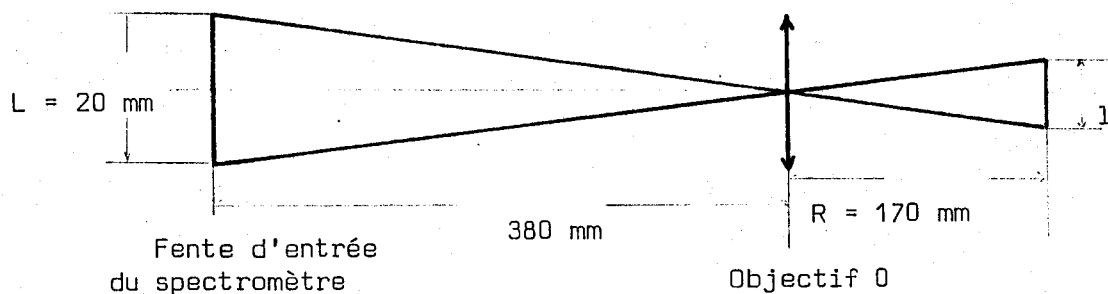


Figure 49

$\delta / \tau_1$  est le coefficient de transmission des optiques de transfert (lame à faces parallèles, miroir, objectif 0) (cf. Figure 49, V 3° a, V 4°)

$$\tau_1 \approx (0,9)^3 \approx 0,7.$$

$\epsilon / \tau_2$  est le coefficient de transmission du spectromètre comprenant un réseau et un miroir (coefficient de transmission du réseau = 0,53 (119)).

$$\tau_2 \approx 0,53 \times 0,9 \approx 0,5$$

$\zeta / \Omega$  est l'angle solide de collection qu'on estime en recherchant graphiquement la surface utile de l'objectif 0 (ie l'ensemble des points de O situés sur la trajectoire des photons qui atteignent le réseau) en tenant compte d'une inclinaison du réseau de 36° par rapport à la verticale. Le réseau est carré (10 cm x 10 cm) et ouvert à  $f/_{10}$ . La symétrie du système n'étant pas cylindrique, deux études graphiques ont été nécessaires (vue de dessus et vue de côté).

La surface utile S de l'objectif 0 est de l'ordre de 10 cm<sup>2</sup> (sa surface totale est de l'ordre de 20 cm<sup>2</sup>).

$$\Omega = \frac{4\pi S}{4\pi R^2} \approx \frac{10}{17^2} \approx 3,4 \cdot 10^{-2} \text{ sr}$$

$\eta / N$  est la densité moléculaire.

$N = 3,54 \cdot 10^{16}$ . p molécules/cm<sup>3</sup> où p est la pression dans l'échantillon exprimée en torrs.

$\theta / \rho$  est le rendement quantique de la photocathode (ie le nombre de photo électrons émis par rapport au nombre de photons reçus)

$$\rho = 3,3 \% (120).$$

D'après (IV,2) et les résultats numériques obtenus dans les paragraphes  $\alpha$  à  $\theta$ , on peut estimer  $N_e$

$$N_e = 15,58 \rho$$

En conclusion, dans le cas d'un tir laser de 1000 mJ, on obtient 15,6 photo électrons par torr.

Dans le tableau XIV, nous avons représenté quelques valeurs de  $B/S$  pour différentes pressions (10,20, 40, 70 torrs) et pour différentes valeurs de  $n$  (nombre de tirs laser).

$\rho$ torrs $n$	10	20	40	70
1	8 %	6 %	4 %	3 %
10	3 %	2 %	1 %	1 %
20	2 %	1 %	0,9 %	0,6 %

TABLEAU XIV

Pour  $n = 20$ , la plus grande imprécision est de l'ordre de 2 % pour  $\rho = 10$  torrs. Le phénomène n'apporte donc qu'une contribution minime aux imprécisions expérimentales.

### 3°/ Estimation des températures vibrationnelles.

La connaissance des rapports  $\frac{I_0}{I_1}$  et  $\frac{I_1}{I_2}$  permet de calculer les températures vibrationnelles  $T_{vib}$  exprimées en Kelvin.

Soit  $n_v$  la population du niveau d'énergie  $E_v$  (cf. figure 47) dans la statistique de Maxwell-Boltzmann,  $n_v$  peut être exprimée par la formule suivante :

$$n_v = \frac{N}{Z} g_v \exp\left(\frac{-E_v}{kT_{\text{vib}}}\right) \quad (\text{IV, 3})$$

où : N est le nombre total de molécules à l'état  $X^1\Sigma_g^+$  contenues dans l'échantillon

: Z est la fonction de partition

:  $g_v$  est la dégénérescence du niveau d'énergie  $E_v$  (les vibrations n'étant pas dégénérées, on a  $g_v = 1$ ).

En tenant compte du premier terme d'anharmonicité, on a

$$E_v = (\omega_e - \omega_e x_e)v - (\omega_e x_e)v^2 \quad \text{avec pour la molécule } N_2 \text{ dans l'état } X^1\Sigma_g^+ :$$

$$\omega_e = 2358 \text{ cm}^{-1} \quad \text{et } \omega_e x_e = 14,135 \text{ cm}^{-1} \quad (121).$$

D'après (IV, 3), le rapport des populations s'écrit :

$$\frac{N_v}{n_v + 1} = \exp \frac{E_{v+1} - E_v}{kT_{\text{vib}}(v)} \quad (\text{IV, 4})$$

d'où

$$T_{\text{vib}}(v) = \frac{E_{v+1} - E_v}{k \log \frac{n_v}{n_v + 1}} \quad (\text{IV, 5})$$

L'intensité de la bande  $v \rightarrow v+1$  ( $I_v \rightarrow v+1$  noté  $I_v$ ) est proportionnelle à  $n_v$ , on a dans l'approximation de l'oscillateur harmonique (114)(122)

$$I_v \sim (\omega_{\text{ex}} - \Delta E_v)^4 n_v \alpha'_v{}^2 \quad (\text{IV, 6})$$

avec  $\omega_{\text{ex}}$  la pulsation du rayon laser (excitatrice).

$$\Delta E_v = E_{v+1} - E_v = \omega_e - 2\omega_e x_e (v+1) = 2358 - 28,3 (v+1) \text{ cm}^{-1}$$

$\alpha'_v = \alpha'_0 \sqrt{v+1}$  où  $\alpha'_0$  est la dérivée du tenseur polarisabilité (cf II, 4° b) pour la transition  $0 \rightarrow 1$ .

D'après (IV, 6), on déduit :

$$\frac{I_v}{I_{v+1}} = \left( \frac{\omega_{\text{ex}} - \Delta E_v}{\omega_{\text{ex}} - \Delta E_{v+1}} \right)^4 \cdot \frac{n_v}{n_{v+1}} \cdot \left( \frac{v+1}{v+2} \right) \quad (\text{IV, 7})$$

En posant  $\Omega = \omega_{ex} - \Delta E_V$ , on a  $\omega_{ex} - \Delta E_V + 1 = \Omega - 2\omega_{ex}x_e$ .  
 Pour  $\lambda = 532 \text{ nm}$  (cf. V 2°), on a  $\omega_{ex} = 18797 \text{ cm}^{-1}$ , la valeur minimale de  $\Omega$ ,  $\Omega_{\min}$  est obtenue lorsque  $\Delta E_V$  est maximal (ie pour  $v = 0$ )

$$\Omega_{\min} = 18797 - 2330 = 16467 \text{ cm}^{-1}.$$

En conséquence, puisque  $2\omega_{ex}x_e = 28,3 \text{ cm}^{-1}$ , on peut écrire :

$$\Omega \geq \Omega_{\min} \gg 2\omega_{ex}x_e$$

d'où

$$\frac{I_V}{I_{V+1}} = \left( \frac{\Omega}{\Omega - 2\omega_{ex}x_e} \right)^4 \frac{n_V}{n_{V+1}} \left( \frac{v+1}{v+2} \right) \approx \left( 1 + \frac{8\omega_{ex}x_e}{\Omega} \right) \frac{n_V}{n_{V+1}} \left( \frac{v+1}{v+2} \right)$$

on fera l'approximation  $1 + \frac{8\omega_{ex}x_e}{\Omega} \approx 1$

soit 
$$\frac{I_V}{I_{V+1}} = \frac{n_V}{n_{V+1}} \cdot \frac{v+1}{v+2} \quad (\text{IV, 8})$$

D'après (IV, 5) et (IV, 8), on a donc :

$$T_{\text{vib}}(v) = \frac{E_{V+1} - E_V}{k \text{ Log} \left[ \frac{I_V}{I_{V+1}} \cdot \frac{v+2}{v+1} \right]} \quad (\text{IV, 9})$$

Si on veut exprimer  $E_{V+1} - E_V$  en  $\text{cm}^{-1}$

$$T_{\text{vib}}(v) = \frac{(E_{V+1} - E_V) 100 \text{ hc}}{k \text{ Log} \left[ \frac{I_V}{I_{V+1}} \cdot \frac{v+2}{v+1} \right]} = \frac{\Delta E_V}{0,695 \text{ Log} \left[ \frac{I_V}{I_{V+1}} \cdot \frac{v+2}{v+1} \right]} \quad (\text{IV, 10})$$

L'incertitude relative  $\frac{\Delta T_{\text{vib}}(v)}{T_{\text{vib}}(v)}$  s'exprime simplement par :

$$\frac{\Delta T_{\text{vib}}(v)}{T_{\text{vib}}(v)} = \frac{\Delta \frac{I_V}{I_{V+1}}}{\frac{I_V}{I_{V+1}}} \cdot \frac{1}{\text{Log} \left[ \frac{v+2}{v+1} \cdot \frac{I_V}{I_{V+1}} \right]} \quad (\text{IV, 11})$$

4°/ Influence des principaux facteurs.

a) Influence de la pression.

Les études ont été menées pour les pressions 10, 20, 40 et 70 torrs. La distance  $d$  séparant la décharge et l'observation est réglée (cf. V, 1°) de manière à obtenir un temps séparant la décharge et l'observation  $t$  constant quel que soit  $p$ . Nous avons choisi la valeur de  $t$  minimale imposée par les conditions expérimentales, soit  $t = 18$  ms.  $P_i$  est choisi de façon à obtenir  $P_t$  maximal et  $P_r = 0$ , ainsi pour  $p = 10$  torrs, on a  $P_i = 750$  watts, pour  $p = 20$  torrs, 850 watts et pour  $p = 40$  et 70 torrs,  $P_i = 1000$  watts.

Le tableau XV représente les valeurs de  $\frac{I_1}{I_0}$  et  $\frac{I_2}{I_1}$  pour ces différentes valeurs de  $p$ .

