



REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTRE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE ABOU-BEKR BELKAID – TLEMCEN



THÈSE LMD

Présentée à :

FACULTE DES SCIENCES – DEPARTEMENT DE PYSIQUE

Pour l'obtention du diplôme de :

DOCTORAT

Spécialité : *Physique des gaz et des plasmas*

Par :

Mme BENDIDA Imane

Sur le thème

Etude du transfert radiatif dans un plasma induit par laser formé de mélanges H₂O-Air : Application à la détection des polluants dans l'eau

Soutenue publiquement le 11 Février 2026 à Toulouse-France devant le jury composé de :

Mr INAL Kemal Moukhtar	Professeur	Université de Tlemcen	Président
Mr LIANI Bachir	Professeur	Université de Tlemcen	Directeur de thèse
Mr CRESSAULT Yann	Professeur	Université de Toulouse	Co-Directeur de thèse
Mr WARTEL Maxime	Maître de conférences	Université d'Orléans	Examineur
Mr GOURARI Djamel	Maître de Conférences	Centre universitaire de Naama	Examineur
Mr VALENSI Flavien	Maître de conférences	Université de Toulouse	Invité

Remerciements

Louange à Dieu le tout puissant qui m'a donné la foi, le courage et la patience pour pouvoir réaliser cette thèse.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse, Monsieur Yann Cressault, professeur à l'Université de Toulouse, et Monsieur Bachir Liani, professeur à l'Université de Tlemcen, qui m'ont offert l'opportunité de vivre une expérience passionnante et enrichissante à tous points de vue et m'ont permis de réaliser cette thèse. Je souhaite également les remercier pour leurs grandes qualités humaines, leur écoute, leur soutien constant et leurs précieux conseils tout au long de ce parcours.

Je remercie également Monsieur Flavien Valensi, Maître de conférences à l'Université de Toulouse, pour avoir co-encadré ma thèse, pour son accueil chaleureux à Toulouse, pour m'avoir fait bénéficier de son expertise en LIBS et de ses précieux conseils, ainsi que pour son aide et sa disponibilité depuis mon premier jour au laboratoire.

Je tiens également à exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury : Monsieur Maxime Wartel, Maître de conférences à l'Université d'Orléans, qui m'a fait l'honneur de présider le jury, Monsieur Djamel Gourari, Maître de conférences au Centre Universitaire de Naama, rapporteur de ce travail, Madame Géraldine Faure, Maître de conférences à l'Université Clermont Auvergne, et Monsieur Kemal Moukhtar Inal, Professeur à l'Université de Tlemcen, qui ont accepté de juger cette thèse et d'y accorder tout leur intérêt.

Je remercie l'ensemble de l'équipe SCIPRA du LAPLACE, et en particulier Monsieur Philippe Teulet, pour son soutien et son accueil bienveillant.

Je remercie également Madame Catherine Stasiulis pour son soutien constant et pour l'aide précieuse qu'elle m'a apportée dans les démarches administratives en France depuis le début de cette thèse.

Enfin, je tiens à exprimer toute ma gratitude à mes parents pour leur amour, leurs sacrifices et leur soutien indéfectible tout au long de mon parcours. J'adresse également mes remerciements les plus affectueux à mes deux sœurs, Asma et Marwa, pour leur présence, leurs encouragements et la force qu'elles m'ont toujours apportée.

Je remercie de tout cœur mon fiancé Rafik, pour son soutien inébranlable, sa patience, son aide précieuse et pour avoir toujours été à mes côtés, m'apportant sérénité et courage tout au long de cette thèse.

Table des matières

INTRODUCTION GENERALE.....	8
CHAPITRE I.....	14
Basse théorie de calcul du transfert radiatif	14
I. Généralités sur le rayonnement thermique.....	15
I.1 Equilibre thermodynamique complet.....	15
I.2 Equilibre thermodynamique local	15
I.3 Fonctions de partition.....	16
3.1 La fonction de partition interne atomique	17
3.2 La fonction de partition interne diatomique	17
3.3 La fonction de partition interne polyatomique	19
I.4 Calcul de la composition chimique	20
I.5 Résultats : Composition d'un plasma H ₂ O-Air et H ₂ O-Air-Cu/Ni	22
II. Processus radiatifs dans les plasmas thermiques.....	25
II.1 Grandeurs fondamentales	25
1.1 Luminance	25
1.2 Flux rayonné.....	25
1.3 Equation du transfert radiatif (ETR)	26
1.4 Divergence du flux radiatif (DFR)	26
II.2 Mécanismes d'émission radiative dans les plasmas thermiques	26
2.1 Continuum atomique	26
2.1.1 Recombinaison radiative	26
2.1.2 Attachement radiatif.....	28
2.1.3 Rayonnement de freinage.....	28
2.2 Continuum moléculaire	29
2.3 Coefficient d'absorption continu.....	30
2.4 Rayonnement des raies atomiques et phénomènes d'élargissement	33
2.4.1 Phénomènes d'élargissement des raies atomiques	34
2.4.2 Profil total d'élargissement	38
2.5 Bandes moléculaires et leurs élargissements.....	38
2.6 Coefficient spectral d'absorption	39
III. Conclusion.....	41
CHAPITRE II	42
Méthode du Coefficient d'Emission Nette (CEN).....	42
I. Principe et hypothèses	43
II. Résultats	44

II.1	Validation des résultats	44
II.2	Influence du rayon R_p	46
II.3	Influence de l'air et des impuretés	50
II.4	Contribution des processus radiatifs au CEN.....	55
II.5	Influence de la pression.....	57
III.	Conclusions	62
CHAPITRE III		63
La méthode des Coefficients Moyens d'Absorption (CMA)		63
I.	Principe et hypothèse	64
I.1	Moyenne Classique	67
I.2	Moyenne de Planck	67
I.3	Moyenne de Planck modifiée	68
I.4	Moyenne de Rosseland.....	68
I.5	Moyenne Hybride Planck-Rosseland	68
II.	Résultats et discussions	69
II.1	Variation des CMAs et de Coefficients spectraux d'absorption	69
II.2	Variation des CMAs en fonction de la température	79
III.	Conclusion.....	82
CHAPITRE IV		83
Résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR)		83
I.	Principe et hypothèses	84
II.	Résultats et discussions	86
II.1	Comportement de la luminance et de la DFR en 1D.....	86
II.2	Influence de la température maximale	90
II.3	Influence de la largeur du profil	91
III.	Comparaison des luminances et DFRs issues de la méthode exacte avec celles déduites de la méthode CEN et CMAs.....	93
III.1	Comparaison entre la DFR exacte et celle déduite du CEN.....	93
III.2	Comparaison des luminances et DFRs obtenues à partir des CMAs	96
IV.	Conclusion.....	98
CHAPITRE V		100
Spectroscopie d'un plasma induit par laser.....		100
I.	Principe.....	102
II.	Mécanismes physiques de création et émission du plasma.....	103
II.1	Interaction laser/matière	103
II.2	Expansion et extinction du plasma.....	104
III.	Montage LIBS	106

III.1	La station Laser	107
III.2	Système de collection.....	109
III.3	Spectromètre.....	110
III.4	Caméra iCCD PI-MAX 4.....	110
III.5	Modes de fonctionnement du laser.....	111
III.6	Acquisition et traitements des données	113
III.7	Protocole de tests.....	113
IV.	Diagnostic du plasma	116
IV.1	Mesure de la densité électronique	116
IV.2	Mesure de la température du plasma.....	116
V.	Résultats	117
V.1	Caractérisation générale du plasma.....	117
V.2	Paramètres du plasma.....	127
2.1	La densité électronique.....	127
2.2	La température T	131
VI.	Conclusion.....	135
CONCLUSION GENERALE		137
RÉFÉRENCES		145

INTRODUCTION GENERALE

La pollution de l'eau par les métaux lourds constitue une menace environnementale et sanitaire majeure dans le monde entier. Les métaux lourds tels que le fer (Fe), le zinc (Zn), le cuivre (Cu), le cobalt (Co), le chrome (Cr), le manganèse (Mn) et le nickel (Ni) sont naturellement présents dans l'environnement, mais les activités humaines intensifient leur concentration dans les écosystèmes aquatiques. Les principales sources de cette pollution comprennent les rejets industriels, les activités minières, les déchets urbains et l'usage de produits chimiques dans l'agriculture. Bien que ces métaux soient nécessaires au métabolisme biologique à l'état de traces, des doses plus élevées peuvent provoquer des effets toxiques [1]. Le décret du 6 février 2007 [2] fixe des valeurs limites pour diverses substances dans l'eau potable en France. Pour le cuivre, la concentration maximale autorisée dans l'eau potable est de 2 mg/L. Pour le nickel, la limite est fixée à 0,02 mg/L. Ces valeurs visent à protéger la santé humaine et l'environnement contre les risques liés à la pollution de l'eau.

Pour détecter les contaminants avant qu'ils ne deviennent une menace pour la santé ou pour l'environnement, les laboratoires doivent disposer de certaines techniques d'analyse qui garantissent des résultats de grande qualité même lorsque les contaminants ne sont présents qu'à l'état de trace. Parmi les méthodes d'analyse utilisées, de nombreuses études se sont concentrées sur la détection des eaux usées en utilisant l'analyse spectroscopique d'un plasma induit par laser (LIBS) à la surface de la cible liquide [3-6]. La LIBS est une technique d'analyse élémentaire à très fort potentiel, et elle s'avère très efficace pour caractériser des milieux complexes sans utiliser de traitements chimiques traditionnels. Sa polyvalence, sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité de réponse, sa sensibilité et la possibilité de réaliser des analyses à distance et in situ permettent une identification des polluants et de leur concentration à chaque instant et sans risque.

Ce plasma généré par la technique LIBS peut atteindre un état proche de l'équilibre thermodynamique local (ETL) dans des conditions bien définies, généralement quelques centaines de nanosecondes après l'impulsion laser, et dans des zones localisées où les processus collisionnels dominent les processus radiatifs, c'est-à-dire lorsque les temps de collision sont nettement plus courts que ceux des autres mécanismes présents dans le plasma. Cependant, l'ETL n'est pas établi immédiatement après l'interaction laser-matière. Dans cette étude, nous nous intéressons à une phase plus tardive de l'évolution du plasma (délai $\geq 1 \mu\text{s}$), où les conditions peuvent permettre de considérer le plasma en équilibre thermodynamique local. Au cours des premières microsecondes suivant l'impact d'un laser d'environ 100 mJ [7], le plasma généré par l'irradiation de la surface de l'échantillon se refroidit principalement par pertes radiatives. Le rayonnement qui s'échappe du plasma représente une proportion significative,

souvent entre 30 % et 50 % de l'énergie totale du plasma, en particulier à haute température [8], ce qui rend son étude essentielle pour la détermination des différents paramètres caractérisant le plasma. Comprendre le rayonnement émis par le plasma est indispensable à toute modélisation, notamment pour l'évaluation des profils de température au sein du milieu.

Le calcul du rayonnement émis par les plasmas thermiques est considéré comme complexe par la présence de gradients de températures, de densités des espèces et de sa distribution spatiale et spectrale. Plusieurs méthodes permettent d'étudier le rayonnement émis, en s'appuyant sur diverses approches telles que géométriques (la méthode de coefficient d'émission nette), spectrales (la méthode de coefficient moyen d'absorption), statistiques (la méthode de Monte Carlo), ainsi que des simulations numériques (la méthode des volumes finis et la méthode des éléments finis), etc... Jusqu'à ces dernières années, le traitement numérique du transfert radiatif s'est effectué au moyen d'hypothèses simplificatrices conduisant à des méthodes de calcul simplifiées comme la méthode du CEN (Coefficient d'Emission Nette) et la méthode des CMAs (Coefficients Moyens d'Absorption). La méthode du CEN, proposé par Lowke [9], apparaît comme une simplification géométrique de l'Équation du Transfert Radiatif (ETR). Elle suppose que le plasma est homogène et isotherme, et représente le rayonnement qui s'échappe du plasma par unité de volume et par unité d'angle solide. Le terme "nette" fait référence ici à la différence entre l'émission et l'absorption de rayonnement par le plasma lui-même. Cette méthode est très utile et permet d'estimer avec une précision relativement bonne les pertes radiatives dans les régions les plus chaudes [9]. En revanche, la méthode des CMAs est définie comme une simplification spectrale de l'ETR. Elle permet de décrire l'absorption du rayonnement dans les régions "tièdes" du plasma en découpant l'intervalle de fréquence en plusieurs intervalles spectraux, dans lesquels le coefficient d'absorption spectral est supposé constant.

L'étude du transfert radiatif a fait l'objet de nombreux travaux antérieurs. Les premiers ont porté sur le rayonnement émis par des plasmas formés de gaz monoatomiques ou de mélanges simples de gaz purs, avec ou sans présence de vapeurs métalliques [10-27]. Par la suite, ce type de calcul a été étendu aux plasmas composés de gaz polyatomiques, dans lesquels le spectre moléculaire doit être pris en compte, notamment à des températures inférieures à 5000 K. Ainsi, le transfert radiatif a été étudié dans l'air [10-19], dans H_2O [10,20-23], ainsi que dans des mélanges air-cuivre [24-27]. Aucune donnée n'a été rapportée pour les mélanges H_2O -Air contenant des vapeurs de Cu et de Ni. Concernant la problématique de la détection de polluants dans l'eau, on peut citer les travaux de Hannachi dans le cas d'un plasma thermique induit par impact laser à la surface de milieux aqueux H_2O - $CaCl_2$ / $MgCl_2$ / $NaCl$ [10].

Dans le cadre d'une collaboration entre le laboratoire LAPLACE (Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie) de l'Université de Toulouse (France) et le LPT (Laboratoire de Physique Théorique) de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen (Algérie), ce travail de thèse en cotutelle a eu pour objectif l'étude du transfert radiatif dans un plasma induit par laser formé à partir de mélanges H₂O-Air, avec une application à la détection des polluants métalliques dans les eaux. Il est important de souligner que notre étude se concentre spécifiquement sur la détection des polluants, en mettant particulièrement l'accent sur les métaux lourds Cu et Ni, ainsi que sur le calcul des CMAs en considérant plusieurs définitions du coefficient moyen. Ce travail vient compléter celui réalisé par Hannachi et al [10], axé sur les CENs des plasmas induits par laser dans des milieux aqueux contenant des sels alcalins, et sur une étude des CMAs obtenus par la sommation des contributions du continuum, des raies atomiques et des bandes moléculaires calculées sur chaque intervalle spectral. En complément de notre approche numérique, un dispositif expérimental pour l'étude par LIBS d'eau contaminée a été développé. Pour cette étude, l'épaisseur du plasma a été définie en fonction de la taille observée lors des expériences LIBS, à savoir entre 2 mm et 5 mm. Pour, la pression du plasma, elle peut atteindre des valeurs élevées dépassant 10 atm immédiatement après l'impulsion laser, avant de retomber à des pressions autour de 1 atm, nous avons donc considéré la gamme [1-10 atm]. Lors des expériences, le laser est focalisé légèrement au-dessus de la surface de l'eau, ce qui signifie que la décharge se produit d'abord dans l'air, puis le plasma s'étend et finit par interagir avec l'eau. Cela permet d'obtenir un plasma contenant des vapeurs d'eau et de métaux lourds sans provoquer une éjection importante de gouttelettes d'eau, phénomène problématique pour l'analyse LIBS de milieux liquides en général. Cependant, durant la première microseconde de la décharge, l'émission du plasma est dominée par le rayonnement continu, rendant l'observation des raies atomiques ou ioniques parfois difficile. C'est pourquoi des concentrations suffisamment élevées ont été considérées dans cette étude (de 0,02% pour le nickel à 2% pour le cuivre), bien qu'elles soient nettement supérieures aux limites autorisées pour l'eau potable.

Le but de ce travail est de calculer le CEN et les CMAs pour les plasmas thermiques des mélanges H₂O-Air (H₂O-Air-Cu/Ni pour le CEN), pour des températures comprises entre 300 K et 30000 K, et des pressions jusqu'à 10 atmosphères, ainsi que de développer un dispositif expérimental pour l'étude par LIBS d'eau contaminée, et étudié la résolution spatiale et temporelle du plasma. Ce calcul est effectué sous l'hypothèse d'un équilibre thermodynamique local. Ces paramètres ont été choisis en cohérence avec le fonctionnement de la LIBS appliquée à l'analyse de l'eau contaminée par le cuivre et le nickel, deux métaux lourds jouant un rôle

important dans la pollution de l'eau. Étant donné que le processus se déroule dans l'air, la présence d'azote (et d'oxygène) doit être prise en compte en raison de l'infiltration des gaz environnants.

Le travail développé dans le cadre de ces travaux de thèse a été réparti selon le plan suivant :

Le premier chapitre est consacré à une brève description des lois de l'équilibre thermodynamique, ainsi qu'aux fonctions de partition des espèces atomiques, diatomiques et polyatomiques suivie d'une présentation des résultats relatifs à la composition chimique du plasma en fonction de la température et de la pression. Dans la suite de ce chapitre nous avons également présenté les différents processus radiatifs responsables du rayonnement des plasmas thermiques, en commençant par les mécanismes radiatifs à l'origine du rayonnement continu : la recombinaison radiative, l'attachement radiatif, le Bremsstrahlung et le continuum moléculaire. Nous nous sommes ensuite concentrés sur le rayonnement des raies, les phénomènes d'élargissement associé (Stark, Van der Waals, résonance et Doppler), ainsi que sur les bandes moléculaires.

Le chapitre deux se focalise sur le calcul de CEN pour un plasma thermique formé de mélanges H_2O -Air et H_2O -Air-Cu/Ni, dans une plage de températures allant de 300 K à 30000 K, pour différentes épaisseurs de plasma comprises entre 0 et 5 mm, et sous l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL). Nous avons également étudié l'influence des proportions d'air et de la vapeur métallique de Cu et Ni sur ces grandeurs. Nous avons aussi examiné la proportionnalité du CEN à la pression en analysant son évolution à 1 atm, 4 atm et 10 atm.

Dans le chapitre trois, nous avons déterminé les CMA pour un plasma formé d'un mélange H_2O -Air, nous avons considéré sept intervalles couvrant la région spectrale allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain, avec des limites de comprises entre 0,06 et 9,0 en unités de 10^{15} Hz. Ces limites sont déterminées en fonction de la structure électronique des espèces atomiques et moléculaires constituant le plasma. Pour chaque intervalle, cinq définitions du coefficient moyen d'absorption sont considérées : la moyenne Classique $\bar{k}_C$, la moyenne de Planck $\bar{k}_P$, la moyenne de Planck modifiée $\bar{k}_{PM}$, la moyenne de Rosseland $\bar{k}_R$ et la moyenne Hybride Planck-Rosseland $\bar{k}_{HP-R}$.

Le chapitre 4 est dédié au calcul exact du transfert radiatif en 1D (calcul de la luminance et de la divergence du flux). Les calculs ont été réalisés en simulant un plasma cylindrique avec des profils imposés de température à pression constante. Ce calcul exact s'appuie sur la description fine du spectre en prenant en considération toutes les longueurs d'ondes (au nombre maximal de $7 \cdot 10^6$ longueurs d'ondes). Nous terminons le chapitre par une comparaison entre la

luminance et la DFR issues de la méthode exacte et celles déduites de la méthode de CEN et CMAs afin de valider notre base de données.

Le chapitre cinq présente dans un premier temps les principes généraux de la technique LIBS. Il décrit ensuite les différents matériels et dispositifs expérimentaux utilisés dans le cadre de ce travail. Enfin, nous avons défini les conditions d'optimisation du signal, étudié la résolution spatiale et temporelle du plasma, et déterminé la température ainsi que la densité électronique du plasma.

CHAPITRE I

Base théorique de calcul du transfert radiatif

I. Généralités sur le rayonnement thermique

Les plasmas produits par laser sont souvent décrits dans le cadre de l'équilibre thermodynamique local (ETL) dans la limite où les temps des collisions sont beaucoup plus courts que n'importe quel autre processus dans le plasma (processus radiatifs, de recombinaison, d'expansion, etc.). Dans cette section, nous présentons d'abord les généralités sur les propriétés d'un plasma thermique, puis le calcul et les résultats de la composition chimique d'un plasma H₂O-Air et H₂O-Air-Cu/Ni.

I.1 Equilibre thermodynamique complet

Un milieu est en équilibre thermodynamique complet lorsque les processus collisionnels et radiatifs sont micro-réversibles. Cela signifie que chaque processus microscopique est exactement compensé par son processus inverse : il y a un équilibre entre excitation et désexcitation, ionisation et recombinaison, émission et absorption de photons. Dans un plasma en équilibre thermodynamique complet, toutes les espèces ont la même énergie cinétique moyenne et partagent une même température, ce qui implique qu'il n'y a pas d'échange d'énergie avec l'extérieur. Dans ce type de plasma, différentes lois physiques peuvent s'appliquer : la loi de Maxwell qui donne la distribution des vitesses, la loi de Boltzmann qui exprime l'équilibre d'excitation, les lois de Saha et de de Guldberg-Waage qui sont respectivement relatives à l'équilibre d'ionisation et de dissociation, et la loi de Planck pour la distribution spectrale du rayonnement.

La loi de Planck décrit la distribution de la luminance spectrale du rayonnement thermique d'un corps noir à l'équilibre thermique en fonction de sa température. Elle représente la quantité d'énergie rayonnée par unité de temps, de surface, d'angle solide et de longueur d'onde ($\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{m}^{-1}$), $L_{\lambda}^0(T)$ notée telle que :

$$L_{\lambda}^0(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{I-1})$$

Avec : c la vitesse de la lumière dans le vide ($c = 2,997924 \times 10^8 \text{ m.s}^{-1}$), k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,380649 \times 10^{-23} \text{ J.K}^{-1}$) et h la constante de Planck ($h = 6,62607015 \times 10^{-34} \text{ J.s}$).

I.2 Equilibre thermodynamique local

Dans le cadre de notre étude expérimentale en laboratoire, l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet n'est plus valable puisque le rayonnement émis par le plasma n'y est pas totalement réabsorbé, et des gradients de température et de densité peuvent exister. En effet, lorsque la densité électronique est suffisamment élevée $n_e > 10^{22} \text{ m}^{-3}$, les processus

collisionnels deviennent prépondérants devant les processus radiatifs spontanés [28]. Dans ces conditions, nous pouvons supposer qu'il y a micro-réversibilité des processus dus aux collisions. Par contre il n'y a pas micro-réversibilité des processus radiatifs et par conséquent l'équilibre thermodynamique est établi localement en chaque point du milieu. Les lois de Maxwell, de Boltzmann, de Saha et de Guldberg-Waage restent valables mais la loi de Planck n'est plus valable, elle est remplacée par la loi de Kirchhoff suivante :

$$\varepsilon_\lambda(T) = k'_\lambda(T) \cdot L_\lambda^0(T) \quad (\text{I-2})$$

Où : $\varepsilon_\lambda(T)$ est le coefficient spectral d'émission (en $\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$), $k'_\lambda(T)$ est le coefficient spectral d'absorption corrigé de l'émission induite (en m^{-1}).

I.3 Fonctions de partition

Le concept de fonction de partition établit un lien fondamental entre les grandeurs microscopiques, telles que les niveaux d'énergie et les états quantiques, et les propriétés thermodynamiques d'un système. Elle dépend de la température, du poids statistique, du volume occupé par les particules, et des interactions intermoléculaires. La connaissance de cette fonction permet de décrire de manière simple la distribution des probabilités de chaque micro-état d'un système stationnaire et aussi de déduire toutes les fonctions thermodynamiques comme l'énergie interne, l'entropie, l'énergie libre et l'enthalpie libre.

Pour obtenir la fonction de partition totale d'une espèce chimique (i) présente dans un plasma, il est nécessaire de déterminer les fonctions de partition interne et de translation. La fonction de partition totale s'exprime sous la forme suivante :

$$U_i^{tot}(T) = U_i^{tr}(T) \times U_i^{int}(T) \quad (\text{I-3})$$

Où : $U_i^{int}(t)$ est la fonction de partition interne et $U_i^{tr}(t)$ la fonction de partition de translation donnée par la formule suivante :

$$U_i^{tr}(T) = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot V = \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \cdot \frac{k_B T}{P} \quad (\text{I-4})$$

Où m_i est la masse de l'espèce i en (kg), V le volume en (m^3) et P la pression en (Pa).

La fonction de partition interne est calculée en sommant les contributions de tous les niveaux d'énergie électronique liés à l'espèce chimique considérée. Elle peut être déterminée de deux manières selon que l'espèce considérée est atomique ou moléculaire : soit en appliquant des techniques de lissage numérique aux valeurs tabulées disponibles dans la littérature, soit en employant des formules d'approximation spécifiques pour différents types de systèmes moléculaires diatomiques, polyatomiques (linéaires ou non-linéaires). Des détails

complémentaires sur le calcul de fonction de partition sont présentés dans la thèse de P. Teulet [29].

3.1 La fonction de partition interne atomique

La fonction de partition interne d'une espèce atomique A est une sommation sur tous ses niveaux électroniques, que l'on peut écrire sous la forme :

$$U_A^{int} = \sum_i g_{i,A} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \quad (I-5)$$

Où E_i est l'énergie du niveau électronique i et $g_{i,A}$ son poids statistique. Pour un ion ou un atome neutre, la somme sur les niveaux électroniques peut diverger à l'approche de la limite d'ionisation. Il est alors nécessaire de restreindre le nombre de niveaux considérés en recourant à la méthode de l'abaissement du potentiel d'ionisation [29].

Pour nos travaux, nous avons utilisé la base de données établie par Drawin et Felenbock [30], qui offre une vaste collection de fonctions de partition pour les espèces monoatomiques en fonction de la température et de l'abaissement du potentiel d'ionisation. Ces données sont fournies pour des intervalles de température correspondant à leur étude. Pour les températures en dehors de cet intervalle, nous avons calculé les fonctions de partition interne en utilisant la formule générale (I-5) dont les niveaux d'énergie sont issus du NIST [31] et complétés par ceux de Kurucz et Peytreman [32].

3.2 La fonction de partition interne diatomique

La fonction de partition interne pour les particules diatomiques s'exprime par la formule suivante :

$$U_{Mol}^{int} = \sum_n^{n_{max}} g_e(n) \exp\left(\frac{-T_e(n)}{k_B T}\right) \cdot \sum_{v=0}^{v_{max}} g_v(v) \left(\frac{-G_e(v)}{k_B T}\right) \cdot \sum_{j=0}^{j_{max}} g_r(j) \exp\left(\frac{-F_v(j)}{k_B T}\right) \quad (I-6)$$

Le premier terme représente la fonction de partition électronique donnée par :

$$U_{Mol}^{el} = \sum_n^{n_{max}} g_e(n) \exp\left(\frac{-T_e(n)}{k_B T}\right) \quad (I-7)$$

$$T_e(n): \text{l'énergie électronique réduite d'un niveau} \quad T_e(n) = T_0(n) - \frac{\omega_e(n)}{2} - \frac{\omega_e x_e(n)}{4} \quad (I-8)$$

$$g_e(n): \text{poids statistique électronique} \quad g_e(n) = (2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1) \quad (I-9)$$

Avec : n l'état électronique, n_{max} le dernier état électronique pris en compte dans la somme, $\delta_{0,\Lambda}$ le symbole de Kronecker et S le nombre quantique de spin.

Le deuxième terme représente la fonction de partition vibrationnelle, définie par :

$$U_{Mol}^{vib} = \sum_{v=0}^{v_{max}} g_v(v) \exp\left(\frac{-G_e(v)}{k_B T}\right) \quad (I-10)$$

$G_e(v)$: l'énergie d'un sous niveau de vibration

$$G_e(\nu) = \sum_{i=1, \dots} Y_{i0} \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^i = \omega_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) + \omega_e x_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (\text{I-11})$$

ν_{max} le dernier niveau vibrationnel pour chaque état électronique étudié, $g_\nu(\nu)$: le poids statistique du niveau de vibration, $g_\nu = 1$ (pour un niveau non dégénéré).

Le dernier terme représente la fonction de partition rotationnelle, décrit par :

$$U_{Mol}^{rot} = \sum_{j=0}^{j_{max}} g_r(j) \exp \left(\frac{-F_v(j)}{k_B T} \right) \quad (\text{I-12})$$

$F_v(j)$: l'énergie de rotation d'un sous niveau de rotation

$$F_v(j) = B_v j(j+1) - D_v j^2(j+1)^2 \quad (\text{I-13})$$

j_{max} le dernier niveau rotationnel pour chaque état vibrationnel étudié.

$$g_r(j) : \text{le poids statistique du niveau de rotation } j \quad g_r(j) = \frac{(2j+1)}{\sigma} \quad (\text{I-14})$$

Où B_v est la constante de rotation et D_v la constante de distorsion centrifuge que dépend de la rigidité de la liaison.

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I-15}) \quad , \quad D_v = D_e + \beta_e \left(\nu + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{I-16})$$

Où σ est le nombre de symétrie : $\sigma = 1$ pour les molécules hétéronucléaires et $\sigma = 2$ pour les molécules homonucléaires. $T_0(n)$ est l'énergie électronique du niveau (n) et ω_e , x_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$, α_e , β_e sont des constantes moléculaires exprimées (en m^{-1}). Elles proviennent de la littérature, en particulier des tables JANAF [33] et de la compilation de Huber et Herzberg [34]. Pour les molécules diatomiques, les niveaux vibrationnels ν_{max} sont limités lorsque l'énergie vibrationnelle $G_e(\nu)$ dépasse l'énergie de dissociation D_0 de l'état électronique considéré. Les niveaux rotationnels j_{max} sont limités lorsque la dérivée du potentiel de Morse ne s'annule plus (méthode de minimisation du potentiel de Morse [35][36]).

Le tableau ci-dessous résume les valeurs des niveaux vibrationnels ν_{max} pour chaque état électronique des molécules suivantes : N_2 , N_2^+ , O_2 , O_2^+ , O_2^- , NO , NO^+ , OH , OH^+ , OH^- , NH , NH^+ , H_2 , H_2^+ et H_2^- . Ces états électroniques, ainsi que leurs niveaux internes ν , sont ceux pris en compte pour le calcul de nos fonctions de partition internes moléculaires.

Tableau I-1 : Niveaux vibrationnels des états électroniques considérés dans les mélanges H_2O -Air.

Molécule	État électronique (ν_{max})
N_2	X(46) ; A(26) ; B(30) ; C(4)
N_2^+	X(53) ; A(61) ; B(23) ; C(12)
O_2	X(32) ; a(29) ; b(26) ; A(9) ; B(14)
O_2^+	X(46) ; a(28) ; A(23) ; B(29)

O ₂ ⁻	X(30)
NO	X(73) ; A(17) ; B(28) ; C(12) ; B'(10) ; F(8)
NO ⁺	X(73) ; a(53) ; b(26) ; b'(26) ; A(16)
OH	X(12) ; A(7) ; B(0)
OH ⁺	X(19) ; a(21) ; A(7) ; b(12) ; c(8)
OH ⁻	X(12)
NH	X(11) ; a(12) ; b(13) ; A(6) ; C(0)
NH ⁺	X(21) ; a(15) ; B(21) ; C(12)
H ₂	X(10) ; C(10)
H ₂ ⁺	X(13)
H ₂ ⁻	X(6)

3.3 La fonction de partition interne polyatomique

La fonction de partition interne pour une molécule polyatomique peut s'écrire sous la forme suivante :

$$U_{Mol}^{int} = U_{Mol}^{el} \cdot U_{Mol}^{vib} \cdot U_{Mol}^{rot} \quad (I-17)$$

Dans le cas des molécules polyatomiques, nous avons considéré que seul l'état électronique fondamental est peuplé de façon significative. On peut donc écrire l'équation suivante :

$$U_{Mol}^{int} = g_0 \cdot U_{Mol}^{vib} \cdot U_{Mol}^{rot} \quad (I-18)$$

Où g_0 est le poids statistique du niveau électronique fondamental.

Pour calculer les fonctions de partition polyatomiques, il existe deux cas à considérer selon que la molécule est linéaire ou non linéaire.

- La fonction de partition pour les molécules polyatomiques linéaires est donnée par [37] :

$$U_{Mol}^{int}(T) = g_0 \frac{\frac{1}{\sigma} \frac{k_B T}{hc B}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{k_B T}\right) \right)^{d_i}} \quad (I-19)$$

Où d_i est le degré de dégénérescence du niveau de vibration ω_i , σ le nombre de symétrie, et B la constante de rotation [33].

- La fonction de partition pour les molécules polyatomiques non linéaires s'écrit sous la forme [37] :

$$U_{Mol}^{int}(T) = g_0 \frac{\frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \left(\frac{k_B T}{hc} \right)^{\frac{3}{2}}}{\prod_i \left(1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{k_B T}\right) \right)^{d_i}} \quad (I-20)$$

Où A, B et C les constantes de rotation extraites des tables JANAF [33].

I.4 Calcul de la composition chimique

Le calcul de la composition chimique d'un plasma est une donnée fondamentale et incontournable pour entreprendre l'étude de ses propriétés thermodynamiques, ses coefficients de transport et ses propriétés radiatives. Dans la littérature, diverses approches sont présentées pour déterminer la composition d'un plasma.

- La minimisation de l'enthalpie libre de Gibbs [38]
- La minimisation de l'énergie libre de Helmholtz [39-40]
- Le modèle collisionnel radiatif (C.R) [41-42]
- La loi d'action de masse [43-44]
- Les méthodes stochastiques (méthodes Monte-Carlo) [44]

Au sein de notre équipe, la composition du plasma est le plus souvent obtenue à partir de la loi d'action de masse, basée sur le concept de base chimique défini par Godin et Trépanier [43-44]. Ce calcul repose sur l'hypothèse de l'équilibre thermodynamique local (ETL) et tient compte de la température et de la pression. Il se fonde sur la détermination des fonctions de partition des espèces atomiques, diatomiques et polyatomiques, ainsi que sur les lois de l'ETL. La loi d'action de masse est décrite par l'expression suivante :

$$\prod_i^{espèces} (n_i)^{v_i} = \prod_i^{espèces} (U_i^{vol})^{v_i} \quad (I-21)$$

Où n_i représente les densités volumiques de populations, v_i les coefficients stœchiométriques de la réaction considérée et U_i^{vol} les fonctions de partition totales volumiques pour l'espèce i exprimée par :

$$U_i^{vol} = U_i^{tot}(T) \cdot \left(\frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(\frac{-E_{i,0}}{k_B T} \right) \quad (I-22)$$

avec $U_i^{tot}(T)$ la fonction de partition totale interne, m_i la masse et $E_{i,0}$ l'énergie de référence de l'espèce chimique issue des tables JANAF [33].

La loi d'action de masse est une approche qui permet de formuler un nombre d'équations équivalent au nombre de réactions chimiques indépendantes pouvant se produire dans le plasma [43][45-46]. La résolution de ce système d'équations non linéaires par une méthode itérative nous permet de déterminer la densité des différentes espèces chimiques présentes dans le plasma.

Cette méthode repose sur la résolution des équations d'équilibre, couplées aux équations de conservation de la pression, de la neutralité électrique et de la proportion atomique.

- La loi de Saha-Eggert, qui décrit l'équilibre d'ionisation dans un plasma [47] :

$$\frac{n_e n_i}{n_a} = 2 \frac{U_i^{int}}{U_a^{int}} \left[\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right]^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{E_i - \Delta E_z}{k_B T} \right) \quad (I-23)$$

Où n_e est la densité des électrons, n_i et U_i^{int} les densité et fonction de partition interne des espèces ionisés i , n_a et U_a^{int} les densité et fonction de partition interne des espèces neutres a , ΔE_z l'abaissement du potentiel d'ionisation en (J), E_i et ΔE_z l'énergie d'ionisation et l'abaissement du potentiel d'ionisation (en J) de l'espèce i , m_e la masse d'électron (en kg).

- La loi de Guldberg-Waage, qui exprime l'équilibre de dissociation des molécules :

$$\frac{n_a n_b}{n_{ab}} = \frac{U_a^{int} U_b^{int}}{U_{ab}^{int}} \left(\frac{m_a m_b}{m_{ab}} \right)^{\frac{3}{2}} \left(\frac{2\pi k_B T m_a m_b}{h^2 (m_a + m_b)} \right)^{\frac{3}{2}} \exp \left(-\frac{D_{ab}}{k_B T} \right) \quad (I-24)$$

Où n_a , U_a^{int} , n_b et U_b^{int} sont les densité et fonction de partition interne des espèces a et b respectivement, n_{ab} et U_{ab}^{int} les densité et fonction de partition interne de l'espèce moléculaire ab , D_{ab} l'énergie de dissociation de la molécule ab , m_a et m_b les masses atomiques des espèces a et b (en kg).

- La loi de Dalton, ou équation de conservation de la pression, permet de déterminer la pression totale du plasma et s'exprime par la relation suivante :

$$P = \sum_i n_i k_B T + \Delta P_{Debye} + \Delta P_{Viriel} \quad (I-25)$$

Où P est la pression totale, n_i le nombre de particules par unité de volume.

La correction de Debye-Hückel (ΔP_{Debye} , en Pa), intervient à haute température lorsqu'un champ coulombien non négligeable est généré par l'interaction des particules chargée. Ce champ crée une énergie d'interaction Coulombienne qui dévie le plasma de l'état de gaz parfait. La correction du Viriel (ΔP_{Viriel}) devient nécessaire à des températures basses (inférieures à 6 000 K) et sous des pressions élevées, conditions sous lesquelles les interactions entre espèces neutres sont prédominantes dans le plasma.

Ces corrections sont exprimées par les relations suivantes :

$$\Delta P_{Debye} = -\frac{k_B T}{24\pi\lambda_D^3} \quad (I-26)$$

$$\Delta P_{Viriel} = k_B T (\sum_i B_2(T) n_i^2 + \sum_i B_3(T) n_i^3) \quad (I-27)$$

Où λ_D est la longueur de Debye, $B_2(T)$ et $B_3(T)$ sont les second et troisième coefficients du Viriel respectivement.

- La loi de neutralité électrique du milieu :

$$\sum_i n_i Z_i = 0 \quad (I-28)$$

Où n_i et Z_i représentent respectivement la densité et la charge des espèces.

- La loi de conservation des noyaux atomiques :

$$\varepsilon_j \sum_i n_i C_{i,k} = \varepsilon_k \sum_i n_i C_{i,j} \quad (\text{I-29})$$

Où n_i représente la densité des espèces i , les indices j et k désignent différents composants, tandis que $C_{i,k}$ et $C_{i,j}$ indiquent leurs proportions dans l'espèce. Les termes ε_j et ε_k indiquent respectivement les proportions des éléments j et k dans le mélange.

I.5 Résultats : Composition d'un plasma H₂O-Air et H₂O-Air-Cu/Ni

Le calcul de la composition chimique d'un plasma varie en fonction de la nature du gaz utilisé, de sa température et de sa pression. Par conséquent, notre étude concerne des mélanges H₂O-Air puisque le plasma induit par impact laser à la surface d'une cible liquide (H₂O ici) entraîne un pompage de l'air ambiant.

La banque de compositions d'un plasma H₂O-Air que nous avons utilisée a été calculée au sein de l'équipe ScIPRA du Laplace pour des températures comprises entre 300 K et 30000 K. Cette base considère 46 espèces pour un milieu H₂O-Air, 55 espèces pour les mélanges H₂O-Air-Cu et 53 espèces pour les mélanges H₂O-Air-Ni, espèces répertoriées dans le tableau I-2 :

Tableau I-2 : Espèces considérées pour un plasma H₂O-Air et H₂O-Air-Cu/Ni.

	Espèces atomiques	Espèces diatomiques	Espèces polyatomiques
Neutres	H, O, N, Cu, Ni	H ₂ , O ₂ , N ₂ , NO, NH, OH, Ni ₂ , Cu ₂ , CuH, CuO	O ₃ , N ₃ , H ₂ O, HO ₂ , NH ₂ , NO ₂ , N ₂ O, NH ₃ , H ₂ N ₂ , H ₂ O ₂ , H ₄ N ₂ , NO ₃ , HNO, N ₂ O ₃ , N ₂ O ₄ , N ₂ O ₅ , N ₂ H ₄ , Cu ₂ O
Chargés	e ⁻ , H ⁺ , O ⁺ , O ⁺⁺ , O ⁺⁺⁺ , O ⁻ , N ⁺ , N ⁺⁺ , N ⁺⁺⁺ , Cu ⁺ , Cu ⁺⁺ , Cu ⁺⁺⁺ , Cu ⁻ , Ni ⁺ , Ni ⁺⁺ , Ni ⁺⁺⁺ , Ni ⁻	H ₂ ⁺ , O ₂ ⁺ , O ₂ ⁻ , N ₂ ⁺ , NO ⁺ , NH ⁺ , OH ⁺ , OH ⁻ , H ₂ ⁻ , Ni ⁻	N ₂ O ⁺ , NO ₂ ⁻

Les figures I-1 à I-4 illustrent l'évolution des densités des espèces majoritaires en fonction de la température : pour le mélange 90%H₂O-10%Air aux pressions de 1 atm et 10 atm (figures I-1 et I-2), et pour les mélanges 90%H₂O-9,8%Air-0,2%Cu et 90%H₂O-9,8%Air-0,2%Ni à 1 atm (figures I-3 et I-4, respectivement).