	10 torrs	20 torrs	40 torrs	70 torrs
$I_1/I_0$	0,66	0,69	0,56	0,41
$I_2/I_0$	0,55	0,55	0,47	0,19

TABLEAU XV

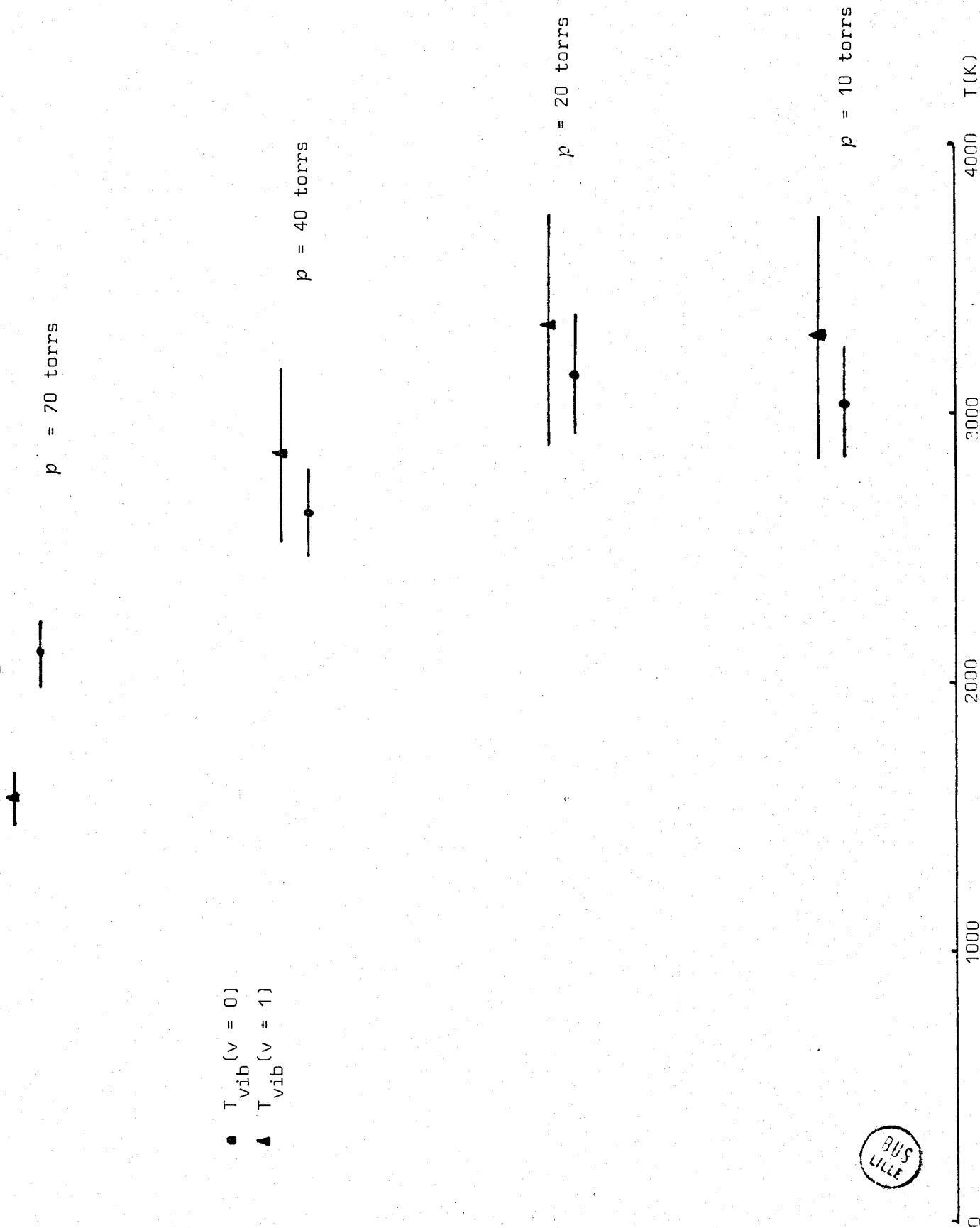
En tenant compte d'une erreur expérimentale de 10,5 % sur les rapports  $\frac{I_1}{I_0}$  et 18,5 % sur  $\frac{I_1}{I_2}$  (même série) (cf. III, 2° a), il est permis de conclure que ces rapports décroissent en fonction de  $p$  lorsque  $p$  est supérieur à 20 torrs.

Pour  $p = 10$  et 20 torrs, les rapports  $\frac{I_1}{I_0}$  et  $\frac{I_2}{I_1}$  sont maximaux, bien que les valeurs de  $P_i$  soient les plus faibles.

A partir de ces rapports, les températures vibrationnelles sont déterminées. La figure 50 représente pour  $p = 10, 20, 40$  et 70 torrs, les segments  $[T_{vib} - \Delta T_{vib}, T_{vib} + \Delta T_{vib}]$  pour  $v = 0$  et  $v = 1$ .

Les températures vibrationnelles sont de l'ordre de 3400 K pour

Figure 50





$p = 10$  et  $20$  torrs,  $T_{vib}$  décroît avec la pression. On a pu constater également que pour  $p = 100$  torrs environ, le rapport  $\frac{I_1}{I_0}$  devient très faible, tandis que le rapport  $\frac{I_2}{I_1}$  est proche de zéro ( $T_{vib}$  continue donc de décroître en fonction de  $p$  pour  $p > 70$  torrs).

Aux incertitudes expérimentales près, il n'y a pas d'équilibre vibrationnel pour  $p = 70$  torrs, dans ce cas, on a  $T_{vib}(v=0) > T_{vib}(v=1)$ . Pour  $p = 10, 20$  et  $40$  torrs, on a un recouvrement partiel. On peut remarquer que la différence des valeurs moyennes  $\langle T_{vib}(v=1) \rangle - \langle T_{vib}(v=0) \rangle$  est d'environ  $200$  K contre  $-500$  K pour  $p = 70$  torrs et que les températures vibrationnelles à  $10$  et  $20$  torrs sont extrêmement voisines.

b) Influence de la puissance incidente.

L'étude a été menée pour trois pressions différentes  $10, 20, 40$  torrs, et pour  $d = 17$  cm. Les valeurs des rapports  $\frac{I_1}{I_0}$  ont été comparées pour chaque pression pour deux valeurs différentes de  $P_i$  ( $P_1$  et  $P_2$ ) ( $P_1 = 500$  watts quel que soit  $p$ ),  $P_2$  valeur maximale de  $P_i$  telle que  $P_r = 0$  (cf a).

Quel que soit  $p$ , les rapports  $\frac{I_1}{I_0}$  augmentent en fonction de  $P_i$ . La pente  $\alpha$  est maximale pour  $p = 40$  torrs.

$$\alpha_{40\text{torrs}} = \frac{(I_1 / I_0) P_2 - (I_1 / I_0) P_1}{P_2 - P_1} \approx 0,42 \text{ kW}^{-1}$$

Pour  $p = 10$  et  $20$  torrs,  $P_i$  a une influence nettement moindre sur les rapports  $\frac{I_1}{I_0}$  ( $\alpha \approx 0,15$  à  $0,20 \text{ kW}^{-1}$ ). Néanmoins, les études suivantes sont toujours effectuées avec  $P_i$  maximale.

c) Influence de la distance  $d$  à  $p$  constante.

L'influence de la distance  $d$  sur le rapport  $\frac{I_1}{I_0}$  est étudié pour les pressions  $p = 10, 20$  et  $40$  torrs. Les valeurs de  $d$  utilisées sont  $17, 22, 30$  et  $36$  cm. Les valeurs de  $\frac{I_1}{I_0}$  n'ayant pas été obtenues au cours d'une même série, on prendra  $\frac{\Delta I_1 / I_0}{I_1 / I_0} \approx 13\%$ . Les résultats (moyennes) sont exprimés dans le tableau XVI.

$I_1/I_0$	d = 17 cm	d = 22 cm	d = 30 cm	d = 36 cm
10 torrs	0,66	0,75	0,45	
20 torrs	0,64	0,74	0,57	0,54
40 torrs	0,56	0,65	0,51	

TABLEAU XVI

Le rapport  $\frac{I_1}{I_0}$  est maximal pour d = 22 cm quel que soit p.

La mesure du débit d'azote Q en aval de la pompe (cf. ch. II §VI, 2°) permet d'établir pour chaque valeur de p, une relation entre d et t (temps séparant la décharge et l'observation). La correspondance entre Q et p est la suivante : p = 10 torrs, Q ≈ 80 l/h, p = 20 torrs, Q ≈ 160 l/h, p = 40 torrs, Q ≈ 320 l/h, p = 70 torrs, Q ≈ 580 l/h.

On a :  $t = \frac{d \pi (\phi_i)^2 p}{Q \cdot 4.760}$  où  $\phi_i$  est le diamètre intérieur du tube à décharge p est donné en torrs. Quel que soit p, pour d = 17, 22, 30 et 36 cm, on a respectivement t = 18, 23, 31, 38 ms. C'est donc pour t = 23 ms que le rapport  $\frac{I_1}{I_0}$  est maximal.

La figure 51 représente  $T_{vib}$  (v = 0) en fonction de d, quel que soit p,  $T_{vib}$  est maximal pour d = 22 cm,  $\langle T_{vib} \rangle$  est de l'ordre de 3400 K pour p = 10 et 20 torrs et 3000 K pour p = 40 torrs. On peut remarquer que pour p = 10 torrs,  $T_{vib}$  a un comportement différent des 2 autres entre 22 et 30 cm.

d) Influence de l'adjonction de traces d'oxygène en amont de la décharge.

Les molécules d'oxygène introduites dans l'azote sont susceptibles d'augmenter le taux de dissociation des molécules  $N_2$ . Il nous a donc paru intéressant d'étudier l'influence de l'adjonction d'oxygène sur le rapport  $\frac{I_1}{I_0}$ . Afin d'obtenir une estimation parallèle de la concentration en azote  $^4S$ ,  $I_{L.R.}$  a été également enregistré.

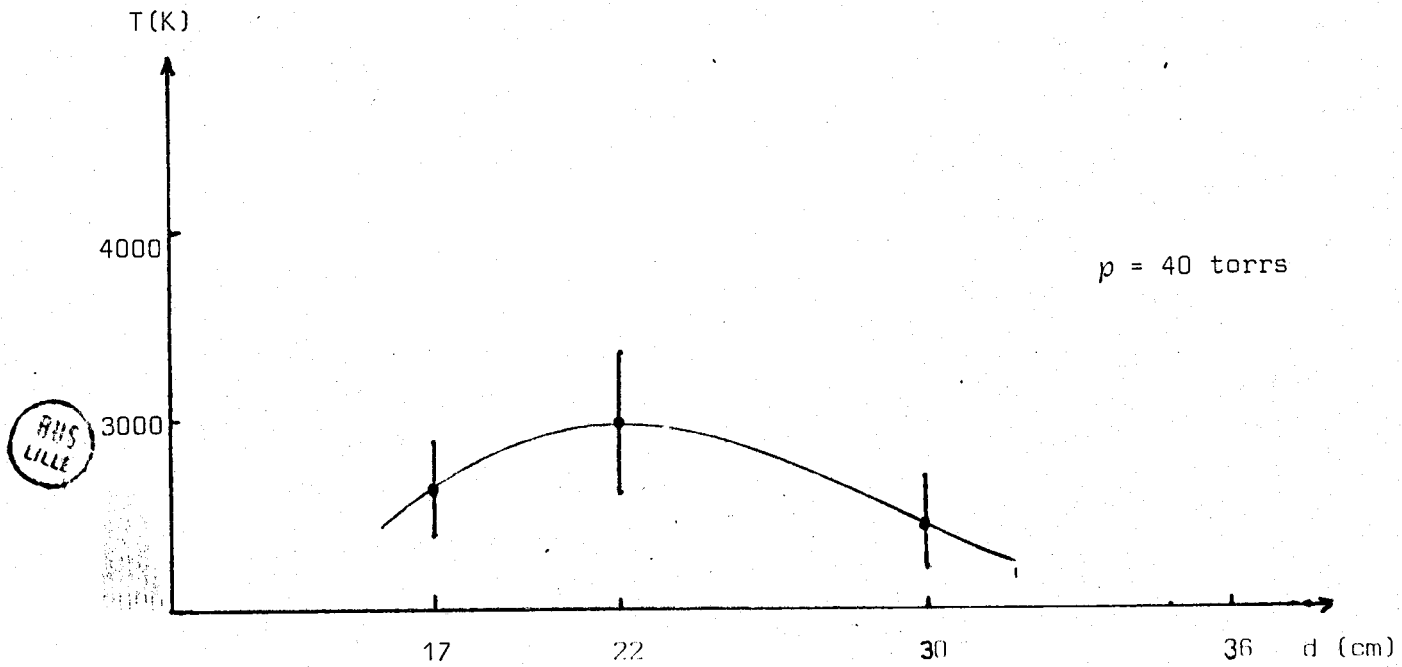
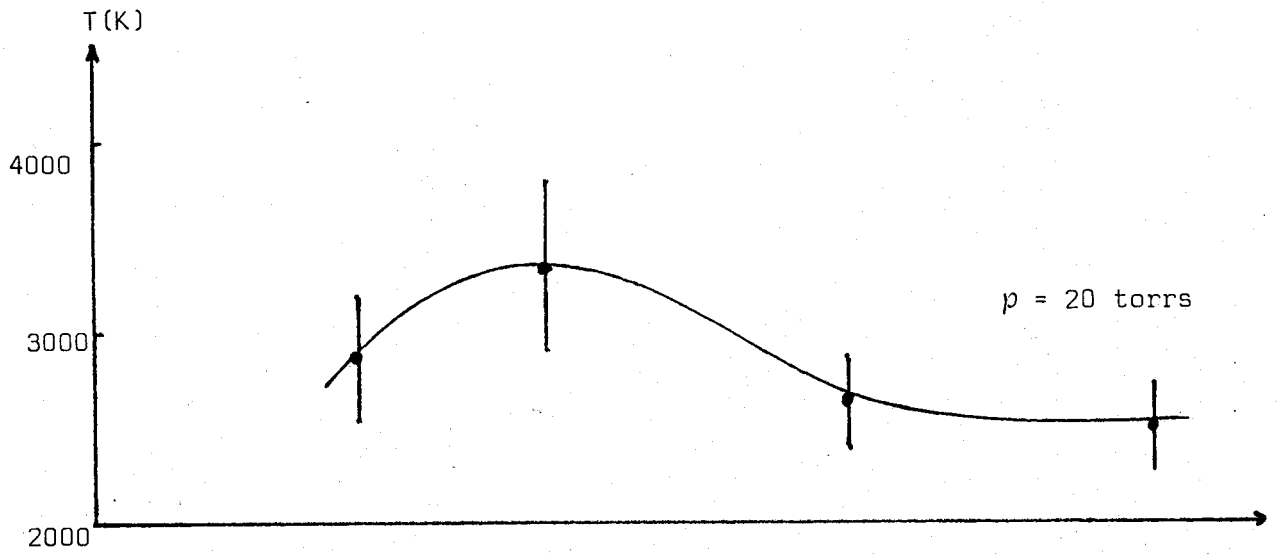
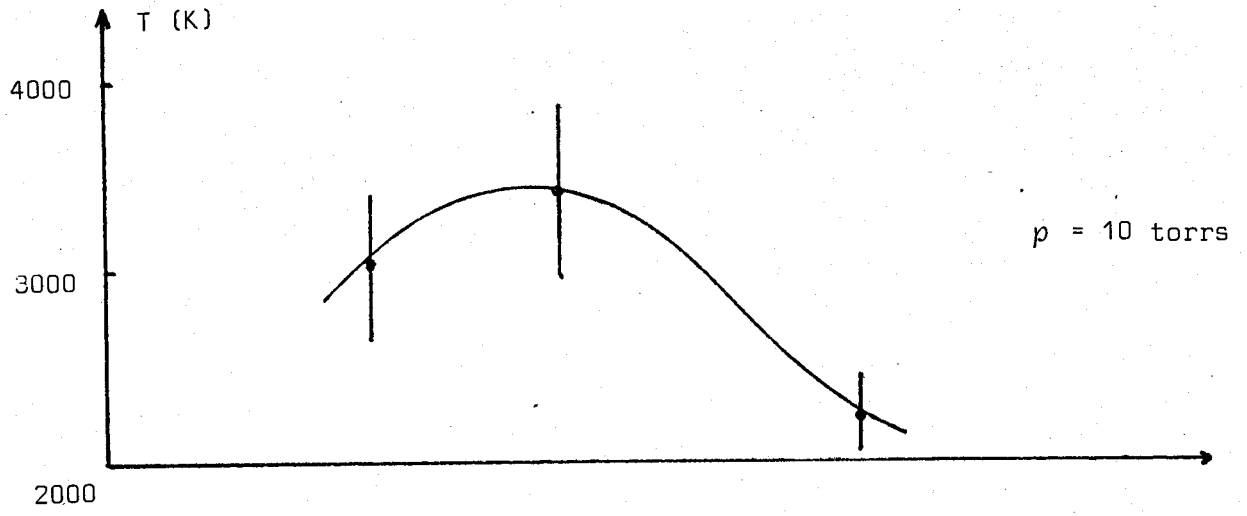


Figure 51

Dans un premier temps, trois qualités d'azote contenant de très petites quantités d'oxygène ont été utilisées (R, U et N48) (cf. ch.III, §VII, 4°). Ni les rapports  $\frac{I_1}{I_0}$  ni  $I_{L.R.}$  ne varient de façon significative.

Dans un deuxième temps, on utilise de l'azote R auquel on ajoute de l'oxygène. La pression est de 20 torrs,  $P_i = 850$  watts et  $d = 36$  cm.

Le rapport des débits  $\frac{Q_{O_2}}{Q_{N_2}}$  est exprimé en ppm.

La figure 52 représente  $\frac{I_1}{I_0}$  et  $I_{L.R.}$  en fonction du nombre de ppm d'oxygène contenu dans  $N_2$ . L'augmentation des quantités d'oxygène entre 0 et 200 ppm environ provoque une exaltation de  $I_{L.R.}$  tandis que les rapports  $\frac{I_1}{I_0}$  restent pratiquement constants (légère diminution). La même étude effectuée à  $d = 18$  cm a permis d'établir les mêmes résultats pour  $\frac{I_1}{I_0}$  (cf figure 53) et pour des teneurs en oxygène dépassant 400 ppm.

#### e) Conclusion.

L'étude de l'influence de la pression sur le rapport  $\frac{I_1}{I_0}$  menée à 17 cm de la décharge (18 ms) permet de montrer que  $\frac{I_1}{I_0}$  est maximal pour  $p = 10$  et 20 torrs et que  $T_{vib}$  est une fonction décroissante de  $p$  pour  $p$  compris entre 20 et 70 torrs.

Les températures vibrationnelles calculées pour  $p = 10$  et 20 torrs sont très voisines. Il n'y a pas d'équilibre vibrationnel pour  $p = 70$  torrs.

L'influence de  $P_i$  sur la valeur de  $\frac{I_1}{I_0}$  est une fonction croissante de  $p$ , mais reste très faible.

Quel que soit  $p$ ,  $\frac{I_1}{I_0}$  est maximal pour  $d = 22$  cm (23 ms).

L'adjonction d'oxygène en amont de la décharge ne provoque pas de variation sensible de  $\frac{I_1}{I_0}$  tandis qu'elle exalte  $I_{L.R.}$ .

#### 5°/ Estimation du pourcentage de molécules vibrationnellement excitées.

La proportion de molécules  $N_2$  dans l'état électronique fondamental, vibrationnellement excitées :  $N_2(v)$  ( $v \neq 0$ ) par rapport au nombre total de