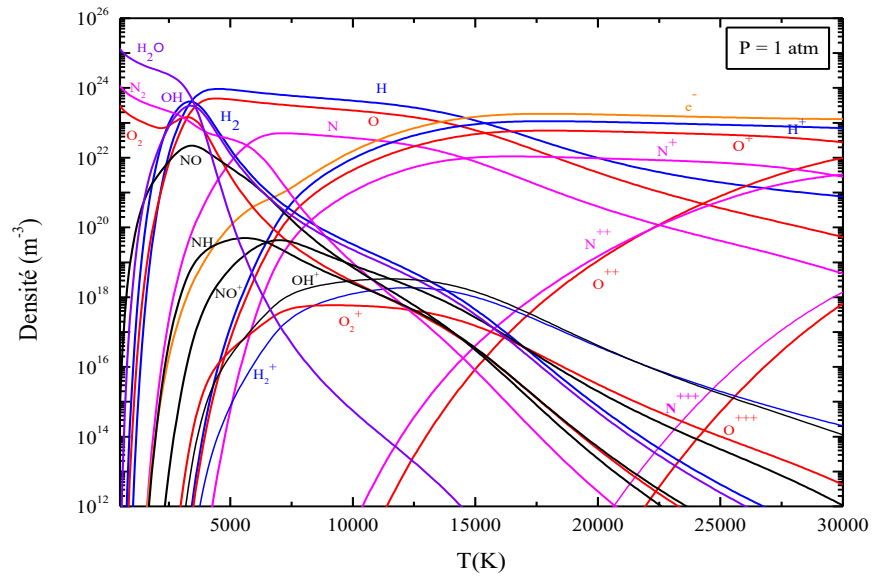


Figure I-1 : Composition d'un plasma 90%H₂O-10%Air (proportions volumiques, 1 atm).

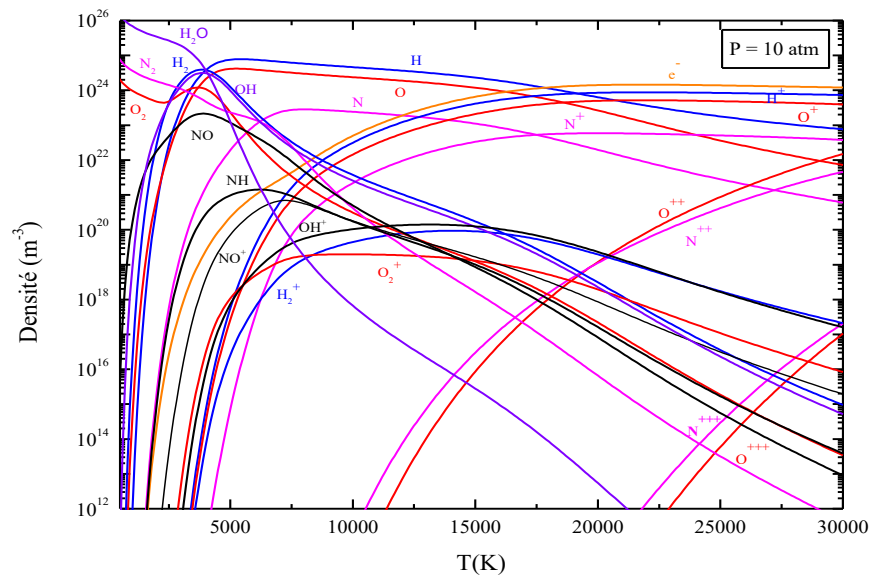


Figure I-2 : Composition d'un plasma 90%H₂O-10%Air (proportions volumiques, 10 atm).

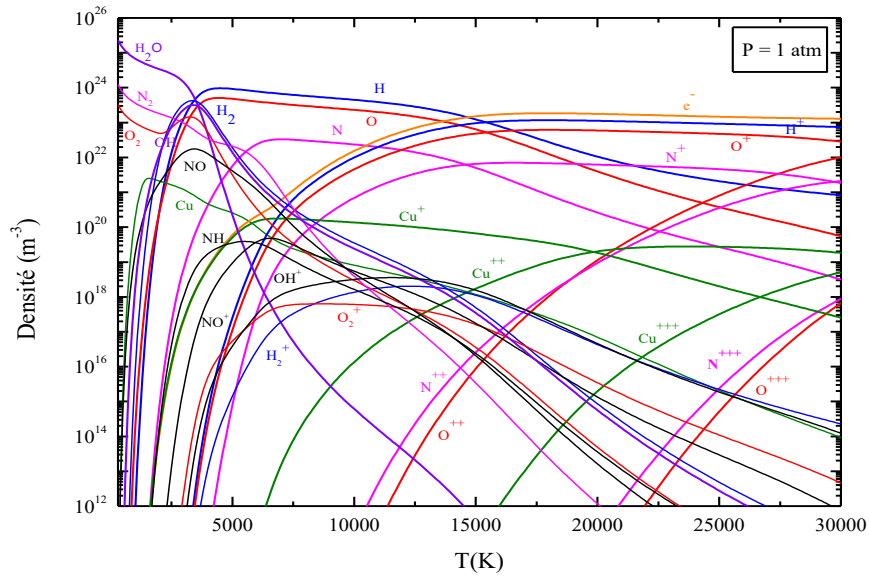


Figure I-3 : Composition d'un plasma 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Cu (proportions volumiques, 1 atm).

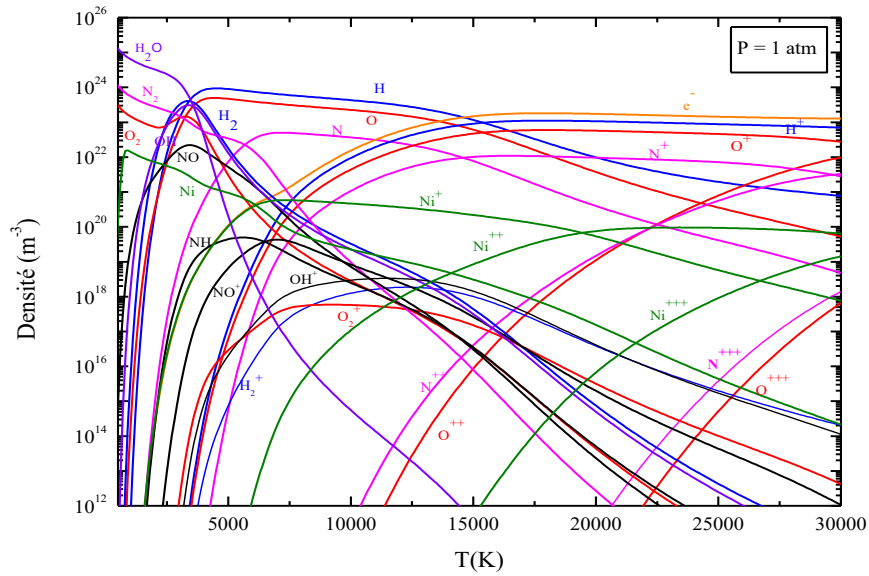


Figure I-4 : Composition d'un plasma 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Ni (proportions volumiques, 1 atm).

Ces figures, bien qu'elles ne présentent pas l'ensemble des espèces, montrent une évolution du plasma en fonction de l'augmentation de la température, répartie en quatre phases. Dans la première phase, les espèces moléculaires, à savoir H_2O , H_2 , OH , O_2 , NO et N_2 , sont très prédominantes à basse température, en dessous de 7500 K. Pour la deuxième phase,

correspondant à des températures comprises entre 7500 et 15000 K, les espèces neutres O, N, H, Cu ou Ni deviennent dominantes en raison des réactions de dissociation des espèces moléculaires. Dans la troisième phase, à savoir des températures supérieures à 15000 K, les électrons et les ions deviennent de plus en plus importants, facilitant les phénomènes d'ionisations successives. La quatrième phase, dès 25000 K, le plasma est considéré comme totalement ionisé. Il est important de noter également qu'à mesure que la pression augmente, nous observons une augmentation des densités de toutes les espèces, ainsi qu'un décalage des phénomènes de dissociation et d'ionisation des espèces vers des températures plus élevées.

II. Processus radiatifs dans les plasmas thermiques

Plusieurs mécanismes radiatifs contribuent à l'émission du rayonnement total. Leur importance dépend de la température, de la longueur d'onde et de la nature des espèces émettrices. Dans cette section, nous décrivons les divers processus radiatifs considérés dans le calcul du rayonnement thermique d'un mélange H₂O-Air.

II.1 Grandeurs fondamentales

1.1 Luminance

La luminance spectrale au point O dans la direction $\vec{s}$ est la puissance émise W par unité d'angle solide $d\Omega$, par unité de surface dS et par unité de longueur d'onde $d\lambda$ [48]. Elle s'exprime (en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}.\text{m}^{-1}$) sous la forme :

$$L_\lambda(\vec{p}, \vec{s}) = \frac{dW}{d\Omega dS d\lambda} \quad (\text{I-30})$$

En intégrant cette quantité sur toutes les longueurs d'onde, on obtient alors la luminance totale (en $\text{W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$) :

$$L(\vec{p}, \vec{s}) = \int_0^\infty L_\lambda(\vec{p}, \vec{s}). d\lambda \quad (\text{I-31})$$

1.2 Flux rayonné

Le flux de luminance correspond à la puissance totale émise par unité de surface. Il est obtenu en intégrant la luminance totale sur toutes les directions et sur l'ensemble de la surface S.

$$\phi_R(S) = \iint_{\Omega_S} L(\vec{p}, \vec{s}). \vec{s}. \vec{n}. d\Omega dS \quad (\text{I-32})$$

Dans la littérature, cette grandeur est souvent exprimée par unité de surface et généralement appelée "flux radiatif", (exprimée en W.m^{-2}) :

$$F_R = \int_{\Omega} L(\vec{p}, \vec{s}). \vec{s}. \vec{n}. d\Omega \quad (\text{I-33})$$

1.3 Equation du transfert radiatif (ETR)

En régime stationnaire, en négligeant la diffusion du rayonnement et en supposant le plasma à l'ETL, l'équation du transfert radiatif décrivant l'évolution de la luminance spectrale à travers un volume élémentaire dV s'écrit sous la forme suivante :

$$\frac{dL_\lambda(\vec{s}, T)}{ds} = \varepsilon_\lambda(T) - K'_\lambda(T) \cdot L_\lambda(\vec{s}, T) \quad (\text{I-34})$$

Où $\varepsilon_\lambda(T)$ représente l'émission spectrale de l'élément de volume (en $\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}.\text{m}^{-1}$), donnée par la loi de Kirchhoff (équation I-2).

Plus de détails sur cette équation et sa résolution seront fournis dans le chapitre III.

1.4 Divergence du flux radiatif (DFR)

La divergence du flux radiatif (DFR), notée $\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_R$ permet de décrire le bilan énergétique radiatif en n'importe quel point du plasma [49].

II.2 Mécanismes d'émission radiative dans les plasmas thermiques

Le calcul du rayonnement émis par les plasmas thermiques est considéré comme complexe par la présence de gradients de températures, de densités des espèces et de sa distribution spatiale et spectrale. En effet plusieurs raies se superposent à un fond continu lui-même issu de plusieurs processus. Le rayonnement dépend donc de la longueur d'onde du spectre, de la température, de la pression, de la géométrie et de la nature du milieu.

2.1 Continuum atomique

Le continuum atomique est le résultat de deux processus : d'une part, les transitions libre-lié qui incluent les phénomènes de recombinaison radiative et d'attachement radiatif, et d'autre part les transitions libre-libre qui correspondent au rayonnement de freinage (bremsstrahlung). Nous présentons ici de manière succincte les expressions utilisées pour estimer le rayonnement émis par chacun de ces mécanismes.

2.1.1 Recombinaison radiative

La recombinaison radiative est le mécanisme radiatif prépondérant dans les plasmas thermiques. Elle correspond à la capture d'un électron par un ion positif X^{Z+} de charge ze pour former un atome neutre ou un ion $X^{(z-1)+}$ de charge $(z-1)e$, le processus inverse étant la photoionisation :



L'énergie du photon émis est donnée par la relation suivante :

$$\frac{hc}{\lambda} = E_\infty^{(z-1)+} - E_i^{(z-1)+} - \Delta E_{z+} + E_{e^-} \quad (\text{I-36})$$

Avec $E_{\infty}^{(z-1)+}$ l'énergie d'ionisation de l'ion de charge $(z-1)+$, $E_i^{(z-1)+}$ l'énergie de l'ion ou de l'atome créé, ΔE_{z+} l'abaissement du potentiel d'ionisation, et E_e l'énergie cinétique de l'électron capturé.

Le coefficient spectral d'émission (en $\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}.\text{m}^{-1}$) correspondant à ce phénomène est décrit par l'expression suivante [50] :

$$\varepsilon_{\lambda}^{rec}(T) = C_1 \frac{c}{\lambda^2} \frac{z^2}{T^2} \frac{n_e n_{z+}}{U_{z+}^{int}(T)} \left[1 - \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right) \right] g_{1,z+} \xi_{\lambda}^{(z-1)+}(T) \quad (\text{I-37})$$

Avec n_e et n^{z+} les densités respectives de l'électron et de l'ion de charge ze (en m^{-3}), $U_{z+}^{int}(T)$ et $g_{1,z+}$ respectivement la fonction de partition interne et le poids statistique du niveau fondamental de cet ion. $\xi_{\lambda}^{(z-1)+}(T)$ est le facteur de Bibermann-Schlüter pour l'ion $X^{(z-1)+}$, obtenu pour l'oxygène et l'azote par Hofsaess [51] selon la méthode du potentiel écranté de Thomas-Fermi [52] selon la relation suivante :

$$\xi_{\lambda}^{(z-1)+}(T) = \left(\frac{1}{\lambda^3}\right) \frac{\exp\left(\frac{E_{\infty}^{(z-1)+} - \Delta E_z}{k_B T}\right) \cdot \sum_i g_{1,(z-1)+} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \sigma_i(\lambda)}{C_2 z^2 g_{1,z+} T \left(\exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right)} \quad (\text{I-38})$$

C_1 et C_2 sont deux constantes définies par :

$$C_1 = \frac{16\pi}{3c^3 \sqrt{6k_B \pi m_e^3}} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^3 = 5,44.10^{-52} \quad (\text{J.m}^3.\text{K}^{1/2}.\text{sr}^{-1}) \quad (\text{I-39})$$

$$C_2 = \frac{32k_B \pi^2}{3h^4 c^4 \sqrt{3}} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^3 = 6,61.10^{-6} \quad (\text{m}^{-1}.\text{K}^{-1}) \quad (\text{I-40})$$

$\sigma_i(\lambda)$ la section efficace de photo-ionisation du niveau excité i à la longueur d'onde λ .

Pour déterminer l'émissivité spectrale relative à la recombinaison radiative de l'hydrogène, du cuivre et du nickel, nous avons utilisé l'approximation hydrogénoïde proposée par Okuda et al. [53] permettant d'écrire cette émission spectrale sous la forme :

$$\varepsilon_{\lambda}^{rec}(T) = C_3 n_e n_{z+} \frac{z^2}{\lambda^2 \sqrt{T^3}} \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T} - \frac{z \Delta E_z}{k_B T}\right) \cdot S \quad (\text{I-41})$$

Avec :

$$S = \sum_i \frac{g_{i,(z-1)+}}{n_i^5} \exp\left(\frac{E_{\infty}^{(z-1)+} - E_i^{(z-1)+}}{k_B T}\right) + \frac{1}{g_{1,(z-1)+}} \sum_{n=n_1}^{n_2} \frac{1}{n^3} \exp\left(\frac{z^2 E_{Ryd}}{n^2 k_B T}\right) \quad (\text{I-42})$$

Où C_3 est une constante égale à $C_3 = 5,15.10^{-38} \text{ (J.m}^4.\text{K}^{-3/2}.\text{sr}^{-1}.\text{s}^{-1})$, n_i est le nombre quantique principal du niveau d'énergie E_i , $g_{1,(z-1)+}$ et $g_{i,(z-1)+}$ sont les dégénérescences du niveau fondamental et du niveau i de $X^{(z-1)+}$, E_{Ryd} est l'énergie de Rydberg (13.6056 eV), et les indices n_1 et n_2 sont définis dans les travaux de Gongassian [48] d'après les équations suivantes :

$$n_1 = z \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{\frac{hc}{\lambda} + z \cdot \Delta E_z}} \quad (\text{I-43})$$

$$\text{et } n_2 = z \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{z \cdot \Delta E_z}} \quad (\text{I-44})$$

2.1.2 Attachement radiatif

L'attachement radiatif résulte de la capture d'électron par un atome neutre créant un ion négatif et émission d'un photon. Son processus inverse est le photo-détachement. La réaction est décrite par l'équation suivante :



L'énergie du photon émis s'exprime par :

$$\frac{hc}{\lambda} = E_{e^-} + E_a \quad (\text{I-46})$$

Où E_{e^-} est l'énergie cinétique de l'électron et E_a l'affinité électronique de l'atome X, issue du NIST [31]. Le coefficient spectral d'émission s'écrit de la façon suivante [48] :

$$\varepsilon_\lambda^{att}(T) = n_{X^-}(T) \left(\frac{2hc^2}{\lambda^5} \right) \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \cdot \sigma_{det}^-(E) \quad (\text{I-47})$$

Avec $n_{X^-}(T)$ la densité de l'ion X^- à la température T et $\sigma_{det}^-(E)$ la section efficace de photodétachement.

Le coefficient d'émission est obtenu grâce aux sections efficaces de photodétachement issues des travaux de Robinson et Geltmann [54] pour l'oxygène O^- et l'azote N^- , ceux de Mc Daniel [55] pour l'hydrogène H^- , de Scheibner [56] pour le cuivre Cu^- et de Feldmann [57] pour le nickel Ni^- .

2.1.3 Rayonnement de freinage

Il arrive qu'un électron passe au voisinage d'un atome ou d'un ion positif. Cette interaction conduit à une modification de sa trajectoire et provoque une perte d'énergie cinétique, qui apparaît sous forme d'un photon. La réaction décrivant ce processus est la suivante :



$$\text{L'énergie du photon émis s'exprime par : } \frac{hc}{\lambda} = \frac{1}{2} m_e |v_f^2 - v_i^2| \quad (\text{I-49})$$

Où v_i et v_f sont respectivement la vitesse initiale et finale de l'électron.

On distingue deux types de rayonnement de freinage : le freinage électron-atome et le freinage électron-ion.

- rayonnement de freinage électron-atome : l'expression du coefficient spectral d'émission pour une interaction entre un électron et un atome neutre est donnée par Cabannes et Chapelle [26] :

$$\varepsilon_\lambda^{rf,eA}(T) = C_4 \cdot \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) n_e n_X \cdot T^{\frac{3}{2}} \cdot \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right) \cdot G_\lambda(T) \quad (\text{I-50})$$

Avec $C_4 = 3,42 \cdot 10^{-43}$ (J.m.K^{-3/2}.sr⁻¹), n_e et n_X la densité des électrons et des atomes neutres, et $G(\lambda, T)$ un coefficient calculé par intégration de la section efficace élastique totale sur une distribution des vitesses des électrons maxwellienne, réalisée à partir de la méthode de Gauss-Laguerre.

$$G_\lambda(T) = \int_0^\infty \sigma(x_0 + y)(x_0 + y)^2 e^{-y} dy \quad (I-51)$$

Avec : $x_0 = \frac{hc}{\lambda k_B T}$ (I-52) et $y = \frac{1}{k_B T} \left(\frac{1}{2} m v_f^2 \right)$ (I-53)

Les sections efficaces pour l'azote et l'oxygène sont fournies par Robinson et Geltman [54]. Celles pour l'hydrogène proviennent de Callaway [58], tandis que celles du cuivre et du nickel sont issues des travaux de Felfli [59].

- rayonnement de freinage électron-ion : le coefficient d'émission spectral s'écrit de la façon suivante [60] :

$$\varepsilon_\lambda^{rf,ei}(T) = C_5 \cdot \left(\frac{c}{\lambda^2} \right) \cdot \frac{z^2 n_e n_{Z+}}{T^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right) \cdot G^{Z+}(\lambda, T) \quad (I-54)$$

Avec $C_5 = 5,44 \cdot 10^{-52}$ (J.m³.K^{-1/2}.sr) et $G^{Z+}(\lambda, T)$ le facteur de Gaunt pour l'ion de charge z^+ , défini par :

$$G^{Z+}(\lambda, T) = \int_0^\infty g_{ff}(y, \lambda, T) e^{-y} dy \quad (I-55)$$

Avec : $g_{ff}(v_i, v_f) = \frac{\sigma_{ff}(v_i, \lambda)}{\sigma_{ff}^K(v_i, \lambda)}$ (I-56) et $y = \frac{m_e v_i^2}{2k_B T} - \frac{hc}{\lambda k_B T}$ (I-57)

$\sigma_{ff}(v_i, \lambda)$ est la section efficace de la transition libre-libre [16], $\sigma_{ff}^K(v_i, \lambda)$ la section efficace classique de la transition libre-libre de Kramers [61].

Le calcul du facteur de Gaunt a été réalisé à partir de la méthode quadratique de Cabannes et Chapelle [60] en utilisant des données tabulées de g_{ff} fournies par Grant [62].

2.2 Continuum moléculaire

Un photon d'énergie de plusieurs eV peut dissocier ou ioniser une molécule. Parmi les différents processus possibles, quatre sont très souvent pris en compte pour un plasma thermique et sont listés dans le tableau I-3 suivant :

Tableau I-3 : Processus majeurs associés au continuum moléculaire

Processus	Réaction
Photodissociation simple	$AB + h\nu \rightarrow A + B$
Photoionisation simple	$AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^-$
Photoionisation dissociative	$AB + h\nu \rightarrow A + B^+ + e^-$
Bremsstrahlung inverse	$AB + e_i^- + h\nu \rightarrow AB + e_f^-$

Le continuum moléculaire joue un rôle important pour des températures basses et intermédiaires $T \leq 5000$ K, où les densités moléculaires peuvent dominer. Le coefficient d'émission correspondant (en supposant que les sections efficaces d'absorption ne dépendent que de la longueur d'onde), s'écrit sous la forme :

$$\varepsilon_{\lambda}^{Cont-mol}(T) = \sigma(\lambda) \cdot n_{mol}(T) \cdot K_{\lambda}^{Cont-mol}(T) \quad (I-58)$$

Où $n_{mol}(T)$ est la densité des espèces moléculaires en (m^{-3}) , $K^{Cont-mol}(\lambda, T)$ le coefficient d'absorption du continuum moléculaire.

Les sections efficaces de photoabsorption des molécules présentes dans un plasma H₂O-Air sont fournies dans [63].

2.3 Coefficient d'absorption continu

Le coefficient spectral total d'émission du continuum est la somme des contributions du continuum atomique et moléculaire pour des valeurs données de température, de pression et de longueur d'onde. Selon la loi de Kirchhoff, il reste lié au coefficient d'absorption totale par l'expression suivante :

$$K'_{\lambda}(T) = \frac{\varepsilon_{\lambda}^{Cont-tot}(T)}{L_{\lambda}^0(T)} \quad (I-59)$$

Où $\varepsilon_{\lambda}^{Cont-tot}(T)$ représente le coefficient spectral d'émission du continuum total, $K'_{\lambda}(T)$ est le coefficient spectral d'absorption du continuum total corrigé de l'émission induite et $L_{\lambda}^0(T)$ est le rayonnement du corps noir.

Les contributions des différents processus radiatifs au continuum, notamment la recombinaison radiative, l'attachement radiatif, le Bremsstrahlung et le continuum moléculaire, dans le coefficient d'absorption continu total d'un mélange 90%H₂O-10%Air, à des températures de 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K sous pression atmosphérique, en fonction de la fréquence allant de $6,66 \times 10^{13}$ Hz (4500 nm) à $9,99 \times 10^{15}$ Hz (30 nm), sont illustrées dans les figures suivantes.

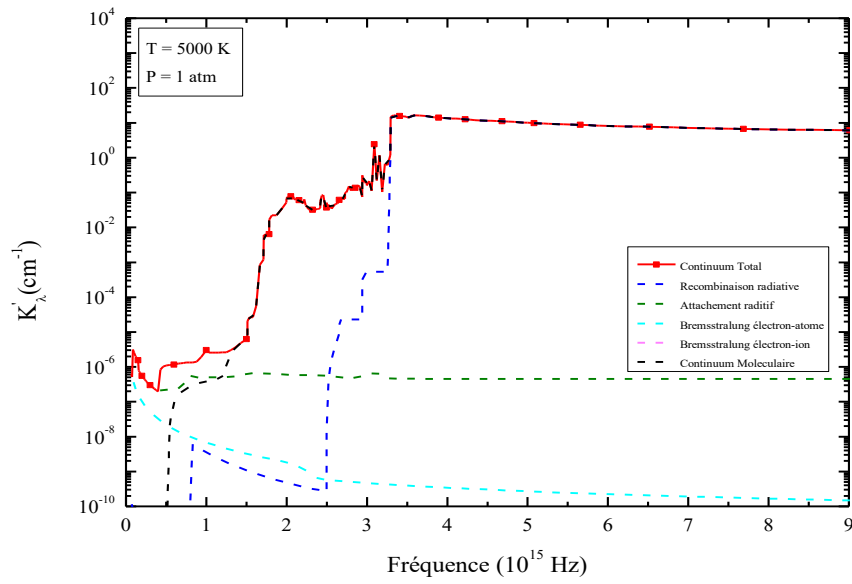


Figure I-5 : Contribution des mécanismes radiatifs au coefficient spectral d'absorption du continuum total pour un mélange 90% H_2O -10% Air à 5000K et la pression atmosphérique.

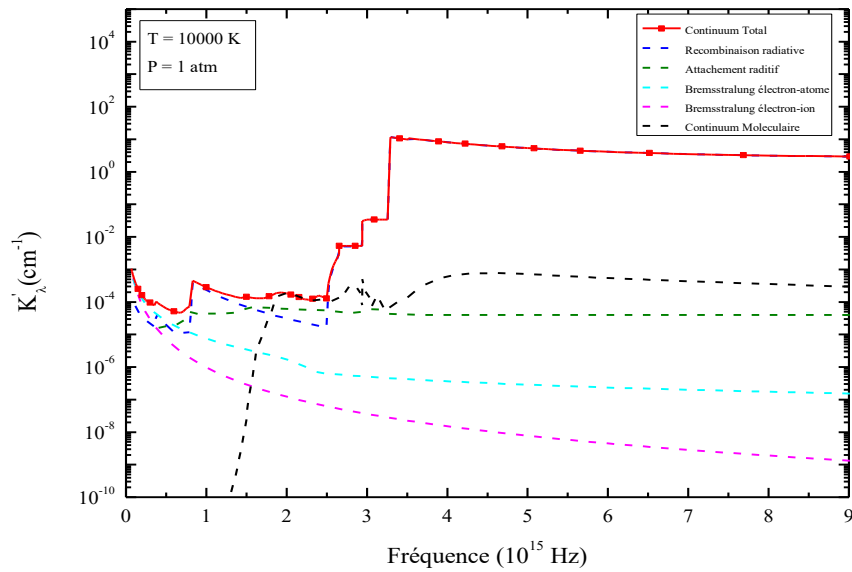


Figure I-6 : Contribution des mécanismes radiatifs au coefficient spectral d'absorption du continuum total pour un mélange 90% H_2O -10% Air à 10000K et la pression atmosphérique.

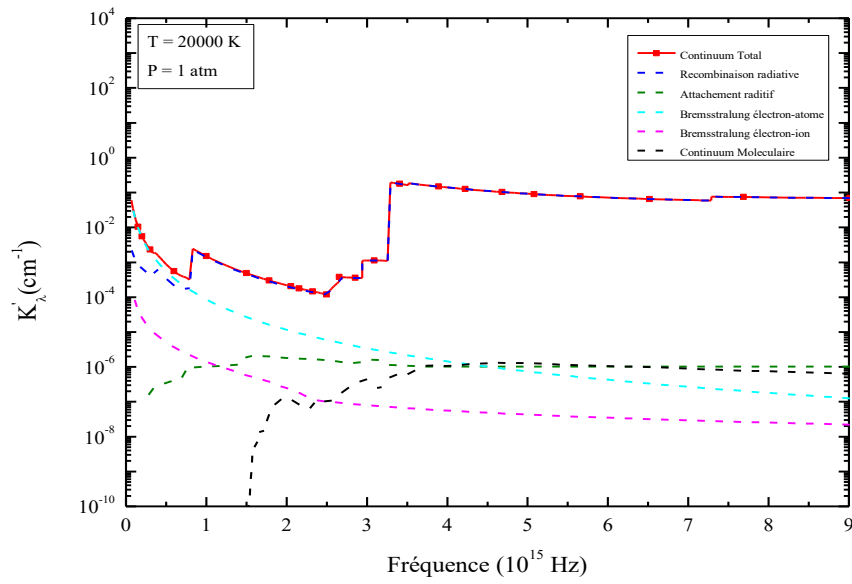


Figure I-7 : Contribution des mécanismes radiatifs au coefficient spectral d'absorption du continuum total pour un mélange 90% H_2O -10% Air à 20000K et la pression atmosphérique.

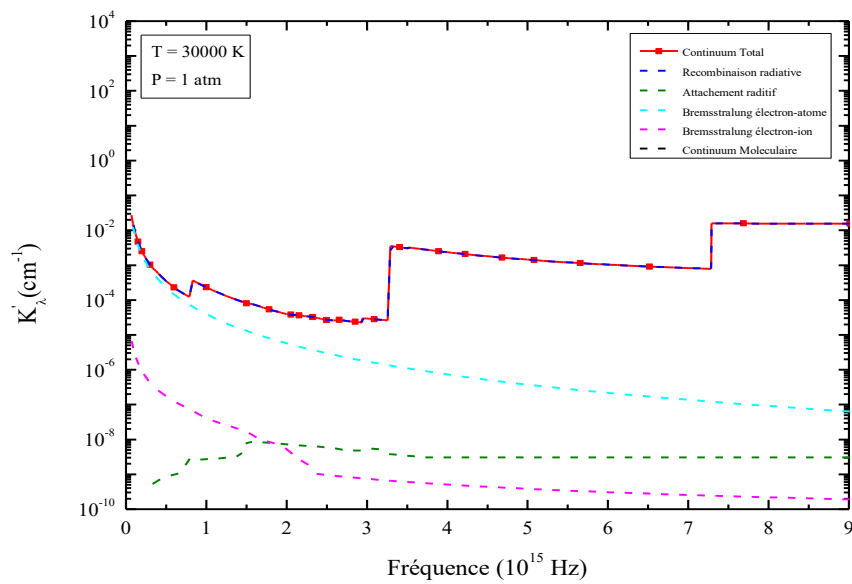


Figure I-8 : Contribution des mécanismes radiatifs au coefficient spectral d'absorption du continuum total pour un mélange 90% H_2O -10% Air à 30000K et la pression atmosphérique.

Les figures I-5 à I-8 révèlent que la variation du coefficient spectral d'absorption du continuum en fonction de la fréquence présente plusieurs 'sauts' correspondant aux seuils de photoionisation ou photoexcitation des espèces présentes dans le milieu, qui définissent plusieurs régions spectrales. La première région est définie pour des fréquences inférieures à $3,323 \times 10^{14}$ Hz (infrarouge lointain), pour lesquelles le coefficient spectral d'absorption du continuum varie rapidement avec la température. Les autres régions apparaissent au-delà des fréquences d'ionisation ν_0 des espèces présentes dans le plasma ($3,3 \times 10^{15}$ Hz pour l'oxygène et l'hydrogène ou encore $3,5 \times 10^{15}$ Hz pour l'azote). Pour ces fréquences on observe une brusque augmentation du coefficient spectral d'absorption pouvant atteindre approximativement 10 cm^{-1} , et correspondant aux seuils de photoionisation des espèces atomiques (O, H et N). Lorsque la fréquence devient supérieure à $3,323 \times 10^{15}$ Hz le coefficient spectral d'absorption total diminue avec l'augmentation de la température, la recombinaison radiative étant majoritaire dans cette région. Cette diminution peut être attribuée à la baisse de la densité totale des espèces du plasma, lesquelles deviennent progressivement plus émissives et moins absorbantes. À 5000 K, le continuum d'absorption est principalement influencé par la présence de molécules telles que N_2 , O_2 , NO . Les processus prédominants à ces températures incluent la photodissociation et la photoionisation de ces espèces moléculaires. La figure I-5 met également en évidence l'importance du rayonnement de freinage dans la région de l'infrarouge lointain, ainsi que l'effet de l'attachement radiatif, principalement lié à la présence des ions négatifs O^- et H^- , jusqu'à des fréquences proches du domaine visible. De plus, une contribution significative provient de la recombinaison radiative atomique et des processus moléculaires pour les fréquences supérieures à $1,5 \times 10^{15}$ Hz.

Pour des températures supérieures à 10000 K, une variation rapide apparaît dans la région de l'infrarouge lointain à basses fréquences, principalement due à la prédominance du rayonnement de freinage, qui constitue presque l'intégralité du coefficient spectral d'absorption. Au-delà de 10^{14} Hz, la recombinaison radiative reste le mécanisme prédominant sur tout le spectre en fréquences. L'influence du rayonnement de freinage décroît progressivement, tandis que l'attachement radiatif demeure négligeable, sauf dans domaine du visible.

2.4 Rayonnement des raies atomiques et phénomènes d'élargissement

Le passage d'un l'électron d'un état quantique d'énergie supérieur E_h vers un état quantique d'énergie inférieur E_b s'accompagne d'une émission de photon de longueur d'onde λ telle que :

$$\Delta E = E_h - E_b = \frac{hc}{\lambda_0} \quad (\text{I-60})$$

Le coefficient spectral d'émission d'une raie à une pression et température données s'écrit alors :

$$\varepsilon_{\lambda}^{raie-at}(T) = \frac{hc}{4\pi\lambda_0} A_{hb} \cdot n_h(T) \cdot P_{hb}(\lambda) \quad (I-61)$$

Avec n_h la densité du niveau émetteur de l'atome, A_{hb} la probabilité de transition spontanée issue du NIST [31] et P_{hb} le profil de la raie tel que :

$$\int_0^{\infty} P_{hb}(\lambda) d\lambda = 1 \quad (I-62)$$

En raison de divers processus et de l'interaction de la particule émettrice avec les particules environnantes, le centre de la raie peut être plus ou moins décalé et le profil plus ou moins élargi.

2.4.1 Phénomènes d'élargissement des raies atomiques

Dans le cas des plasmas thermiques, les trois principaux élargissements sont principalement provoqués par effet Doppler (agitation thermique) et/ou par les différents effets de pression (interaction des particules environnantes incluant l'effet Stark), l'élargissement naturel étant considéré comme négligeable.

a. L'élargissement naturel

L'élargissement naturel dont le profil est Lorentzien, est déduit du principe d'incertitude de Heisenberg (aucune perturbation venant de l'extérieur). Sa contribution est négligeable devant les autres phénomènes d'élargissement.

b. Elargissement Doppler

L'effet doppler est dû à la vitesse relative des atomes émetteurs par rapport à l'axe d'observation [64]. Ainsi lorsque le rayonnement émis avec une longueur d'onde λ , l'observateur le perçoit avec une longueur d'onde décalée de $\Delta\lambda$, telle que :

$$\Delta\lambda = \lambda - \lambda_0 = \pm \frac{V_s}{c} \lambda_0 \quad (I-63)$$

λ_0 est la longueur d'onde au centre de la raie, V_s la vitesse de l'atome émetteur.

Le profil de la raie est Gaussien, donné par [65] :

$$P_D(\lambda) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\lambda_D} \exp\left(-\frac{\Delta\lambda}{\Delta\lambda_D}\right)^2 \quad (I-64)$$

Avec :

$$\Delta\lambda_D = \lambda_0 \sqrt{\frac{2k_B T}{mc^2}} \quad (I-65)$$

Où $\Delta\lambda_D$ est la largeur Doppler (en m), T la température du plasma, et m la masse de l'émetteur (en kg).

La demi-largeur à mi-hauteur Doppler (en m) est donnée par :

$$\delta_D = \Delta\lambda_D \cdot \sqrt{\ln 2} \quad (\text{I-66})$$

c. Elargissement de pression

L'élargissement de pression est dû à l'interaction d'un atome émetteur avec les particules perturbatrices environnantes (atomes, ions ou électrons), dont le profil des raies est du type Lorentzien, tel que :

$$P_L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\delta_L}{(\delta_L^2 + (\lambda - \lambda_0 - \Delta_L)^2)} \quad (\text{I-67})$$

Où δ_L et Δ_L sont la demi-largeur à mi-hauteur et le déplacement Lorentziens résultant de la somme de tous les élargissements et décalages induits par les effets de pression.

Le traitement de l'élargissement de pression peut être décrit suivant deux approches théoriques, dont la validité dépend de la nature du perturbateur et de la distance entre les deux atomes : l'approximation des impacts et l'approximation quasi-statique [66].

Si les perturbateurs sont des électrons, on considère que les collisions sont espacées dans le temps [67] et que la durée des collisions est inférieure à l'intervalle de temps entre deux collisions. Par conséquent, l'approximation des impacts est alors valable [68]. Dans le cas où les perturbateurs sont des atomes et des ions, l'intervalle de temps entre deux collisions devient court et la durée de collision augmente. La vitesse des atomes est faible par rapport à celle des électrons, et le paramètre d'impact devient important (la densité devient importante). On peut considérer que les perturbations restent constantes dans le temps, ce qui rend possible l'utilisation de l'approximation quasi-statique [66].

- Elargissement de résonance

L'élargissement de résonance provient d'une collision entre un atome émetteur et un atome identique dont le niveau supérieur de la raie est couplé au niveau fondamental. Le potentiel d'interaction est proportionnel à r^{-3} .

L'élargissement de résonance ne possède aucun déplacement du centre de la raie ($\Delta_r = 0$).

Dans le cas d'une approximation des impacts, le profil est Lorentzien s'exprime par [69] :

$$P_L(\lambda) = \frac{1}{\pi} \cdot \frac{\delta_{rés}}{(\delta_{rés})^2 + (\lambda - \lambda_0)^2} \quad (\text{I-68})$$

La demi-largeur à mi-hauteur (en m) est alors donnée par :

$$\delta_{rés} = 5,48 \left(\frac{g_b}{g_h} \right)^{1/2} \cdot n_0 \cdot \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \cdot \frac{f_{hb} \cdot \lambda_0}{m_e} \cdot \left(\frac{\lambda_0}{2\pi c} \right)^2 \quad (\text{I-69})$$

Où g_h , g_b sont les poids statistiques des niveaux hauts et bas, n_0 est la densité du niveau fondamental, f_{hb} est la force d'oscillateur de la transition du niveau haut vers le niveau bas.

- Elargissement de Van der Waals

L'élargissement Van der Waals s'applique aux interactions entre un atome émetteur et un atome perturbateur neutre, de nature identique ou différente dont le niveau supérieur n'est pas couplé avec le niveau fondamental. Le potentiel d'interaction est de la forme $\frac{C_6}{r^6}$ avec r^6 la distance entre les deux atomes.

D'après l'approximation des impacts, le profil de la raie est Lorentzien, la demi-largeur à mi-hauteur δ_{VdW} (en m) et le déplacement Δ_{VdW} (en m) sont donnés par [66] :

$$\delta_{VdW} = 8,16 \cdot C_6^{\frac{2}{5}} \cdot (\bar{V}_0)^{\frac{3}{5}} \cdot n_0 \cdot \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (I-70)$$

$$\Delta_{VdW} = 2,94 \cdot C_6^{\frac{2}{5}} \cdot (\bar{V}_0)^{\frac{3}{5}} \cdot n_0 \cdot \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (I-71)$$

Avec n_0 la densité des perturbateurs, $\bar{V}_0$ la vitesse relative moyenne des deux particules :

$$\bar{V}_0 = \sqrt{8kT \left(\frac{m_a + m_b}{m_a m_b} \right)} \quad (I-72)$$

m_a et m_b étant les masses de l'émetteur et du perturbateur (en kg), C_6 la constante d'élargissement Van der Waals (en $C^2 \cdot s \cdot kg^{-1}$) donnée par la relation [70] :

$$C_6 = C_{6h} - C_{6b} \quad (I-73)$$

- Elargissement Stark

L'effet Stark apparaît lors d'une interaction entre une particule chargée et un atome émetteur. Le champ électrique induit par les particules chargées provoque un élargissement des niveaux d'énergie de l'atome, et le potentiel émis de cette interaction varie selon la nature de l'émetteur [66].