Figure 52

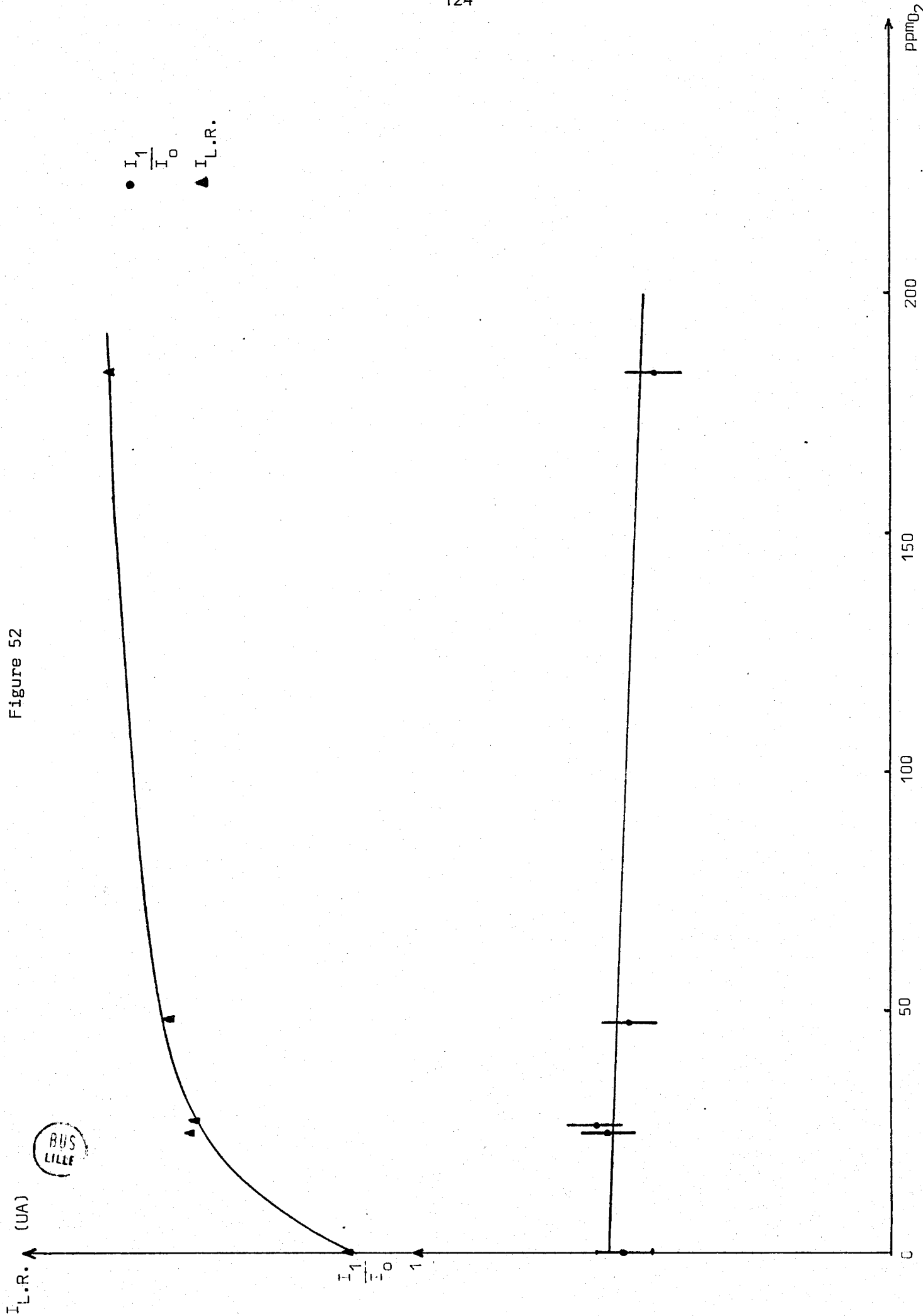
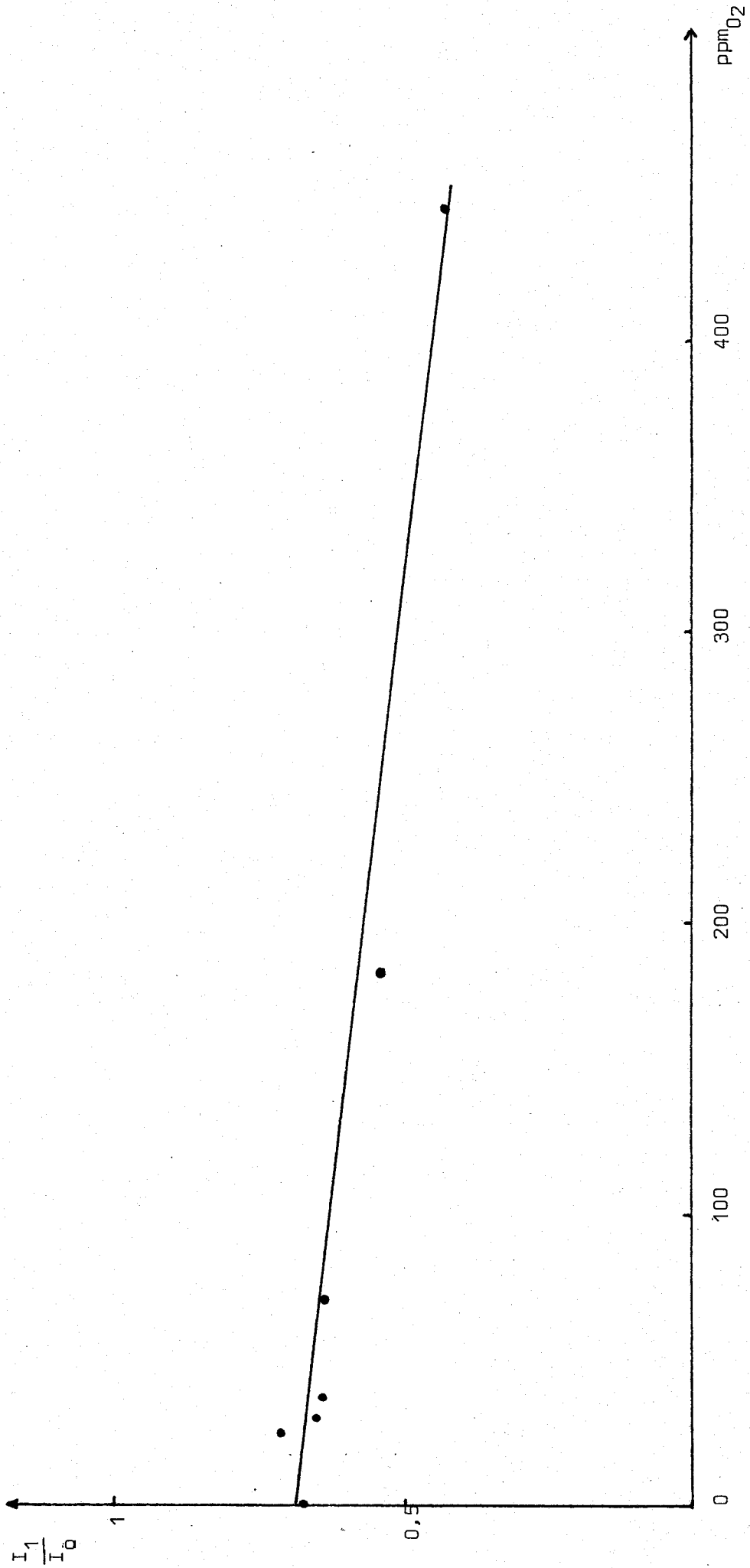


Figure 53



molécules dans l'état électronique fondamental:  $N_2(X)$ , peut être calculée à partir des rapports  $\frac{I_v}{I_0}$ .

D'après (IV,8), on peut écrire :

$$A = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{n_v}{n_0} = \sum_{v=1}^{\infty} \frac{1}{v+1} \cdot \frac{I_v}{I_0} \quad (\text{IV, 12})$$

Ceci permet d'exprimer  $\frac{[N_2(v)]}{[N_2(X)]} = \frac{A}{1+A} = B$  (IV, 13)

Dans les conditions expérimentales optimales, 5 bandes chaudes sont détectées. Toutefois, les bandes  $v = 4 \rightarrow 5$  et  $v = 5 \rightarrow 6$  n'étant pas identifiées dans chaque spectre, on fera l'approximation suivante : (valable à l'équilibre thermodynamique)

$$\sum_{v=1}^{\infty} \frac{n_v}{n_0} \approx \sum_{v=1}^3 \frac{n_v}{n_0}$$

Cette approximation est justifiée par le fait que les rapports  $\frac{I_4}{I_0}$  et  $\frac{I_5}{I_0}$  sont toujours très faibles et qu'ils contribuent respectivement pour  $\frac{1}{5}$  et  $\frac{1}{6}$  de leur valeur dans l'estimation de A.

Les valeurs de  $B \pm \Delta B$  sont représentées en pourcentage dans le tableau XVII pour différentes valeurs de  $p$  et  $d$ .  $\Delta B$  est calculé en considérant que les spectres étudiés font partie de séries différentes ( $\frac{I_0}{I_1} \Delta \frac{I_1}{I_0} \approx 13\%$ ,  $\frac{I_0}{I_2} \Delta \frac{I_2}{I_0} \approx 24\%$ ,  $\frac{I_0}{I_3} \Delta \frac{I_3}{I_0} \approx 28\%$ ) (cf. III, 2° a).

	17 cm	22 cm	30 cm	36 cm
10 T	32 ± 4	35 ± 4	24 ± 3	/
20 T	34 ± 4	36 ± 5	29 ± 4	28 ± 4
40 T	30 ± 4	31 ± 4	27 ± 4	/
70 T	19 ± 2	/	/	/

TABLEAU XVII

La valeur maximale de  $\frac{[N_2(v)]}{[N_2(X)]}$  est obtenue pour  $p = 20$  torrs et  $d = 22$  cm.

Dans ce cas, environ 36 % des molécules  $N_2$  dans l'état fondamental électronique sont excitées vibrationnellement. La concentration correspondante est de l'ordre de  $2,55 \cdot 10^{17}$  molécule  $cm^{-3}$ .

Les tableaux XVIII et XIX représentent les valeurs de B exprimées en pourcentage en fonction de ppm  $O_2$ , pour  $p = 20$  torrs respectivement pour  $d = 17$  et 36 cm.

ppm $O_2$	10	25	30	35	70	185	445
B	34	35	33	33	32	28	22

TABLEAU XVIII

ppm $O_2$	25	45	50	165	175	185
B	30	26	28	25	26	25

TABLEAU XIX

#### IV - DISCUSSION.

a/ Les résultats du paragraphe III 4° a, font apparaître que pour des pressions comprises entre 10 et 40 torrs et 18 ms après la décharge, les valeurs de  $T_{vib}$  calculées pour  $v = 0$  et  $v = 1$  sont très proches. Les tableaux XVI à XIX et les figures 52 et 53 montrent que les rapports  $\frac{[N_2(v)]}{[N_2(X)]}$  ont un comportement tout à fait similaire à celui de  $\frac{I_1}{I_0}$  en fonction des différents facteurs comme  $p$ ,  $d$  et ppm $O_2$  ajoutés. Dans la mesure où  $\frac{n_2 + n_3}{n_0}$  n'est pas négligeable devant  $\frac{n_1}{n_0}$  (on a  $\frac{n_2 + n_3}{n_1} \approx 50\%$ ), on peut admettre que la répartition des populations vibrationnelles est proche de la répartition vibrationnelle à



l'équilibre. On peut ainsi définir une "température vibrationnelle"  $T_{vib}$  qui, dans ce milieu en déséquilibre thermodynamique caractérise la seule répartition des populations vibrationnelles. Cet état de pseudo-équilibre est qualifié d'équilibre vibrationnel.

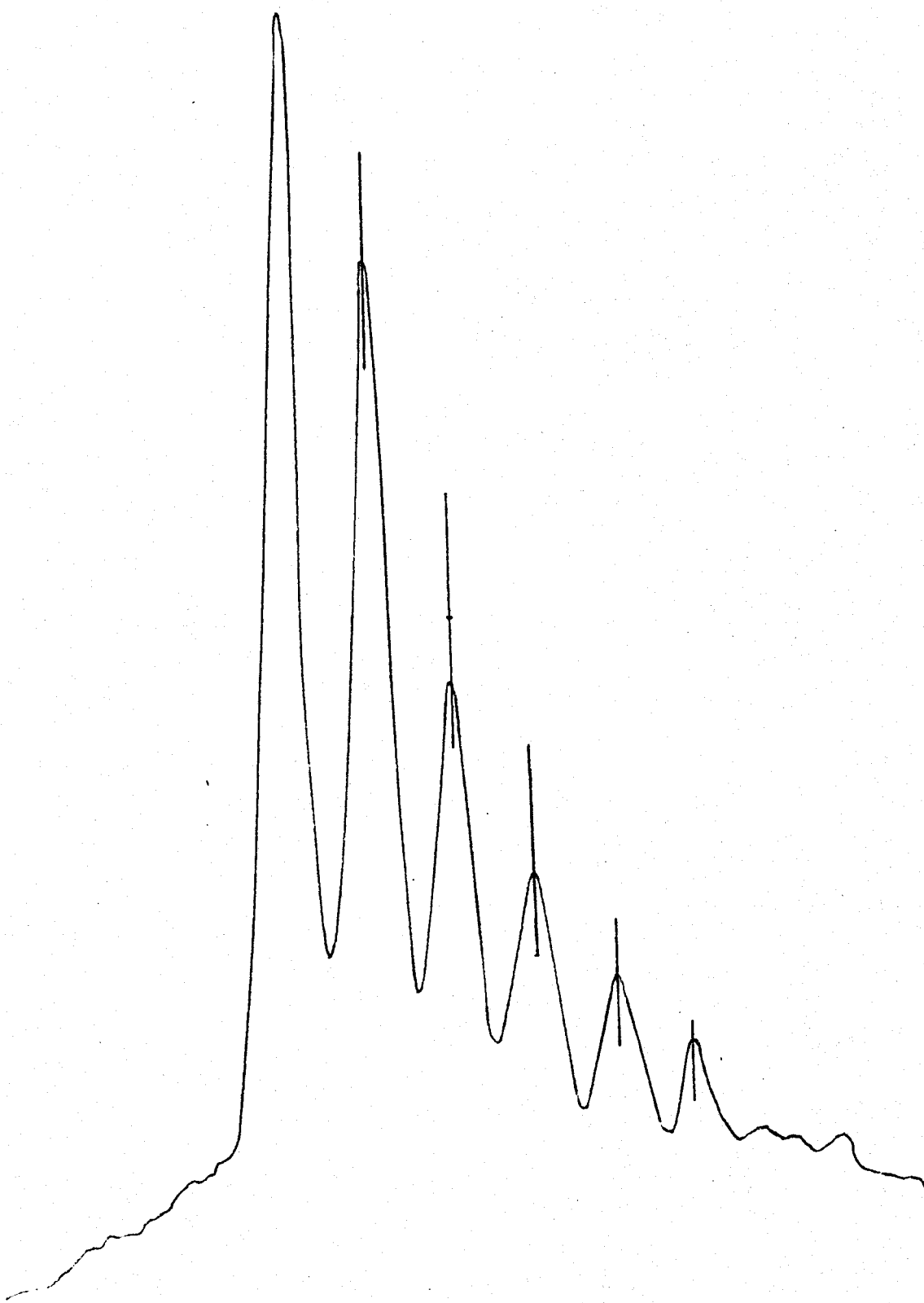
La figure 54 représente un spectre obtenu pour  $d = 17$  cm,  $p = 20$  torrs et  $P_1 = 900$  watts. En considérant que l'erreur relative sur  $I_1$  est de 13 %, on a reporté le segment  $[I_1 - \Delta I_1, I_1 + \Delta I_1]$  et calculé les valeurs  $T_{vib}(v = 0) \pm \Delta T_{vib}(v = 0)$ . A partir de celles-ci et en supposant l'équilibre vibrationnel, on en déduit les intensités et les incertitudes correspondantes des autres bandes chaudes  $I_{v cal}$  et  $\Delta I_{v cal}$ . Les valeurs expérimentales  $I_{v exp}$  sont telles que pour tout  $v > 1$ , on a :

$$I_{v cal} - \Delta I_{v cal} > I_{v exp} > I_{v cal} + \Delta I_{v cal}$$

Des calculs analogues relatifs à différents spectres conduisent aux mêmes conclusions confirmant ainsi l'hypothèse de l'équilibre vibrationnel.

Nous avons pu estimer que les valeurs de  $T_{vib}$  sont de l'ordre de 2200 à 3400 K suivant  $p$  et  $d$  (cf. figure 6). Ces valeurs dépendant de nombreux facteurs comme  $p$ ,  $t$ ,  $P_1$ , type de décharge utilisé, géométrie des canalisations ( $N_2(v)$  est désactivé principalement sur les parois), il est donc difficile de les comparer avec celles de la littérature. Citons néanmoins que pour  $p \approx 150$  torrs et  $t$  compris entre 0,5 et 1,5  $\mu s$ ,  $T_{vib} \approx 5800$  K (115) et que pour  $p = 100$  torrs et  $t = 10$  ms,  $T_{vib} \approx 1100$  K (114). Ces résultats ne sont pas en contradiction avec les nôtres. En effet, il est très probable que la population vibrationnelle est très élevée à proximité de la décharge et nous avons pu établir en outre que, pour  $t = 18$  ms (valeur expérimentale la plus proche de 10 ms),  $T_{vib}$  est une fonction décroissante de  $p$ .

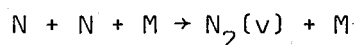
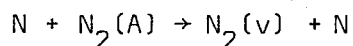
$\beta$ / La figure 51 et le tableau XVII montrent que quelle que soit  $p$  comprise entre 10 et 40 torrs,  $\frac{I_1}{I_0}$  et  $\frac{[N_2(v)]}{[N_2(X)]}$  sont maximaux pour  $d = 22$  cm (soit  $t = 23$  ms). Ceci ne peut être interprété que dans l'hypothèse où  $N_2(v)$  est formé non seulement dans la décharge, mais également dans la postluminescence. Ces résultats permettent de lever l'incertitude concernant l'existence de ce dernier mécanisme (30 à 34) (cf. Chap. I, § II 1° c  $\beta$ ).



BUS  
LIFE

Figure 54

γ/ Dans la postluminescence, les réactions de formation de  $N_2(v)$  proposées dans la littérature font toutes intervenir  $N^4S$  (cf. chap. I, §II, 1° c β).



La destruction de  $N_2(v)$  a lieu essentiellement au cours de chocs contre les parois (cf chap. I, §II, 5°). En conséquence, l'adjonction de faibles quantités d'oxygène en amont de la décharge augmentant le taux de dissociation de l'azote (cf. Chap. I §II 4°) devrait conduire à une augmentation de  $I_{L.R.}$  et  $[N_2(v)]$ . Ces conclusions sont contraires à nos observations expérimentales ; en effet, d'après le paragraphe III 4° d, et les tableaux XVIII et XIX  $[N_2(v)]$  décroît faiblement en fonction de  $ppm_{O_2}$ . Il faut donc admettre que la présence d'impuretés oxygénées favorise la destruction de  $N_2(v)$  et que ce dernier effet l'emporte sur le précédent.

D'après R.R. Backer et coll (47), l'oxygène est adsorbé sur les parois du tube à décharge, de ce fait la probabilité de recombinaison hétérogène des atomes  $N(^4S)$  est considérablement diminuée justifiant ainsi l'augmentation apparente du taux de dissociation de l'azote.

La désactivation de  $N_2(v)$  ayant lieu essentiellement au cours d'un processus hétérogène, c'est donc la présence d'oxygène adsorbé sur les parois qui est responsable de l'augmentation du coefficient de désactivation de  $N_2(v)$  selon les réactions :



$NO_{\ ads}$  est ensuite détruit suivant la réaction :



(L'excès d'énergie apparaît sous forme de chaleur ou d'énergie de translation).

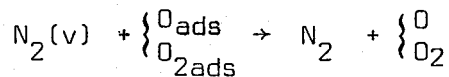
Dans nos conditions expérimentales : ( $[N] \gg [NO]$ ), les oxydes d'azote formés sont rapidement détruits par la réaction hétérogène (IV, 16). La synthèse des oxydes d'azote observée expérimentalement (27) (28) (123) à partir des réactions hétérogènes impliquant  $N_2(v)$  (réactions (IV, 14) et (IV, 15)) s'effectuent dans des conditions ( $[NO] \gg [N]$ ) telles que les réactions de destruction de NO par  $N(^4S)$  en phase hétérogène (réaction (IV, 16)) ou homogène.



soient négligeables.

On remarque que la réaction en phase homogène IV, 17 conduit à une augmentation de  $[N_2(v)]$ .

Nos résultats s'interprètent donc aisément dans le cadre de l'hypothèse de la désactivation de  $N_2(v)$  en phase hétérogène selon le bilan réactionnel global (réactions (IV, 14) (IV, 15) (IV, 16)):



δ/ D'après (IV, 8), (IV, 12) et (IV, 13), on établit facilement que

$$\frac{[N_2(v=1)]}{[N_2(X)]} = \frac{(1-B)}{2} \cdot \frac{I_1}{I_0}$$

D'après les tableaux XVI et XVII, le calcul de  $\frac{[N_2(v=1)]}{[N_2(X)]}$  pour  $p = 10$  torrs et  $d = 22$  cm donne une valeur de ce rapport de l'ordre de 24 %. Dans les mêmes conditions expérimentales,  $\frac{[N_2(v)]}{[N_2(X)]}$  est de l'ordre de 35 %.

K. Dressler (19) à partir de ses propres travaux et de ceux de F. Kaufman et J.R. Kelso (18) estime le rapport  $\frac{[N_2(v=1)]}{[N_2(X)]}$  à 30 %. Il nous semble que ce pourcentage représente en réalité  $\frac{[N_2(v)]}{[N_2(X)]}$ . L'accord avec nos résultats est tout à fait satisfaisant.

## V - DISPOSITIF EXPERIMENTAL.

### 1°/ Production de l'azote activé.

L'azote activé est produit par une décharge micro-onde effectuée à

l'aide de la cavité II (cf. Chap II, §IV). Le tube à décharge est en quartz de diamètre intérieur  $\phi_1 = 15$  mm et refroidi à l'air comprimé.

Le flux d'azote est créé par un pompage permanent. La pression est ajustée grâce à une vanne située en amont de la décharge et mesurée par un manomètre à mercure à proximité de la zone étudiée. Le circuit comprend également un piège à azote liquide situé de façon à protéger la pompe. La distance entre la décharge et la zone d'observation peut être aisément modifiée grâce au déplacement du générateur sur un rail parallèlement à l'axe du tube (cf. Chap.III § VII, 3°). Les traces d'oxygène peuvent être ajoutées à l'azote en amont de la décharge grâce à un tube en T. Les débits  $Q_{N_2}$  et  $Q_{O_2}$  sont mesurés par des débitmètres à flotteur respectivement BROOKS R6 15 B et ROTA L0,4/23. Le flux d'azote activé s'effectue suivant la direction y (cf. figure 56).

### 2°/ Laser.

Le laser utilisé, de marque QUANTEL, est du type YAG déclenché, doublé en fréquence et délivrant une impulsion de 15 ns, 900 mJ environ à 532 nm.

Le rayonnement issu du laser est polarisé rectilignement dans un plan vertical. Une lame demi-onde permet de faire tourner ce plan de  $\pi/2$ .

Les tirs lasers sont espacés de 45 à 60 secondes.

Le faisceau est dirigé perpendiculairement au flux d'azote activé dans la direction x. Une lentille ( $f = 1$  m) permet de focaliser le rayonnement au point O (cf. figure 56).

### 3°/ Chaîne de détection.

Le schéma synoptique de la chaîne de détection est représenté figure 55.