Elargissement de Stark quadratique : le potentiel d'interaction entre les atomes et les particules chargées est quadratique de type r^{-4} [69]. L'élargissement des raies est obtenu par l'approximation quasi-statique pour les ions et l'approximation des impacts pour les électrons [65]. La demi-largeur à mi-hauteur (en m) et le déplacement de la raie (en m) [69] sont donnés par les relations suivantes :

Pour les émetteurs neutres :

$$\delta_{sqd}^n = 11,37 \cdot C_4^{2/3} \cdot \bar{V}_e^{1/3} \cdot n_e \cdot \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (I-74)$$

Pour les émetteurs ionisés :

$$\delta_{sqd}^i = 0,318 \cdot C_4^{2/5} \cdot Z^{4/5} \cdot n_e \cdot \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (I-75)$$

Le déplacement de la raie, est donné par

$$\Delta_{qdt} = 9,94 \cdot C_4^{2/3} \cdot \bar{V}_e^{1/3} \cdot n_e \cdot \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (I-76)$$

Avec n_e la densité électronique (en m^{-3}), $\bar{V}_e$ la vitesse moyenne de l'électron (en m.s^{-1}), Z la charge de l'ion, et C_4 la constante d'élargissement Stark (en $\text{m}^2.\text{s}^{-1}$) donnée par [71] :

$$C_4 = C_{4h} - C_{4b} \quad (\text{I-77}) \quad \text{et} \quad C_{4,i} = \frac{e^2}{8\pi^2 h m_e c^2} \sum_n f_{hb} \lambda_0^2 \quad (\text{I-78})$$

f_{hb} la force d'oscillateur de la transition entre les niveaux haut et bas.

Les élargissements et les déplacements des raies résultent principalement des perturbations créées par les électrons. Griem [69] a donc introduit une correction 'Stark quadratique' afin de prendre également en compte l'effet des ions :

$$\delta_{sqt}^{corr} = \delta_{sqt} (1 + 1,75.A.(1 - \alpha.R)) \quad (\text{I-79})$$

Avec $\alpha = 0,75$ pour les neutres et $\alpha = 1,2$ pour les ions. A et R sont les grandeurs données par :

$$A = \frac{4\pi}{3} \sum_i n_i \left(\frac{C_4 \bar{z}^2}{\Delta_{qdt}} \right)^{\frac{3}{4}} \quad (\text{I-80})$$

$$\text{avec:} \quad \bar{z} = \frac{\sum_i z_i n_i}{\sum_i n_i} \quad (\text{I-81})$$

$$R = \left(\frac{3}{4\pi \sum_i n_i} \right)^{\frac{1}{3}} \cdot \left(\frac{e^2}{\varepsilon_0 k_B T} \cdot (n_e + \sum_i z_i^2 n_i) \right)^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I-82})$$

Avec n_i et z_i la densité et la charge du perturbateur i , n_e la densité des électrons.

Elargissement Stark quadripolaire : le potentiel d'interaction entre une particule émettrice, neutre ou chargée, et un électron est de type quadripolaire en r^{-3} [68][72]. La demi largeur à mi-hauteur (en m) et le déplacement de la raie (en m) [68] sont donnés par les relations suivantes :
Pour les émetteurs neutres :

$$\delta_{sqp} = 6,05.10^{-8} (\beta_h - \beta_b).n_e. \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{I-83})$$

Pour les émetteurs ionisés :

$$r\delta_{sqp} = 4,96.10^{-5} (\beta_h - \beta_b)^{\frac{2}{3}}.n_e. \frac{\lambda_0^2}{2\pi c}. T^{-\frac{1}{2}} \quad (\text{I-84})$$

$$\text{Avec} \quad \beta = \left(\frac{4}{15} (2L + 1) C_{L2L} \right)^{\frac{1}{2}}. r_j^2 \quad (\text{I-85})$$

Où β la constante relative à l'effet Stark quadripolaire (en m^2), r_j le rayon quadratique moyen de l'orbital L , C_{L2L} est un coefficient qui dépend du nombre quantique orbital L et prend les valeurs indiquées dans le tableau suivant :

Tableau I-4 : Valeurs du nombre quantique orbital L et des coefficients $(2L + 1)C_{L2L}$ associés

L	0	1	2	3
$(2L + 1)C_{L2L}$	0	4/5	4/7	8/15

2.4.2 Profil total d'élargissement

Le profil total d'élargissement est la convolution d'un profil Gaussien (l'effet Doppler) et d'un profil Lorentzien (effets de pression), qui conduit à un profil de Voigt. Pour une longueur d'onde fixée, il s'écrit sous la forme suivante :

$$P_V(\lambda) = \frac{\delta_L \ln 2}{\pi^{3/2} \delta_G^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp(-y^2)}{\left(\frac{\delta_L \sqrt{\ln 2}}{\delta_G}\right)^2 + \left(\frac{(\lambda - \lambda_0) \sqrt{\ln 2}}{\delta_G} - y\right)^2} dy \quad (\text{I-86})$$

Où δ_G et δ_L sont respectivement les largeurs à mi-hauteur Gaussienne et Lorentzienne.

Avec : $\delta_G = \delta_D$ et $\delta_L = \delta_{VDW} + \delta_{rés} + \delta_s$

2.5 Bandes moléculaires et leurs élargissements

Les bandes moléculaires proviennent des transitions entre des niveaux rovibrationnels discrets au sein d'une molécule. Dans l'approximation de Born-Oppenheimer [73], l'énergie totale d'une molécule diatomique, est présentée par :

$$E = E_e + E_{e,v} + E_{e,v,r} \quad (\text{I-87})$$

Où E_e , $E_{e,v}$ et $E_{e,v,r}$ sont respectivement les énergies d'excitation électronique, de vibration et de rotation.

L'équation (I-90) s'exprime également en fonction des termes spectraux par :

$$E = hc[T_e(n) + G_e(v) + F_v(j)] \quad (\text{I-88})$$

Comme pour le cas des fonctions de partition moléculaires, on caractérise un niveau d'énergie par ses nombres quantiques : n désigne l'état électronique, v indique l'état de vibration, j l'état de rotation. $G_e(v)$ et $F_v(j)$ sont définies par les équations (I-11) et (I-13). Le coefficient d'émission volumique pour une transition entre deux états rotationnels (i, j) est donné par la relation suivante :

$$\varepsilon_{ij}^{BM} = \frac{hc\sigma}{4\pi} \cdot A_{ij} \cdot n_j \quad (\text{I-89})$$

Où σ est le nombre d'onde de transition en (cm^{-1}), A_{ij} la probabilité de transition en (s^{-1}) et n_j la densité de l'état émetteur en (m^{-3}).

Le profil des raies a été calculé en utilisant le profil de Voigt. Les phénomènes d'élargissement moléculaire sont décrits plus en détail dans les travaux de Billoux [74]. Les spectres moléculaires considérés dans ce travail concernent les molécules O_2 , N_2 , et NO , en se basant sur les travaux de Babou et al [75], Chauveau [76], ainsi que les travaux de Klynning et Pagès [77] pour N_2^+ , et Billoux [78] pour H_2 et OH . Les détails sur le traitement des systèmes Air et H_2O se trouvent dans [78].

Tableau I-5 : Systèmes électroniques considérés pour le calcul des bandes moléculaires.

Molécule	Système électronique	Transition électronique
O ₂	Schumann Runge	$B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$
N ₂	Premier positif Second positif Birge-Hopfield 1 Birge-Hopfield 2 Carroll-Yoshino Worley-Jenkins Worley	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$ $b^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ $b'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ $c_4'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ $c_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ $o_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
NO	Beta β Gamma γ Delta δ Epsilon ϵ Infrarouge	$B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ $C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ $D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$ $X^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$
N ₂ ⁺	Premier négatif Meinel	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$ $A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
H ₂	Lyman Werner	$B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$ $C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
OH	Meinel Violet	$X^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$ $A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$

2.6 Coefficient spectral d'absorption

Le coefficient spectral d'absorption est calculé en utilisant la méthode dite 'line-by-line'. Pour une pression, une température, il est obtenu par la somme des contributions du continuum atomique, du continuum moléculaire, des raies atomiques et des bandes moléculaires, tout en tenant compte du chevauchement spectral :

$$K_\lambda^{Tot}(T) = K_\lambda^{Cont-at}(T) + K_\lambda^{Cont-mol}(T) + K_\lambda^{raie-at}(T) + K_\lambda^{BM}(T) \quad (I-90)$$

Les figures I-9 et I-10 montrent l'évolution du coefficient spectral d'absorption pour H₂O pur et le mélange 90%H₂O-10%Air, pour 7×10^6 valeurs de fréquence, pour des températures de 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K, à pression atmosphérique.

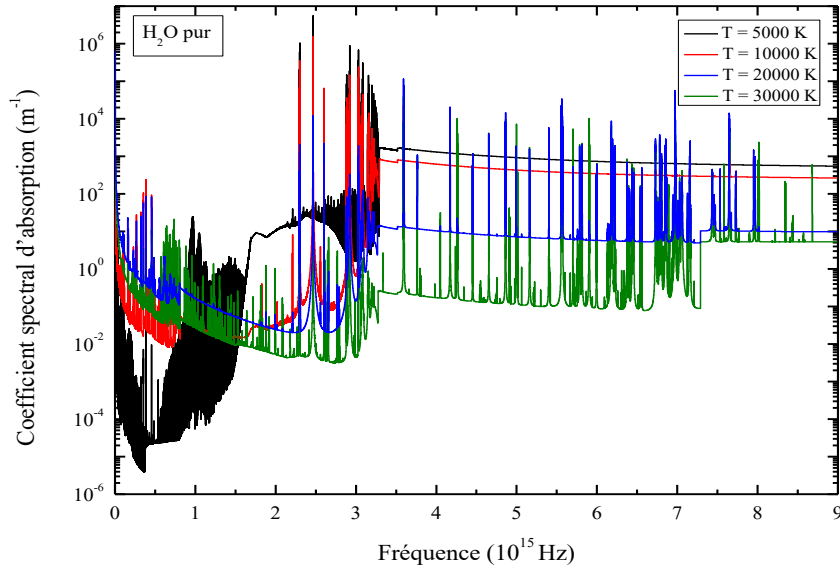


Figure I-9 : Coefficient spectral d'absorption pour un plasma H₂O pur à T = 5000 K, T = 10000 K, T = 20000 K et T = 30000 K, et la pression atmosphérique.

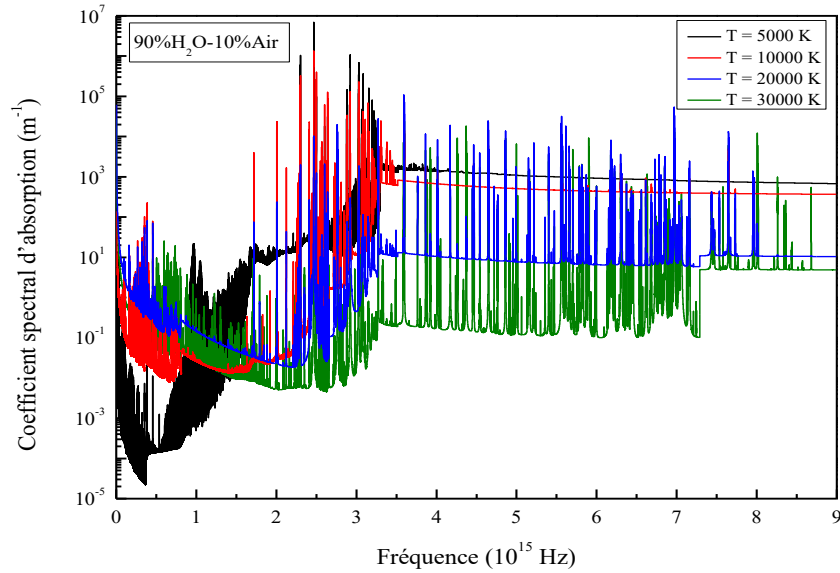


Figure I-10 : Coefficient spectral d'absorption pour le mélange 90%H₂O-10%Air à T = 5000K, T = 10000 K, T = 20000 K et T = 30000 K, et la pression atmosphérique.

On observe sur les figures I-9 et I-10 que ce coefficient diminue généralement à mesure que la température augmente, à l'exception de la région infrarouge. Pour des fréquences comprises entre $6,66 \times 10^{13}$ Hz et $9,0 \times 10^{15}$ Hz, les figures montrent une évolution en deux phases distinctes : pour des fréquences inférieures à $1,5 \times 10^{13}$ Hz où le spectre est principalement dominé par les raies et les bandes moléculaires, au-delà où le spectre est dominé par le continuum atomique et moléculaire, en particulier pour des températures de 5000 K et 10000 K. Ces résultats sont confirmés par les observations présentées dans la section relative à la contribution des différents processus radiatif au coefficient d'absorption continu total (section 2.3).

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons établi une base de données relative à la composition chimique et aux coefficients spectraux d'absorption. Pour le calcul de la composition chimique des mélanges H₂O-Air et H₂O-Air-Cu/Ni, nous avons adopté la méthode fondée sur la loi d'action de masse, en supposant l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local (ETL), pour des températures comprises entre 300 K et 30000 K, et des pressions pouvant atteindre 10 atm. Nous avons ensuite décrit les différents processus radiatifs à l'origine du rayonnement d'un plasma thermique étudié au travers du coefficient spectral d'absorption total qui regroupe le rayonnement issu des continua atomique et moléculaire, des raies atomiques et moléculaires. Le calcul de ces coefficients spectraux d'absorption repose sur une description fine du spectre, incluant environ 7×10^6 points de fréquence entre $6,66 \times 10^{13}$ et 10^{16} Hz. Les compositions chimiques et les coefficients spectraux d'absorption associés peuvent alors être utilisés pour résoudre l'équation du transfert radiatif.

CHAPITRE II

Méthode du Coefficient d'Emission Nette (CEN)

La résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR) est une approche fondamentale qui permet de déterminer le flux radiatif, la luminance et la divergence de flux radiatif au sein d'un plasma. La résolution directe de cette équation avec des méthodes numériques telles que la méthode des éléments finis, des différences finies ou encore les méthodes de Monte Carlo est difficile en raison de sa dépendance spectrale et géométriques. De plus, elle est très coûteuse en temps de calcul. L'étude du transfert radiatif est donc souvent traitée par des méthodes approchées basées sur des hypothèses géométriques ou spectrales. Dans ce chapitre, nous présentons la première méthode approchée : la méthode du Coefficient d'Émission Nette (CEN) qui simplifie la géométrie du plasma.

I. Principe et hypothèses

Le transfert radiatif au centre d'un plasma se définit adéquatement par la divergence du flux radiatif $\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_R$, qui représente la différence entre le rayonnement émis et absorbé. Cette grandeur apparaît comme un terme de perte dans l'équation de conservation de l'énergie et dans les modèles magnétohydrodynamiques d'un plasma à ETL.

Le CEN exprimé (en $\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$) représente la différence entre la puissance par unité de volume du plasma et par unité d'angle solide émise localement, et la puissance absorbée durant la traversée du plasma possédant une géométrie sphérique de rayon R_p . Il s'agit d'une simplification géométrique de l'ETR proposée par Lowke [9], en assimilant le plasma à une sphère isotrope et isotherme de rayon R_p dont le profil radial est alors de type rectangulaire [78-79]. Elle permet d'estimer assez correctement la divergence du flux radiatif (DFR) dans les régions chaudes des plasmas cela implique l'existence de gradients de température relativement faibles au sein du plasma [9][79].

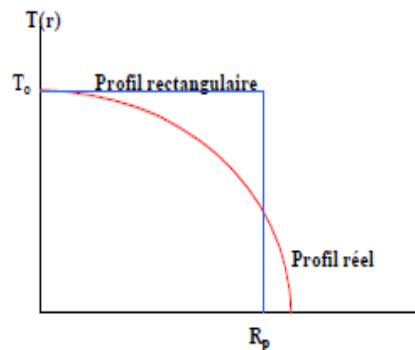


Figure II-1 : Profil radial de température [80]

Pour calculer le rayonnement qui s'échappe du plasma, nous devons résoudre l'équation de transfert radiatif, qui s'écrit comme suit [81] :

$$\vec{s} \cdot \vec{\nabla} L_\lambda = K'_\lambda L_\lambda^0 - K'_\lambda L_\lambda \quad (\text{II-1})$$

Où: $K'_\lambda(T) = K_\lambda(T) \cdot \left(1 - \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right)\right)$ est le coefficient d'absorption corrigé de l'émission induite, L_λ représente l'intensité lumineuse en $(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$ et L_λ^0 est la fonction de Planck en $(\text{W} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{m}^{-1})$, avec h et k_B étant respectivement les constantes de Planck et de Boltzmann, et c la vitesse de la lumière.

L'intégration de l'ETR sur l'ensemble de l'angle solide permet d'obtenir la divergence spectrale du transfert radiatif :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_R = \int_{\Omega=0}^{4\pi} \vec{s} \cdot \vec{\nabla} L_\lambda d\Omega = \int_{\Omega=0}^{4\pi} K'_\lambda L_\lambda^0 d\Omega - \int_{\Omega=0}^{4\pi} K'_\lambda L_\lambda d\Omega \quad (\text{II-2})$$

En intégrant cette équation sur toutes les longueurs d'onde, la divergence du flux radiatif devient :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_R = 4\pi \int_0^\infty K'_\lambda L_\lambda^0 d\lambda - \int_0^\infty \int_{\Omega=0}^{4\pi} K'_\lambda L_\lambda d\Omega d\lambda \quad (\text{II-3})$$

Cela peut être simplifié comme suit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_R = 4\pi \int_0^\infty K'_\lambda L_\lambda^0 d\lambda - \int_0^\infty K'_\lambda J_\lambda d\lambda \quad (\text{II-4})$$

Où $J_\lambda = \int_{\Omega=0}^{4\pi} L_\lambda d\Omega$ représente la luminance spectrale moyenne sur tous les angles solides pour une longueur d'onde donnée, définie comme suit :

$$J_\lambda = 4\pi L_\lambda^0 (1 - \exp(-K'_\lambda R_p)) \quad (\text{II-5})$$

Par conséquent, la divergence du flux radiatif peut être exprimée comme suit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_R = 4\pi \int_0^\infty K'_\lambda L_\lambda^0 d\lambda - 4\pi \int_0^\infty K'_\lambda L_\lambda^0 (1 - \exp(-K'_\lambda R_p)) d\lambda \quad (\text{II-6})$$

Selon les travaux de Lowke [79], la divergence du flux dans le cas d'une géométrie sphérique peut être exprimée comme suit :

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{F}_R = 4\pi \int_0^\infty K'_\lambda L_\lambda^0 \exp(-K'_\lambda R_p) d\lambda = 4\pi \varepsilon_N \quad (\text{II-7})$$

Où ε_N est le Coefficient d'Emission Nette.

II. Résultats

II.1 Validation des résultats

Nous validons nos résultats de CEN pour les plasmas 50%H₂O-50%Air, H₂O pur, Air pur et Cu pur, en les comparant avec ceux de la littérature, pour des rayons de plasma $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm, et à pression atmosphérique.

Les travaux de Billoux [77] ont été utilisés pour valider les CEN d'un plasma d'Air pur. Pour l' H_2O pur et les mélanges H_2O -Air, nous nous sommes référés aux résultats de Hannachi [10], en adoptant les mêmes hypothèses que cet auteur (seules les contributions moléculaires de O_2 et N_2 ont été prises en compte dans le spectre, tandis que les bandes moléculaires de NO , OH et H_2O ont été négligées). Toutefois, dans la suite de notre travail, la contribution des molécules NO , OH et H_2O sera intégrée dans les calculs. Les CEN du cuivre pur ont été validés à partir des travaux de Cressault [80]. Il convient de noter que la littérature ne fournit pas de données sur les CEN d'un plasma de nickel pur.

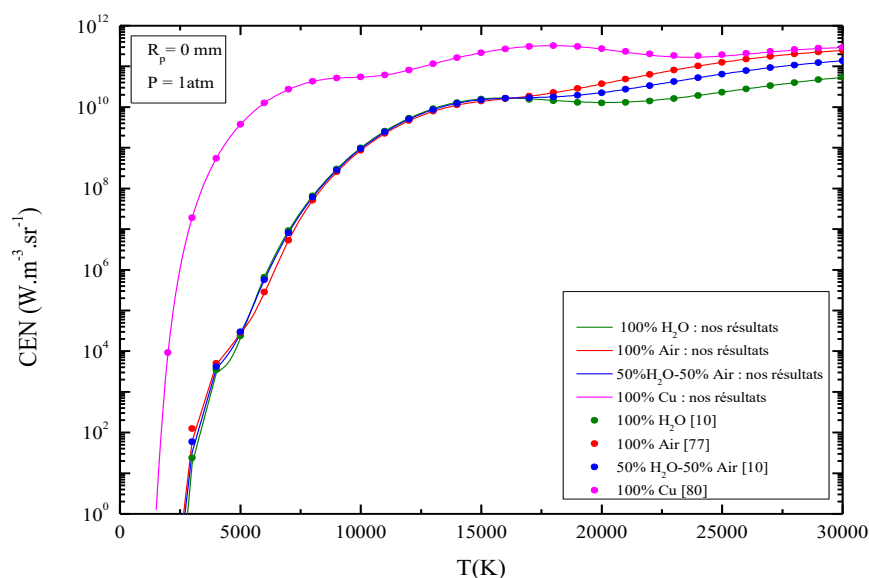


Figure II-2 : Comparaison du CEN d'un plasma H_2O pur, d'Air pur, 50% H_2O -50%Air et Cu pur avec les travaux de la littérature pour $R_p = 0$ mm et la pression atmosphérique.

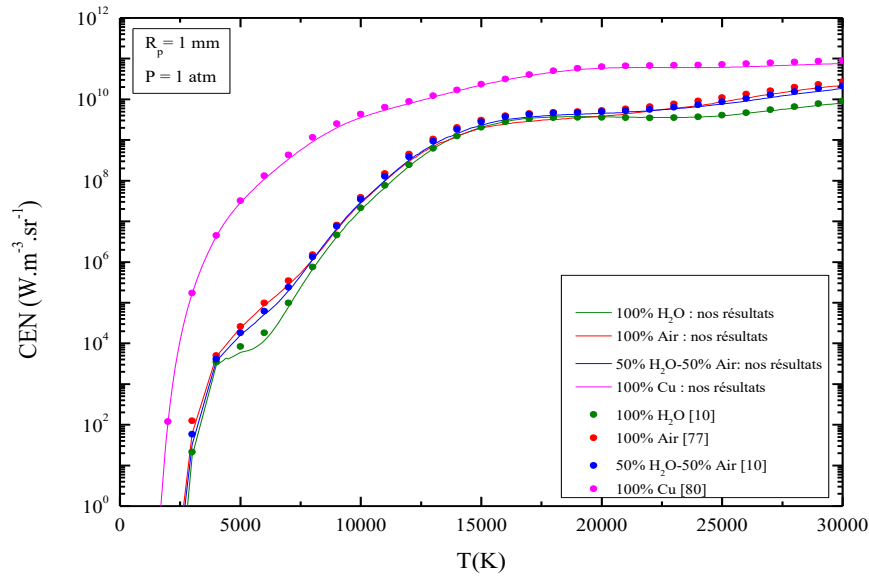


Figure II-3 : Comparaison du CEN d'un plasma H₂O pur, d'Air pur, 50%H₂O-50%Air et Cu pur avec les travaux de la littérature pour $R_p = 1$ mm et la pression atmosphérique.

Comme le montre la figure II-2, pour $R_p = 0$ mm, la concordance de nos résultats avec ceux de la littérature est excellente sur toute la gamme de températures de 300 à 30000 K. De plus, la figure II-3 montre que nos résultats pour $R_p = 1$ mm sont également en accord avec la littérature, bien qu'une légère différence soit observée, notamment pour H₂O. Cette différence s'explique par la méthode line by line (LBL) utilisée pour le calcul du coefficient spectral d'absorption dans notre cas, laquelle prend en compte le chevauchement des raies, tandis que les résultats de la littérature ont considéré un facteur de fuite, à l'exception de [77] qui a également utilisé un calcul LBL.

II.2 Influence du rayon R_p

Nous présentons dans les figures II-4 à II-10 respectivement, l'évolution du CEN pour un plasma H₂O pur, d'Air pur, de Cu pur et de Ni pur, ainsi que des mélanges H₂O-Air et H₂O-Air-Cu/Ni, en fonction de la température, pour divers rayons de plasma allant de 0 mm à 10 mm sous pression atmosphérique. L'objectif est d'illustrer l'influence de la taille du plasma sur l'émission nette totale. Un plasma de rayon $R_p = 0$ mm correspond au cas fictif d'un plasma optiquement mince, pour lequel l'absorption est considérée comme nulle.

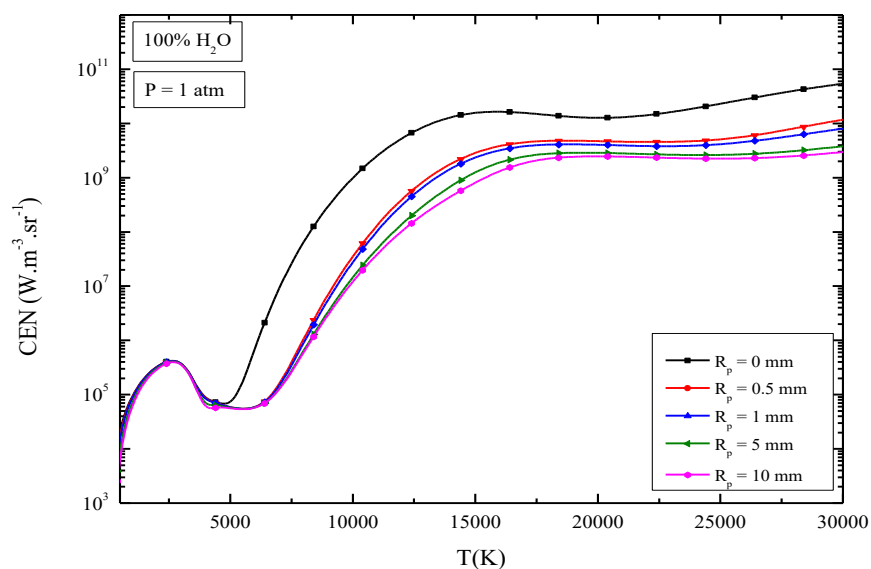


Figure II-4 : Coefficient d'émission nette totale d'un plasma H₂O pur à la pression atmosphérique : influence du rayon du plasma R_p .

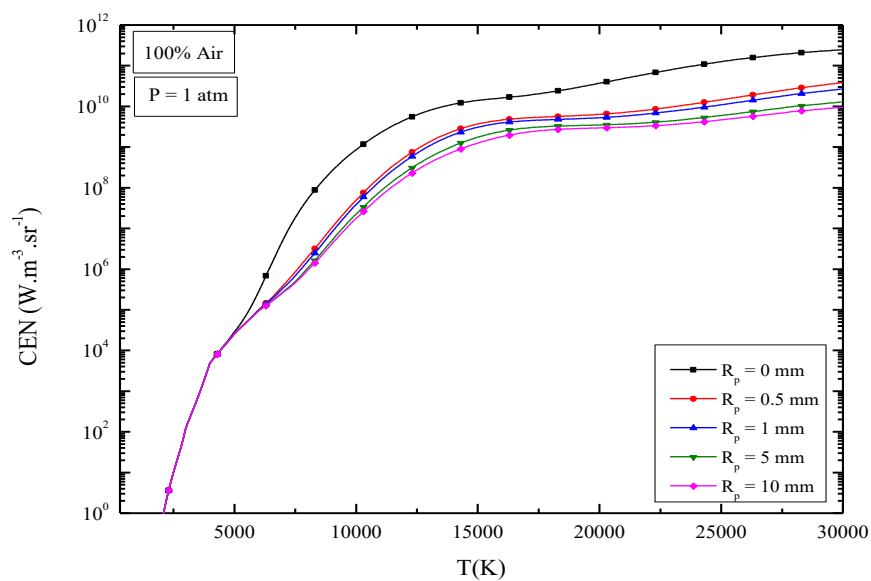


Figure II-5 : Coefficient d'émission nette totale d'un plasma Air pur à la pression atmosphérique : influence du rayon du plasma R_p .

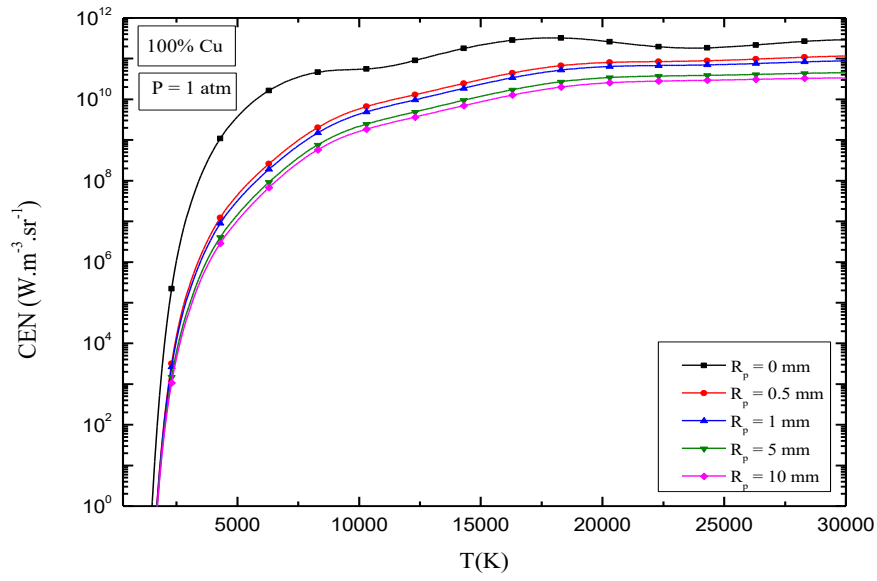


Figure II-6 : Coefficient d'émission nette totale d'un plasma Cu pur à la pression atmosphérique : influence du rayon du plasma R_p .

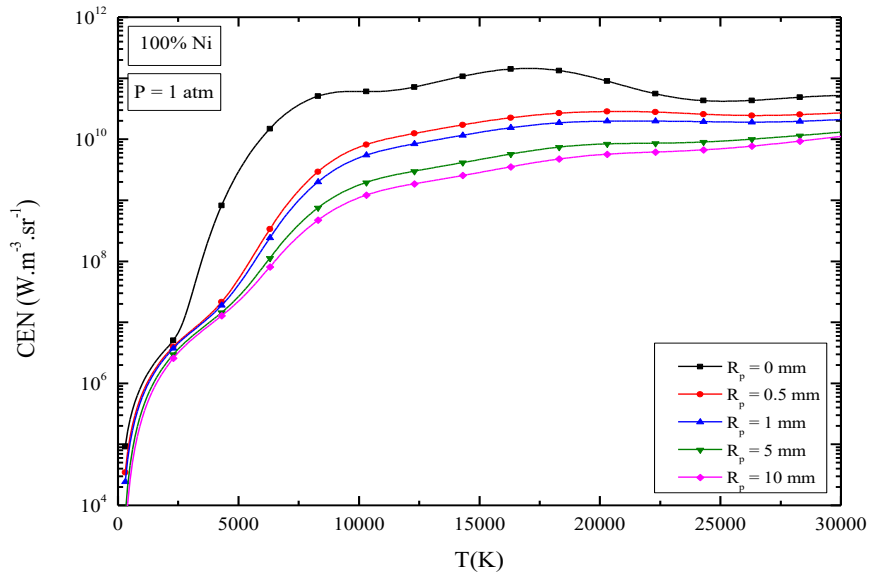


Figure II-7 : Coefficient d'émission nette totale d'un plasma Ni pur à la pression atmosphérique : influence du rayon du plasma R_p .

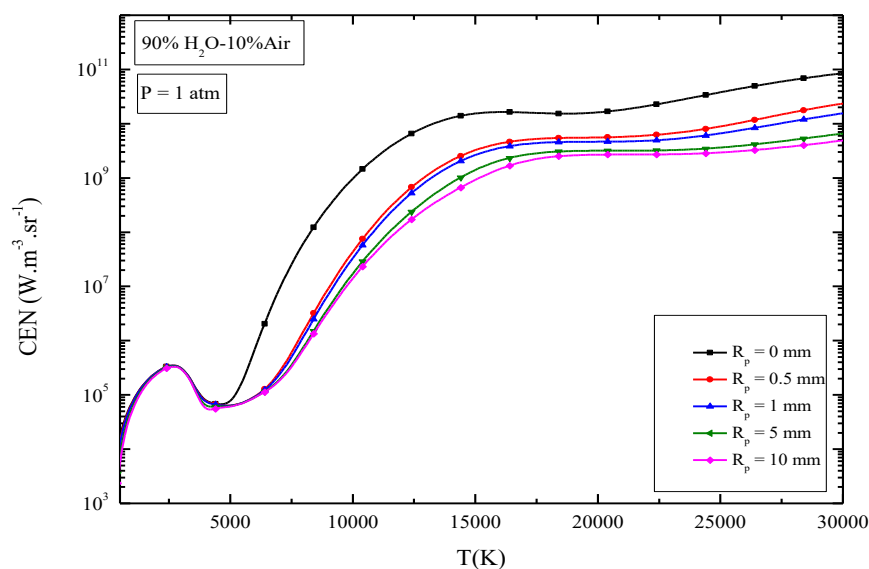


Figure II-8 : Coefficient d'émission nette totale d'un mélange 90% H_2O -10% Air à la pression atmosphérique : influence du rayon du plasma R_p .

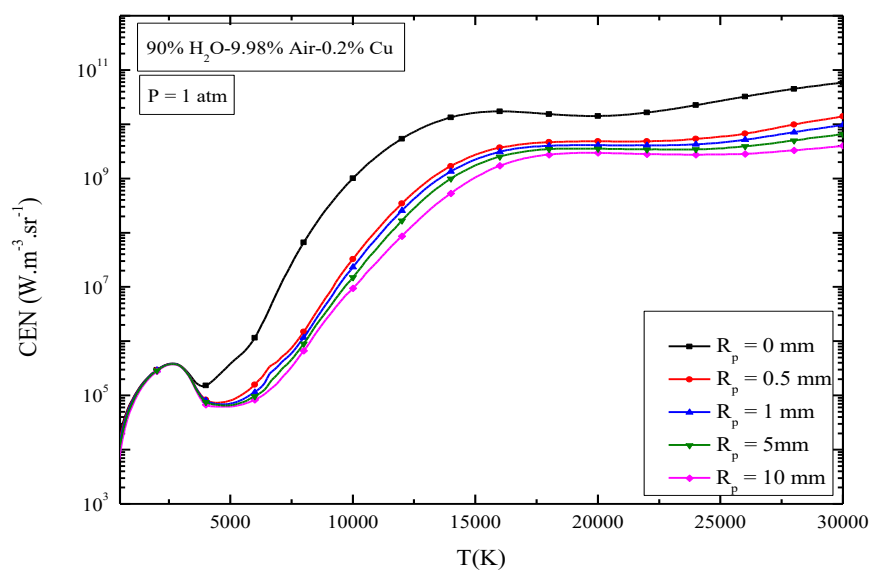


Figure II-9 : Coefficient d'émission nette totale d'un mélange 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Cu à la pression atmosphérique : influence du rayon du plasma R_p .

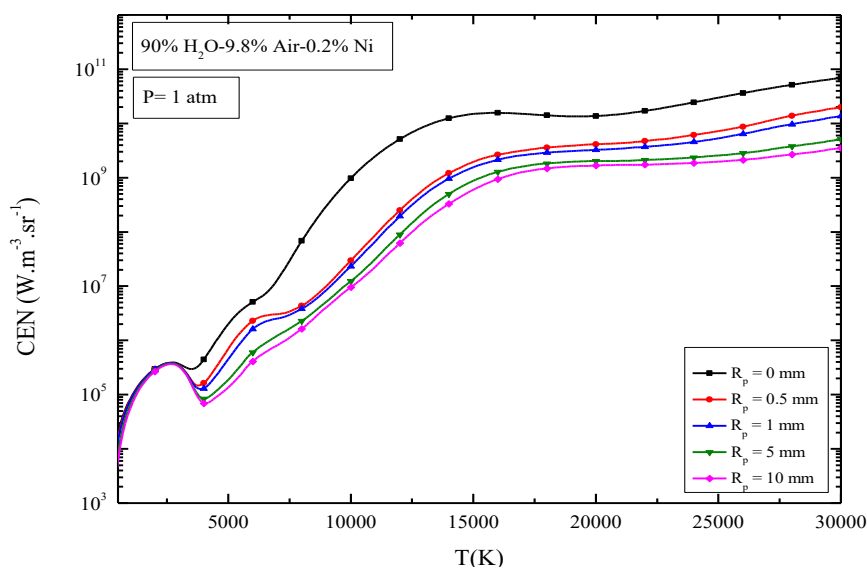


Figure II-10 : Coefficient d'émission nette totale d'un mélange 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Ni à la pression atmosphérique : influence du rayon du plasma R_p .

Pour les mélanges H_2O - Air et H_2O - Air - Cu/Ni , l'allure de CEN présente une bosse à basse température, autour de 4000 K, liée à l'émission moléculaire importante de la molécule H_2O . De manière générale, le CEN augmente rapidement avec la température jusqu'à environ 15000 K, puis sa croissance ralentit. Pour une température donnée, on observe que le rayonnement total émis diminue lorsque le rayon du plasma augmente, ce qui traduit une absorption croissante. En effet, la majeure partie du rayonnement est absorbée dans les premiers millimètres du plasma, phénomène lié aux raies de résonance, très présentes et fortement émissives dans un plasma optiquement mince ($R_p = 0$ mm), et fortement atténuées pour ($R_p = 1$ mm). Ces résultats sont confirmés par les figures II-18 à II-20 de la section II.4.

Cependant, pour des températures inférieures à 3000 K, le CEN est faiblement absorbé en raison de la faible contribution des raies atomiques. À ces températures, la principale source de rayonnement provient du spectre moléculaire (notamment des bandes moléculaires), pour lesquelles l'absorption est très faible.

II.3 Influence de l'air et des impuretés

Afin d'analyser l'influence sur le CEN du pourcentage d'air et des impuretés Cu et Ni , qui agissent comme des vapeurs métalliques, nous présentons dans les figures II-11 et II-12 le CEN calculé pour un mélange H_2O - Air à pression atmosphérique, pour des rayons $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm.

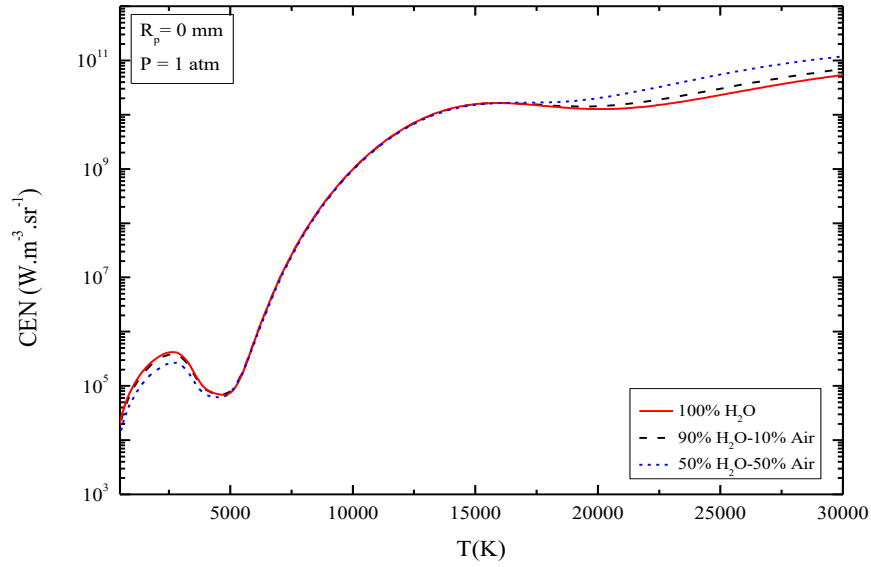


Figure II-11 : Influence de la proportion d'Air sur le CEN d'un plasma H₂O-Air à la pression atmosphérique pour $R_p = 0$ mm.

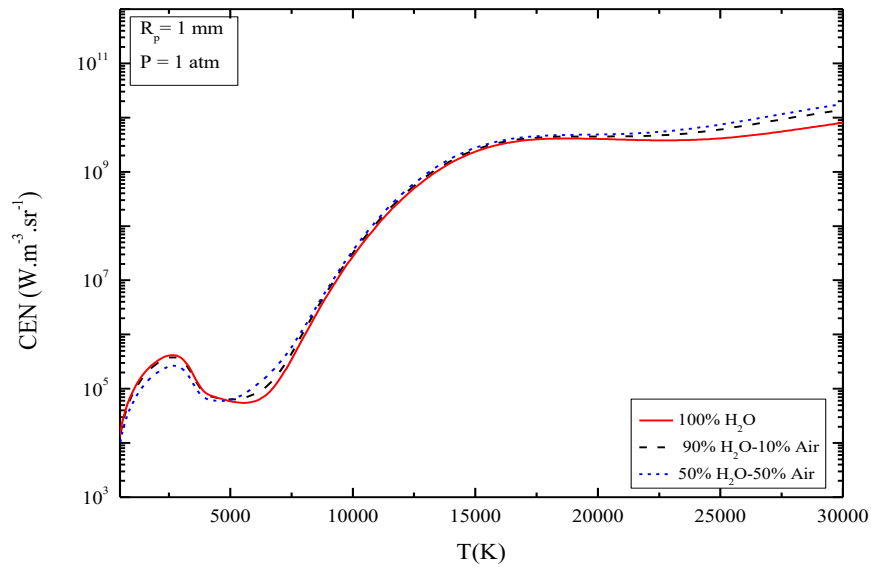


Figure II-12 : Influence de la proportion d'Air sur le CEN d'un plasma H₂O-Air à la pression atmosphérique pour $R_p = 1$ mm.