#### a) Objectifs de transfert.

Les photons diffusés dans l'angle solide  $\Omega$  autour de la direction z sont déviés de  $\pi/2$  dans la direction y par un miroir incliné à  $45^\circ$ . Un objectif de transfert ( $f = 120$  mm) permet de projeter la trace du faisceau laser

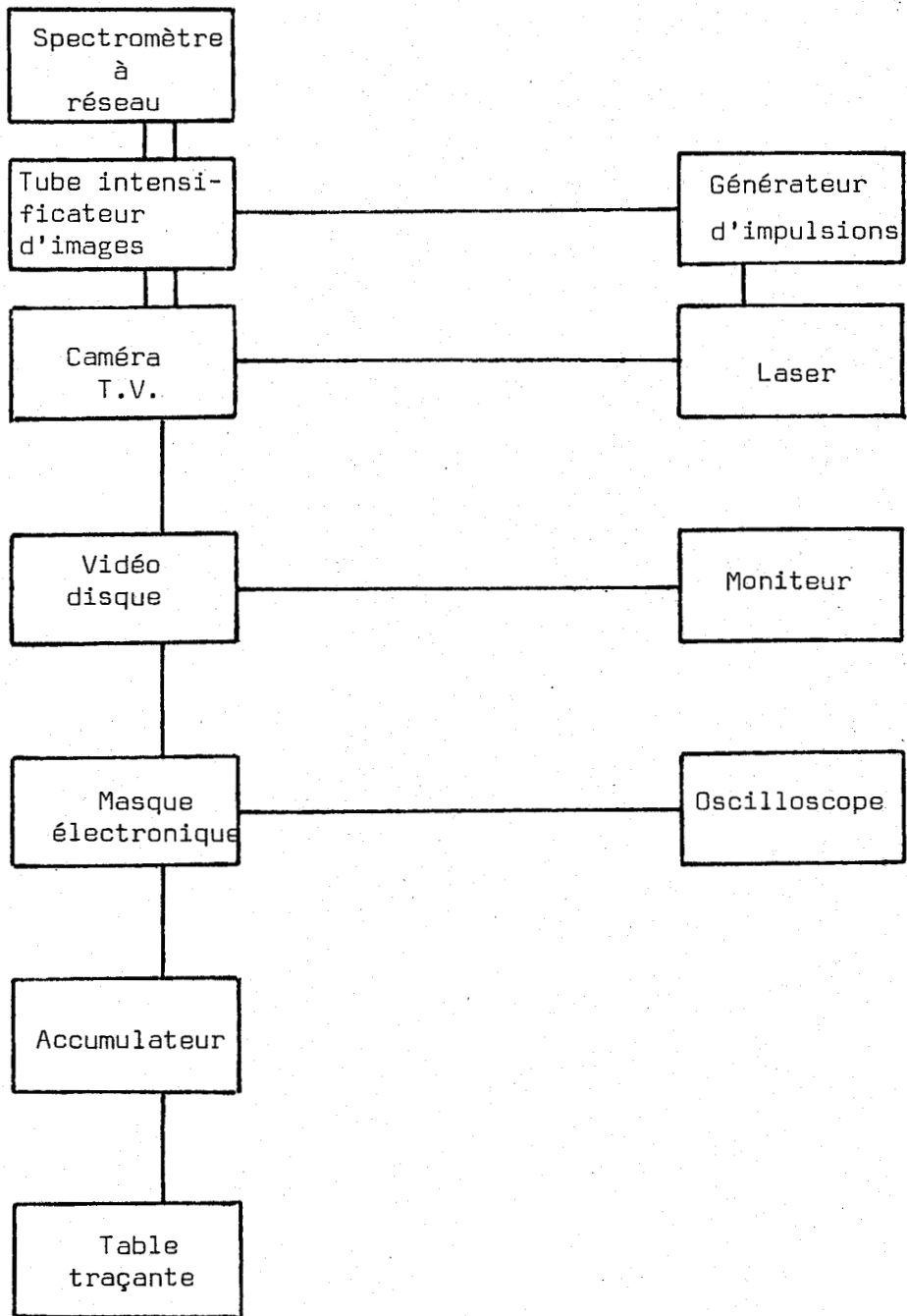


Figure 55



dans l'échantillon sur la fente d'entrée du spectromètre (cf. figure 56).

b) Spectromètre.

Ouvert à  $f/10$ , il comprend un réseau holographique concave de  $1200 \text{ tr/mm}$ . (Les réseaux holographiques sont fabriqués par un procédé photographique, ils permettent d'obtenir un taux de lumière parasite très faible et répondent parfaitement aux exigences de la spectroscopie Raman).

c) Tube intensificateur d'image. (124) (125)

L'image du spectre est focalisée sur la photocathode d'un tube intensificateur d'image EMI obturable. Le tube comporte quatre étages d'intensification. La photocathode a un maximum de sensibilité aux environs de 500 nm. La tension d'alimentation du tube peut varier jusqu'à 40 kV. Le gain photonique est de  $4 \cdot 10^6$  à 35 kV.

d) Caméra de télévision.

L'image photonique qui apparaît sur l'écran fluorescent du tube intensificateur d'images est focalisée sur la photocathode du tube analyseur d'images de télévision par deux objectifs placés tête-bêche et réglés à l'infini.

Le tube analyseur d'images (caméra de télévision) est du type SIT (Silicon Intensified Target). Ce tube assure :

- une fonction de photodétection
- une fonction de mémorisation
- une fonction de lecture de cible

Les photons incidents donnent lieu à une émission d'électrons qui, accélérés et focalisés, frappent une cible où ils s'accumulent. Cette cible constituée d'un matériau semi-conducteur garde l'empreinte électronique du spectre sous forme d'une répartition de charges. La présence d'électrons piégés sur la cible traduit un signal optique qui est d'autant plus intense que la concentration en électrons est élevée. La lecture de la cible est effectuée par l'intermédiaire d'un faisceau d'électrons lents qui balaie la cible suivant une succession de lignes parallèles (balayage standard de télévision) et transforme l'image électronique en signaux électriques (vidéo) directement exploitables.

e) Exploitation du signal.

Le signal issu de la caméra est enregistré sur vidéo disque CVI et peut être visualisé directement sur un moniteur de télévision. Par l'intermédiaire d'un "masque électronique", il peut être soit visualisé sur un oscilloscope soit mémorisé en vue d'un traitement ultérieur dans un accumulateur (20 signaux consécutifs ont pu être ainsi traités dans un accumulateur de type SEIN pour en faire la moyenne, améliorant alors le rapport  $\frac{S}{B}$  d'une valeur théorique de  $\sqrt{20}$ ).

$\alpha$ / Moniteur de télévision.

Il permet une visualisation immédiate du spectre Raman et donne une information qualitative sur la composition de l'échantillon.

$\beta$ / "Masque électronique".

Lorsqu'on utilise une caméra comme détecteur de spectres, ceux-ci n'apparaissent que sur une partie de la cible de forme rectangulaire. Tous les autres signaux détectés hors de cette zone sont des signaux parasites qu'il est judicieux de discriminer des signaux utiles.

Ceci a été rendu possible grâce à un "masque électronique". Ce "masque" permet d'isoler une bande perpendiculaire aux lignes de balayage. Cette bande est de largeur ajustable et on peut en régler la position. On peut ainsi n'exploiter que les signaux contenus dans cette "fenêtre" (qui peut être visualisée sur le moniteur T.V.), tous les autres signaux qui apparaissent en dehors de la fenêtre ne sont pas pris en compte.

f) Synchronisation.

Le tir laser est déclenché par un top image issu de la caméra (début d'une trame). Il commande à son tour l'ouverture du tube intensificateur par l'intermédiaire d'un générateur d'impulsions.

4°/ Cellule.

La cellule est constituée de 3 tubes en pyrex de diamètre 30 mm, soudés de telle manière que leurs axes de symétrie définissent un trièdre rectangle



(cf. figure 56). Sa position est telle que ses axes soient confondus avec les droites  $Ox$ ,  $Oy$  et  $Oz$  (respectivement direction du faisceau laser, flux d'azote et photons Raman observés).

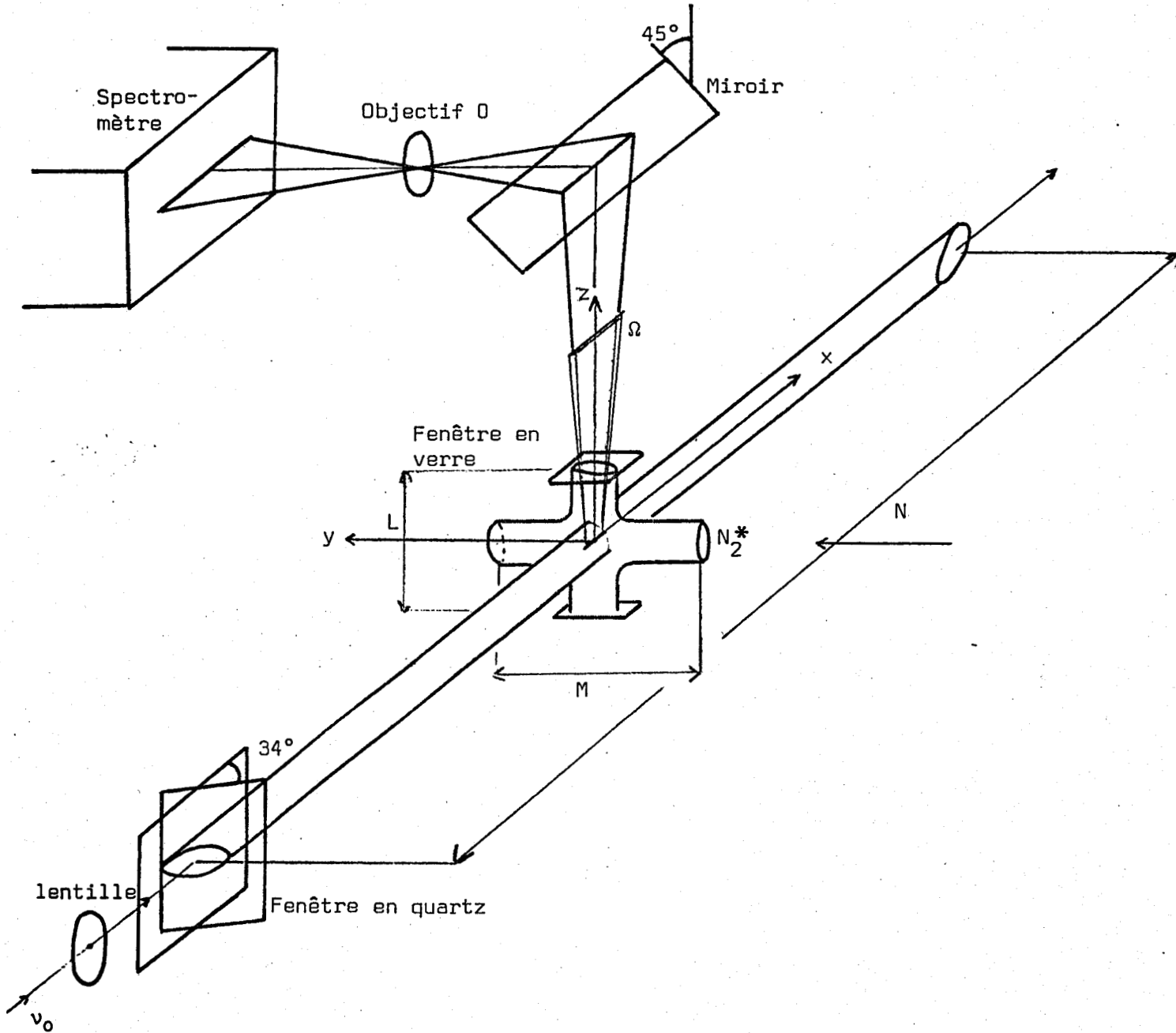


Figure 56

BUS  
LILLE

Les longueurs  $L$ ,  $M$  ont été choisies de telle sorte que  $\Omega$  soit maximal (ie  $L$  minimale) et  $d$  minimal (ie  $M$  minimale).

La longueur  $N$  est suffisamment grande pour que la fenêtre en quartz soit située à proximité de la lentille de focalisation afin de minimiser l'éner

gie par unité de surface et ainsi d'éviter tout risque de détérioration de la cellule.

Les fenêtres en quartz dont les faces sont verticales sont inclinées d'un angle de  $34^\circ$  (Brewster) par rapport au plan vertical contenant la droite Ox. Les pertes par réflexion sont ainsi minimisées.