Pour $R_p = 0$ mm (figure II-11), les CEN d'un plasma H₂O, 90%H₂O-10%Air et 50%H₂O-50%Air sont relativement similaires pour des températures inférieures à 17000 K. Au-delà de cette température, les CEN des mélanges deviennent plus élevés que celui de H₂O,

principalement en raison de la contribution des raies ioniques de l'azote et de la diminution de l'émission des raies de H.

Pour $R_p = 1$ mm (figure II-12), les CEN présentent un comportement similaire à ceux observés pour $R_p = 0$ mm, sauf dans la plage de températures comprises entre 4000 K et 8000 K, où le CEN de H_2O est inférieur à celui des mélanges 50% H_2O -50%Air et 90% H_2O -10%Air. Cela s'explique par la présence des raies de résonance de l'azote neutre, qui apparaissent dans cette plage de températures et sont moins absorbées que celle de l'oxygène et de l'hydrogène.

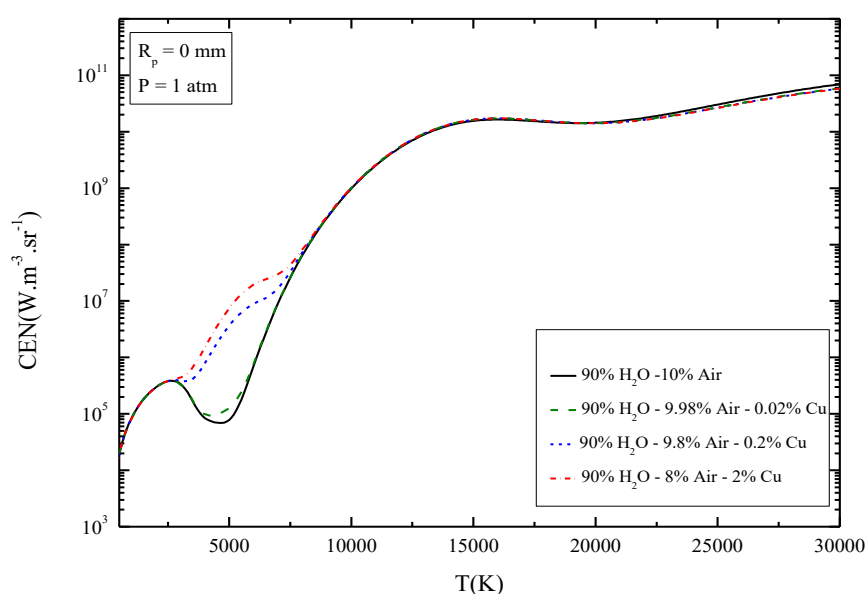


Figure II-13 : Influence des vapeurs métalliques de Cu sur le CEN d'un plasma H_2O -Air à la pression atmosphérique pour $R_p = 0$ mm et $P = 1$ atm.

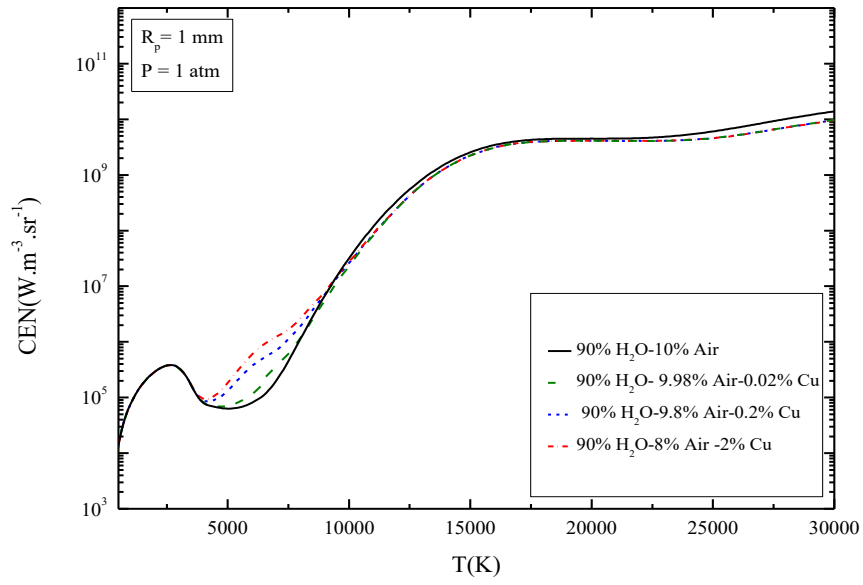


Figure II-14 : Influence des vapeurs métalliques de Cu sur le CEN d'un plasma H_2O -Air à la pression atmosphérique pour $R_p = 1 \text{ mm}$ et $P = 1 \text{ atm}$.

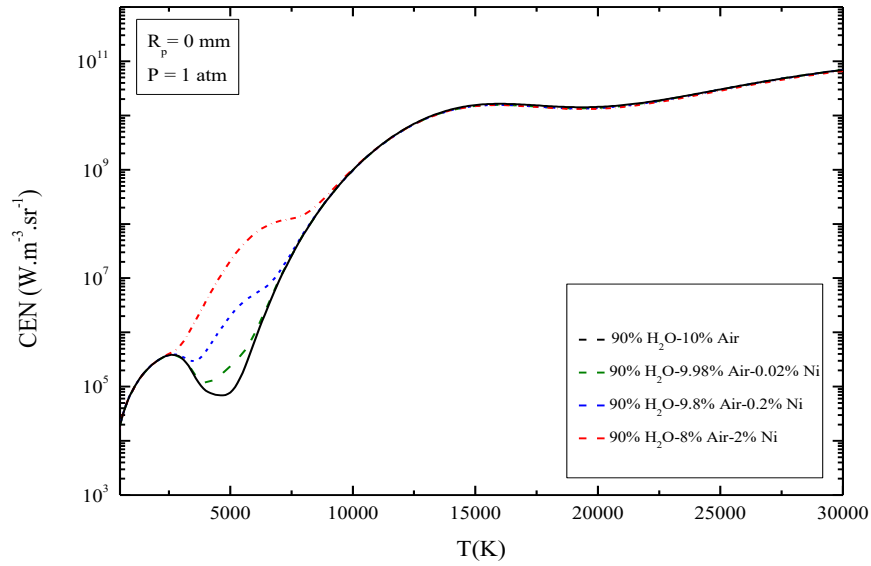


Figure II-15 : Influence des vapeurs métalliques de Ni sur le CEN d'un plasma H_2O -Air à la pression atmosphérique pour $R_p = 0 \text{ mm}$ et $P = 1 \text{ atm}$.

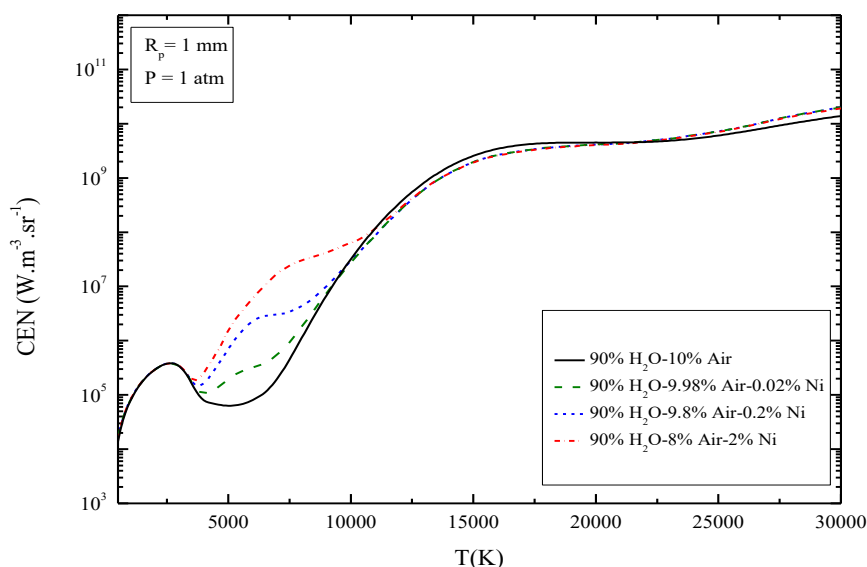


Figure II-16 : Influence des vapeurs métalliques de Ni sur le CEN d'un plasma H₂O-Air à la pression atmosphérique pour $R_p = 1$ mm et $P = 1$ atm.

Les figures II-13 à II-16, pour $R_p = 0$ mm ou $R_p = 1$ mm et les deux mélanges étudiés H₂O-Air-Cu et H₂O-Air-Ni, montrent qu'une faible proportion de vapeurs métalliques entraîne une forte augmentation du CEN à basse température $T < 10000$ K.

Cette augmentation est directement liée aux faibles énergies d'ionisation du Cu (7,726 eV) et du Ni (7,635 eV) comparées à celles des principales espèces du plasma, à savoir O (13,618 eV), H (13,598 eV) et N (14,534 eV), ce qui entraîne :

- Une augmentation de la densité électronique (comme le montre la figure II-17) favorisant les collisions (élastiques et inélastiques) entre les espèces neutres et les électrons, ce qui renforce les raies d'émission de Cu⁺ et Ni⁺ dont les spectres d'émission sont riches en raies intenses, particulièrement nombreuses et fortement émissives à basse température.
- La production d'ions Cu⁺ et Ni⁺ est particulièrement marquée pour $R_p = 0$ mm, où les espèces métalliques présentent des raies de résonance très intenses (forte probabilité de transition spontanée A_{ij}). Cependant, à mesure que R_p augmente, ces mêmes raies de résonance sont également fortement absorbées.

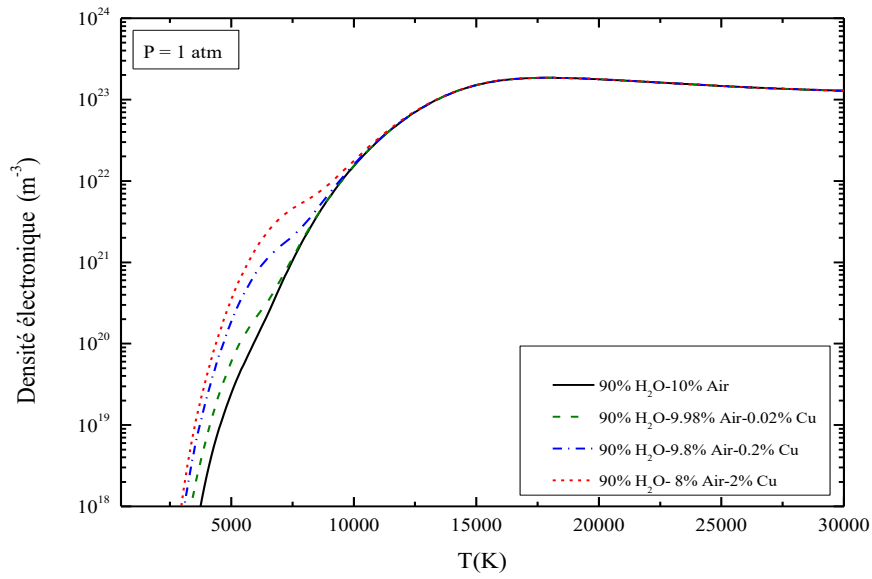


Figure II-17 : Influence de la proportion de Cu sur la densité électronique dans les mélanges H₂O-Air-Cu à 1 atm.

Nous avons également constaté que l'influence du nickel, dans le CEN est plus significative que celle du cuivre pour des températures inférieures à 10000 K, le nickel pouvant être ionisé et excité à des niveaux d'énergie plus faibles.

II.4 Contribution des processus radiatifs au CEN

Le CEN est la somme de toutes les contributions décrites précédemment, incluant le continuum atomique, le continuum moléculaire, les raies atomiques, et les bandes moléculaires. La contribution de chacun de ces processus radiatifs dans le rayonnement total d'un plasma 90%H₂O-10%Air, 90%H₂O-9,8%Air-0,2%Cu et 90%H₂O-9,8%Air-0,2%Ni, est présentée sur les figures II-18 à II-20 pour R_p = 0 mm et R_p = 1 mm, à la pression atmosphérique.

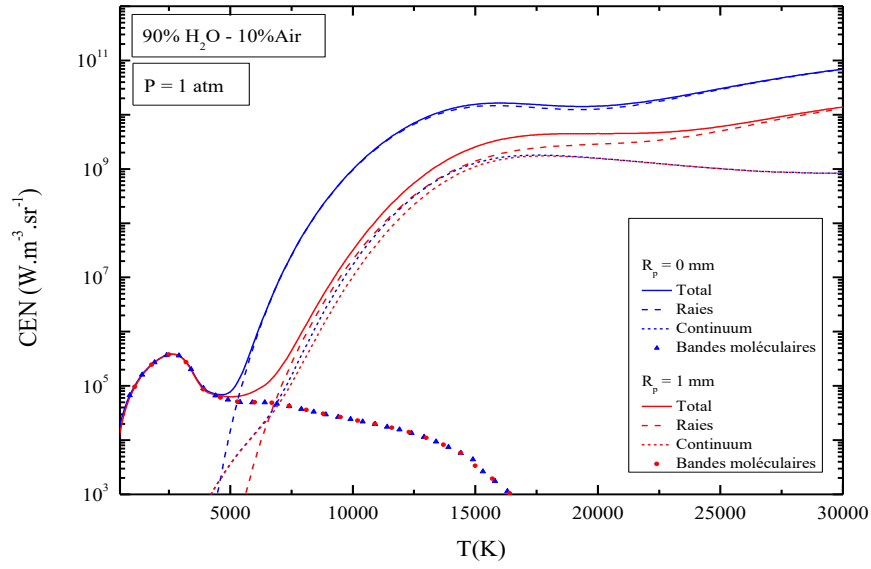


Figure II-18 : Contributions radiatives au CEN d'un plasma 90%H₂O-10%Air pour $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm, à la pression atmosphérique.

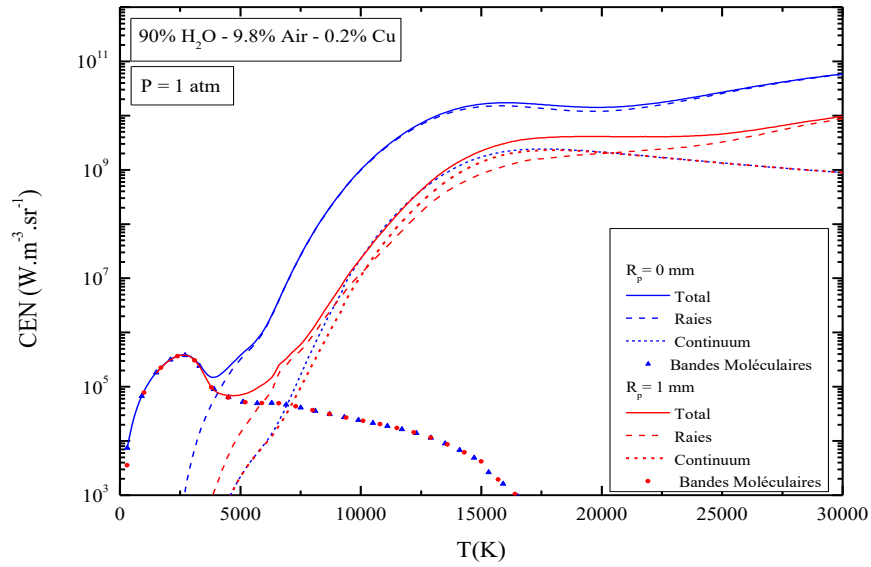


Figure II-19 : Contributions radiatives au CEN d'un plasma 90%H₂O-9,8%Air-0,2%Cu pour $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm, à la pression atmosphérique.

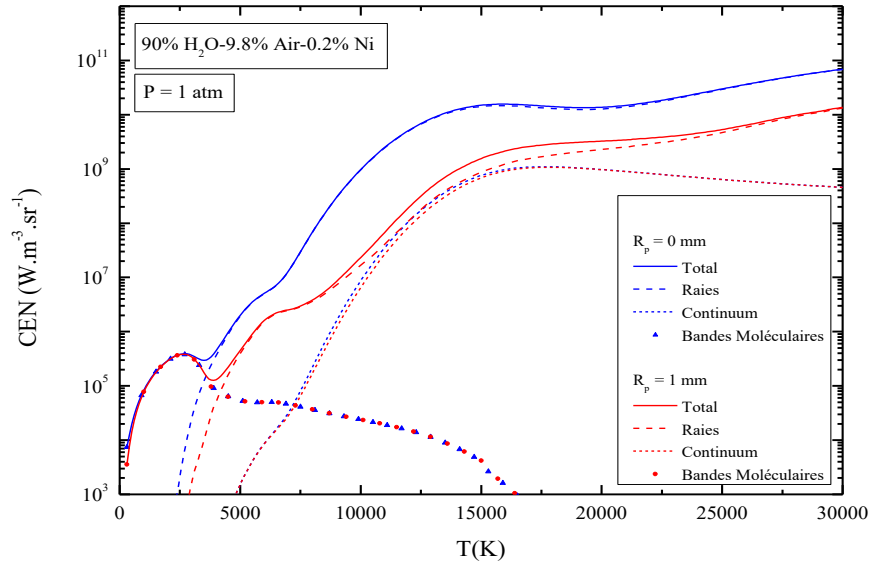


Figure II-20 : Contributions radiatives au CEN d'un plasma 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Ni pour $R_p = 0 \text{ mm}$ et $R_p = 1 \text{ mm}$, à la pression atmosphérique.

Pour un plasma optiquement mince ($R_p = 0 \text{ mm}$), le CEN est principalement dominé par les bandes moléculaires à basses températures, en dessous de 4000 K. Au-delà de cette température, le rayonnement des raies atomiques devient la contribution principale, en particulier les raies auto-absorbées, tandis que les contributions des continua sont négligeables.

Pour un plasma réel $R_p = 1 \text{ mm}$, le CEN est également dominé à la fois par les bandes moléculaires et les raies atomiques à basse température. Dans une plage de températures intermédiaires comprises entre 10000 K et 25000 K, les raies atomiques deviennent absorbées, ce qui réduit leur contribution au coefficient d'émission net total. Parallèlement, la contribution du continuum diminue également, mais dans une moindre mesure, entre 10000 K et 15000 K. La conséquence est que les contributions des raies et du continuum deviennent comparables dans la plage 10000 K à 25000 K, influençant de manière significative le comportement du CEN.

Comme noté précédemment, les figures II-18 à II-20 confirment que les bandes moléculaires ne sont pas fortement auto-absorbées.

II.5 Influence de la pression

Les figures II-21 et II-23 illustrent les CEN des mélanges 90% H_2O -10% Air , 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Cu et 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Ni pour trois valeurs de la pression (1 atm, 4 atm

et 10 atm). L'analyse prend en compte deux cas : un plasma optiquement mince avec $R_p = 0$ mm et un plasma de rayon $R_p = 1$ mm.

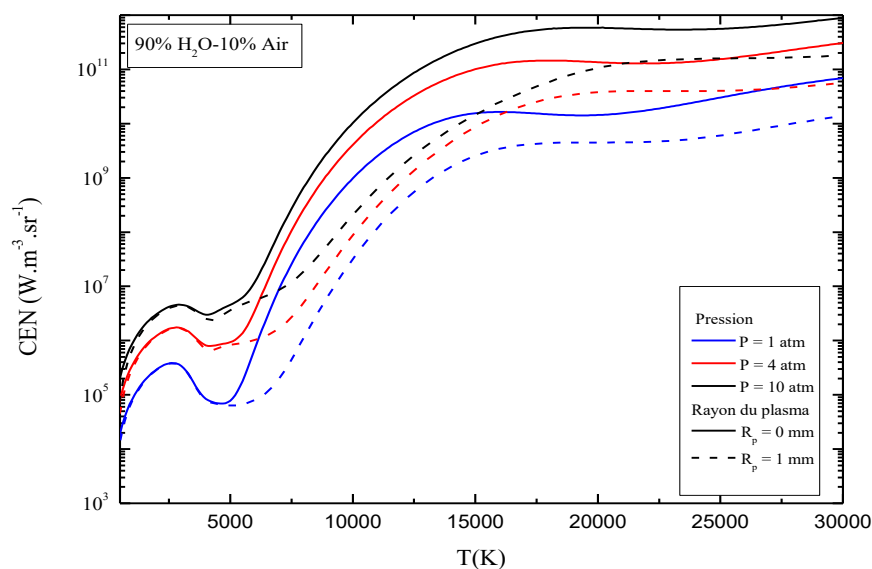


Figure II-21 : Influence de la pression sur le CEN d'un plasma 90%H₂O-10%Air pour $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm.

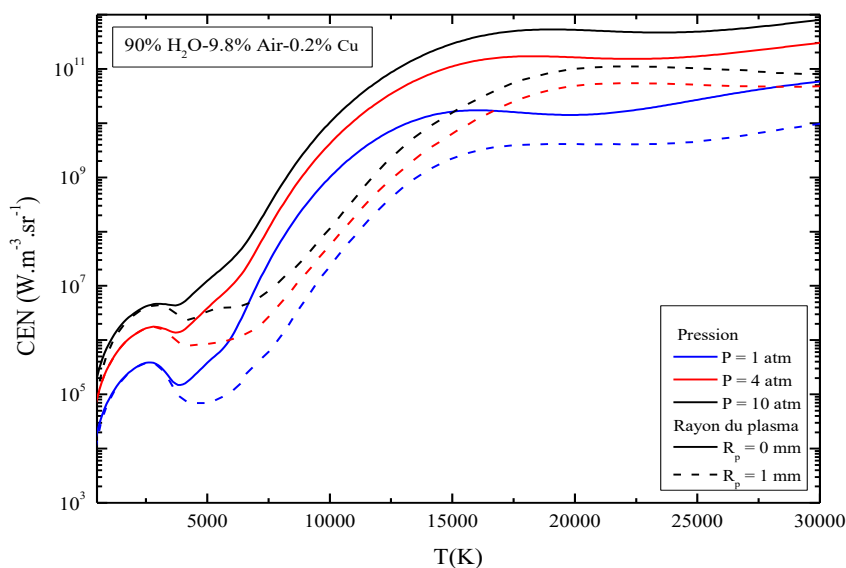


Figure II-22 : Influence de la pression sur le CEN d'un plasma 90%H₂O-9,8%Air-0,2%Cu pour $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm.

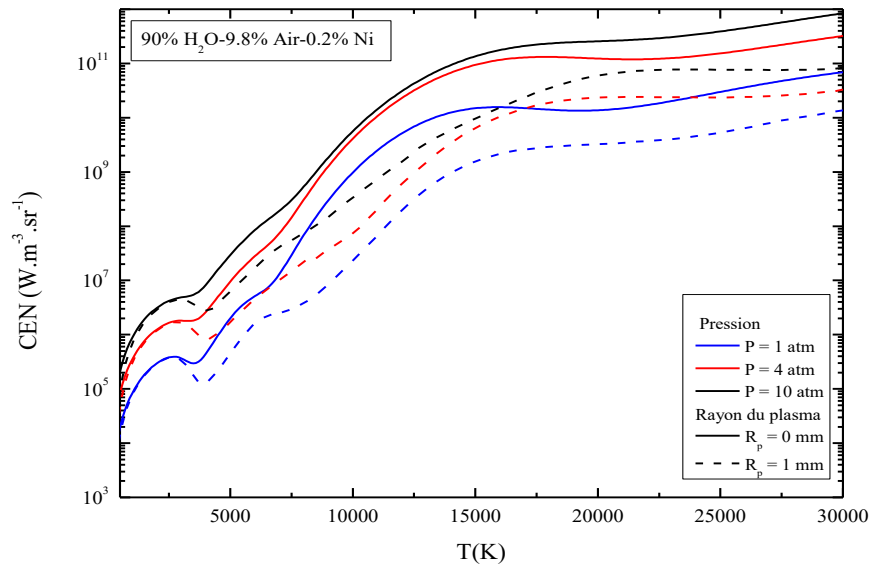


Figure II-23 : Influence de la pression sur le CEN d'un plasma 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Ni pour $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm.

Nous remarquons que, pour une température donnée, le CEN augmente avec la pression. Cela s'explique par l'augmentation de la densité des différentes espèces présentes dans le plasma. La modélisation numérique suppose souvent que le CEN est proportionnel à la pression, étant donné que les valeurs disponibles dans la littérature concernent uniquement la pression atmosphérique. Afin de valider cette hypothèse, nous avons tracé, dans les figures II-24 à II-26, la variation du rapport des CEN calculés à 10 atm et à 1 atm pour deux rayons de plasma, $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm, dans le but d'étudier la proportionnalité de ce coefficient par rapport à la pression.

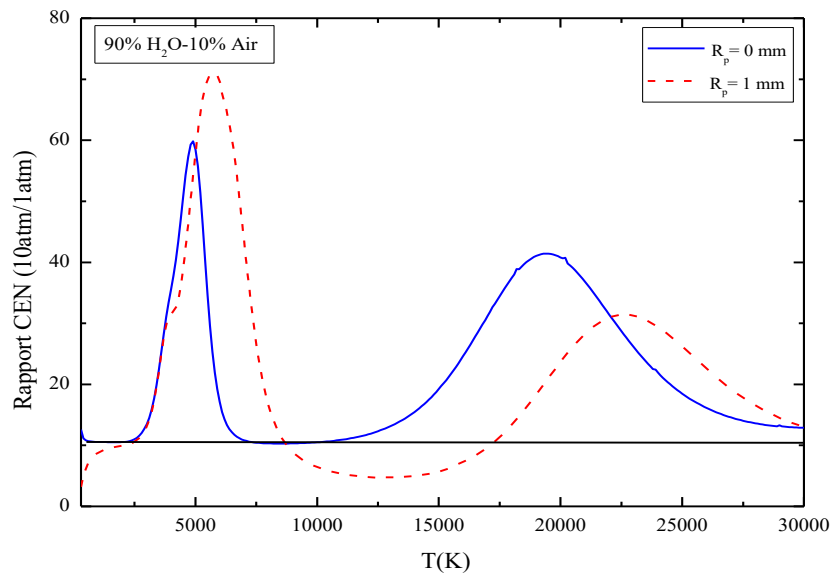


Figure II-24 : Variation du rapport du CEN (10 atm / 1 atm) pour le mélange 90%H₂O-10%Air, $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm.

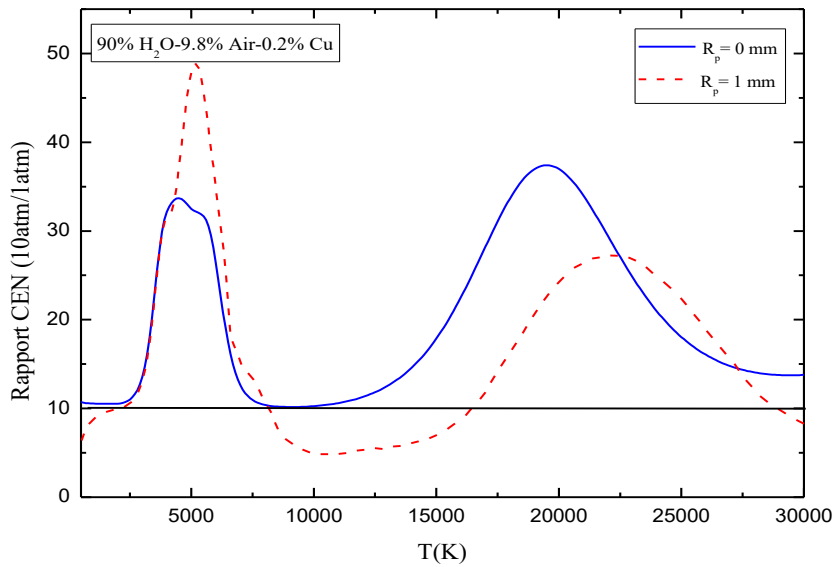


Figure II-25 : Variation du rapport du CEN (10 atm / 1 atm) pour le mélange 90%H₂O-9,8%Air-0,2%Cu, $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm.

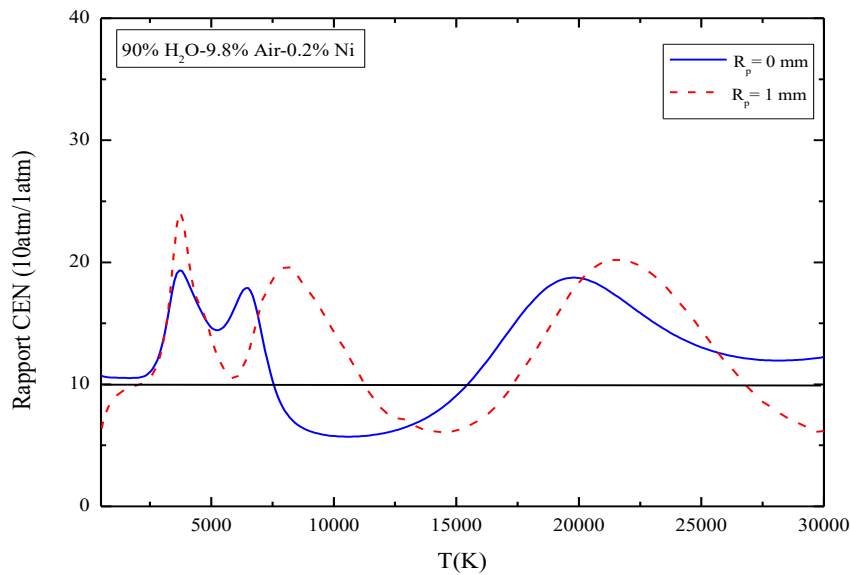


Figure II-26 : Variation du rapport du CEN (10 atm / 1 atm) pour le mélange 90% H_2O -9,8% Air -0,2% Ni , $R_p = 0$ mm et $R_p = 1$ mm.

Néanmoins, comme le montrent les figures II-24 à II-26, le rapport $\text{CEN}(10 \text{ atm})/\text{CEN}(1 \text{ atm})$, n'est pas constant en fonction de la température. Les densités des espèces présentes dans le plasma ne sont pas proportionnelles à la pression, en particulier aux températures où les réactions d'ionisation et de dissociation sont susceptibles de se produire. À température constante, une augmentation de la pression induit plusieurs effets :

- Avec l'augmentation de la pression, la densité totale du gaz croît conformément à la loi des gaz parfaits. Cependant, selon le principe de Le Chatelier, les processus d'ionisation et de dissociation sont retardés, nécessitant des températures plus élevées pour se produire.
- Le coefficient d'absorption du continuum, étant proportionnel aux densités des espèces, tend à augmenter avec la pression.
- Pour les raies atomiques, le comportement est plus complexe car l'élargissement des raies varie rapidement et de manière significative avec la pression. Cette variation modifie le profil final des raies d'une façon qui ne peut être généralisée à toutes les raies. De manière générale, le coefficient d'absorption des raies atomiques augmente avec la pression.
- Étant donné que le CEN dépend de façon exponentielle du coefficient d'absorption, l'influence de ce dernier dans le terme exponentiel est non linéaire et fortement dépendante de la plage de température considérée.

En conséquence, considérer le CEN comme proportionnel à la pression peut conduire à une sous-estimation ou une surestimation des pertes radiatives, selon la température du processus étudié.

III. Conclusions

Dans ce chapitre, nous avons présenté le calcul du CEN pour des plasmas des mélanges H₂O-Air et H₂O-Air en présence de cuivre ou de nickel (concentrations inférieures à 2%) en fonction de la température, pour plusieurs valeurs du rayon du plasma et pour des pressions allant jusqu'à 10 atm. Nos résultats ont été validés par comparaison avec les CEN obtenus pour des plasmas d'H₂O pur, d'Air pur, de cuivre pur et des mélanges H₂O-Air, en utilisant des études de référence, montrant ainsi une bonne concordance. L'analyse de l'influence du rayon du plasma a révélé que le CEN diminue avec l'augmentation du rayon en raison de l'absorption accrue. L'ajout de vapeurs métalliques de Cu et de Ni a considérablement augmenté le CEN à basse température (<10000 K), principalement en raison de l'émission intense des raies atomiques de Cu et de Ni. De plus, nous avons montré que la pression augmente le CEN en raison de l'augmentation de la densité des espèces dans le plasma. Ces résultats mettent en évidence l'importance des raies de résonance et de leur absorption.

Il est important de noter que la base de données CEN créée dans cette étude pour le plasma induit par laser est très bien adaptée à la modélisation du transfert radiatif dans les régions avec des températures supérieures à 10000 K. Cependant, dans les régions plus froides, le CEN ne peut pas décrire avec précision les transferts radiatifs. Dans le chapitre suivant, nous présenterons une deuxième méthode approchée, souvent utilisée pour résoudre l'ETR, et permettant de décrire les transferts radiatifs dans les régions tièdes et froides du plasma.

CHAPITRE III

La méthode des Coefficients Moyens d'Absorption (CMA)

I. Principe et hypothèse

La méthode des Coefficients Moyens d'Absorption (CMAs) est définie comme étant une deuxième approche pour résoudre l'équation de transfert radiatif (ETR), en permettant la description de l'absorption du rayonnement dans les régions tièdes du plasma. Par une simplification spectrale, les CMAs découpent l'intervalle de fréquences en un certain nombre d'intervalles spectraux dans lesquels l'absorption totale est supposée constante. Nous calculons sur chaque intervalle un coefficient moyen d'absorption en fonction de la température, de la pression et de l'épaisseur du plasma. Cela entraîne une réduction significative du nombre de longueurs d'onde utilisées et donc une diminution du temps de calcul.

Pour déterminer le coefficient moyen d'absorption associé à chaque intervalle, quatre types de moyennes sont couramment employés dans la littérature : la moyenne Classique, la moyenne de Planck, la moyenne de Planck modifiée et la moyenne de Rosseland.

Il convient d'observer, à partir des variations du coefficient d'absorption continu en fonction de la fréquence, la présence de plusieurs sauts correspondant aux structures électroniques des espèces présentes dans le mélange. Pour une température et une pression donnée, nous devons considérer que le coefficient d'absorption est constant dans chaque intervalle de fréquences (corps gris par intervalles spectraux).

Pour un plasma formé d'un mélange H₂O-Air, nous nous sommes appuyés sur les travaux de divers auteurs ayant étudié des mélanges similaires, notamment [20] pour H₂O-Air, [25-26] pour l'Air. Nous avons considéré six intervalles de fréquence pour les gaz purs H₂O et Air, et sept intervalles pour le mélange H₂O-Air, couvrant la région spectrale allant de l'infrarouge à l'ultraviolet lointain. Les intervalles spectraux en longueurs d'onde et en fréquences pour les cas de H₂O pur, de l'Air pur et des mélanges H₂O-Air sont présentés dans les tableaux suivants :

Tableau III-1 : Intervalles spectraux pour H₂O pur

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Fréquences (10¹⁵ Hz)	7,287-9,990	3,293-7,287	1,540-3,293	0,793-1,540	0,358-0,793	0,066-0,358
Longueur d'onde (Å)	300,0-411,1	411,1-910,4	910,4-1946,7	1946,7-3780,5	3780,5-8565,0	8565,5-45000,0

Tableau III-2 : Intervalles spectraux pour l'Air pur

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Fréquences (10¹⁵ Hz)	3,520-9,990	2,940-3,520	2,653-2,940	1,540-2,650	0,358-1,540	0,066-0,358
Longueur d'onde (Å)	300-852,2	852,2-1019,1	1019,1-1129,9	1129,9-1946,7	1946,7-8565,5	8565,5-45000,0

Tableau III-3 : Intervalles spectraux pour H₂O-Air

Intervalles	1	2	3	4	5	6	7
Fréquences (10¹⁵ Hz)	7,287- 9,990	3,293- 7,287	2,653- 3,293	1,540- 2,653	0,793- 1,540	0,358- 0,793	0,066- 0,358
Longueur d'onde (Å)	300,0- 411,1	411,1- 910,4	910,4- 1129,9	1129,9- 1946,7	1946,7- 3780,5	3780,5- 8565,0	8565,5- 45000,0

Pour le mélange H₂O-Air, lorsque les deux gaz sont associés, les limites des intervalles spectraux sont au nombre de neuf : (0,066; 0,358; 0,793; 1,540; 2,650; 2,940; 3,293; 3,520; 7,287 et 9,99) $\times 10^{15}$ Hz. Cependant, nous n'avons retenu que les intervalles correspondant aux variations significatives du continuum du gaz majoritaire, H₂O pur. C'est la raison pour laquelle nous avons choisi sept intervalles basés sur ceux du H₂O pur, avec une limite intéressante correspondant à celle de l'Air pur. Les limites des intervalles sont définies comme suit :

Intervalle 1 : correspond à des fréquences supérieures à la fréquence de la deuxième ionisation de l'azote atomique $\nu = 7,287 \times 10^{15}$ Hz.

Intervalle 2 : considère les fréquences d'ionisation de l'oxygène et d'hydrogène $\nu = 3,293 \times 10^{15}$ Hz.

Intervalle 3 : est défini par la fréquence d'ionisation depuis le premier niveau excité de l'atome d'azote $\nu = 2,653 \times 10^{15}$ Hz.

Intervalle 4 : correspond à la photodissociation de la molécule de dioxygène $\nu = 1,54 \times 10^{15}$ Hz,

Intervalle 5 : région où le coefficient d'absorption continu varie significativement à basses températures $1,54 \times 10^{15} < \nu < 0,358 \times 10^{15}$ Hz.

Intervalles 6 et 7 : région de très basses fréquences $\nu < 0,358 \times 10^{15}$ Hz, caractérisée par une faible énergie des photons émis.

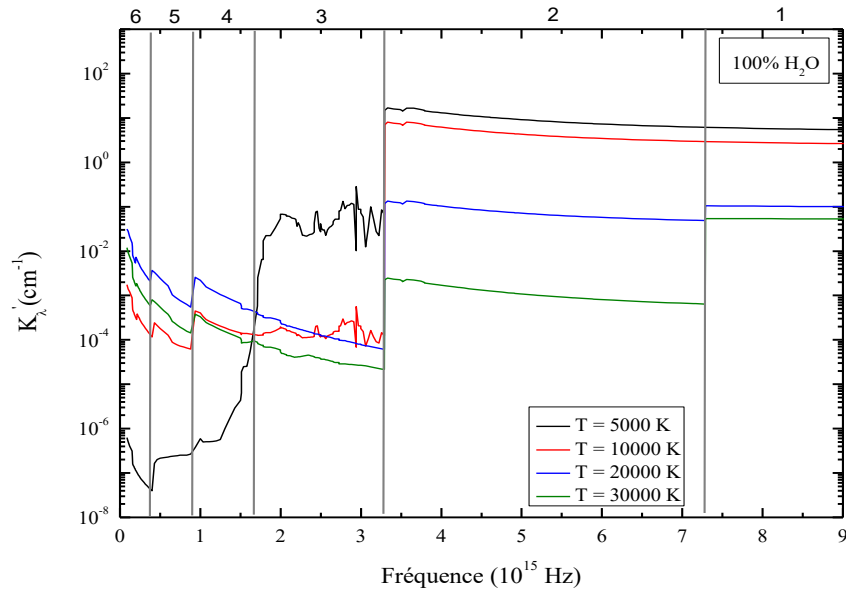


Figure III-1 : Spectres d'absorption du continuum d'un plasma H₂O pur à 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K et la pression atmosphérique.

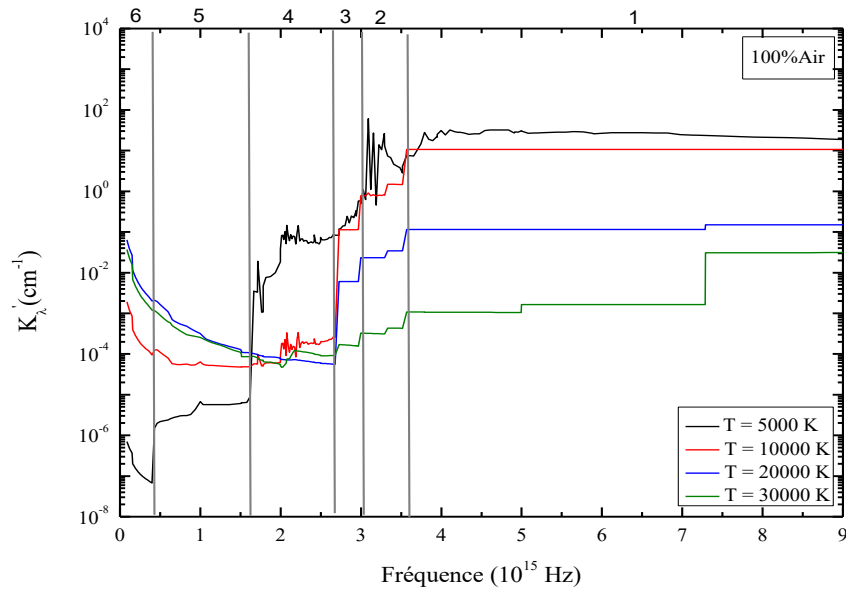


Figure III-2 : Spectres d'absorption du continuum d'un plasma Air pur à 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K et la pression atmosphérique.

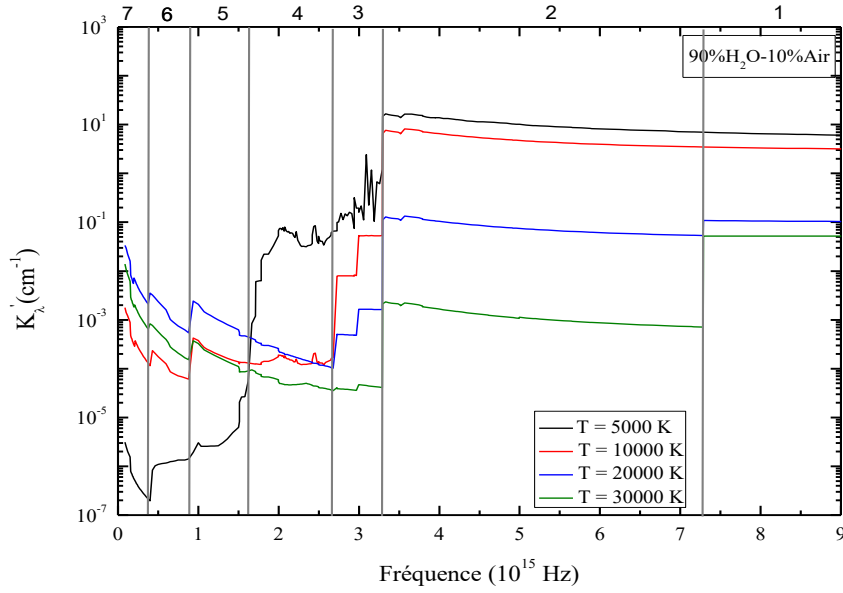


Figure III-3 : Spectres d'absorption du continuum d'un plasma 90%H₂O-10%Air à 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K et la pression atmosphérique.

Dans les travaux de recherche de notre équipe, quatre types de moyennes sont couramment utilisés pour estimer les coefficients moyens d'absorption : la moyenne Classique, la moyenne de Planck, la moyenne de Planck modifiée et la moyenne de Rosseland. Plus récemment, une moyenne Hybride combinant les approches de Planck et de Rosseland a également été proposée [82]. Les expressions correspondant à chacune de ces moyennes sont rappelées ci-dessous.

I.1 Moyenne Classique

Cette moyenne caractérise l'absorption dans les régions les plus froides du plasma. Dans un intervalle $[\lambda_i, \lambda_j]$, elle est définie comme suit :

$$\bar{k}'_c(\lambda, T) = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} \kappa'(\lambda, T) d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} d\lambda} \quad (\text{III-1})$$

Où $\bar{k}'_c$ représente le coefficient moyen d'absorption (en m⁻¹) et $\kappa'(\lambda, T)$ le coefficient d'absorption total monochromatique (en m⁻¹).

Dans un milieu où les raies atomiques représentent une part significative du spectre, la moyenne Classique n'est généralement pas considérée comme une approche adéquate [25-26,83].

I.2 Moyenne de Planck

Selon la littérature, la moyenne de Planck n'est pas appropriée pour le traitement des raies, en particulier dans le cas des raies de résonance. Cette moyenne est considérée comme une bonne

approximation dans le cas d'un plasma optiquement mince, où l'absorption est considérée comme négligeable [25-26][84]. Elle s'écrit sous la forme suivante :

$$\bar{k}'_P(\lambda, T) = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} \kappa'(\lambda, T) \cdot L_{\lambda}^0(T) d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} L_{\lambda}^0(T) d\lambda} \quad (\text{III-2})$$

où $L_{\lambda}^0(T)$ est la fonction de Planck.

I.3 Moyenne de Planck modifiée

Cette moyenne correspond à la moyenne de Planck corrigée d'un terme $\exp(-\kappa'(\lambda, T) \cdot R)$ afin de diminuer l'erreur introduite par les raies. Ce terme inclut une variable R , caractéristique d'une épaisseur de plasma, permettant de minimiser la valeur de la moyenne pour les valeurs élevées du coefficient d'absorption, similaires à celles des raies. L'expression correspondante est donnée par :

$$\bar{k}'_{PM}(\lambda, T) = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} \kappa'(\lambda, T) \cdot L_{\lambda}^0(T) \cdot \exp(-\kappa'(\lambda, T) \cdot R) d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} L_{\lambda}^0(T) d\lambda} \quad (\text{III-3})$$

La principale difficulté réside dans le choix de R pour caractériser au mieux le spectre à l'aide de cette moyenne.

I.4 Moyenne de Rosseland

Contrairement à la moyenne de Planck, cette moyenne peut se substituer à $k'(\lambda, T)$ dans l'équation de transfert radiatif lorsque le plasma est optiquement épais. Elle est adaptée aux valeurs élevées du coefficient d'absorption [25-26][84] et s'exprime sous la forme suivante :

$$\bar{k}'_R(\lambda, T) = \frac{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} \frac{dL_{\lambda}^0(T)}{dT} d\lambda}{\int_{\lambda_i}^{\lambda_j} \frac{dL_{\lambda}^0(T)}{dT} \cdot \frac{1}{k'(\lambda, T)} d\lambda} \quad (\text{III-4})$$

Où : $\frac{dL_{\lambda}^0(T)}{dT}$ représente la dérivée de la fonction de Planck par rapport à la température.

I.5 Moyenne Hybride Planck-Rosseland

Pour tenir compte à la fois des valeurs élevées des coefficients spectraux d'absorption des raies et des valeurs plus ou moins faibles de celles des continua, une moyenne Hybride Planck-Rosseland peut être définie qui combine la moyenne de Planck et celle de Rosseland [26][82][85]. La formule utilisée pour calculer cette moyenne est la suivante :

$$\bar{k}'_{Hyb}(\lambda, T) = (1 - \gamma) \cdot \bar{k}'_P(\lambda, T) + \gamma \cdot \bar{k}'_R(\lambda, T) \quad (\text{III-5})$$

$$\text{Avec : } \gamma = \frac{\bar{k}'_P(\lambda, T) - \bar{k}'_R(\lambda, T)}{\bar{k}'_P(\lambda, T)} \quad (\text{III-6})$$

Cette expression peut également être réécrite sous la forme équivalente :

$$\bar{k}'_{Hyb}(\lambda, T) = 2. \bar{k}'_R(\lambda, T) - \frac{\bar{k}'_R(\lambda, T)^2}{\bar{k}'_P(\lambda, T)} \quad (\text{III-7})$$

II. Résultats et discussions

II.1 Variation des CMAs et de Coefficients spectraux d'absorption

Nous présentons dans cette partie les coefficients moyens d'absorption, calculés à partir des moyennes décrites précédemment, pour les différents intervalles spectraux. Nous avons comparé ces coefficients spectraux d'absorption pour des températures de 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K, pour un plasma d'H₂O pur, d'Air pur et un mélange 90%H₂O-10%Air.

- Cas d'un plasma de H₂O pur :

Les résultats d'un plasma H₂O pur sont donnés dans les tableaux ci-dessous et dans les figures III-4 à III-7.

Tableau III-4 : Valeurs des CMAs à T = 5000 K (en m⁻¹) pour H₂O pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	561,456	1598,43	703,984	0,097	0,0001	0,001
Planck	610,089	1588,78	8,777	0,088	9,65×10 ⁻⁵	0,0002
Planck modifiée	610,069	1580,67	3,071	0,087	9,65×10 ⁻⁵	0,0002
Rosseland	609,950	1583,39	0,161	3,94×10 ⁻⁴	2,11×10 ⁻⁵	1,01×10 ⁻⁵
Hybride	610,080	1588,76	0,319	7,87×10 ⁻⁴	3,76×10 ⁻⁵	1,98×10 ⁻⁵

Tableau III-5 : Valeurs des CMAs à T = 10000 K (en m⁻¹) pour H₂O pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	291,238	724,543	341,601	0,027	0,130	0,142
Planck	291,347	742,101	91,145	0,027	0,095	0,086
Planck modifiée	290,071	735,354	1,375	0,027	0,093	0,085
Rosseland	289,481	727,279	0,024	0,022	0,014	0,031
Hybride	291,330	741,800	0,049	0,026	0,027	0,052

Tableau III-6 : Valeurs des CMAs à T = 20000 K (en m⁻¹) pour H₂O pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	21,949	39,816	5,776	0,155	0,681	3,297
Planck	36,537	45,513	5,602	0,127	0,460	1,137

Planck modifiée	20,012	13,609	2,214	0,127	0,457	1,136
Rosseland	11,315	10,653	0,035	0,091	0,205	00650
Hybride	19,127	18,812	0,070	0,117	0,319	0,929

Tableau III-7 : Valeurs des CMAs à $T = 30000 \text{ K}$ (en m^{-1}) pour H_2O pur à la pression atmosphérique

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	11,079	18,156	0,110	0,039	0,155	0,970
Planck	15,526	16,996	0,136	0,028	0,187	0,263
Planck modifiée	11,046	3,295	0,129	0,028	0,187	0,263
Rosseland	5,553	0,175	0,006	0,016	0,057	0,168
Hybride	9,121	0,349	0,012	0,023	0,097	0,229

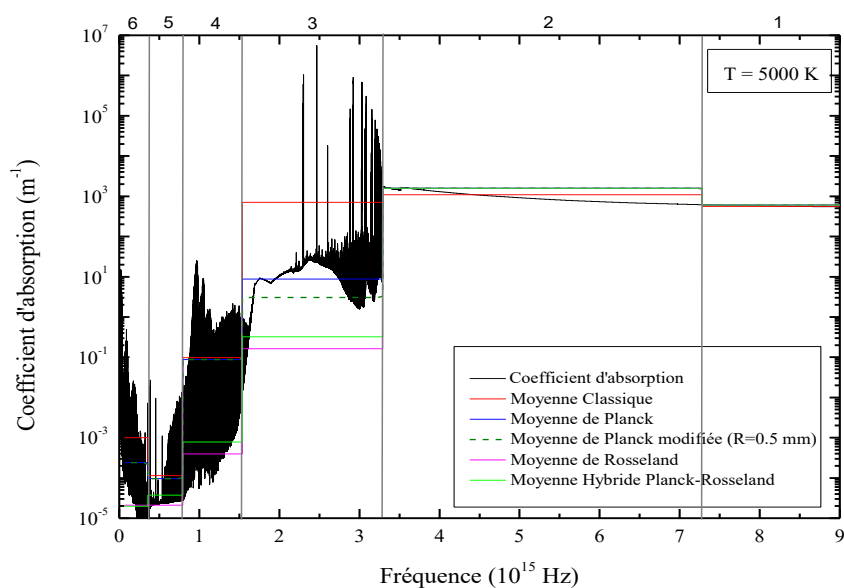


Figure III-4 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d' H_2O pur à 5000 K et la pression atmosphérique.

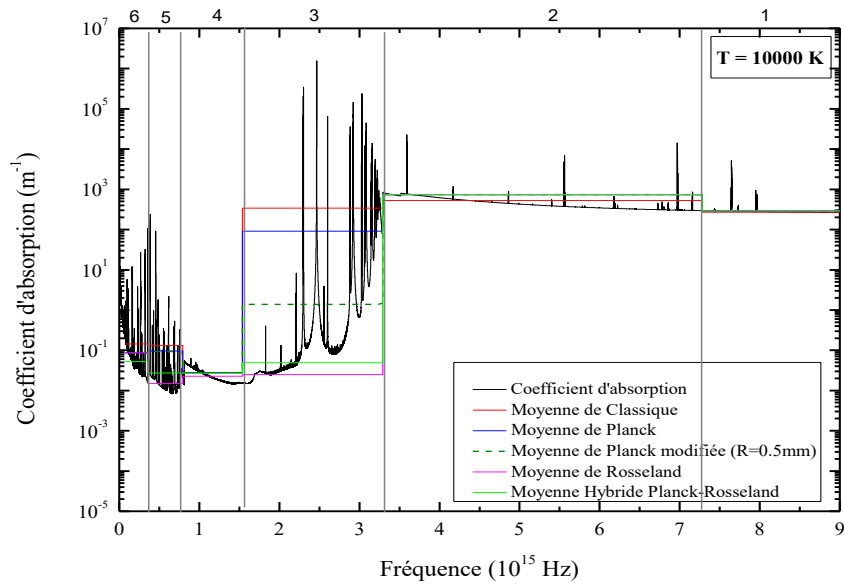


Figure III-5 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d'H₂O pur à 10000 K et la pression atmosphérique.

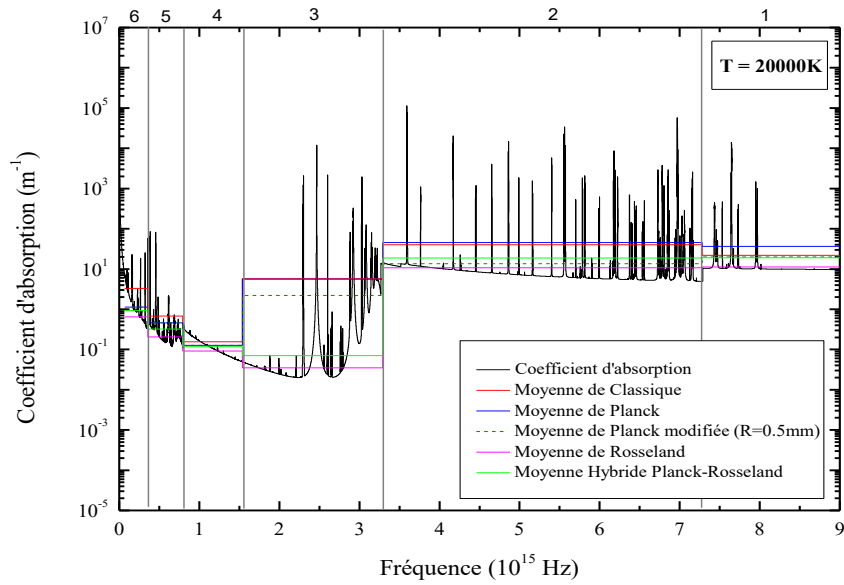


Figure III-6 : Coefficient moyen d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d'H₂O pur à 20000 K et la pression atmosphérique.

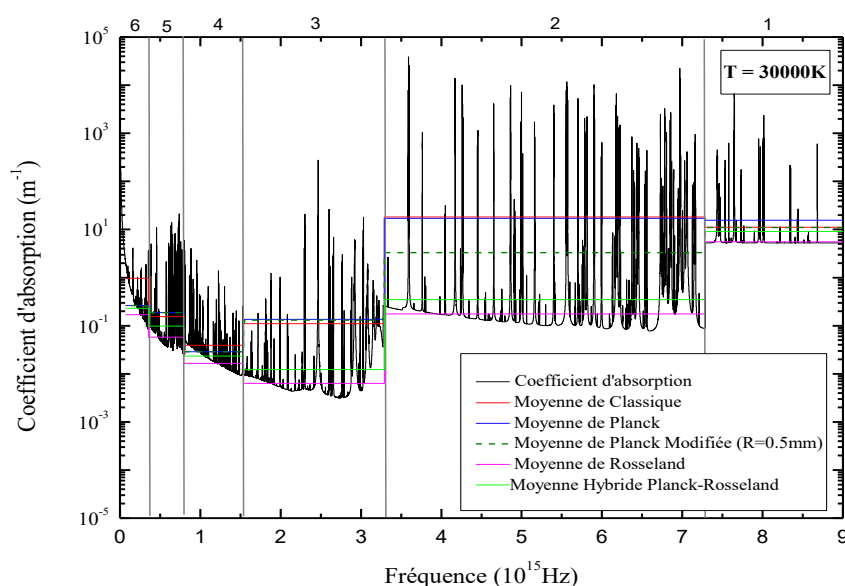


Figure III-7 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d'H₂O pur à 30000 K et la pression atmosphérique.

- Cas d'un plasma d'Air pur

Les résultats d'un plasma Air pur sont donnés dans les tableaux ci-dessous et dans les figures III-8 à III-11.

Tableau III-8 : Valeurs des CMAs à T= 5000 K (en m⁻¹) pour l'Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	2601,909	2214,590	340,27	85,240	0,147	0,000024
Planck	1835,05	2397,092	155,896	9,488	0,004	0,000212
Planck modifiée	647,298	460,998	101,118	6,184	0,004	0,000212
Rosseland	1528,392	402,146	35,2966	0,427	0,00023	0,000030
Hybride	1783,805	736,826	62,6017	0,836	0,00045	0,000056

Tableau III-9 : Valeurs des CMAs à T= 10000 K (en m⁻¹) pour l'Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	1008,868	666,9410	103,7588	368,73	0,0378	0,1744
Planck	1006,287	611,0691	95,0189	78,982	0,0282	0,23328
Planck modifiée	606,9343	124,1987	34,8906	1,7945	0,0273	0,23009
Rosseland	982,5934	121,4357	17,1598	0,03306	0,0076	0,02641
Hybride	1005,729	218,739	31,2200	0,06611	0,0132	0,04985

Tableau III-10 : Valeurs des CMAs à T= 20000 K (en m⁻¹) pour l’Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	106,905	93,287	124,971	3,6983	0,1624	2,3133
Planck	104,993	87,684	128,700	2,9794	0,0700	1,3954
Planck modifiée	19,977	10,172	8,276	1,6354	0,0699	1,3906
Rosseland	12,520	3,500	1,056	0,0136	0,0209	0,6095
Hybride	23,547	6,862	2,105	0,0271	0,0356	0,9528

Tableau III-11 : Valeurs des CMAs à T= 30000 K (en m⁻¹) pour l’Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6
Classique	49,701	41,985	29,754	0,094	0,249	1,115
Planck	58,358	43,178	29,896	0,095	0,146	0,548
Planck modifiée	9,759	3,231	2,9120	0,094	0,145	0,547
Rosseland	0,230	0,074	0,0376	0,009	0,021	0,341
Hybride	0,461	0,147	0,0753	0,018	0,040	0,470

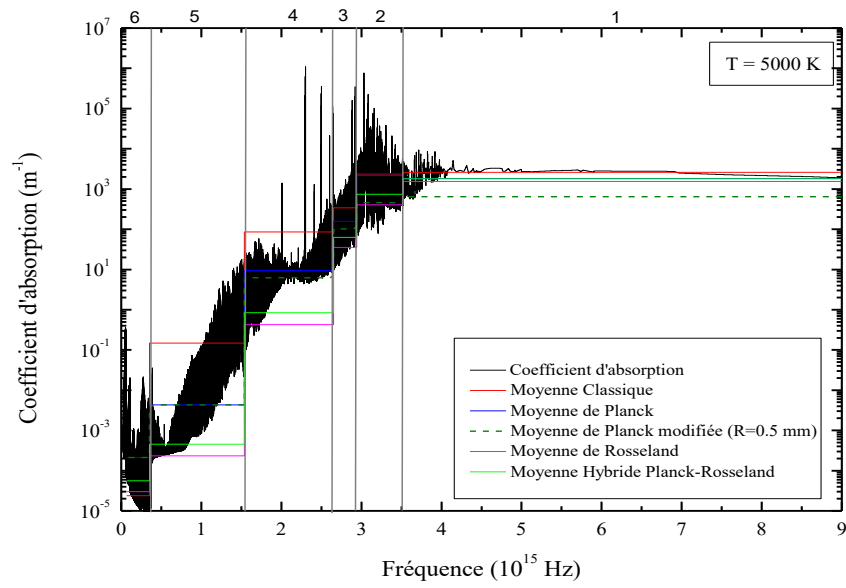


Figure III-8 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d'Air pur à 5000 K et la pression atmosphérique.

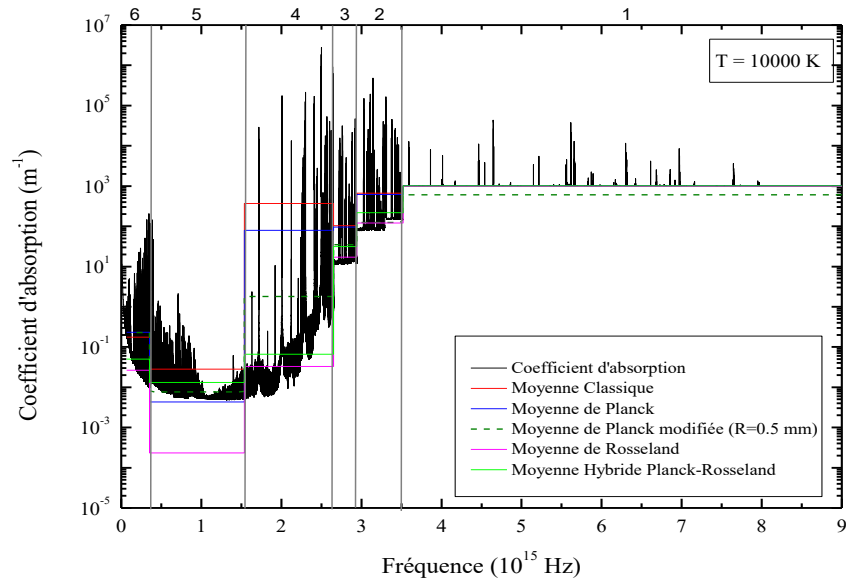


Figure III-9 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d'Air pur à 10000 K et la pression atmosphérique.

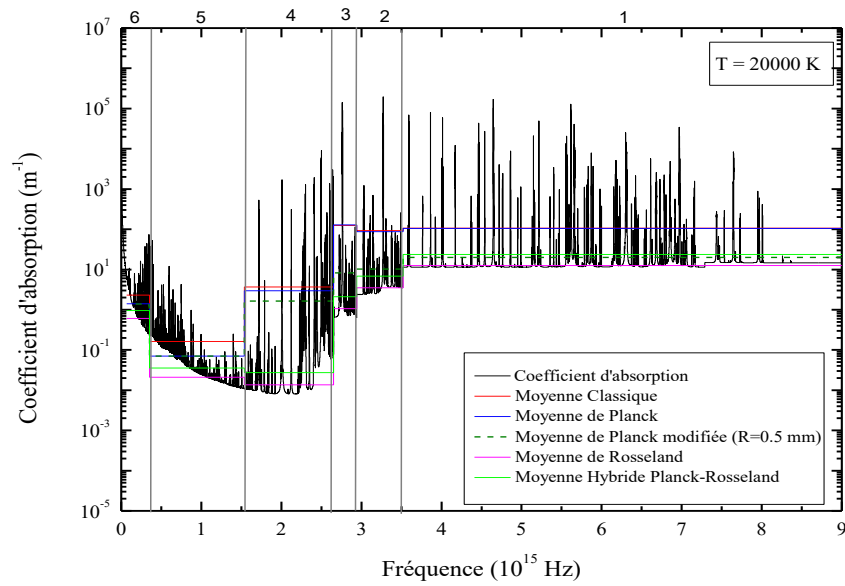


Figure III-10 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d'Air pur à 20000 K et la pression atmosphérique.

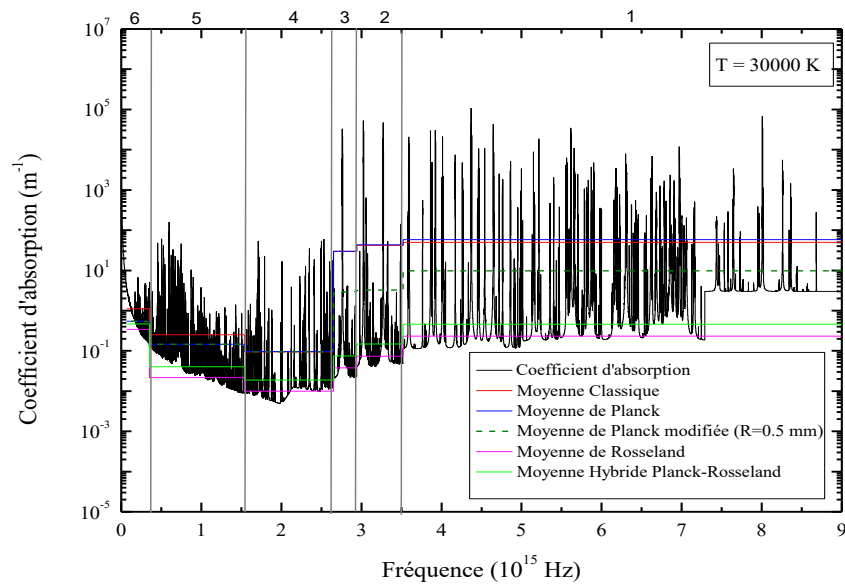


Figure III-11 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un plasma d'Air pur à 30000 K et la pression atmosphérique.

- Cas des mélanges 90%H₂O-10%Air :

Les résultats obtenus pour le mélange 90%H₂O-10%Air pur sont donnés dans les tableaux ci-dessous et dans les figures III-12 à III-15.

Tableau III-12 : Valeurs des CMAs à T= 50000 K (en m⁻¹) pour 90%H₂O-10%Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6	7
Classique	770,2	1532	856,1	629,1	0,152	0,00023	0,0011
Planck	769,6	1594	280,7	9,234	0,089	0,00021	0,0003
Planck modifiée	769,5	1555	37,53	3,961	0,088	0,00021	0,0003
Rosseland	769,3	1576	22,48	1,084	0,001	0,00013	5,5×10 ⁻⁵
Hybride	769,6	1593,9	43,17	2,04	0,003	0,00018	0,0001

Tableau III-13 : Valeurs des CMAs à T= 10000 K (en m⁻¹) pour 90%H₂O-10%Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6	7
Classique	370,7	688,1	376,8	325,6	0,024	0,123	0,147
Planck	390,1	769,2	269,4	86,08	0,024	0,088	0,106
Planck modifiée	389	715,5	40,46	1,486	0,024	0,086	0,106
Rosseland	388,5	715	3,129	0,024	0,020	0,014	0,034
Hybride	390,1	765,4	6,222	0,048	0,024	0,027	0,057

Tableau III-14 : Valeurs des CMAs à T= 20000 K (en m⁻¹) pour 90%H₂O-10%Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6	7
Classique	21,93	50,08	24,04	5,237	0,137	0,630	3,27
Planck	35,73	49,54	22,8	5,147	0,112	0,422	1,169
Planck modifiée	20,3	15,05	7,983	1,77	0,112	0,420	1,167
Rosseland	11,95	10,96	0,362	0,031	0,081	0,196	0,681
Hybride	27,08	23,757	15,426	2,234	0,114	0,419	1,168

Tableau III-15 : Valeurs des CMAs à T= 300000 K (en m⁻¹) pour 90%H₂O-10%Air pur à la pression atmosphérique.

Intervalles	1	2	3	4	5	6	7
Classique	13,64	22,92	7,604	0,106	0,043	0,185	1,062
Planck	18,62	21,82	7,629	0,138	0,032	0,234	0,305
Planck modifiée	11,39	5,474	2,496	0,132	0,032	0,233	0,305
Rosseland	5,269	0,205	0,018	0,007	0,017	0,072	0,206
Hybride	9,047	0,408	0,036	0,014	0,025	0,123	0,273

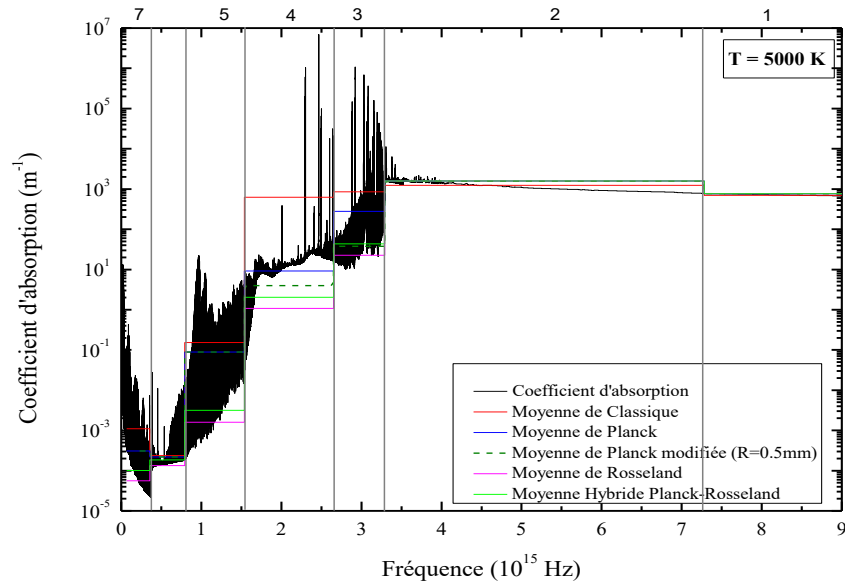


Figure III-12 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un mélange 90% H_2O -10% Air à 5000 K et la pression atmosphérique.

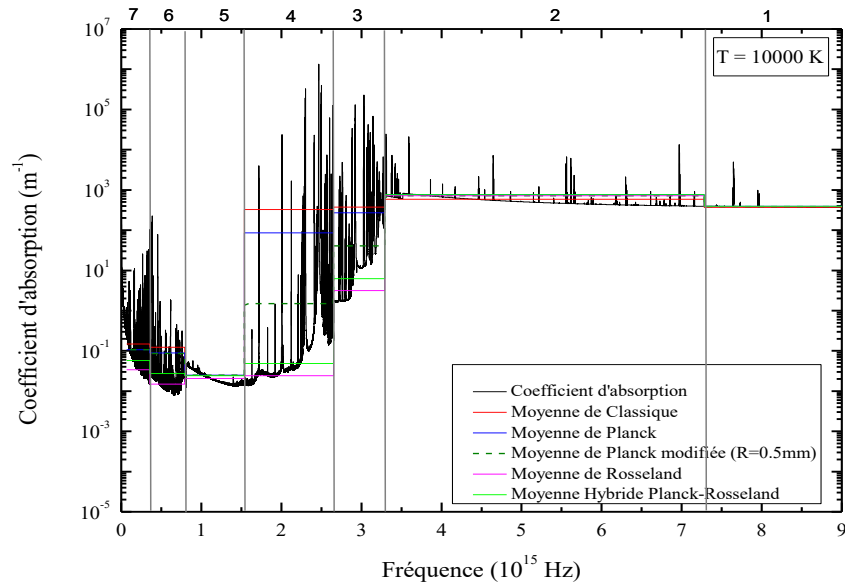


Figure III-13 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral pour un mélange 90% H_2O -10% Air à 10000 K et la pression atmosphérique.

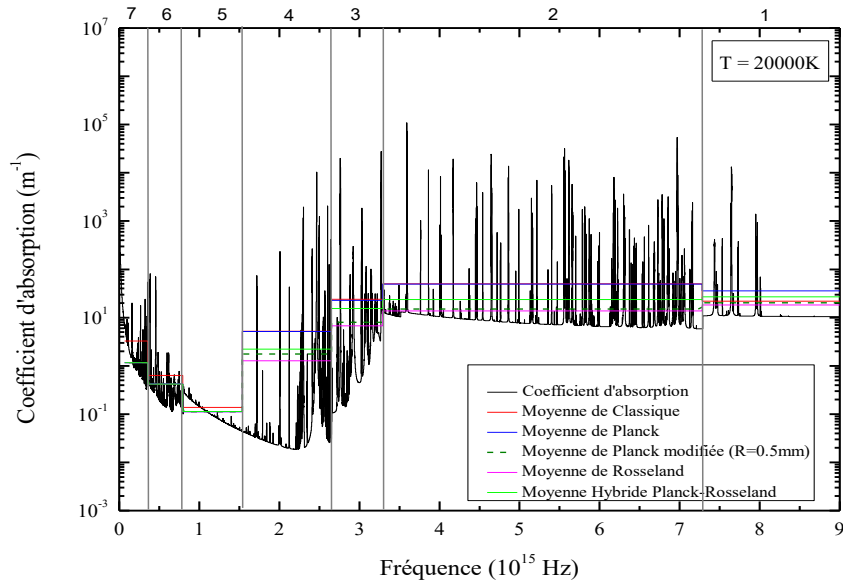


Figure III-14 : Coefficients moyens d'absorption et le coefficient d'absorption spectral pour un mélange 90% H_2O -10% Air à 20000 K et la pression atmosphérique.

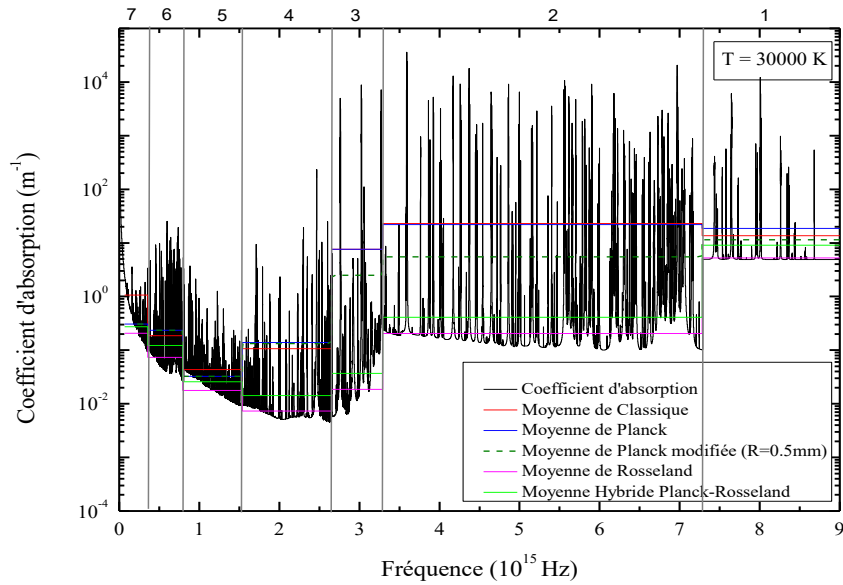


Figure III-15 : Coefficients moyens d'absorption et coefficient d'absorption spectral un mélange de 90% H_2O -10% Air à 30000 K et la pression atmosphérique.

Les figures III-4 à III-15 montrent les spectres d'absorption calculés pour un plasma d' H_2O pur, d' Air pur et un mélange 90% H_2O -10% Air , à 1 atm, respectivement à 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K. La moyenne Classique, la moyenne de Planck, la moyenne de Planck modifiée avec $R = 0,5$ mm, la moyenne de Rosseland, et la moyenne Hybride Planck-Rosseland sont

également représentées et comparées pour chaque intervalle spectral. Les bornes des intervalles sont également tracées. Comparée aux moyennes Classiques, de Planck et de Planck modifiée, la moyenne de Rosseland présente systématiquement les valeurs les plus basses, ce qui confirme que cette moyenne tend à sous-estimer le rôle des raies dans ces intervalles, produisant ainsi des valeurs faibles pour le coefficient moyen d'absorption. En revanche, les moyennes Classiques et de Planck tendent à surestimer les coefficients d'absorption spectraux du continuum, rapprochant ainsi ces derniers de ceux des raies. La moyenne de Planck modifiée pour $R = 0,5$ mm constitue une bonne approximation dans les intervalles 1 et 2 pour H_2O pur et l'Air pur, et dans les intervalles 1, 2 et 3 le mélange 90% H_2O -10% Air. En revanche, cette moyenne surestime les valeurs de CMA dans les intervalles 3 à 6 pour H_2O pur et 4 à 7 pour le mélange 90% H_2O -10%Air. Dans ce cas, elle tend à se rapprocher de la moyenne de Planck, indépendamment de la valeur du rayon. La moyenne Hybride Planck-Rosseland constitue une bonne approche, car elle se situe entre les coefficients d'absorption des raies et les valeurs faibles de ceux du continuum.

II.2 Variation des CMAs en fonction de la température

Nous avons présenté, sur les figures III-16 à III-20, les variations des CMAs pour le mélange 90% H_2O -10%Air calculées selon les cinq moyennes en fonction de la température, allant de 300 K à 30000 K, et la pression atmosphérique, pour les 7 intervalles de fréquence.

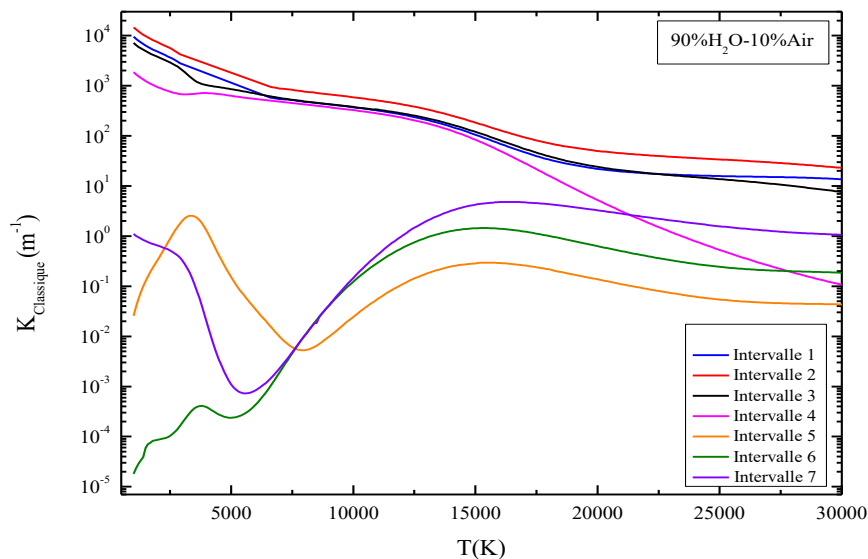


Figure III-16 : Coefficients moyens d'absorption pour le mélange 90% H_2O -10%Air à la pression atmosphérique : Moyenne Classique.

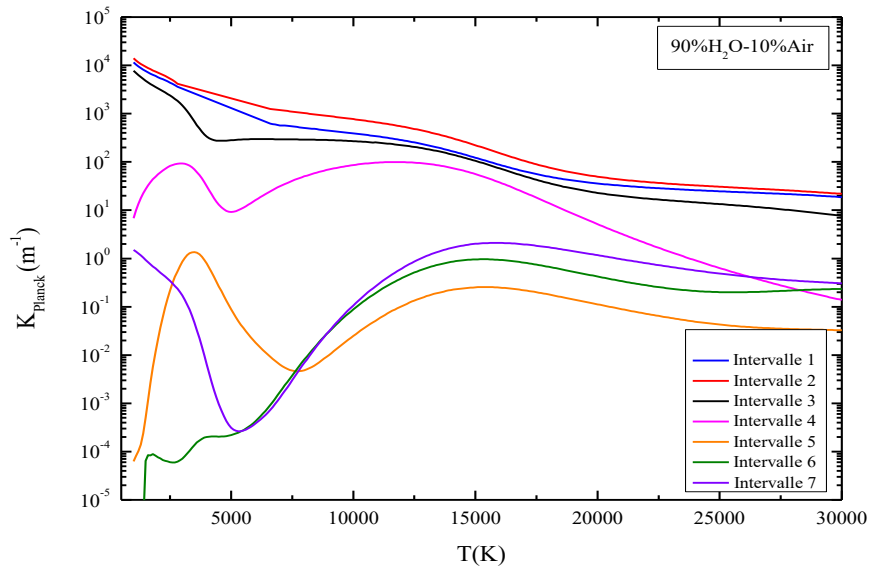


Figure III-17 : Coefficients moyens d'absorption pour le mélange 90% H_2O -10%Air à la pression atmosphérique : Moyenne de Planck.

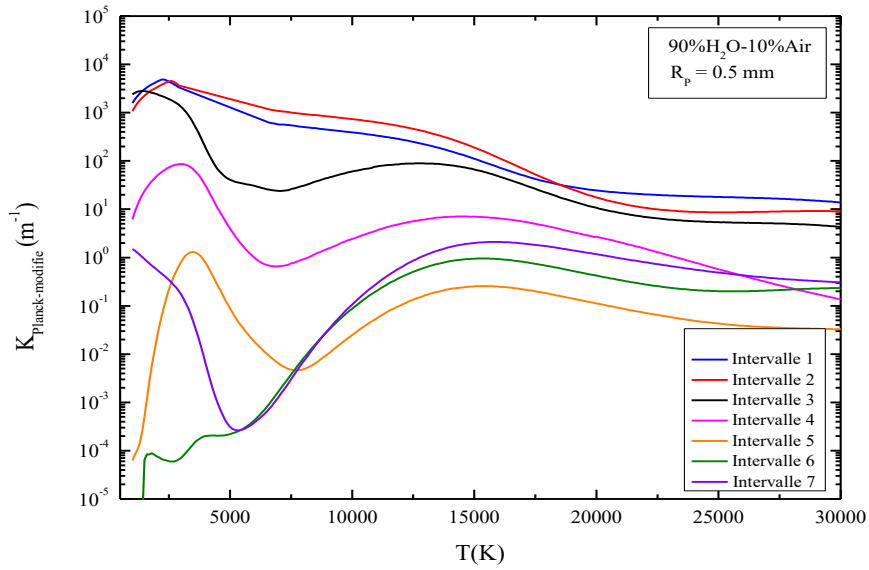


Figure III-18 : Coefficients moyens d'absorption pour le mélange 90% H_2O -10%Air à la pression atmosphérique : Moyenne de Planck modifiée avec $R = 0,5$ mm.