On a  $L = 7$  cm,  $M = 10$  cm,  $N = 1$  mètre.

## VI - CONCLUSION.

En résumé, les principaux résultats obtenus sont les suivants :

Dans l'azote activé, pour  $p$  comprise entre 10 et 40 torrs et pour des temps séparant la décharge de l'observation compris entre 18 et 38 ms :

- Cinq bandes chaudes sont détectées dans les conditions expérimentales optimales :  $p = 20$  torrs et  $t = 23$  ms.

- La répartition vibrationnelle est très proche de la répartition vibrationnelle à l'équilibre. A 23 ms de la décharge, la température vibrationnelle qui est maximale est de l'ordre de 3400 K pour  $p = 10$  et 20 torrs. Elle est alors une fonction décroissante de  $p$ .

- $N_2(v)$  est créé non seulement au sein de la décharge, mais également dans la postluminescence.

- L'adjonction de traces d'oxygène favorise la désactivation de  $N_2(v)$ . Le processus hétérogène apparaît comme prépondérant.

CONCLUSION

Ce travail nous a permis d'atteindre les trois principaux objectifs que nous nous sommes fixés :

- Mettre au point une cavité micro-onde pour l'obtention de l'azote activé à pression atmosphérique.

- Etablir par spectroscopie Raman le diagnostic de la molécule  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  dans un plasma d'azote et étudier la répartition de la population de l'azote sur les différents niveaux vibrationnels en fonction de plusieurs facteurs.

- D'un point de vue finalisé, déterminer les conditions optimales de destruction des oxydes d'azote par l'azote activé à pression atmosphérique et le coût énergétique correspondant.

Afin de mener à bien ces deux dernières études, il nous a fallu, dans un premier temps, élaborer un dispositif d'obtention de l'azote activé à pression atmosphérique. Dans ce but et grâce aux avantages qu'elles présentent, les ondes centimétriques nous sont apparues comme une source d'énergie particulièrement intéressante. L'utilisation de cette énergie micro-onde a été rendue possible par la mise au point de deux cavités résonnantes.

Originales par leur conception (parallélipipédiques, montées sur guide d'onde de grandes dimensions), ces cavités donnent des résultats bien supérieurs à ceux obtenus jusqu'à présent, elles permettent d'obtenir des décharges très stables dans le temps. En ce qui concerne la pression et le débit d'azote activé, le diamètre maximal des tubes à décharge et le rendement de

dissociation des molécules, elles ont des performances nettement supérieures à celles des appareils déjà existants. Leur grande efficacité d'excitation permet de les utiliser dans des conditions expérimentales difficiles. En particulier, il est possible d'obtenir des plasmas d'azote à pression atmosphérique pour des débits dépassant  $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ . Avec la deuxième cavité, la possibilité de minimiser la puissance réfléchie permet d'optimiser la puissance transmise au plasma qui peut être de l'ordre du kilowatt.

Cette cavité nous a permis d'effectuer dans une large gamme de pressions, le diagnostic de  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  dans l'azote activé par spectroscopie Raman. Pour des pressions comprises entre 10 et 40 torrs, les cinq premières bandes chaudes  $v = 1 \rightarrow 2$  à  $v = 5 \rightarrow 6$  sont détectées sans ambiguïté. La répartition vibrationnelle est proche de la répartition à l'équilibre et permet de définir une température vibrationnelle de l'ordre de 3400 K pour 10 et 20 torrs. Cette température est une fonction décroissante de la pression et présente un maximum 23 ms après la décharge. La proportion de molécules vibrationnellement excitées par rapport au nombre total de molécules est de l'ordre de 36 % pour une pression de 20 torrs et 23 ms après la décharge. On a pu montrer également qu'il intervient des mécanismes de production de l'azote vibrationnellement excité dans l'azote activé et que l'adjonction de traces d'oxygène dans l'azote activé favorise le processus hétérogène de la désactivation de  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$ .

Cette étude concernant la détection et les conditions optimales de production de  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  présente un grand intérêt tant sur le plan fondamental en cinétique chimique que pour ses applications dans des domaines aussi variés que la physicochimie de la stratosphère et les problèmes liés à la fixation catalytique de l'azote. Nos résultats confirment le caractère hétérogène de la réactivité de  $\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  mis à profit dans la synthèse des oxydes d'azote par fixation catalytique de l'azote sur des oxydes de métaux de transition de type  $\text{XD}_3$  ( $X = \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$ ).

L'aspect appliqué de notre travail a essentiellement porté sur la destruction des oxydes d'azote à pression atmosphérique pour laquelle l'énergie micro-onde nous apparaît être une source d'énergie tout à fait bien adaptée. L'apport d'énergie nécessaire pour la destruction d'une quantité d'oxyde d'azote donnée est trois fois moindre que dans le cas d'une décharge électrique classique et dans certaines conditions expérimentales, le coût énergétique de des-

truction est très proche du coût théorique. Parmi les facteurs qui jouent un rôle dans la recherche des conditions optimales de destruction, l'adaptation de la cavité, la distance entre la décharge et la zone d'introduction des oxydes d'azote, la géométrie du réacteur interviennent en priorité.

Les résultats obtenus au cours de cette étude avec la première cavité doivent être considérés comme préliminaires à de nouveaux développements. L'utilisation de la deuxième cavité mise au point dans ce travail permettra de supprimer le problème de l'adaptation. Les plus grandes puissances que l'on peut transmettre au plasma seront probablement en faveur d'une plus grande concentration des atomes  $N(^4S)$  à proximité de la décharge et vraisemblablement la destruction des oxydes d'azote sera envisageable à des distances où  $[N(^4S)]$  est nulle avec la première cavité. Il sera judicieux dans la recherche d'une meilleure géométrie du réacteur de rendre le mélange azote activé - oxyde d'azote le plus homogène possible.

BIBLIOGRAPHIE

- (1) A.N. WRIGHT, C.A. WINKLER  
"Active Nitrogen", Ed. par E.M. LOEBL, Academic Press New-York, 1968.
- (2) G.G. MANELLA  
Chem. Rev., 63, 1, 1963.
- (3) B. MUTEL  
Thèse Lille n° 919, 1981.
- (4) T. YAMASHITA  
J. Chem. Phys., 70, 4248, 1979.
- (5) J. BERKOWITZ, W.A. CHUPKA, G.B. KISTIAKOWSKY  
J. Chem. Phys., 25, 457, 1956.
- (6) J. ANKETELL, R.W. NICHOLLS  
Rep. Prog. Phys., 33, 269, 1970.
- (7) W. BRENNEN, E.C. SHANE  
J. Chem. Phys., 75, 1552, 1971.
- (8) I.M. CAMPBELL, B.A. TRUSH  
Proc. Roy. Soc. London, A 295, 201, 1967.
- (9) R.A. YOUNG  
J. Chem. Phys., 60, 5050, 1974.
- (10) D.S. JACKSON, H.I. SCHIFF  
J. Chem. Phys., 21, 2233, 1953.
- (11) M.A. HEALD, R. BERINGER  
Phys. Rev., 96, 645, 1954.
- (12) G.B. KISTIAKOWSKY, G.G. VOLPI  
J. Chem. Phys., 27, 1141, 1957.
- (13) R.J. Mc NEAL  
Bull. Am. Phys. Soc., 12, 542, 1967.



- (14) A.Y.M. UNG  
J. chem. Phys., 65, 2987, 1976.
- (15) Y. TANAKA, A.J. JURSA, F. LEBLANC, E.C.Y. INN  
J. Planetary space Sci., 1, 7, 1959.
- (16) H.B. DUNFORD  
J. Phys. Chem., 67, 258, 1967.
- (17) F. LEGAY  
J. Chim. Phys., 64, 9, 1967.
- (18) F. KAUFMAN, J.R. KELSO  
J. chem. Phys., 28, 510, 1958.
- (19) K. DRESSLER  
J. chem. Phys., 30, 1621, 1959.
- (20) J.E. MORGAN, H.I. SCHIFF  
Can. Journ. chem., 41, 903, 1963
- (21) N. LEGAY-SOMMAIRE, F. LEGAY  
J. Phys., 25, 917, 1964
- (22) R. JOECKLE, M. PEYRON  
CR Acad. Sci., 261, 1819, 1965.
- (23) J.P. KENNEALY, A.T. STAIR, Jr, M.H. BRUCE  
J. chem. Phys., 64, 43, 1967.
- (24) F. LEGAY  
CR acad. sci., B 266, 554, 1968
- (25) F. LEGAY, N. LEGAY-SOMMAIRE, G. TAIEB  
CR Acad. Sci., B 266, 855, 1968.
- (26) V.D. RUSSANOV , A.A. FRIDMAN  
Dokl Akad. Nauk SSSR, 231, 1109, 1976.

- (27) J. AMOUROUX, S. CAVVADIAS, D. RAPAPOULIAS  
Rev. Phys. Appl., 14, 969, 1979.
- (28) D. RAPAPOULIAS, S. CAVVADIAS, J. AMOUROUX  
Rev. Phys. Appl., 15, 1261, 1980.
- (29) G. BLACK, H. WISE, S. SCHECHTER, R.L. SHARPLESS  
J. chem. Phys., 60, 3526, 1974.
- (30) J.C.Y. CHEN  
J. chem. Phys., 45, 2710, 1966.
- (31) G.J. SCHULZ  
Phys. Rev., A 988, 135, 1964.
- (32) J.C. POLANYI  
J. chem. Phys., 31, 1338, 1959.
- (33) S.W. BENSON, T. FUENO  
J. chem. Phys., 36, 1957, 1962.
- (34) R.A. YOUNG  
Can. J; chem. 44, 1171, 1966.
- (35) E. BAUER, R. KUMMLER, M.H. BORTNER  
Appl. opt., 10, 1861, 1971.
- (36) G. BLACK, R.L. SHARPLESS, T.G. SLANGER  
J. chem. Phys., 58, 4792, 1973.
- (37) L.F. PHILLIPS, H.I. SCHIFF.  
J. chem. Phys., 36, 3283, 1962.
- (38) R.E. HUFFMAN, J.C. LARRABEE, Y. TANAKA  
J. chem. Phys., 45, 3205, 1966.
- (39) A.M. BASS  
J. chem. Phys., 40, 695, 1963.

- (40) Y. TANAKA, F.R. INNES, A.S. JURSA  
J. chem. Phys., 42, 1183, 1964.
- (41) W.M. SHAUB, J.W. NIBLER, A.B. HARVEY  
J. chem. Phys., 67, 1883, 1977.
- (42) S.K. MITRA  
Active Nitrogen - A new theory  
(Calcutta Indian Association for the cultivation of science, 1945)
- (43) J.M. BENSON  
J. appl. Phys., 23, 757, 1952.
- (44) J. KAPLAN  
Nature (London), 149, 273, 1942.
- (45) J. F. NOXON  
J. chem. Phys., 36, 926, 1962.
- (46) A. LOFTHUS, P.H. KRUPENIE  
J. Phys. and chem. Ref. data, 6, 113, 1977.
- (47) R.R. BAKER, A. JACOBS, C.A. WINKLER  
Can. J. chem., 49, 1671, 1971.
- (48) R.A. YOUNG, R.L. SHARPLESS, R. STRINGHAM  
J. chem. Phys., 40, 117, 1964.
- (49) M. A.A. CLYNE, W.S. NIP  
"Reactive intermediates in the gas phase generation and monitoring"  
Edited by D.W. SETSER, Academic Press., 1979
- (50) M. JEUNEHOMME  
J. chem. Phys., 45, 1805, 1966.
- (51) W. LICHTEN  
J. chem. Phys., 26, 306, 1957.