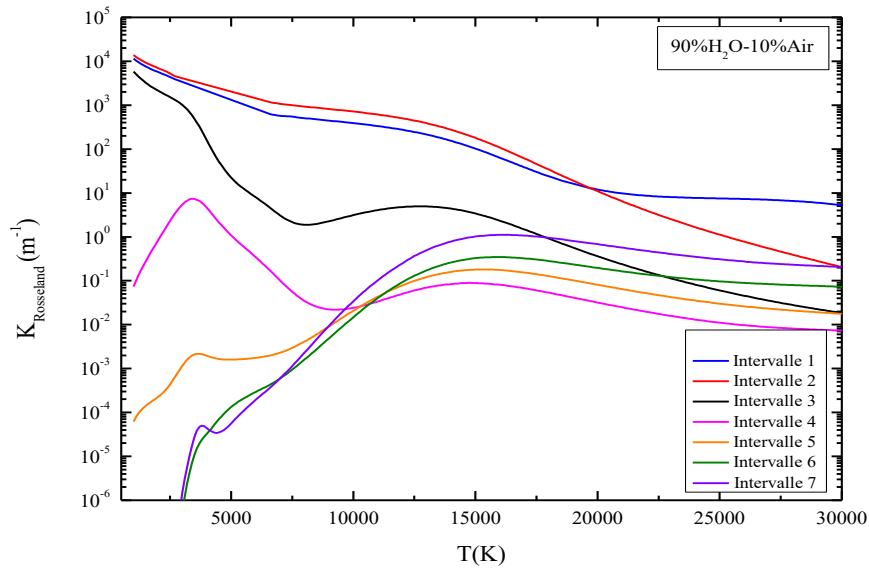


Figure III-19 : Coefficients moyens d'absorption pour le mélange 90%H₂O-10%Air à la pression atmosphérique : Moyenne de Rosseland.

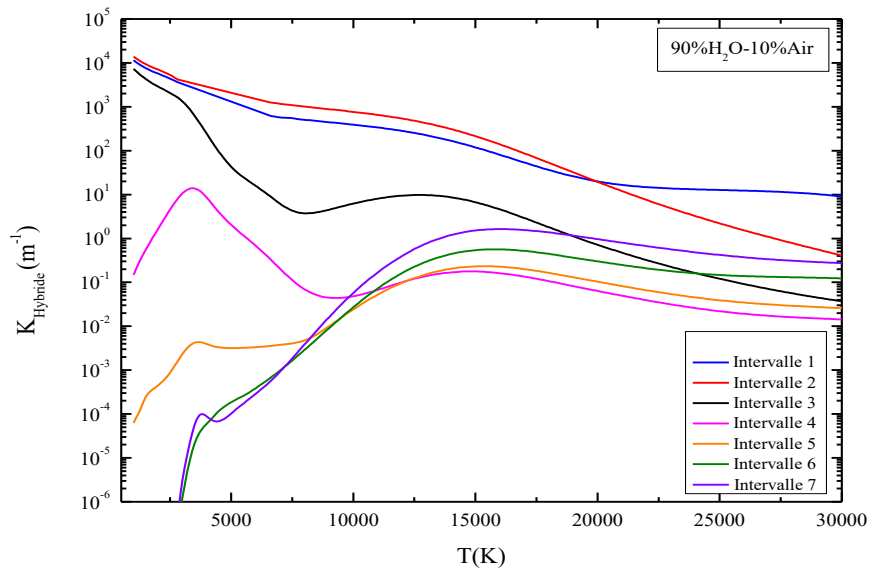


Figure III-20 : Coefficients moyens d'absorption pour le mélange 90%H₂O-10%Air à la pression atmosphérique : Moyenne Hybride Planck-Rosseland.

L'analyse de ces courbes met en évidence les points suivants :

- les figure III-16 et III-17 montrent que les intervalles 1 à 4 présentent des valeurs des CMAs élevées où les raies dominent significativement le spectre à haute température (notamment

les raies de résonance de l'oxygène et de l'hydrogène), ainsi que le continuum atomique. À basse température, c'est le continuum moléculaire qui prédomine.

- la figure III-18, suggère que les valeurs des CMAs pour les intervalles 1 à 5 diminuent par rapport à la moyenne de Planck (figure III-17), surtout à haute température, en raison du terme contenant le rayon du plasma. Pour des températures inférieures à 20000 K, la différence entre les valeurs de CMAs est relativement petite.
- dans la figure III-19, les valeurs de CMAs obtenues par la méthode de Rosseland diminuent de manière significative pour tous les intervalles, comparativement aux autres moyennes.
- la figure III-20 montre que l'utilisation de la moyenne Hybride Planck-Rosseland reproduit les mêmes variations du CMA que la moyenne de Rosseland, avec des valeurs légèrement supérieures.

III. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord déterminé les coefficients moyens d'absorption pour un plasma d'H₂O pur, Air pur ainsi que pour un mélange 90%H₂O-10%Air. Le spectre a été subdivisé en six intervalles spectraux pour le plasma d'H₂O pur et l'Air pur, et en sept intervalles pour le mélange H₂O-Air. Le découpage retenu repose sur la variation des coefficients d'absorption du continuum en fonction de la fréquence, en considérant que le coefficient d'absorption reste constant pour une température fixée et un intervalle spectral donné. Pour chaque intervalle, nous avons évalué les moyennes Classiques, de Planck, de Planck modifiée, de Rosseland ainsi que la moyenne Hybride Planck-Rosseland. Les valeurs obtenues ont ensuite été comparées au coefficient spectral d'absorption pour les températures 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K, dans le but de déterminer laquelle de ces approches fournit la meilleure estimation de l'absorption dans le plasma. La moyenne Classique et la moyenne de Planck donnent des valeurs élevées des CMAs par rapport aux autres moyennes, tandis que la moyenne de Rosseland fournit des valeurs beaucoup plus faibles. La moyenne Hybride Planck-Rosseland ainsi que la moyenne de Planck modifiée (PM) pour des rayons R bien choisis, peuvent constituer un bon compromis.

CHAPITRE IV

Résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR)

I. Principe et hypothèses

Comme nous l'avons déjà évoqué précédemment, la résolution directe de l'équation de transfert radiatif est complexe et très coûteuse en temps de calcul par rapport aux méthodes approchées. Elle permet de déterminer la luminance et la divergence du flux radiatif pour un plasma. Dans cette section, nous étudions la résolution de l'équation de transfert radiatif pour un plasma cylindrique en géométrie unidimensionnelle (1D), en tenant compte de 7×10^6 longueurs d'onde. La solution de cette ETR sert de référence pour valider les résultats des méthodes approchées CEN (chapitre II) et CMAs (chapitre III). Les calculs de la luminance et de la divergence du flux radiatif ont été réalisés pour un mélange H₂O-Air à pression atmosphérique, en considérant des profils symétriques de température définis par une température minimale aux limites du plasma $T_{\min} = 500$ K, et une température maximale $T_{\max}$ variables sur l'axe 15000 K, 20000 K et 25000 K, et trois rayons $r_{\max} = 5$ mm, 20 mm et 50 mm. De plus, nous avons considéré que le rayonnement se propage selon une seule direction, suivant le diamètre de la section.

L'équation du transfert radiatif (ETR) caractérise la variation de la luminance spectrale à travers un élément de volume. En négligeant les effets de diffusion, dans une direction $\vec{s}$, l'équation est rappelée ici :

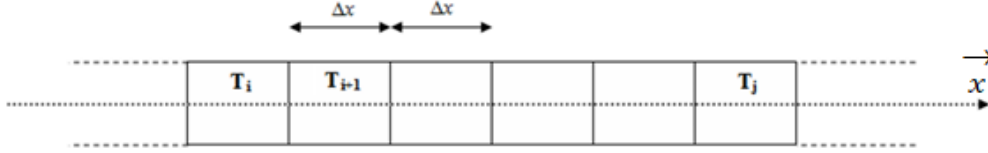
$$\vec{s} \cdot \vec{\nabla} L_\lambda = \frac{dL_\lambda(\vec{s}, T)}{ds} = K'_\lambda(T) \cdot L_\lambda^0(T) - K'_\lambda(T) \cdot L_\lambda(\vec{s}, T) \quad (IV-1)$$

La solution analytique de cette équation dans la direction $\vec{x}$ est obtenue en combinant sa solution générale et sa solution particulière, et peut être exprimée par l'équation suivante :

$$L_\lambda(x) = L_\lambda(0) \cdot \exp(-\tau') + \int_0^x L_\lambda^0(\xi) \cdot K'_\lambda(\lambda, \xi) \cdot \exp(-\tau'') d\xi \quad (IV-2)$$

Avec $L_\lambda(x)$ désignant le rayonnement sortant, $L_\lambda(0)$ la luminance spectrale arrivant en $x = 0$. Le premier terme représente l'atténuation du rayonnement venant de l'extérieur, le second terme est la fraction émise en ξ et absorbée par le milieu d'épaisseur $(x - \xi)$, $\tau' = \int_0^x K'_\lambda(\lambda, \xi) d\xi$ et $\tau'' = \int_0^x K'_\lambda(\lambda, \eta) d\eta$ représentent les épaisseurs optiques.

En supposant que chaque direction dans le plasma soit subdivisée en une série de mailles isothermes et identiques d'épaisseur Δx , la variation de la luminance spectrale à travers une maille résulte de l'émission propre de cette maille, à laquelle s'ajoute l'atténuation de la luminance provenant de la maille précédente, le calcul du rayonnement sera effectué sur chacune des mailles.



La formule itérative de la luminance spectrale est donnée par la relation suivante :

$$L_{\lambda}(i) = L_{\lambda}(i-1) \cdot \exp(-K'_{\lambda}(T_i) \cdot \Delta x) + L_{\lambda}^0(T_i) \cdot (1 - \exp(-K'_{\lambda}(T_i) \cdot \Delta x)) \quad (\text{IV-3})$$

L'expression (III-10) permet de calculer numériquement, maille après maille, la luminance spectrale suivant une direction de la gauche vers la droite, en considérant un profil de température imposé et en admettant que la luminance issue de l'extérieur du plasma est nulle. Ainsi, en dérivant cette grandeur, nous obtenons la divergence du flux radiatif (DFR).

Dans une géométrie (1D), le calcul du transfert radiatif considère uniquement le rayonnement provenant d'une seule direction. Nous avons choisi celle suivant le diamètre du plasma cylindrique.

Pour les profils de température, nous avons repris les profils de température établis par Billoux [73] pour un plasma d'Air pur. Les profils de température en fonction du rayon sont illustrés dans les figures suivantes pour $r_{\max} = 2 \text{ mm}$, 20 mm , 50 mm .

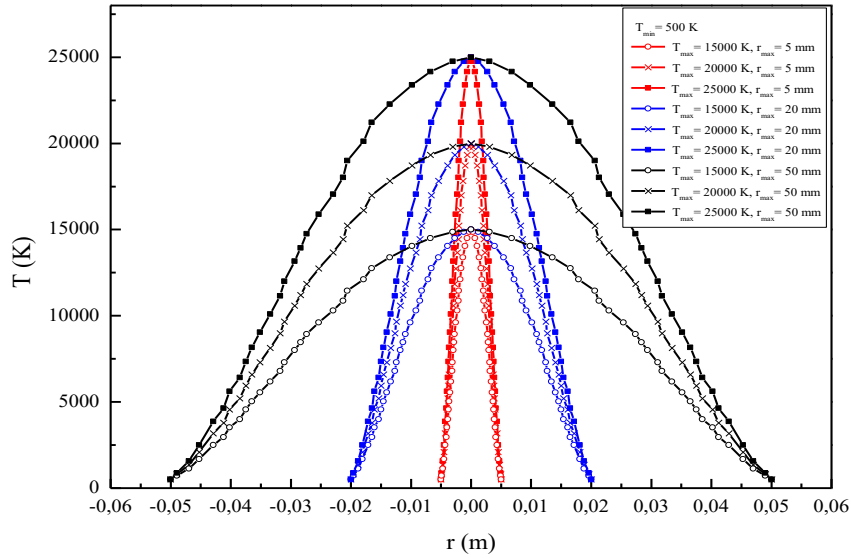


Figure IV-1 : Profils de la températures utilisés pour déterminer la luminance et la DFR pour un plasma de rayon $r_{\max} = 5 \text{ mm}$, 20 mm , 50 mm .

La luminance étant une grandeur directionnelle, nous avons considéré deux directions de propagation : de gauche à droite et de droite à gauche. En raison de la symétrie du profil de température par rapport au centre, les luminances calculées dans les deux directions sont équivalentes. Ainsi, pour chaque profil, la luminance spectrale a été obtenue en résolvant l'ETR de manière itérative pour chaque point i , de gauche à droite, puis intégrée sur toutes les longueurs d'onde. Pour le calcul de la divergence du flux radiatif, les deux directions de propagation ont été prises en compte, ce qui conduit à une divergence symétrique. Celle-ci est obtenue en calculant la dérivée numérique de la luminance spectrale selon la direction considérée. La DFR permet de décrire, en tout point du plasma, le bilan énergétique radiatif. Cette grandeur est donc essentielle pour caractériser l'énergie radiative dans l'ensemble du milieu.

II. Résultats et discussions

Dans cette partie, nous présentons les résultats les plus importants obtenus. Un seul exemple sera donné pour chaque cas, ce qui suffit à illustrer les phénomènes caractéristiques du transfert radiatif en fonction des paramètres étudiés.

II.1 Comportement de la luminance et de la DFR en 1D

La résolution de l'équation de transfert radiatif dépend du nombre de mailles définissant la direction. Ce nombre influence à la fois la précision et le temps de calcul. Plusieurs travaux dans la littérature ont étudié l'influence du nombre de points sur le transfert radiatif de plasma [25-26,84], comme le montre le tableau ci-dessous :

Tableau IV-1 : Influence du nombre de points sur le transfert radiatif.

Auteur	Mélange étudié	Rayon $r_{\max}$	$T_{\max}$	Nombre de points testés	Nombre de points retenus
Randrinandraina [84]	SF ₆	2 mm et 5 mm	15000 K et 20000 K	100 à 400	200
Kabbaj [25]	Air pur	20 mm et 50 mm	15000 K et 20000 K	10 à 60	50
Raveloarinjaka [26]	Air-Cu	20 mm	20000 K	50 à 2000	400

Les auteurs ont constaté que les écarts sur les luminances et la DFR deviennent peu significatifs au-delà de 100 points. De notre côté, nous avons testé l'influence du nombre de points (50, 100 et 200 points) sur le calcul de la luminance et de la DFR d'un mélange 90%H₂O-10%Air pour $T_{\max} = 20000$ K et $r_{\max} = 20$ mm et $P = 1$ atm. Nous présentons les résultats sur les figures IV-2 et IV-3.

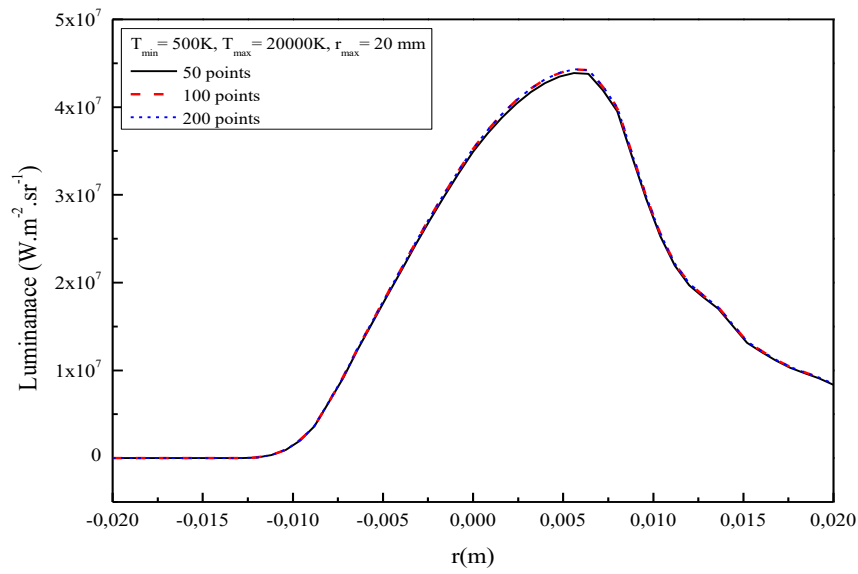


Figure IV-2 : Influence du nombre de points sur la luminance d'un mélange 90%H₂O-10%Air pour $T_{\max} = 20000$ K et $r_{\max} = 20$ mm et $P = 1$ atm.

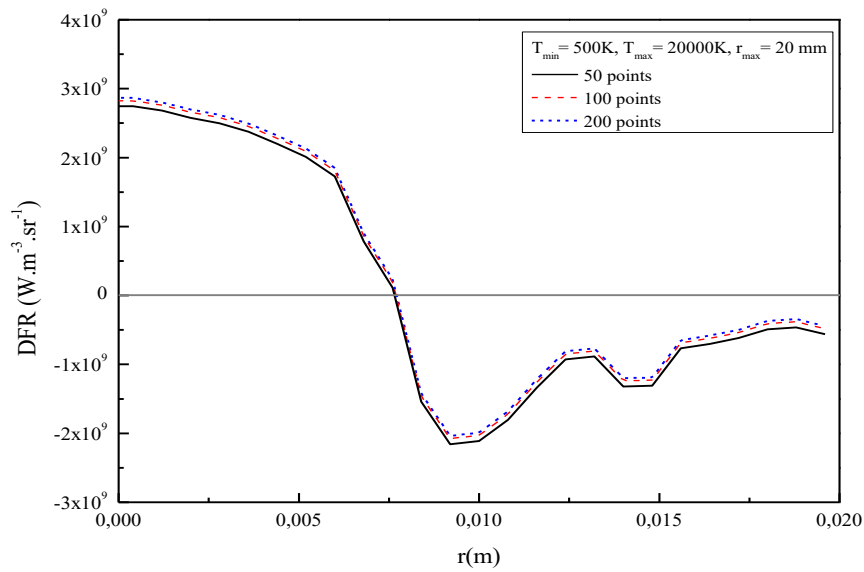


Figure IV-3 : Influence du nombre de points sur la DFR d'un mélange 90%H₂O-10%Air pour $T_{\max} = 20000$ K et $r_{\max} = 20$ mm et $P = 1$ atm.

Nous avons remarqué que le nombre de points utilisés pour décrire le profil de température n'a pas d'influence sur la luminance. En revanche, pour la DFR, les courbes sont presque superposées, dont les écarts sont très faibles. Sur la base de ces résultats et des tendances

rapportées dans la littérature, nous avons choisi de réaliser les calculs avec 100 points afin d'assurer une précision suffisante tout en maintenant un temps de calcul raisonnable.

Dans cette section, nous présentons la variation de la luminance et de la DFR en fonction de la position r pour un plasma H_2O pur et pour un mélange 90% H_2O -10%Air. Le profil de température considéré est de 20000 K-20 mm, réparti sur 100 points.

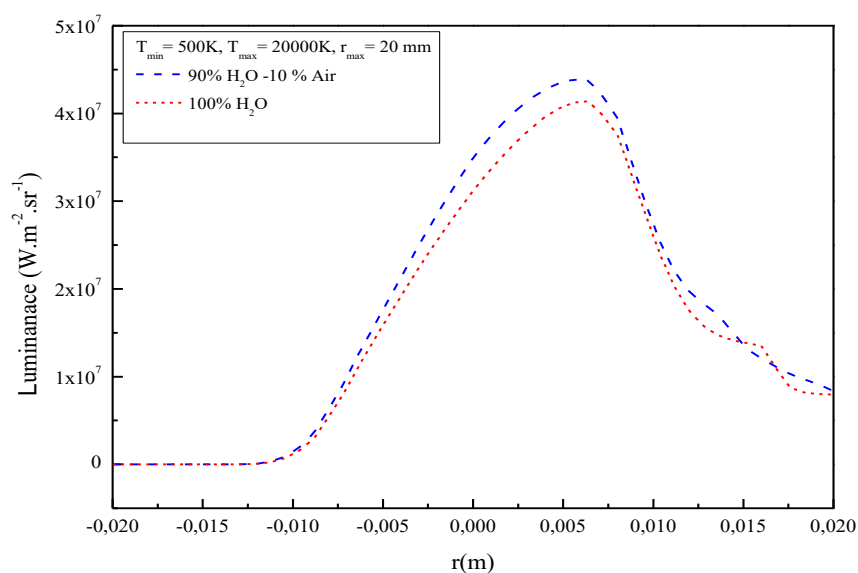


Figure IV-4 : Luminance d'un plasma H_2O pur et d'un mélange 90% H_2O -10%Air pour $T_{max} = 20000$ K et $r_{max} = 20$ mm et $P = 1$ atm.

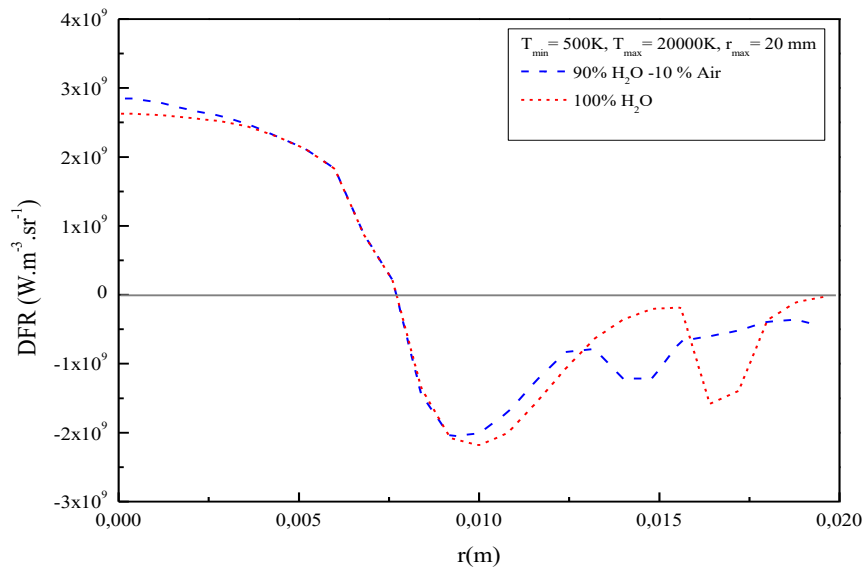


Figure IV-5 : La DFR d'un plasma H₂O pur et d'un mélange 90%H₂O-10%Air pour $T_{\text{max}} = 20000 \text{ K}$ et $r_{\text{max}} = 20 \text{ mm}$ et $P = 1 \text{ atm}$.

Les courbes représentées sur la figure IV-4 indiquent que la luminance est nulle à l'extrémité gauche ($r = -0,02 \text{ m}$), ce qui résulte de l'absence de rayonnement incident provenant de l'extérieur. Elle continue de croître jusqu'à atteindre un maximum correspondant à la zone centrale du plasma où l'émission prédomine sur l'absorption. Au-delà de cette région, la luminance décroît progressivement dans les zones périphériques, où l'absorption devient dominante sur l'émission. La luminance à l'extrémité droite ($r = 0,02 \text{ m}$) correspond aux divergences de flux radiatif sortant du plasma dans une direction considérée.

La figure IV-5, représentant la variation de la DFR, montre que son évolution peut être distinguée en trois régions :

- la première région (positive) se caractérise par un maximum de la DFR sur l'axe du plasma $r = 0$ ($T = 20000 \text{ K}$), suivi d'une diminution progressive dans la zone positive jusqu'à son annulation, ce qui traduit une prédominance de l'émission de rayonnement sur l'absorption. Cette zone centrale est caractérisée par une intense émission de rayonnement ionique, en relation avec la présence significative d'ions O^+ et N^+ dans le mélange H₂O-Air, particulièrement émissifs, plus précisément de $r = 0$ ($T = 20000 \text{ K}$) à $r = 0,007 \text{ m}$ ($T = 16000 \text{ K}$)
- la deuxième région (nulle), située en $r = 0,007 \text{ m}$ ($T = 16000 \text{ K}$), où la DFR s'annule, traduit un équilibre entre émission et absorption.

- la troisième région (négative) apparaît aux bords du plasma, où la DFR devient négative sous l'effet d'une absorption prédominante. De $r = 0,007$ m ($T = 16000$ K) à $r = 0,132$ m ($T = 5000$ K), cette zone est marquée par une forte absorption du rayonnement par les espèces atomiques H, O et (N dans le mélange H₂O-Air), principalement via le processus de photoionisation. Au-delà, de $r = 0,132$ m ($T = 5000$ K) à $r = 0,02$ m ($T = 500$ K), l'absorption est dominée par les bandes moléculaires H₂O, H₂, O₂, OH et N₂, ainsi que par le continuum moléculaire, essentiellement par photodissociation.

Les différences observées entre la DFR du plasma d'H₂O pur et celle du mélange H₂O-Air pour $r < 0,010$ m correspondent à la plage de températures comprises entre 10000 K et 500 K, et résultent des variations du coefficient d'absorption du continuum, notamment du continuum moléculaire et des bandes moléculaires.

II.2 Influence de la température maximale

Pour étudier l'influence de la température maximale, nous présentons les luminances et les DFR de mélange 90%H₂O-10%Air pour les températures maximales au centre du plasma : 15000 K, 20000 K et 25000 K, avec $r_{\max} = 20$ mm et $P = 1$ atm.

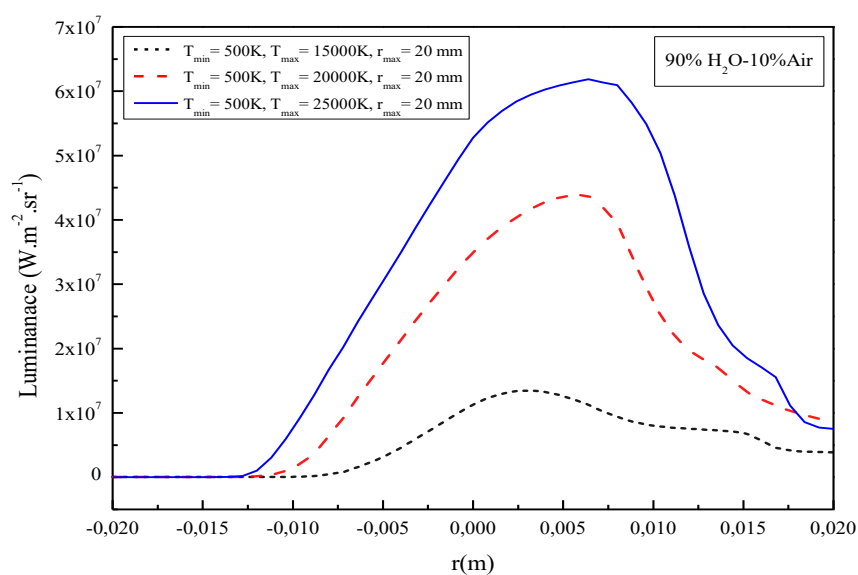


Figure IV-6 : Influence de la température maximale sur la luminance d'un plasma 90%H₂O-10%Air pour $r_{\max} = 20$ mm et $P = 1$ atm.

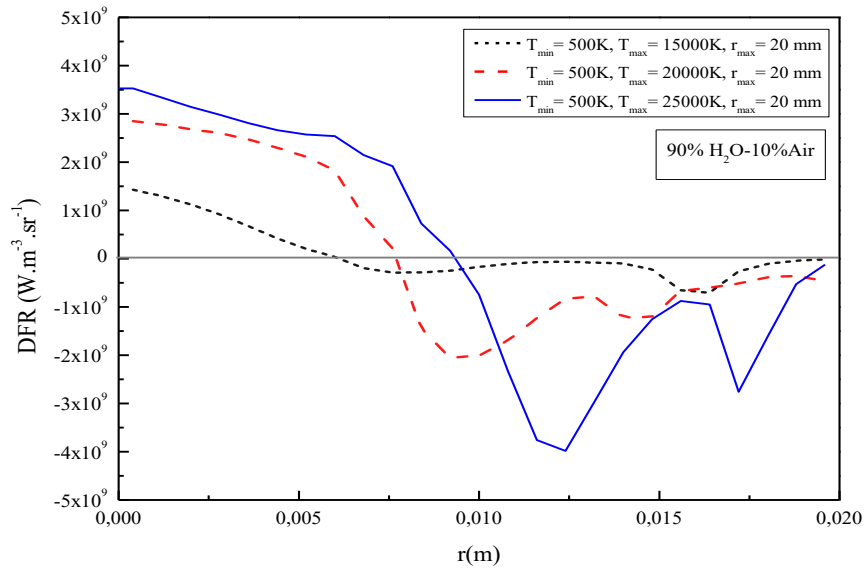


Figure IV-7 : Influence de la température maximale sur la DFR d'un plasma 90% H_2O -10% Air pour $r_{max} = 20$ mm et $P = 1$ atm.

La figure IV-6 met en évidence la même allure de la luminance pour les différents profils de température, avec une augmentation de la luminance liée à l'accroissement de la température maximale, en particulier dans la région centrale du plasma. Cela s'explique par la variation de la composition chimique du plasma. Les espèces émissives dominent davantage à 25000 K (O^+ , N^+ , O^{2+} et N^{2+}) qu'à 15000 K (O^+ , N^+ , H , N et O) (cf. les figures de composition I-1 et I-2 du chapitre I).

La figure IV-7 illustre l'évolution de la divergence du flux radiatif (DFR) en fonction de la position pour différentes températures maximales du plasma. On observe que la DFR est positive dans la région centrale, jusqu'à 12000 K ($r = 0,0093$ m) pour $T_{max} = 25000$ K, 16500 K ($r = 0,0076$ m) pour $T_{max} = 20000$ K et 17000 K pour $T_{max} = 15000$ K ($r = 0,0060$ m). Cette émission est d'autant plus forte que la température maximale est élevée : à $T_{max}=25000$ K, le plasma rayonne beaucoup plus intensément qu'à $T_{max} = 20000$ K et 15000 K, où la variation est beaucoup plus faible. Au-delà de ces températures, la DFR devient négative, signe d'une absorption du rayonnement, dont l'importance croît avec la température.

II.3 Influence de la largeur du profil

Pour étudier l'influence de la largeur du profil, nous présentons les luminances et les DFR des différents mélanges pour les rayons de plasma $r_{max} = 5, 20$ et 50 mm, avec une température maximale $T_{max} = 20000$ K et $P = 1$ atm.

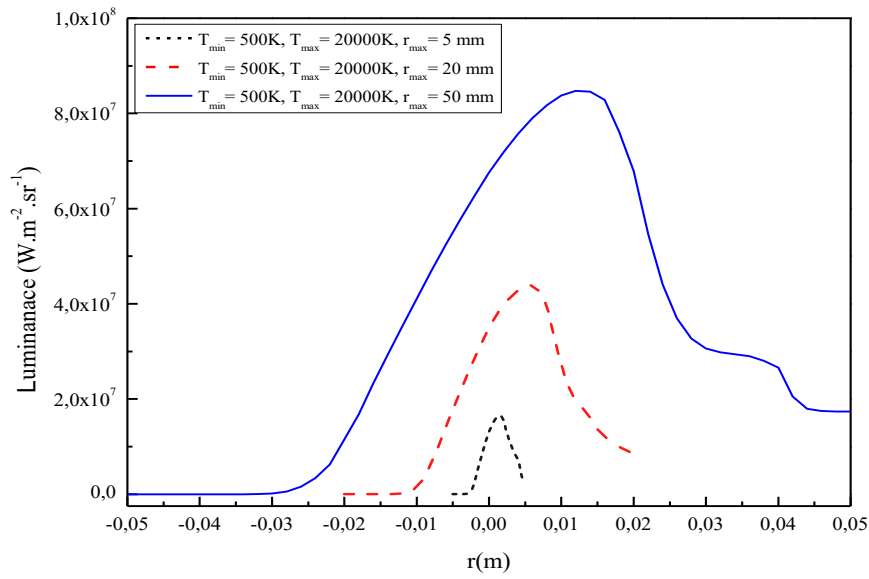


Figure IV-8 : Influence des rayons $r_{\max}$ sur la luminance d'un plasma 90% H_2O -10%Air pour $T_{\max} = 20000 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$.

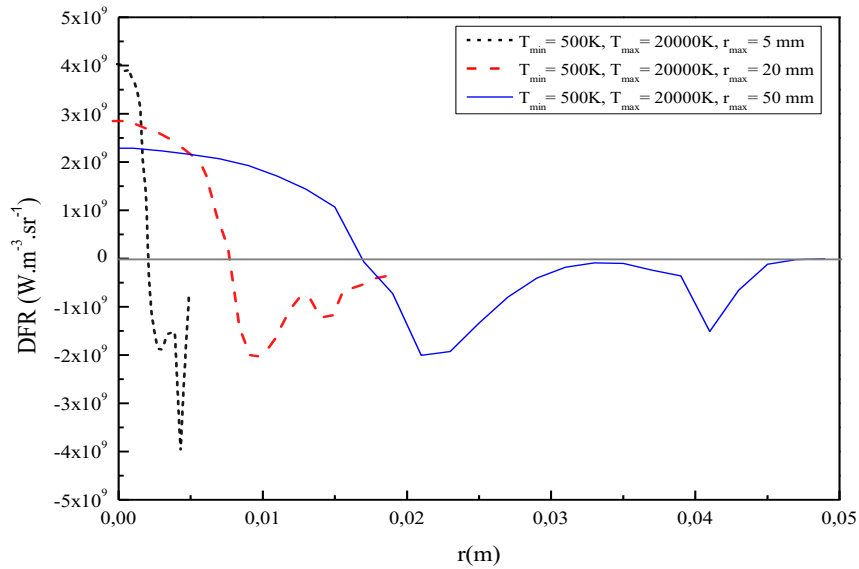


Figure IV-9 : Influence des rayons $r_{\max}$ sur la DFR d'un plasma 90% H_2O -10%Air pour $T_{\max} = 20000 \text{ K}$ et $P = 1 \text{ atm}$.

Les figure IV-8 montre que la luminance conserve la même allure générale en fonction du rayon. L'augmentation du rayon $r_{\max}$ entraîne une hausse de la luminance. En effet, lorsque le rayon $r_{\max}$ croît, le volume du plasma émetteur augmente également, ce qui se traduit par une intensité plus élevée, car le nombre total de particules contribuant à l'émission est plus

important. De plus, le profil devient plus étalé pour $r_{\max} = 50$ mm par rapport à $r_{\max} = 5$ mm, ce qui indique que le rayonnement est réparti sur une zone plus large.

L'analyse de la figure IV-9 met en évidence une influence significative de la largeur du profil de température sur la DFR à pression atmosphérique. Pour une température maximale fixée à 20000 K, on observe que la DFR diminue au centre du plasma ($r = 0$) lorsque la largeur du profil de température augmente. Pour le profil à $r_{\max} = 5$ mm, le gradient de température est très fort, ce qui conduit à une DFR intense et localisée.

Ces tendances concordent avec celles rapportées dans la littérature, aussi bien pour le plasma d'Air sec [25-26, 73] que pour le plasma de SF_6 [83-84]. Les résultats obtenus mettent en évidence une émissivité marquée au sein des zones centrales, tandis que les régions intermédiaires présentent une absorption variable, principalement liée à la présence d'espèces atomiques et moléculaires. En périphérie, dans les zones à plus basse température, l'absorption est essentiellement due au continuum moléculaire.

III. Comparaison des luminances et DFRs issues de la méthode exacte avec celles déduites de la méthode CEN et CMAs

III.1 Comparaison entre la DFR exacte et celle déduite du CEN

Dans cette partie, nous comparons les résultats des DFRs obtenus par la méthode du CEN, présentée dans le chapitre II, à ceux issus de la résolution directe de l'ETR en 1D. Rappelons que la méthode du CEN repose sur l'hypothèse d'un rayonnement isotherme et isotrope, elle ne permet donc pas de déterminer la luminance, qui est une grandeur directionnelle. L'objectif ici est d'optimiser la valeur du rayon R_p utilisée dans le CEN afin d'approcher la DFR exacte en 1D au centre du plasma ($r = 0$) [26][82][86].

Nous avons appliqué une méthodologie d'optimisation consistant à déterminer le meilleur R_p (noté R_{optim}), en utilisant l'algorithme du simplexe de Nelder–Mead [85], permettant de minimiser la fonction objective $F'_{\text{CEN}(R_p)}$ [25], définie par :

$$F'_{\text{CEN}(R_p)} = \frac{|DFR_{\text{exact}1D}(r=0) - DFR_{\text{CEN}R_p}(r=0)|}{DFR_{\text{exact}1D}(r=0)} \quad (\text{IV-4})$$

Après avoir déterminé la valeur du rayon optimal R_{optim} , il est intéressant d'évaluer la température correspondante sur le profil et de calculer le pourcentage qu'elle représente par rapport à la température maximale de ce profil sur l'axe ($r = 0$). Ce pourcentage, noté $P_{R_{\text{optim}}}$, est donné par l'expression suivante :

$$P_{R_{\text{optim}}}(\%) = \frac{T(r=R_p)}{T_{\max}(r=0)} \cdot 100 \quad (\text{IV-5})$$

Nous comparons sur les figures IV-10 à IV-12 les DFR déduites du CEN pour différents rayons R_p (0,5, 1, 2, 5, 10 et 20 mm) avec la DFR exacte obtenue en 1D pour un plasma 90% H_2O -10% Air , dans le cas des profils 15000 K-20 mm, 20000 K-20 mm et 25000 K-20 mm.

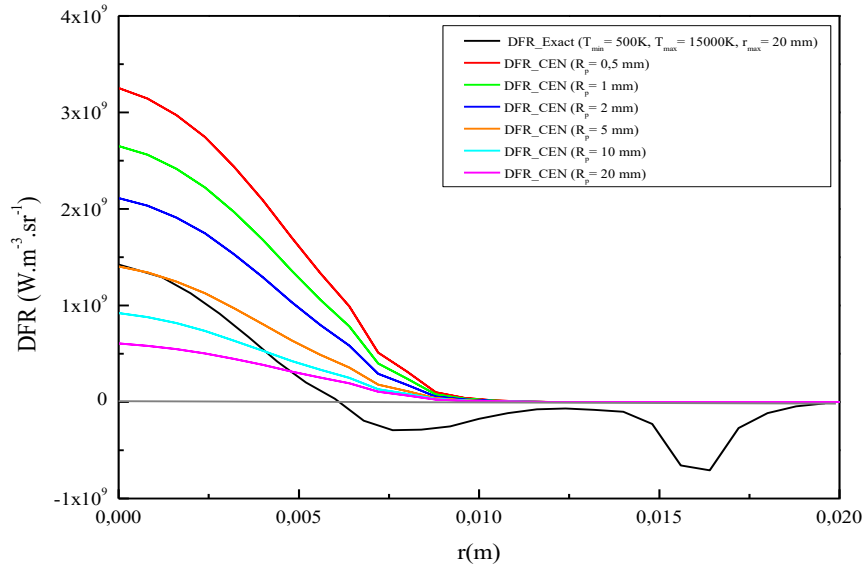


Figure IV-10 : DFRs déduites du CEN ($R_p = 0,5$, 1, 2, 5, 10 et 20 mm) et DFR exact en 1D d'un plasma 90% H_2O -10% Air , à la pression atmosphérique, pour le profil 15000 K-20 mm.

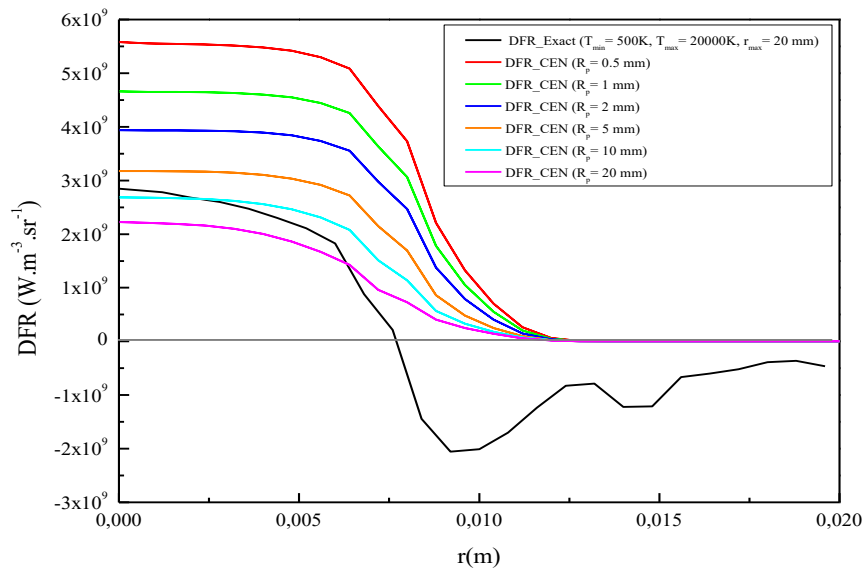


Figure IV-11 : DFRs déduites du CEN ($R_p = 0,5$, 1, 2, 5, 10 et 20 mm) et DFR exact en 1D d'un plasma de 90% H_2O -10% Air , à la pression atmosphérique, pour le profil 20000 K-20 mm.