- (52) J. OLMSTED, A.S. NEWTON, K. STREET Jr  
J. chem. Phys., 42, 2321, 1965.
- (53) W.L. BORST, E.C. ZIPF  
Phys. Rev. A3, 979, 1971.
- (54) D.E. SHEMANSKY, N.P. CARLTON  
J. chem. Phys., 51, 682, 1969.
- (55) N.P. CARLTON, O. OLDENBERG  
J. chem. Phys., 36, 3460, 1962
- (56) E. von FINK, K.H. WELGE  
Z. Naturf., 19 A, 1193, 1964.
- (57) M. JEUNEHOMME, A.B.F. DUNCAN  
J. chem. Phys., 41, 1692, 1964.
- (58) R.G. FOWLER, T.M. HOLZBERLEIN  
J. chem. Phys., 45, 1123, 1966
- (59) S.G. TILFORD, P.G. WILKINSON, J.T. VANDERSLICE  
Astrophys. J., 141, 427, 1965.
- (60) M.F. GOLDE, B.A. TRUSH  
Proc. R. soc., A 330, 121, 1972.
- (61) LORD RAYLEIGH  
Proc. Roy. Soc. (London), A 92, 438, 1916.
- (62) C.R. STANLEY  
Proc. Roy. Soc. (London), A 67, 821, 1954.
- (63) K. LEHMANN, H. SCHULZE, B. WINDE  
Z. Physik chem., 205, 178, 1956.
- (64) T. WENTINK, J.O. SULLIVAN, K.L. WRAY  
J. chem. Phys., 29, 231, 1958.

- (65) J.T. HERRON, J.L. FRANKLIN, P. BRADT, V.L. DIBELER  
J. chem. Phys., 29, 230, 1958.
- (66) P. HARTECK, R.R. REEVES, G. MANELLA  
J. chem. Phys., 29, 608, 1958.
- (67) A.P. D'SILVA, G.W. RICE, V.A. FASSEL  
Appl. spectr., 34, 578, 1980.
- (68) M. LOCQUENEUX-LEFEBVRE, A. RICARD  
Rev. Phys. Appl., 12, 1213, 1977.
- (69) R.C. WOODS  
Rev. of scientific Inst., 44, 282, 1973.
- (70) A. Von ENGEL  
Ionized gases, Oxford, 1965.
- (71) R.W. WOOD  
Phil. Mag., 44, 538, 1922.
- (72) O.R. WULF et E.H. MELVIN  
Phys. Rev., 55, 687, 1939.
- (73) J. JANIN  
Thèse Université de Paris, 1946.
- (74) A.P. D'SILVA, G.W. RICE, V.A. FASSEL, J.J. RICHARD  
Anal. chem., 53, 1519, 1981.
- (75) W.R. HARSHBARGER, R.A. PORTER  
App. Spectr., 35, 130, 1981.
- (76) F.C. FEHSENFELD, K.M. EVENSON, H.P. BROIDA  
Rev. Scien. Instr., 36, 294, 1965.
- (77) M. MOISAN, R. PANTEL, A. RICARD, W.M.M. GLAUDE, P. LEPRINCE, W.P. ALLIS  
Rev. Phys. Appl., 15, 1383, 1980.

- (78) M. MOISAN, C. BEAUDRY, P. LEPRINCE  
IEEE Trans. on plasma Science, PS.3, 55, 1975.
- (79) M. ZELIKOFF, P.H. WYCKOFF, L.M. ASCHENBRAND et R.S. LOOMIS  
J. opt. Soc. Am., 42, 818, 1952.
- (80) H.P. BROIDA, M.W. CHAPMAN  
An. Chem., 30, 2049, 1950.
- (81) M. PEYRON,  
J. de chim. Phys., 59, 99, 1962.
- (82) C. DUPRET, B. VIDAL, P. GOUDMAND  
Rev. de Phys. Appl., 5, 337, 1970.
- (83) C. DUPRET, B. VIDAL  
J. of Phys. E , 9, 998, 1976.
- (84) J. ASMUSSEN, R. MALLAVARPU, J.R. HAMANN et H.C. PARK  
Proc. of the IEEE, 62, 109, 1974.
- (85) S.F. MERTZ, J. ASMUSSEN, M.C. HAWLEY  
IEEE Trans. on plasma Science, PS. 2, 297, 1974.
- (86) R. MALLAVARPU, J. ASMUSSEN, M.C. HAWLEY  
IEEE Trans. on plasma science, PS. 6, 341, 1978.
- (87) C.I.M. BEENAKKER  
Spectr. Acta, 31 B, 483, 1976.
- (88) C.I.M. BEENAKKER  
Spectr. Acta, 32 B, 173, 1977.
- (89) C.I.M. BEENAKKER, P.W.J.M. BOUMANS, P.J. ROMMERS  
Philips Techn. Rev., 39, 65, 1980.
- (90) M. LOCQUENEUX-LEFEBVRE, R. BEN AIM  
CR. Acad. Sci. Paris, 282 C, 97, 1976.

- (91) I. KATO, H. TSUCHIDA, M. NAGAI  
J. Appl. Phys., 51, 5312, 1980.
- (92) S. HATTORI, S. CHINEN, H. ISHIDA  
J. of Physics E 4, 280, 1971.
- (93) C.P. POOLE  
Electron spin resonance Interscience, 1967.
- (94) A.L. KLASCIUS  
Am Indust. Hygiene Assoc. Journal, 34, 97, 1973.
- (95) W.W. MUMFORD  
Proc. of the IRE, 49, 427, 1961.
- (96) CH. TOWNES, A.L. SCHAWLOW  
Microwavespectroscopy, Dover, 1975.
- (97) G. CAROL  
Techniques des mesures en micro-onde, Chiron, 1952.
- (98) R.G. BOSISIO, C.F. WEISSFLOCH, M.R. WERTHEIMER  
J.phys. E., 6, 628, 1973.
- (99) G. MOREAU  
DEA Lille, 1980
- (100) Mr COUASNARD,  
Thomson CSF, Velizy, Communication privée.
- (101) Note n° 1164-94-79  
Institut national de Recherche en sécurité.
- (102) M. BARNEA, P. URSU  
Pollution et protection de l'atmosphère, Ed. Eyrolles, 1974.
- (103) O.J. ADLHART, S.G. HINDIN, R.E. KENSON  
Chem. Eng. Prog., 67, 73, 1971.

- (104) Inform. Chim., 108, 83, 1972.
- (105) O. DESSAUX, P. GOUDMAND, M. MATTOT  
Brevet Français ANVAR n° 228 - 389/D/9247.
- (106) M. MATTOT  
Mémoire diplôme ingénieur CNAM - Lille, 1978.
- (107) L.F. PHILLIPS, H.I. SCHIFF  
J. Chem. Phys., 42, 3171, 1965.
- (108) G.J. VERBEKE, C.A. WINKLER  
J. Phys. chem., 64, 319, 1960.
- (109) J.E. MORGAN, L.F. PHILLIPS, H.I. SCHIFF  
Disc. Faraday Soc., 33, 118, 1962.
- (110) J.M. ANDERSON  
Proc. Phys. Soc. (London), 70A, 887, 1957.
- (111) T.C. HALL, P.E. BLACET  
J. Chem. Phys., 20, 1745, 1952.
- (112) E.L. SAIER, A. POZEFSKY  
Anal. chem., 26, 1079, 1954.
- (113) L.Y. NELSON, A.W. SAUNDERS Jr, A.B. HARVEY, G.O. NEELY  
J. chem. Phys., 55, 5127, 1971.
- (114) V.B. PODOBEDOV, A.M. PYNDYK, Kh.E. STERIN  
Opt. Spectr. (USSR), 43, 504, 1977.
- (115) V.N. DENISOV, B.V. PODOBEDOV, A.M. PYNDYK, Kh. E. STERIN  
Pis'ma Zh Eksp. Teor Fiz, 27, 681, 1978.
- (116) J. MORET-BAILLY, J.P. BOQUILLON  
Jour. de Phys., 40, 343, 1979.



- (117) C.V. RAMAN  
Indian J. Phys., 2, 387, 1928.
- (118) A.C. ECKBRETH, P.A. BONCZYCK, J.F. VERDIECK  
Prog. Energ. Combust., 5, 253, 1979.
- (119) M. LECLERCQ  
Thèse Lille n° 502, 1975.
- (120) Documentation technique de l'EMI.
- (121) Int. Tables of selected Constant. Spectr. Data Relative to diatomic  
molecules Pergamon, London, vol. 17, 1976.
- (122) J.A. KONINGSTEIN  
Introduction to the theory of the Raman effect  
D. Reidel Publishing company. Dordrecht, Holland, 1972.
- (123) B. MUTEL  
6<sup>th</sup> Intern. Symp. on plasma chem., Montreal, Juillet 1963.
- (124) M. BRIDOUX  
Thèse Lille 1966.
- (125) M. BRIDOUX  
Rev. Opt. 46, 389, 1967.



## RESUME

Le travail présenté est une contribution à l'étude de la réactivité de l'azote activé  $N_2^*$  à pressions élevées.

Nous nous sommes intéressés plus particulièrement :

- à la détection de l'azote vibrationnellement excité  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  dans l'azote activé, espèce intervenant de façon prépondérante dans un procédé de synthèse des oxydes d'azote  $NO_x$ .
- d'un point de vue finalisé, à la destruction de  $NO_x$  par  $N_2^*$  à pression atmosphérique.

Deux cavités microondes pour l'obtention de plasmas d'azote à pression atmosphérique ont été construites, elles donnent des résultats bien supérieurs à ceux obtenus jusqu'à présent. Leur grande efficacité d'excitation permet d'obtenir l'azote activé à pression atmosphérique pour des débits dépassant  $2,5 \text{ m}^3/\text{h}$ .

Le diagnostic de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  est effectué par spectroscopie Raman pour des pressions comprises entre 10 et 70 torrs. La répartition de la population est proche de celle de l'équilibre et permet de définir une température vibrationnelle. On a pu montrer qu'il intervient des mécanismes de production de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  dans  $N_2^*$ , et que l'adjonction de traces d'oxygène dans  $N_2^*$  favorise le processus hétérogène de la désactivation de  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$ . La proportion de molécules  $N_2(X^1\Sigma_g^+)_v^*$  est déterminée.

Le dosage des quantités de  $NO_x$  détruites par  $N_2^*$  à pression atmosphérique a permis de déterminer les conditions optimales de destruction et le coût énergétique correspondant. L'énergie microonde apparaît être une source d'énergie tout à fait bien adaptée, le coût énergétique de destruction pouvant être très proche du coût théorique.

### Mots clés

- Azote activé
- Azote. Excitation vibrationnelle
- Cavité résonnante. Décharge électrique
- Azote. Oxyde. Formation/Destruction