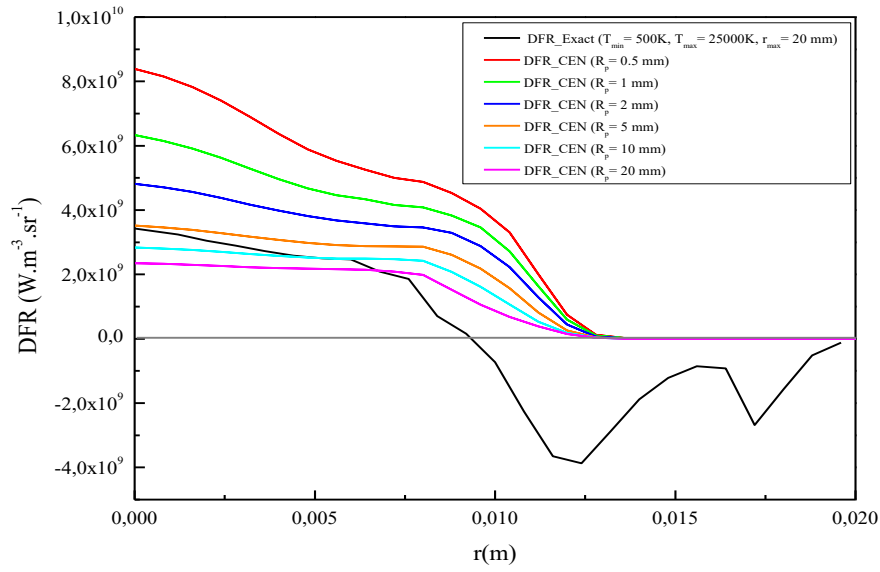


Figure IV-12 : DFRs déduites du CEN ($R_p = 0,5$, 1, 2, 5, 10 et 20 mm) et DFR exact en 1D d'un plasma de 90% H_2O -10%Air, à la pression atmosphérique, pour le profil 25000 K-20 mm.

Ces figures montrent que le comportement de la DFR déduite du CEN est identique pour les trois profils : il reste toujours positif, ce qui signifie que le plasma émet plus de rayonnement qu'il n'en absorbe, alors que la DFR exacte une absorption marquée du rayonnement sur les bords et émis depuis la région centrale. On note aussi que, les valeurs de la DFR issue du CEN diminuent avec l'augmentation du rayon R_p , ce qui est également confirmé dans le chapitre II. Pour le profil 15000 K-20 mm (figure IV-10), la valeur $R_p = 5$ mm fournit une bonne approximation de la DFR obtenue par le CEN. Son optimisation conduit à une valeur $R_p = 5,1$ mm, ce qui représente environ 90% de la température maximale de ce profil (15000 K). En revanche, pour le profil 20000 K-20 mm (figure IV-11), la valeur $R_p = 10$ mm fournit une bonne approximation de la DFR issue du CEN, dont l'optimisation conduit à une valeur $R_p = 7,8$ mm, soit environ 80,6% de la température maximale de ce profil (20000 K). Enfin, pour le profil 25000 K-20 mm (figure IV-12), la valeur $R_p = 5$ mm donne une bonne approximation de la DFR issue du CEN, qui, après optimisation, mène à une valeur $R_p = 6,25$ mm, soit environ 89% de la température maximale de ce profil (25000 K).

La comparaison entre la DFR issue du CEN et la DFR exacte montre que la méthode du CEN ne permet pas de traiter correctement le rayonnement dans les régions intermédiaires et froides du plasma. Elle a néanmoins conduit à l'élaboration d'une méthodologie d'optimisation visant à déterminer le rayon optimisé R_{optim} à intégrer dans le CEN, afin de reproduire au mieux la DFR exacte dans les régions centrales par la méthode du CEN.

III.2 Comparaison des luminances et DFRs obtenues à partir des CMAs

Dans cette section, nous comparons les luminances et les divergences du flux radiatif obtenues selon le calcul exact en 1D et de celui basé sur les CMAs (moyenne Classique, Planck, Planck modifiée, Rosseland et Hybride Planck-Rosseland), pour le profil 20000 K-20 mm d'un plasma 90%H₂O-10%Air.

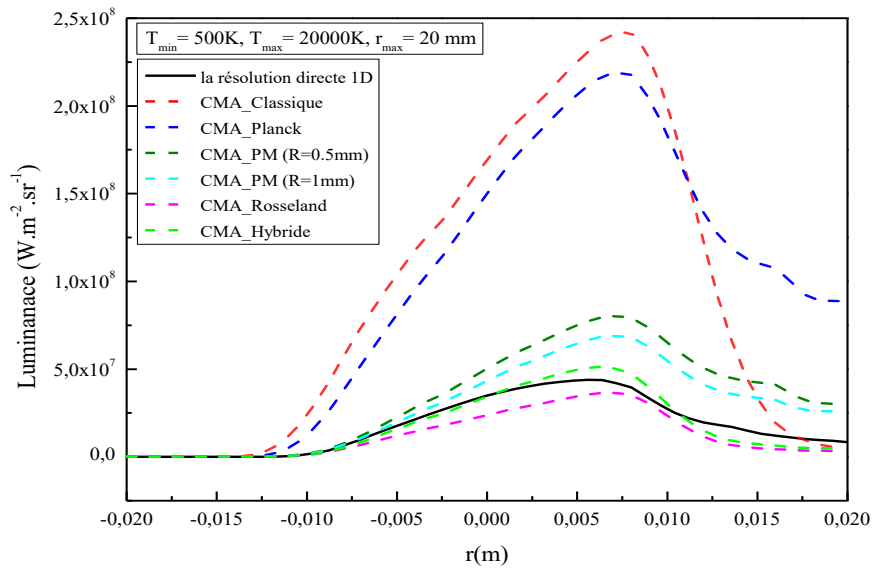


Figure IV-13 : Luminance exacte et celle obtenue par les CMAs pour un plasma 90%H₂O-10%Air, à la pression atmosphérique pour le profil 20000 K-20 mm.

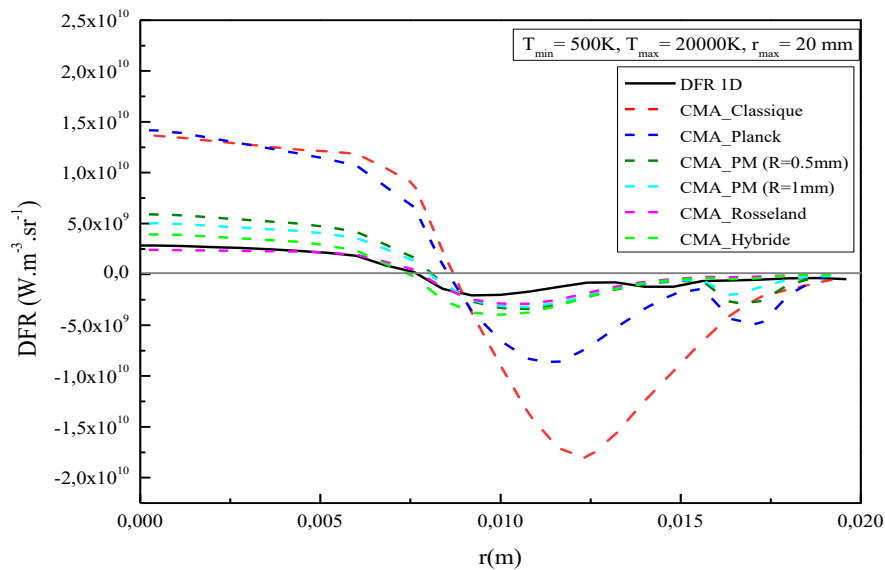


Figure IV-14 : DFR exacte et celle obtenue par les CMAs pour un plasma 90%H₂O-10%Air, à la pression atmosphérique pour le profil 20000 K-20 mm.

La figure IV-13 compare la luminance exacte et celle déduite des CMAs pour le mélange 90% H_2O -10% Air , avec $T_{\text{max}} = 20000 \text{ K}$, $r_{\text{max}} = 20 \text{ mm}$ et la pression atmosphérique.

Par rapport aux moyennes de Planck modifiée, Rosseland et Hybride Planck-Rosseland, les moyennes Classiques et de Planck donnent des valeurs de luminance plus élevées avec un écart considérable par rapport à la luminance exacte en 1D. Elles tendent à surestimer la luminance du plasma dans les régions centrales, où la température est élevée et où les raies s'étendent sur l'ensemble du spectre. Nous remarquons également que les valeurs de luminance déduites de la moyenne de Rosseland sont les plus faibles par rapport à la luminance exacte. Cela s'explique par les faibles valeurs des CMAs, ce qui conduit à une sous-estimation de la luminance exacte. Les luminances issues de la moyenne de Planck modifiée à $R = 0,5 \text{ mm}$ et $R = 1 \text{ mm}$ sont légèrement supérieures à la luminance exacte, avec un écart peu significatif. On remarque également que la luminance diminue lorsque le rayon R augmente. Cette moyenne permet donc d'estimer correctement la luminance si R est bien défini. Enfin, la luminance issue de la moyenne Hybride Planck-Rosseland est très proche de la luminance exacte, car elle prend en compte à la fois les valeurs élevées de la moyenne de Planck et les valeurs faibles de Rosseland, ce qui conduit à une bonne estimation. Cette comparaison confirme les remarques présentées à la section II.1 du chapitre III.

La figure IV-14 compare les DFR calculées à partir de la luminance exacte et celle issue des CMAs présentées dans la figure IV-13, pour le même plasma et le même profil 20000 K-20 mm. Nous remarquons que les valeurs des DFR obtenues par les CMAs suivent globalement les mêmes tendances que celles observées pour la luminance. Tout d'abord, les DFR issues des moyennes Classique et de Planck surestiment la DFR exacte, en raison de l'écart important sur la luminance. Une exception est observée avec la moyenne de Rosseland, qui reproduit très bien la DFR exacte, de même que la moyenne Hybride Planck-Rosseland. En revanche, les DFR obtenues à partir de la moyenne de Planck modifiée à $R = 0,5 \text{ mm}$ et $R = 1 \text{ mm}$ sous-estiment la DFR exacte dans l'intervalle $0 \leq r \leq 0,0088 \text{ m}$, l'estiment correctement dans l'intervalle $0,0088 \text{ m} \leq r \leq 0,013 \text{ m}$, puis la sous-estiment à nouveau pour $0,013 \text{ m} \leq r \leq 0,020 \text{ m}$.

Nous avons tracé sur la figure IV-15 la DFR calculée par la résolution directe et selon les CMAs, en utilisant la moyenne de Planck modifiée avec différentes longueurs caractéristiques d'absorption ($R = 0,5, 1, 2, 5$ et 10 mm), pour un plasma de 90% H_2O -10% Air à $T_{\text{max}} = 20000 \text{ K}$, $r_{\text{max}} = 20 \text{ mm}$ et à la pression atmosphérique. De façon similaire à ce qui a été fait pour le CEN, nous cherchons à optimiser la valeur du rayon R utilisé dans les CMAs afin d'approcher la DFR exacte en 1D au centre du plasma ($r = 0$) [2-3]. Nous remarquons sur la figure IV-15 que la DFR obtenue à partir de la moyenne de Planck modifiée diminue avec l'augmentation

du rayon caractéristique R . Pour $R = 10$ mm, la moyenne de Planck modifiée permet d'obtenir une DFR égale à celle obtenue par la résolution directe au centre du plasma.

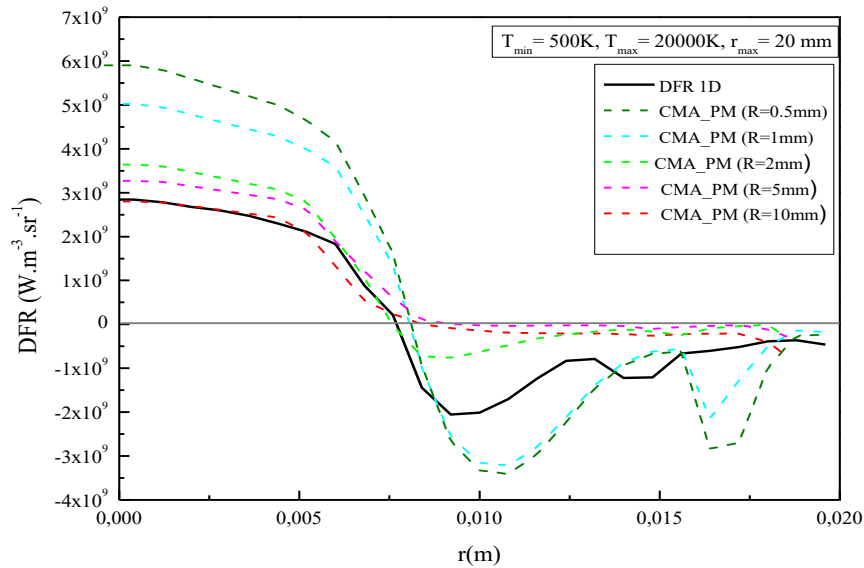


Figure IV-15 : DFR exacte et celle obtenue par les CMA_s_PM pour $R = 0,5$, 1 , 2 , 5 , 10 mm, dans un plasma 90% H_2O -10% Air , à la pression atmosphérique pour le profil 20000 K-20 mm.

IV. Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons étudié la résolution de l'équation du transfert radiatif en une dimension, ce qui nous a permis de déterminer la luminance ainsi que la divergence de flux radiatif pour différents profils de température. Nous avons également analysé l'influence de la température T_{max} et du rayon r_{max} sur ces grandeurs. Les résultats montrent que la luminance croît avec l'augmentation du rayon, tandis que la DFR diminue lorsque ce rayon augmente. En revanche, la luminance et la DFR s'accroissent toutes deux avec l'élévation de la température maximale du plasma. Ensuite, nous avons présenté une comparaison entre la luminance et la DFR issues de la méthode exacte et celles déduites des méthodes CEN et CMA_s. Pour vérifier notre base de données concernant le CEN, nous avons recherché les DFRs les plus proches des résolutions exactes en 1D. Ainsi, nous avons identifié les diverses valeurs de son rayon caractéristique (optimisé $R_p = R_{optim}$) qui permettent reproduire au mieux la DFR exacte dans les régions centrales. En parallèle, nous avons confronté la luminance et la DFR obtenues à partir des CMA_s à celles issues de la résolution exacte en 1D. Les résultats montrent que les moyennes Classique et de Planck conduisent à des valeurs de luminance et DFR élevées, ce qui entraîne une surestimation de la luminance et de la DFR exacte. À l'inverse, la moyenne de

Rosseland fournit les valeurs les plus faibles, ce qui entraîne une sous-estimation de la luminance et la DFR exacte. La moyenne Hybride Planck-Rosseland se révèle la plus fiable, donnant des valeurs très proches de la luminance et de la DFR exacte et assurant ainsi une bonne approximation. Les luminances et la DFR déduites de la moyenne de Planck modifiée (pour $R = 0,5$ mm et $R = 1$ mm) s'avèrent légèrement supérieures à la luminance et à la DFR exacte, mais l'écart reste faible, cette approche permet donc une estimation correcte lorsque le paramètre R est bien choisi.

CHAPITRE V

Spectroscopie d'un plasma induit par laser

La spectroscopie de plasma induit par laser, connue sous le nom de LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), est une méthode qui permet d'étudier l'émission lumineuse d'un plasma formé à partir d'un échantillon solide, gazeux ou liquide. Elle permet d'en déduire la composition chimique par une étude qualitative et quantitative des raies d'émission atomiques des éléments présents. Cette technique a été initialement développée peu de temps après l'invention du laser en 1960.

En 1963, les chercheuses françaises Jeannine Debras-Guédon et Nicole Liodec [87] ont été les pionnières à utiliser le laser pour analyser des échantillons solides. Entre 1964 et 1967, les premiers instruments reposant sur l'ablation laser ont été créés par Zeiss en Allemagne et Jarell-Ash aux États-Unis. L'acronyme LIBS, introduit en 1981, fait référence au claquage de l'air induit par les impulsions laser lors de la génération du plasma. Parallèlement, au début des années 1980, l'apparition de lasers puissants capables de produire des impulsions très courtes a permis au Laboratoire de Los Alamos, aux États-Unis, de jouer un rôle déterminant dans le développement de nombreuses applications de la LIBS. Ces avancées ont permis notamment la détection de particules d'aérosol de béryllium [88], de chlore et de fluor à pression atmosphérique [89], ainsi que celle de l'uranium et d'autres métaux dans des solutions liquides [3, 90-91]. Au début des années 2000, dans le cadre d'initiatives axées sur la sécurité nationale et la défense, le gouvernement américain a intensifié le financement des recherches sur la LIBS afin de développer cette technologie. Cela a conduit à la création de dispositifs portables capables de détecter des explosifs, des mines et l'analyse des bactéries [92], et à l'émergence progressive de nombreux systèmes commerciaux.

La spectroscopie de plasma induit par laser est une technique de spectroscopie d'émission atomique et moléculaire [93-95]. Son fonctionnement peut être synthétisé en trois étapes [96] : le claquage par laser dans les gaz et les liquides (ou l'ablation laser dans le solide) qui vaporise une fraction de la matière à analyser et la transforme en plasma, l'émission optique du plasma où les atomes et ions excités se désexcitent en émettant des rayonnements, et enfin l'analyse spectroscopique réalisée à l'aide d'un spectromètre avec détecteur, pour étudier le signal d'émission du plasma.

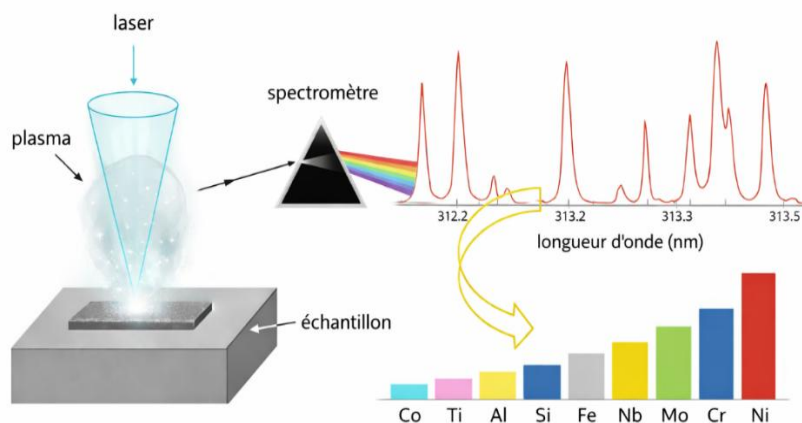


Figure V-1 : Schéma de principe de la LIBS

La LIBS est une technique à très fort potentiel, dans un large panel de domaines dont l'environnement, qui s'avère très efficace pour caractériser la composition élémentaire des milieux complexes sans utiliser de traitements chimiques traditionnels. Sa polyvalence, sa facilité de mise en œuvre, sa rapidité de réponse, sa sensibilité et la possibilité de réaliser des analyses à distance et in situ permettent une identification des polluants et de leur concentration à chaque instant et sans risque.

Dans ce chapitre, après la présentation de la technique LIBS (parties I et II), le dispositif utilisé pour cette étude est présenté (partie III), puis la méthode de diagnostic du plasma en LIBS est détaillée (partie IV). Les résultats obtenus lors de cette étude (analyse LIBS dans l'air, sur de l'eau déionisée et une solution de sulfate de cuivre) correspondent à la cinquième et dernière partie.

Les processus fondamentaux de création du plasma induit par laser ainsi que son expansion ont été décrits par de nombreux auteurs, notamment dans les ouvrages de Weyl [97], Cremers et Radziemski [98], Griem [8][68][99], Bekefi [100], Lochte-Holtgreven [101], Root [102] et Kim [103].

I. Principe

La spectrométrie de plasma induit par laser est une technique dans laquelle un plasma de petite dimension est créé en focalisant une impulsion laser de quelques femtosecondes à quelques nanosecondes, avec une énergie variant de l'ordre du microjoules au millijoules, sur un échantillon solide, liquide ou gazeux. Cette focalisation provoque un échauffement local rapide de l'échantillon, entraînant la formation d'un plasma à parti du gaz présent (échantillon gazeux),

issu de la vaporisation (cas d'un échantillon liquide) ou de la fusion suivie de la vaporisation (échantillon solide).

L'analyse spectrale de l'émission de la phase plasma comparée à des modèles de simulation numérique de la lumière émise par le plasma permettent d'identifier et de quantifier les éléments atomiques présents dans le milieu vaporisé. La position spectrale des raies d'émission révèle la nature des éléments (analyse qualitative), tandis que leur intensité lumineuse permet de déterminer leurs proportions respectives (analyse semi-quantitative) et leurs concentrations (analyse quantitative) après calibrations des intensités.

II. Mécanismes physiques de création et émission du plasma

La formation et l'émission d'un plasma induit par laser reposent sur des phénomènes physiques élaborés. Ce processus se divise en deux phases : d'abord, l'interaction entre le laser et l'échantillon qui engendre la création du plasma, puis l'expansion et son émission radiative associée jusqu'à son extinction.

II.1 Interaction laser/matière

L'interaction laser-matière produit une ablation de la matière lorsque l'énergie du laser atteint ou dépasse le seuil d'ablation. Ce processus est complexe et dépend de plusieurs paramètres caractéristiques, à la fois du laser (l'énergie, durée et fréquence des impulsions, longueur d'onde) et des conditions ambiantes (pression et nature du gaz environnant), ainsi que des propriétés du matériau (absorption, conductivité thermique, températures d'évaporation et de fusion).

a. Energie par impulsion

L'irradiance (ou densité de puissance), exprimée en W.m^{-2} , est un paramètre essentiel qui influence les effets de l'interaction laser-matière et l'évolution du plasma. Elle est définie à partir des paramètres du laser et du diamètre du spot selon la relation suivante :

$$I = \frac{E}{\tau \cdot S_{spot}} \quad (\text{V-1})$$

Où : E est l'énergie par impulsion laser en GJ, τ est la durée de l'impulsion en secondes (s),

$S_{spot} = \frac{\pi D^2}{4}$ est la surface du spot, avec D le diamètre du spot en m.

En spectroscopie LIBS, les énergies par impulsion laser varient entre 1 et 1000 mJ [104], en fonction du type d'échantillon. Typiquement, l'irradiance nécessaire pour déclencher le plasma se situe entre 1 et 1000 GW.cm^{-2} [105], mais elle peut être ajustée en fonction des conditions expérimentales, telles que la pression ambiante ou la focalisation du faisceau laser.

b. La durée d'impulsion

La durée de l'impulsion correspond au temps écoulé entre le début et la fin d'une impulsion laser. En fonction de sa nature (nanoseconde, picoseconde, femtoseconde), la durée de vie du plasma généré peut varier. Pour les impulsions femtosecondes et picosecondes, l'interaction entre le laser et le plasma n'a pas lieu. L'énergie du laser est utilisée uniquement lors de l'interaction laser-matière sur une courte période, avant la formation du plasma, ce qui entraîne une émission du plasma courte et peu intense [106]. En revanche, pour les impulsions nanosecondes, une interaction supplémentaire se produit entre le laser et le plasma après l'interaction laser-matière, ce qui prolonge la durée de vie du plasma, augmente sa température et sa densité électronique, entraînant ainsi des raies d'émission plus intenses.

c. Longueur d'onde du laser

Les propriétés d'absorption d'un matériau dépendent de la longueur d'onde du rayonnement incident, ce qui influence directement la profondeur de pénétration de l'énergie de l'impulsion laser dans les processus d'ablation et de vaporisation. Le choix de la longueur d'onde du laser est donc essentiel et doit être ajusté au matériau étudié, typiquement 1064, 532 ou 355 nm.

II.2 Expansion et extinction du plasma

L'impulsion laser est focalisée sur le matériau, entraînant l'absorption de l'énergie par le matériau et provoquant un échauffement intense. Comme la chaleur n'a pas le temps d'être dissipée par conduction thermique, cela conduit rapidement à la fusion, puis à la vaporisation du matériau. Cette vapeur interagit continuellement avec l'impulsion laser pendant toute sa durée, lui permettant ainsi d'absorber l'énergie du laser. Par conséquent, les électrons libres présents sont accélérés et acquièrent plus d'énergie, ce qui leur permet d'ioniser par collision les atomes, engendrant ainsi la création de nouveaux électrons libres, induisant le phénomène d'avalanche électrique (breakdown) et générant un gaz ionisé, ce qui conduit à la formation d'un plasma. La formation d'un nombre d'électrons libres est décrite selon plusieurs processus physiques :

- l'absorption multiphotonique : il s'agit de l'absorption simultanée de plusieurs photons énergétiques par un électron de valence d'un atome neutre, ce qui entraîne son ionisation. Ce processus est important pour la génération d'électrons, en particulier dans le cas des courtes longueurs d'onde.
- l'ionisation par effet de Bremsstrahlung inverse : c'est un processus collisionnel au cours duquel un électron absorbe un photon lors d'une collision avec un ion ou un autre électron. Lorsque cet électron acquiert une énergie cinétique suffisante, il peut à son tour ioniser les

atomes par des processus collisionnels. Ce phénomène peut entraîner une avalanche électronique après une multiplication exponentielle des électrons, leur densité étant directement liée au coefficient d'absorption du laser.

Le plasma s'étend dans l'atmosphère environnante à la fin de l'impulsion laser de manière transitoire. Sa durée de vie dépend de plusieurs paramètres : la longueur d'onde laser, la durée de l'impulsion, l'irradiance et la nature de l'échantillon. Ensuite, le plasma se refroidit et perd son énergie. Par le phénomène de Bremsstrahlung, l'électron perd de l'énergie cinétique, qui est convertie en photon, générant ainsi un fond continu important. Par la suite, les ions puis les atomes excités se dés excitent par émission de photons selon une spectre d'émission discret dont les raies caractéristiques révèlent les espèces présentes dans le plasma.

De manière générale, l'expansion temporelle du plasma induit par laser conduit à l'émission des différentes espèces à divers moments. Ces émissions sont schématisées sur la figure V-2.

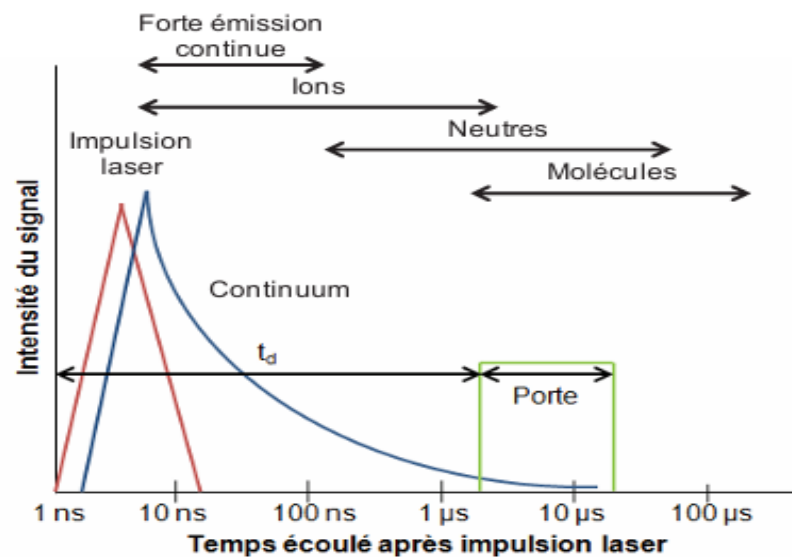


Figure V-2 : Illustration de la nature transitoire du plasma LIBS. t_d représente le délai entre l'impulsion laser et l'ouverture de la fenêtre d'acquisition [107].

Comme le montre la figure V-2, durant les premiers instants, l'émission du plasma est principalement constituée d'un rayonnement continu. Apparaissent ensuite les raies ioniques qui émettent près de l'échantillon. Celles-ci ont une courte durée de vie et se superposent au continuum produit au début du plasma, suivies par les raies atomiques qui émettent plus loin de l'échantillon. Enfin, le spectre moléculaire résulte des recombinaisons dans le plasma.

En spectrométrie LIBS, il est donc nécessaire d'optimiser systématiquement les paramètres temporels d'acquisition afin de maximiser le signal LIBS. Le premier paramètre est le délai temporel t_d à partir duquel l'enregistrement des spectres commence, après la diminution du

rayonnement continu. Le deuxième paramètre, porte de mesure ou temps d'intégration, représente la durée d'acquisition du signal pour obtenir le meilleur rapport signal sur bruit possible.

Il existe une forte influence de la pression, de la densité et de la nature du gaz ambiant sur les propriétés du plasma induit par laser, notamment l'intensité lumineuse de l'émission, la température T et la densité électronique N_e . En général, les gaz utilisés dans l'analyse LIBS sont : l'air (l'oxygène, l'azote), l'hélium et l'argon. Les propriétés de ces gaz sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau V-1 : Propriétés gaz ambiant utilisés en LIBS à une température de 293 K et à une pression de 1 bar.

Gaz	Densité (kg.m ⁻³)	Potentiel d'ionisation (eV)	Conductivité thermique (W.m ⁻¹ .K ⁻¹)
O ₂	1,43	12,06	2,66×10 ⁻²
N ₂	1,25	15,58	2,60×10 ⁻²
He	0,18	24,59	14,6×10 ⁻²
Ar	1,78	15,76	1,60×10 ⁻²

L'intérêt d'utiliser un gaz pur (Ar, N₂, He, etc.) est de limiter le nombre d'espèces présentes dans le plasma et de faciliter ainsi l'identification des raies spectrales. Le choix du gaz peut également être motivé par l'étude d'une raie susceptible d'être recouverte par une raie de l'azote, comme par exemple autour de 742 nm.

III. Montage LIBS

Cette section présente le montage expérimental LIBS mis en œuvre dans ce travail de thèse. Il comprend une station assurant la génération de l'impact laser dans une enceinte fermée (développée par la société NovaLase et initialement prévue pour l'usinage laser) et un montage optique permettant la collection et l'enregistrement de l'image du plasma (résolue spatialement) au moyen d'un monochromateur. Le schéma global du dispositif est donné sur la figure V-3.

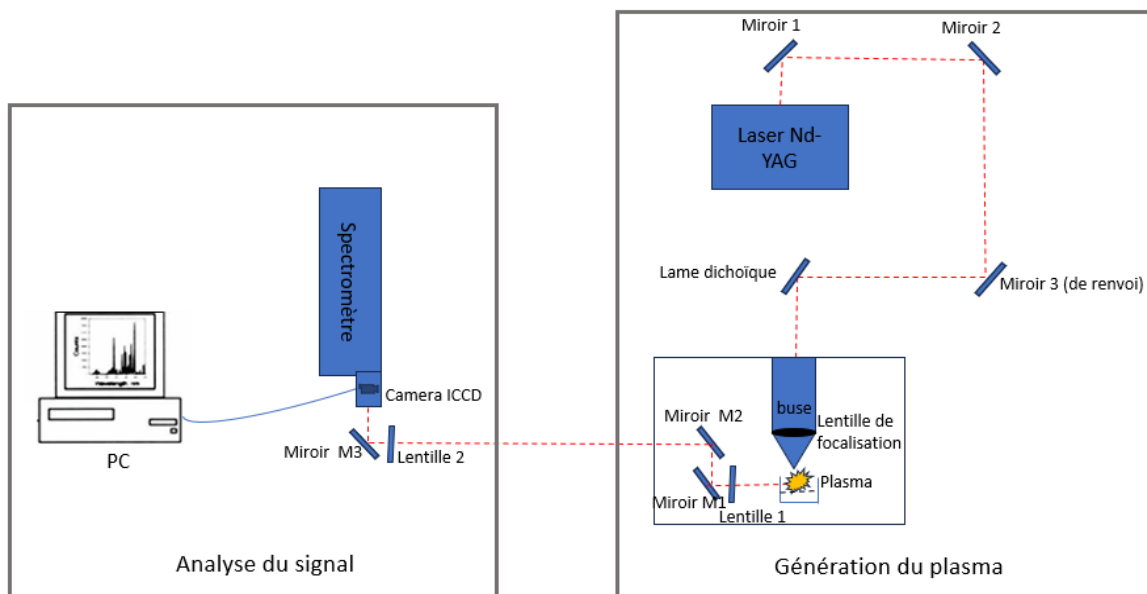


Figure V-3 : Montage expérimental

III.1 La station Laser

La station Laser Novalase assure la création et la génération du plasma. Elle comprend le laser, la cellule de mesure LIBS, ainsi que le trajet optique nécessaire à l'induction et à la récupération de la lumière émise par le plasma.

Les figures V-4-a et V-4-b illustrent la configuration expérimentale utilisée pour l'analyse de l'eau par LIBS.

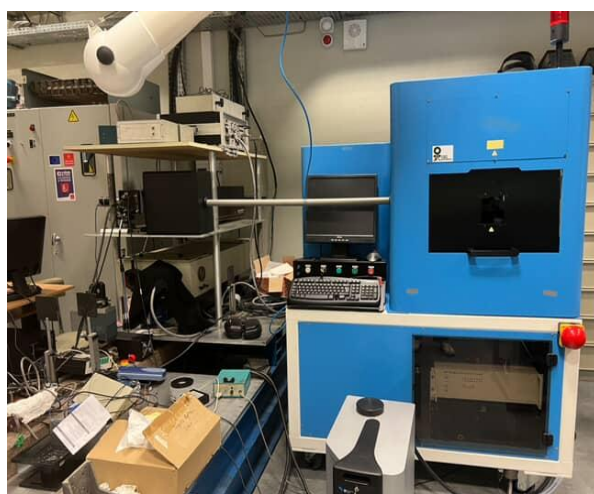


Figure V-4-a : Vue générale de la station laser Novalase (à droite) et du dispositif de détection (monochromateur et caméra, laser gauche).



Figure V-4-b : Vue détaillée du laser.

Le générateur laser utilisé lors des expériences est un laser Nd : YAG (neodymium-doped yttrium aluminium garnet). Le modèle Q-Smart 850 (visuel sur la figure V-5) conçu par la société Quantel-Lumibird utilisé pour cette thèse fonctionne à une première harmonique à 1064 nm avec une énergie maximale de 850 mJ et un diamètre de faisceau ~ 9 mm. Il peut être associé à des modules de génération d'harmoniques doubleur (2 ω) et tripleur (3 ω) pour fournir les longueurs d'onde de 532nm et 355nm. Les principales caractéristiques sont présentées dans le tableau V-2.



Figure V-5 : Laser Nd-YAG Q-Smart 850 équipé des modules de génération d'harmoniques de deuxième et troisième ordre avec alimentation et interface tactile Q-Smart.

Tableau V-2 : Caractéristiques du laser Q-Smart

Q-Smart 850		
Cadence (Hz)	10	
Energie par impulsion (mJ)	1064 nm	850
	532 nm	430
	355 nm	230
Durée d'impulsion (ns)	1064 nm	~ 6
Divergence du faisceau (mrad)	1064 nm	$<0,5$

L'énergie du laser influence la quantité de matière ablatée et donc l'intensité lumineuse du signal mesurée. L'ablation laser a été faite pour une longueur d'onde de 1064 nm.

Le faisceau laser à la sortie de la tête laser est guidé par un système composé de 4 miroirs et d'un objectif de focalisation sur l'échantillon. Trois objectifs différents permettent de définir

différentes positions du point de focalisation du laser. Un dispositif de déplacement de l'objectif peut également permettre d'ajuster le point de focalisation.

Le schéma du montage optique de focalisation est donné sur la figure V-3 (génération du plasma), la description de chaque élément étant détaillé dans le tableau V-3.

Tableau V-3 : Description des composants de la station NovaLase.

Laser YAG	Source laser YAG
Miroir 1 et miroir 2	Miroirs diélectriques traités à 1030nm du périscope, permettent de guider le faisceau laser jusqu'au banc optique.
Miroir 3 (de renvoi)	Via ce miroir le faisceau laser est dirigé vers la tête de focalisation.
Lame dichroïque	Permet de diriger le faisceau laser vers l'objectif et l'imagerie de la zone d'impact.

III.2 Système de collection

La lumière émise par le plasma est collectée à l'aide d'un système optique composé de trois miroirs et de deux lentilles, formant l'image du plasma sur la fente d'entrée du monochromateur (selon une direction choisie). Cela nous permet de réaliser une analyse avec une meilleure résolution spatiale et une collection avec moins de perte d'intensité qu'en utilisant simplement une fibre optique [108-111].

Les deux premiers miroirs M1 et M2 sont positionnés pour amener la lumière émise par le plasma à la hauteur du monochromateur. Les miroirs sont ajustables, ce qui nous permet de contrôler la trajectoire du faisceau de lumière et de l'orienter de manière optimale pour notre expérience de LIBS. Cela garantit que le dispositif cible avec précision la région de l'échantillon que nous voulons analyser.

Le troisième miroir M3 permet de diriger la lumière sur le monochromateur placé perpendiculairement au chemin optique (plan contenant M1 et M2).

La lentille convexe 1 de focale 8 cm (voir figure V-2) est placée de manière à ce que le plasma soit au foyer. Le faisceau obtenu après cette lentille de collimation est donc parallèle à l'axe optique. La lentille convexe 2 (focale = 300 mm) est placée de manière à ce que la fente d'entrée du monochromateur soit au foyer, ce qui permet d'y former l'image du plasma.

Pour aligner le montage optique, nous avons utilisé un laser He-Ne (632,8 nm) placé sur une deuxième sortie du monochromateur. Au moyen d'un miroir pivotant, il est possible de faire traverser ce laser en sens inverse du monochromateur et de le faire sortir par la fente d'entrée. Il matérialise ainsi le chemin optique et permet de visualiser la zone observée par le montage optique.

III.3 Spectromètre

Le monochromateur utilisé est modèle SpectraPro HRS-750 (Princeton Instruments) de type Czerny-Turner. Il s'agit d'un spectrographe imageur d'une longueur focale de 750 mm. Ses principales caractéristiques sont données dans le tableau V-4. Il est équipé d'une tourelle comportant 3 réseaux de 300, 1800 et 3600 traits/mm permettant de réaliser soit une étude peu résolue spectralement mais avec une large bande passante (réseau 300 traits/mm) soit une étude avec une grande résolution spectrale (réseau à 3600 traits/mm). A noter que le réseau de 3600 traits/mm est blasé dans l'UV (gamme observable de 180 nm à 450 nm). Pour une étude relativement détaillée sur l'ensemble du spectre (180-900 nm), nous avons utilisé le réseau à 1800 traits/mm.

Tableau V-4 : Caractéristiques du SpectraPro HRS-750 [112]

HRS-750	
Longueur focale	750 mm
Rapport d'ouverture	f/9,7
Résolution spectrale	0,02 nm avec des fentes de 10 μ m de large
Dispersion linéaire réciproque	1,03 nm/mm
Plage de balayage	de 0 à 1500 nm

III.4 Caméra iCCD PI-MAX 4

La détection du signal se fait au moyen d'une caméra iCCD PI-MAX 4 (intensificateur Gen II). La caméra iCCD, couplée au spectromètre, est utilisée pour enregistrer des images du plasma engendré pendant l'interaction entre le laser et l'échantillon d'eau. Les spécifications techniques de la caméra sont données dans le tableau V-5.

Tableau V-5 : Spécifications techniques de la caméra iCCD PI-MAX 4 [113]

Pixels	1024x1024
Taille des pixels	12,8 μ m x 12,8 μ m
Temps d'intégration	<27 ns
Digitalisation	16 bits
Temps d'exposition	1-2 ns
Gamme spectrale de l'amplificateur	Ultraviolet à Proche Infra-Rouge
Gain maximum	/
La capacité de déclenchement	<500 ps
Fréquence d'image et la numérisation	32 MHz/16 bits
Type d'intensificateur	GEN II

Taux de répétition	1 MHz
--------------------	-------

Le modèle d'intensificateur utilisé (courbe de réponse présentée sur la figure V-6) est optimisé sur l'UV (réponse optimale pour des longueurs d'ondes inférieures à 400 nm) car les éléments métalliques recherchés (Cu, ...) présentent un grand nombre de raies (notamment ioniques) dans cette gamme de longueur d'onde.

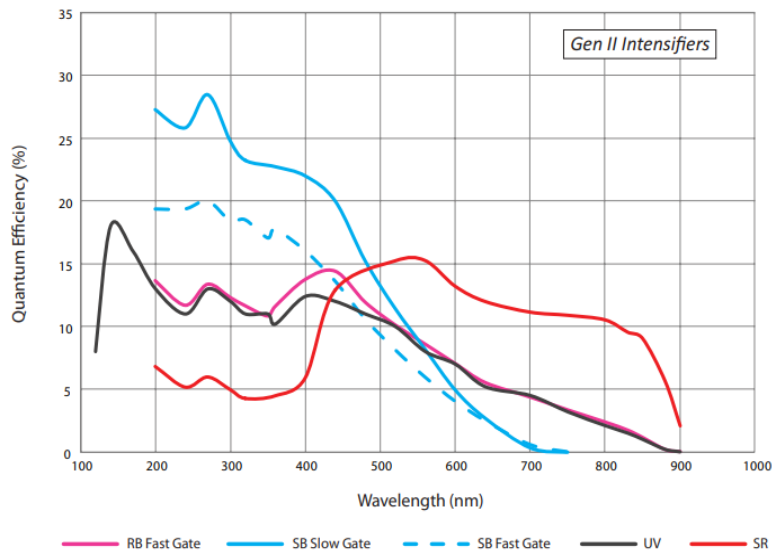


Figure V-6 : Efficacité quantique en fonction de la longueur d'onde.

III.5 Modes de fonctionnement du laser

Nous avons utilisé un mode de fonctionnement interne pour la lampe flash et le Q-switch. Dans ce mode, le contrôleur électronique (ICE) génère automatiquement les impulsions de la lampe à la fréquence définie par l'utilisateur [114]. Les impulsions du Q-switch sont déclenchées après celles de la lampe, avec un retard contrôlé par un paramètre appelé 'délai lampe-Q-switch'. Ce délai permet d'ajuster l'énergie optique de chaque impulsion laser. Aucun générateur de signal externe n'est nécessaire dans cette configuration, et les signaux externes envoyés aux entrées de déclenchement sont ignorés. Un diagramme temporel illustrant ce mode est présenté à la figure V-7.

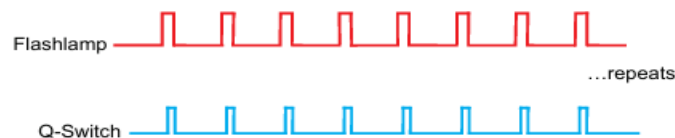


Figure V-7 : Diagramme temporel en mode Interne/Interne [115].

La figure V-8 illustre précisément le timing des signaux lorsque la lampe flash et le Q-switch fonctionnent tous deux en mode interne, mettant en évidence la synchronisation des impulsions nécessaires au bon fonctionnement du laser.

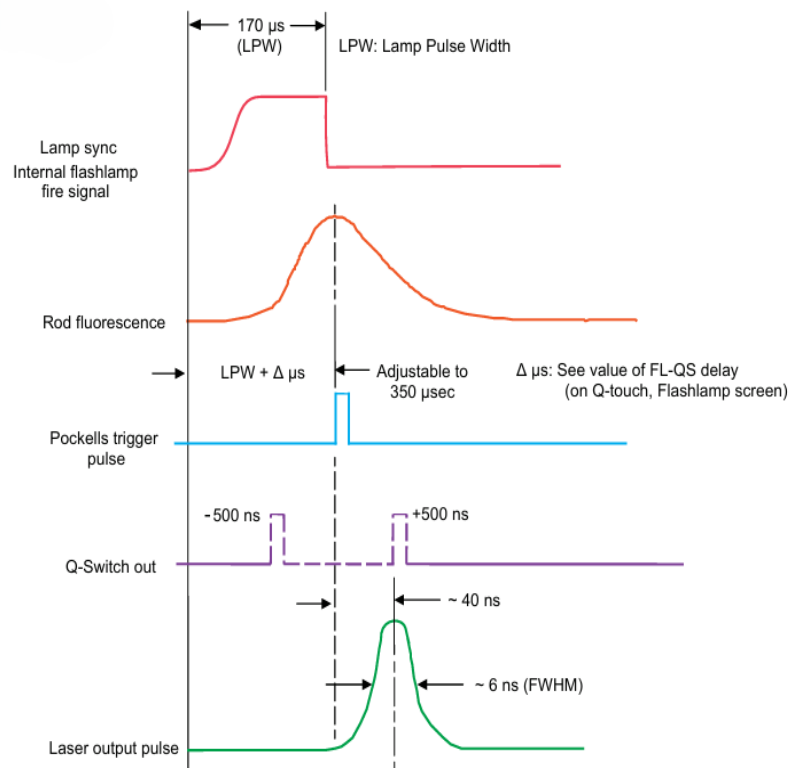


Figure V-8 : Diagrammes de synchronisation des signaux en mode automatique : Lampe flash interne / Q-switch interne [115].

La figure V-9 montre la variation de l'énergie du laser en fonction du délai entre l'allumage des lampes flash (FL), qui assurent le pompage optique, et l'activation du Q-switch (QS), qui libère l'énergie sous forme d'une impulsion.

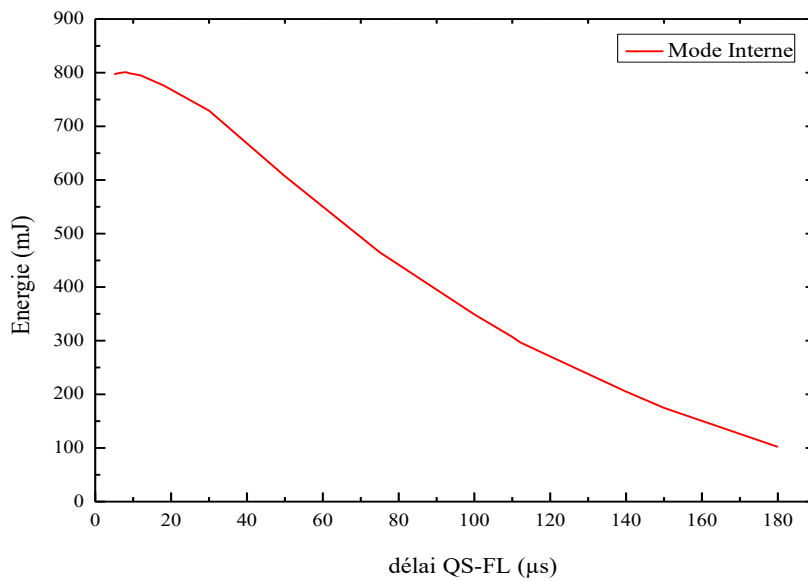


Figure V-9 : Courbe de variation de l'énergie par pulse laser à $\lambda = 1064$ nm en fonction du délai entre la lampe flash (FL) et le Q-switch (QS).

III.6 Acquisition et traitements des données

La synchronisation de la caméra avec le laser permet le réglage du délai et de la durée d'acquisition d'images par rapport à chaque pulse laser. L'ensemble est contrôlé au moyen du logiciel LightField, offrant un environnement complet pour la collecte et l'analyse des données générées par notre expérience.

III.7 Protocole de tests

Dans le cadre de cette étude, quelques millimètres d'eau sont versés dans un récipient, et le faisceau laser est focalisé perpendiculairement à la surface de l'échantillon d'eau immobile [109][116-117]. Lors des tirs laser, lorsque la densité du liquide est très faible, l'onde de choc générée par le plasma provoque l'apparition de petites vagues à la surface, accompagnée de projections de gouttelettes de l'eau en direction de la lentille de focalisation. Pour minimiser ces perturbations, un flux d'azote a été introduit afin de limiter les projections vers la lentille. Le débit (1 à 2 L/mn) permet de considérer qu'on travaille sous azote avec une faible quantité d'air résiduelle.

De plus, afin de limiter les projections, le récipient est positionné (au moyen d'un élévateur à vis de précision) de manière à ce que le claquage du laser se produise au ras de la surface de l'eau. Lorsque le plasma s'étend (au plus 100 ns après le claquage), l'interaction avec le liquide permet de contaminer le plasma avec les éléments issus du liquide (polluants métalliques) et de

permettre leur étude. Cela permet de réduire considérablement les projections par rapport aux méthodes classiques rapportées dans la littérature, où le claquage se produit à l'intérieur du liquide (faisceau laser horizontal le plus souvent).

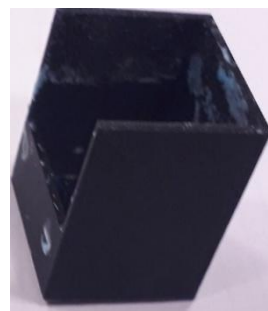
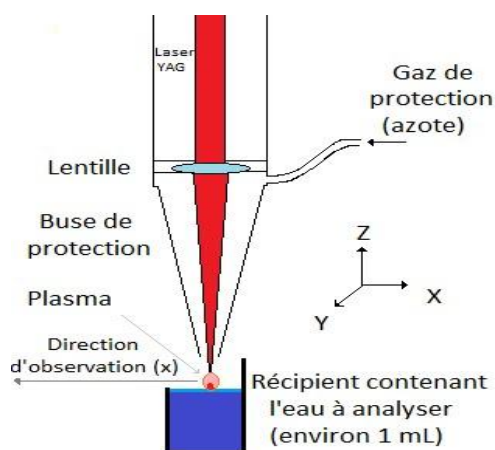


Figure V-10 : Focalisation de laser.

Figure V-11 : Récipient en impression 3D.

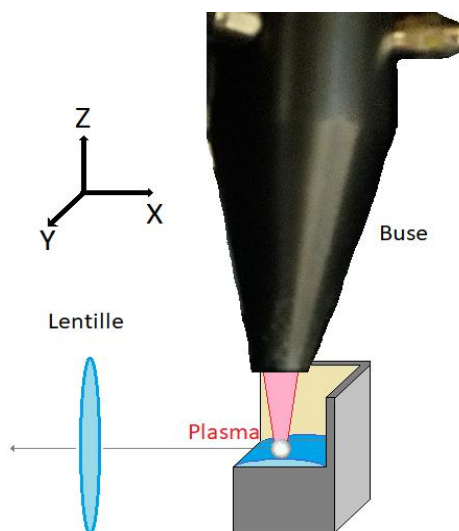


Figure V-12 : Directions d'observation.

Une certaine dégradation du fond du support en impression 3D a été observée après un grand nombre de tirs. Cependant cette dégradation reste modérée et on peut considérer que la contamination de la solution qui en résulte reste faible. La direction de visée fait un angle de quelques degrés avec l'horizontale (non représenté sur la figure V-12). Il a été vérifié que l'effet de l'angle solide de collection du signal n'était pas trop pénalisant pour l'acquisition des données.

Dans cette étude expérimentale par LIBS, les acquisitions ont été réalisées pour différents délais après l'impulsion laser, en utilisant une caméra ICCD, qui nous a permis de capturer des images du plasma avec une résolution temporelle de 100 ns (temps d'exposition fixé à 50 ns). Pour l'acquisition des spectres (fente fermée à 50 μm), on choisit un nombre élevé d'accumulations (typiquement 100), un gain pouvant atteindre 50 et une énergie de 100 mJ. Par contre pour l'imagerie du plasma, le spectromètre est positionné à l'ordre zéro avec une fente d'entrée ouverte à 3 mm. Afin d'éviter les effets de saturation susceptibles d'endommager la caméra, il est essentiel de régler les paramètres d'accumulation (entre 1 et 10) et de gain (entre 1 et 10), en effet à l'ordre zéro (sans dispersion) le signal enregistré est plus intense.

Les spectres sont d'abord corrigés pour retirer le bruit de fond et effectuer le cas échéant une correction de l'étalonnage en longueur d'onde. Un étalonnage en émissivité est également réalisé au moyen d'une lampe à ruban de tungstène, dont le rayonnement est enregistré avec le même dispositif que le plasma. Cet étalonnage permet de couvrir la gamme 350 - 850 nm où a été réalisée la majorité des essais. Afin d'améliorer le rapport signal/bruit pour les lignes d'émission de faible intensité lumineuse, nous avons utilisé un « binning » spatial. Cette étape consiste à sommer plusieurs lignes pour améliorer le rapport signal sur bruit, ce dernier étant aléatoire. Dans notre configuration, nous avons d'abord appliqué un binning sur toute l'extension verticale du plasma (460 lignes pour 4,6 mm) afin d'obtenir un signal maximal. Dans une seconde étape, un binning par groupe de 10 lignes a été effectué, ce qui permet d'obtenir 46 lignes avec un pas de 0,1 mm. Cela permet d'obtenir un rapport signal sur bruit suffisant tout en conservant une résolution permettant d'étudier la répartition spatiale du plasma.

Nous appliquons cette technique pour étudier le plasma produit par ablation laser dans l'eau déionisée, dans l'air, ainsi que dans une solution aqueuse préparée avec du sulfate de cuivre (CuSO_4) dissous dans de l'eau déionisée (DI), avec une concentration en cuivre de 2 %. Cette valeur beaucoup plus élevée que la limite autorisée pour l'eau potable (2 mg/L, soit 0,0002%) a été choisie pour une première caractérisation de la présence de cuivre dans le plasma. Pour cela, il faut pouvoir disposer d'un maximum de raies utilisables (suffisamment intenses) afin de réaliser le diagnostic du plasma et d'en étudier la répartition du cuivre. En effet, l'une des originalités de l'approche employée est de pouvoir réaliser une étude résolue spatialement, les données étant intégrées sur tout le plasma (montage avec fibre optique) dans la majorité des travaux rapportés dans la littérature.

IV. Diagnostic du plasma

Le diagnostic du plasma en LIBS repose sur l'analyse du spectre de raies émis par le plasma. Il permet de déterminer, de manière qualitative et quantitative, la composition élémentaire du plasma. De plus, il permet d'estimer la température et la densité électronique, deux paramètres essentiels pour la caractérisation du plasma.

IV.1 Mesure de la densité électronique

L'élargissement des raies d'émission peut constituer un moyen de diagnostic efficace pour déterminer la densité électronique d'un plasma. Dans le cas des plasmas générés par LIBS, l'effet Stark est la principale contribution à l'élargissement des raies, en comparaison avec d'autres mécanismes tels que l'élargissement Doppler, instrumental ou d'autres élargissements dus à la pression [118-119].

L'effet Stark est dû à la perturbation des niveaux d'énergie d'un atome émetteur par le champ électrique généré par les électrons et les ions. Cet élargissement est proportionnel à la densité électronique et dépend faiblement de la température électronique du plasma. Dans les plasmas de la LIBS, l'élargissement Stark est principalement causé par les électrons, tandis que la contribution des ions peut être négligée [68].

En spectrométrie LIBS, nous avons utilisé la transition H α de la série de Balmer de l'hydrogène à la longueur d'onde $\lambda = 656,3$ nm. L'expression de la densité électrique pour les atomes hydrogéoïdes [68, 120] exprimée en (cm⁻³) est la suivante :

$$N_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\delta\lambda_s}{w} \right)^{3/2} \quad (V-2)$$

Avec : $\delta\lambda_s$ la largeur à mi-hauteur Stark de la raie d'hydrogène en angströms (Å), et w est un paramètre d'élargissement en angströms (Å), qui dépend légèrement de la température du plasma et de la densité électronique. Les valeurs correspondantes de w en fonction de ces deux paramètres sont tabulées par Griem [68].

IV.2 Mesure de la température du plasma

En équilibre thermodynamique local (ETL), le plasma est considéré optiquement épais et sa température T est uniforme dans l'espace. Les lois de Boltzmann et de Saha permettent d'estimer la température et la densité électronique d'un plasma. La méthode de la droite de Boltzmann est la plus utilisée pour déterminer la température d'excitation, basée sur l'analyse des intensités des raies d'une même espèce ayant des niveaux supérieurs d'énergies différentes.

Cette méthode a été utilisée à de nombreuses reprises par divers auteurs en LIBS, parmi lesquels Aragón et Aguilera [121-122].

La loi de Boltzmann qui régit la distribution des populations des états excités est donnée par l'expression suivante :

$$n_h = n \frac{g_h}{U_a^{tot}(T)} \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \quad (V-3)$$

Où n_h est la densité de population du niveau h , n est la densité de population totale, g_h la dégénérescence du niveau h , $U_a^{tot}(T)$ la fonction de partition de l'atome, k_B la constante de Boltzmann, E_h l'énergie du niveau h et T la température du plasma.

L'intensité ε_{hb} d'une raie correspondant à la transition électronique d'un état supérieur de niveau h vers un état inférieur b , s'écrit :

$$\varepsilon_{hb} = \frac{1}{4\pi} \frac{hc A_{hb}}{\lambda_0} \frac{n g_h}{U_a^{tot}(T)} \exp\left(-\frac{E_h}{k_B T}\right) \quad (V-4)$$

Où h est la constante de Planck, c la vitesse de la lumière, A_{hb} la probabilité de la transition considérée et λ_0 la longueur d'onde de la raie considérée.

La température dans un plasma à l'ETL peut être déduite à partir de l'équation de l'intensité (V-4).

$$\ln\left(\frac{\varepsilon_{hb}\lambda_0}{g_h A_{hb}}\right) = -\frac{E_h}{k_B T} + \ln\left(\frac{hc n}{4\pi U_a^{tot}(T)}\right) \quad (V-5)$$

La relation linéaire établie entre $\ln\left(\frac{\varepsilon_{hb}\lambda_0}{g_h A_{hb}}\right)$ et $\frac{E_h}{k_B T}$ permet de déterminer la température d'excitation du plasma, à partir de plusieurs raies d'émission d'un même élément dont les niveaux d'énergie s'étendant sur une gamme assez large. En traçant ce logarithme en fonction de E_h , on obtient une droite dont la pente $\left(-\frac{1}{k_B T}\right)$ est inversement proportionnelle à la température du plasma.

V. Résultats

V.1 Caractérisation générale du plasma

Les figures V-13 à V-15 représentent respectivement l'évolution temporelle des images et des profils transversaux sur les axes verticaux et horizontaux du plasma formé sur un échantillon d'eau DI.

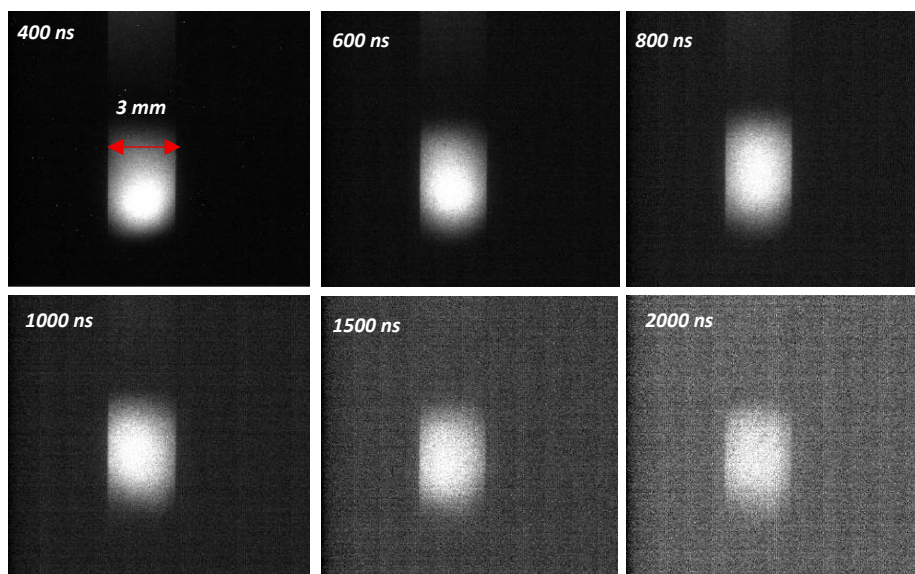


Figure V-13 : Images du plasma formé sur un échantillon d'eau DI, obtenues à différents délais après l'impulsion laser, avec une caméra ICCD (PI-MAX 4), la fente d'entrée du monochromateur est ouverte à 3 mm, le temps d'exposition est de 50 ns et le gain est fixé à 1.

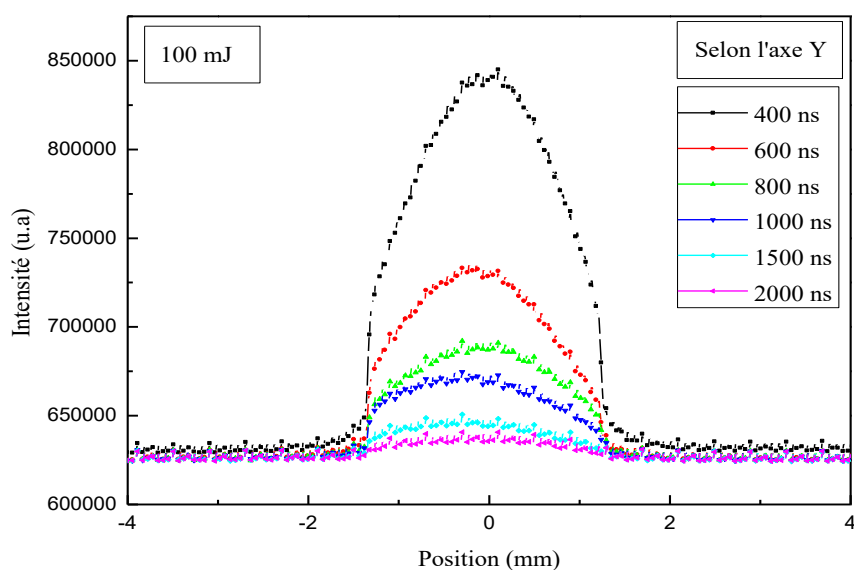


Figure V-14 : Profils transversaux (sommés sur les toutes les lignes) en fonction du délai d'acquisition des images, obtenus selon l'axe horizontal y, avec 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

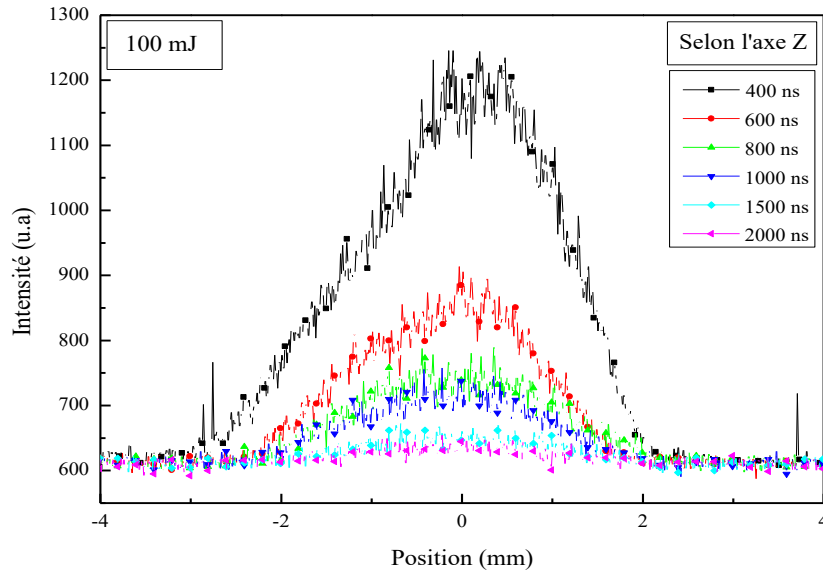


Figure V-15 : Profils transversaux du plasma en fonction du délai d'acquisition des images, obtenus selon l'axe vertical z, avec 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

Les images montrent le plasma dans le plan (y,z) et les profils des figures V-14 et V-15 montrent l'évolution de l'intensité lumineuse en fonction de l'axe horizontal y et l'axe vertical z. L'échelle est convertie en millimètres compte-tenu de la résolution du dispositif (0,01 mm/pixel).

Nous avons présenté sur la figure V-16 l'évolution de l'intensité lumineuse maximale en fonction du temps.

L'intensité lumineuse d'une raie dépend de manière exponentielle du rapport entre l'énergie du niveau supérieur de la transition E_h et la température électronique du plasma T :

$$I(t) \propto e^{-E_h/k_B T(t)} \quad (V-6)$$

Où k_B est la constante de Boltzmann

Sur la figure V-16, on peut remarquer que l'intensité lumineuse totale du signal LIBS diminue avec l'augmentation du délai d'acquisition. Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés dans les travaux de [123-124].

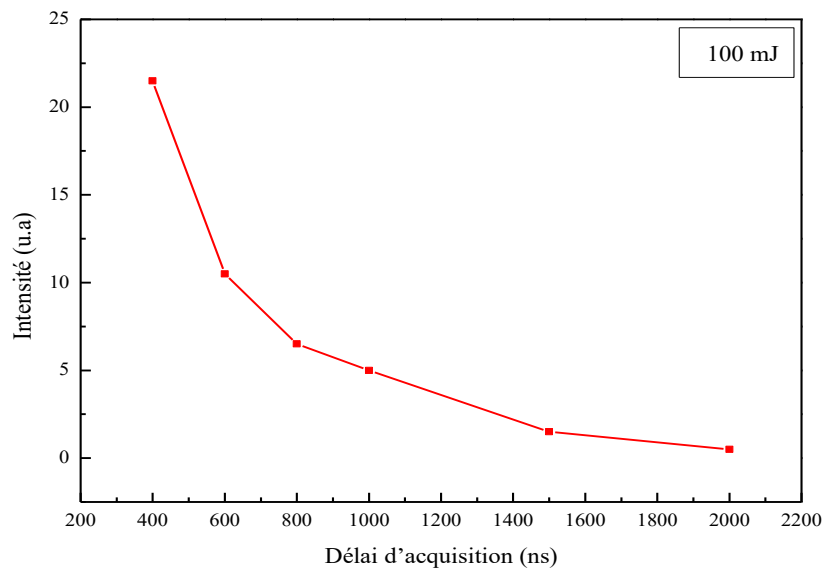


Figure V-16 : Intensité lumineuse après soustraction du bruit de fond, temps d'exposition de 50 ns.

Afin de caractériser les dimensions du plasma, nous avons tracé les profils de l'intensité lumineuse en fonction de la position selon les axes horizontaux y et verticaux z , comme explicité sur la figure V-17. Pour juger de la symétrie du plasma, nous avons superposé les deux profils obtenus (selon y et z) sur la figure V-18. À quelques incertitudes près les profils semblent symétriques. Comme la taille du plasma observable selon l'axe horizontal y est limitée par la largeur des fentes d'entrée (3 mm), l'étude de la taille (diamètre) est réalisée à partir du profil vertical z donné sur la figure V-19.

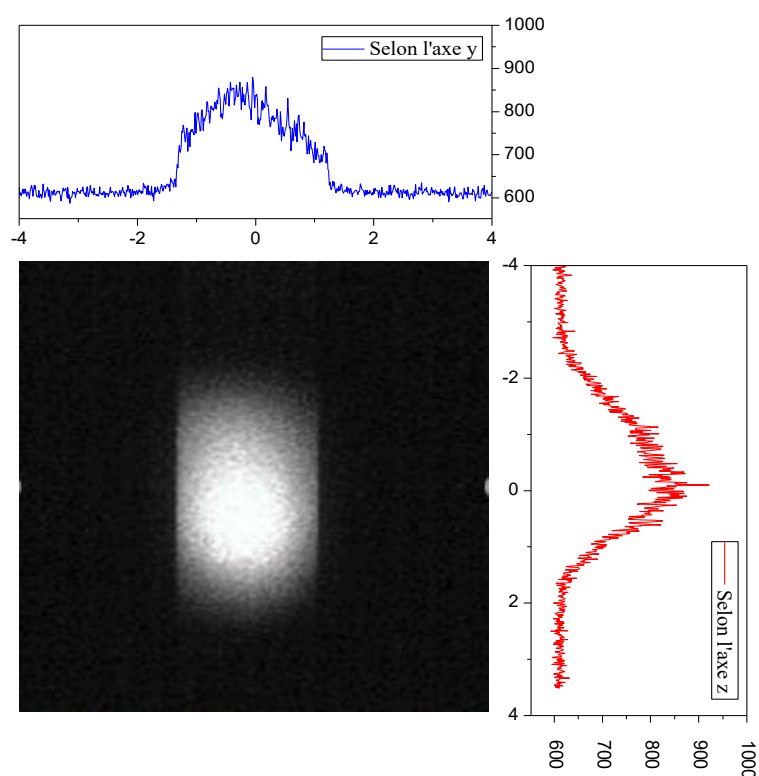


Figure V-17 : Profil transversal suivant l'axe horizontal y et vertical z à 600 ns, avec 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

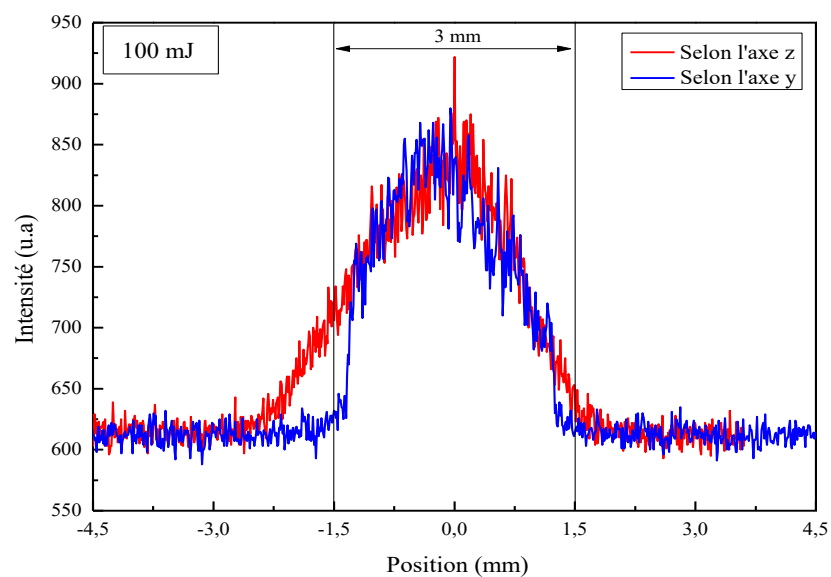


Figure V-18 : Superposition des deux profils (selon y et z) à 600 ns, avec 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

Le plasma très concentré initialement s'étale au cours du temps, se refroidit et devient plus homogène. Il semble en effet qu'après 1000 ns on distingue moins une forme circulaire centrale très intense (figure V-13).

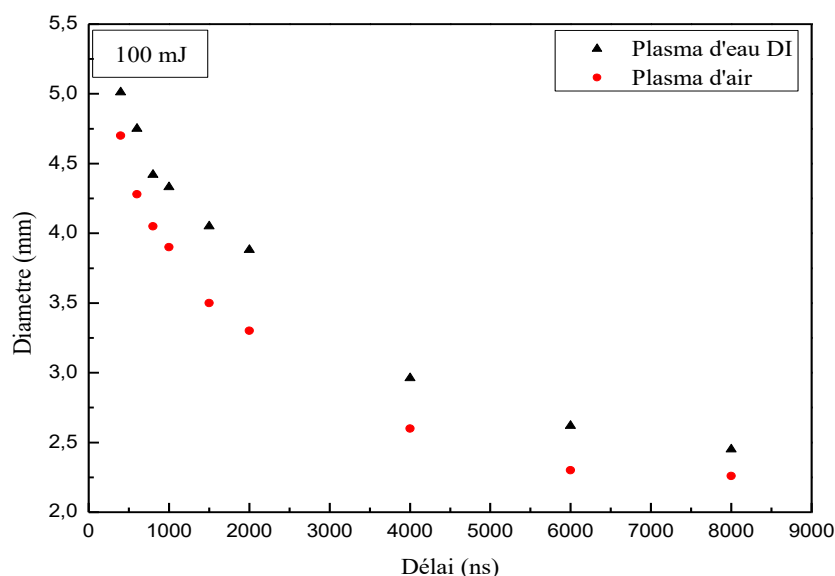


Figure V-19 : Evolution du diamètre du plasma en fonction du temps pour les plasmas d'air et d'eau déionisée (DI).

La figure V-19 illustre l'évolution du diamètre du plasma en fonction du délai, pour deux milieux distincts : l'eau déionisée et l'air. Dans ce dernier cas, le gaz environnant est majoritairement constitué d'azote, issu du soufflage du gaz de protection. Nous remarquons que la taille du plasma diminue avec le temps. Dans les premiers instants, le plasma créé est très chaud et dense, dû à l'émission intense des particules ionisées et du fond continu. Le plasma s'étend rapidement dans le gaz environnant. Cette expansion entraîne une dilution des particules chargées. Les électrons et les ions se recombinent pour former des neutres, ce qui fait diminuer la densité et la température dans les zones périphériques. La région émissive du plasma devient donc plus petite avec le temps de retard. Il ressort également que le plasma en interaction avec l'eau est plus étendu que le plasma dans l'air.

Dans un premier temps nous avons utilisé le réseau à 300 traits/mm pour couvrir une large gamme spectrale (60 nm) en une seule acquisition. Cela permet d'obtenir assez rapidement un spectre complet du plasma de l'UV (180 nm) au proche infrarouge (800 nm). Pour une étude plus résolue, les réseaux plus fins à 1800 traits/mm et 3600 traits/mm ont ensuite été utilisés (pour ce dernier la longueur d'onde maximale observable est de 500 nm). Les spectres obtenus en accumulant 100 tirs d'une énergie de 100 mJ sont présentés sur la figure V-20 pour des délais

de 400 ns à 6 μ s après l'impulsion laser sur de l'eau désionisée. Les profils correspondants obtenus après soustraction du bruit de fond et application d'un binning par groupe de 10 lignes au centre de la matrice (lignes 507 à 517) sont présentés sur la figure V-21 pour des délais de 400 ns à 1 μ s. Pour ces spectres centrés à 650 nm la gamme spectrale observable s'étend de 620 à 680 nm.

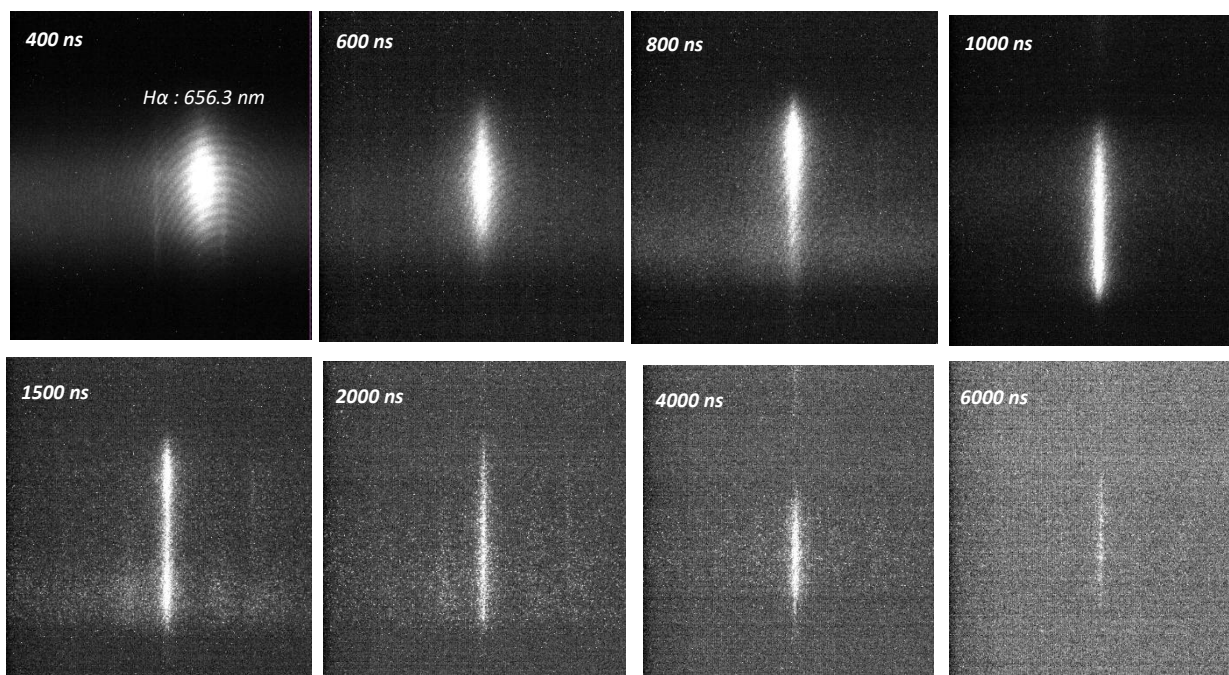


Figure V-20 : Evolution temporelle en mode image pour un plasma formé sur un échantillon d'eau DI à 650 nm, avec un réseau de 300 traits/mm, 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

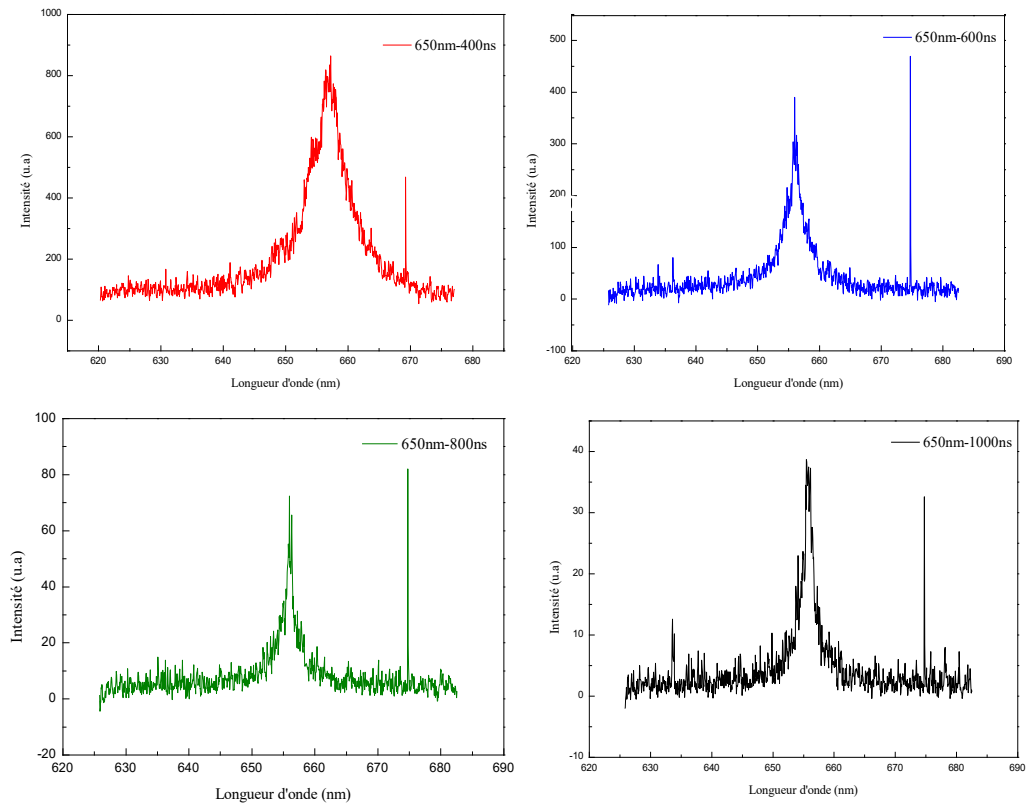


Figure V-21 : Spectres obtenus à 650 nm pour différents délais de détection : 400 ns, 600 ns, 800 ns et 1000 ns, avec un réseau de 300 traits/mm, pour 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

Les spectres sont dominés par la raie $H\alpha$ à 656,2819 nm ($2p\ ^2P_{3/2} \rightarrow 3d\ ^2D_{5/2}$). Comme on utilise du gaz de protection (azote) on peut considérer que l'hydrogène provient de la vaporisation de l'eau. Grâce à la large gamme spectrale observable avec le réseau choisi, l'ensemble de la raie peut être observé correctement, cela permet de bien visualiser la raie $H\alpha$, contrairement au travail de Hannachi [127], et la rend ainsi exploitable pour la détermination de la densité électronique. Pour les délais les plus courts, entre 400 ns à 800 ns on observe un fond continu non négligeable (proche 100 u.a., soit environ 10 % du maximum de la raie). On peut l'attribuer au processus de Bremsstrahlung généré par la décélération des électrons du plasma qui reste important jusqu'à 1 μ s après la décharge. Outre la raie $H\alpha$, on constate aussi la présence de plusieurs autres raies d'émission, dont les intensités lumineuses demeurent considérablement plus faibles (on ne peut les observer correctement que pour un délai de 400 ns).

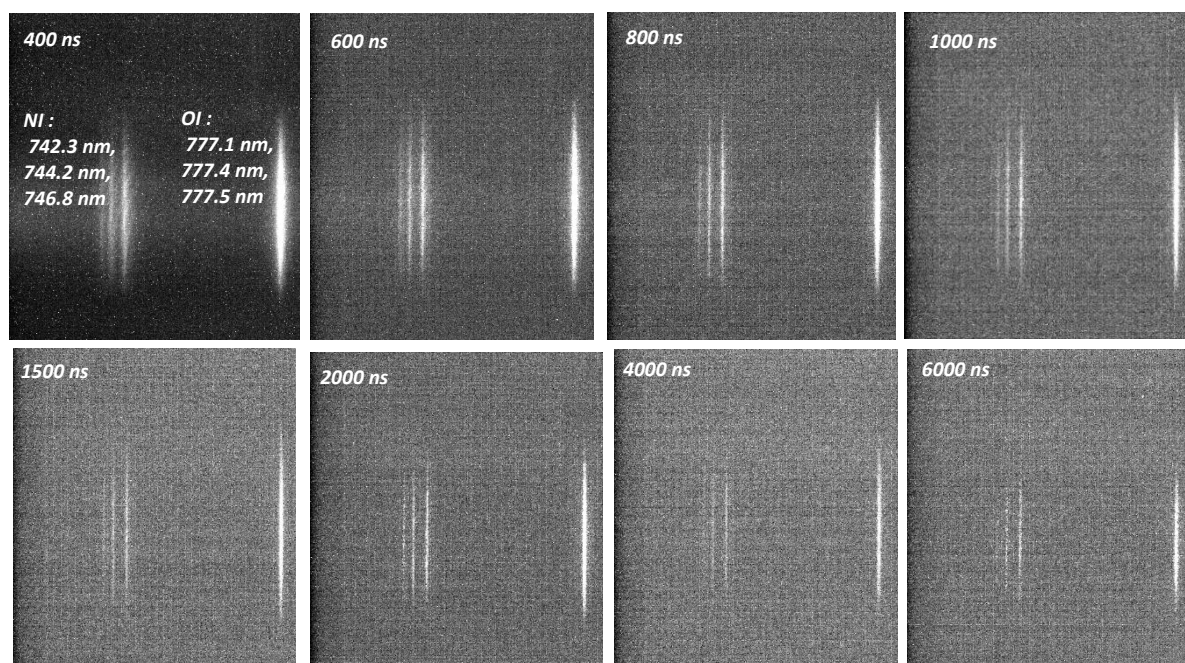


Figure V-22 : Evolution temporelle en mode image pour un plasma formé sur un échantillon d'eau DI à 750 nm, avec un réseau de 300 traits/mm, 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

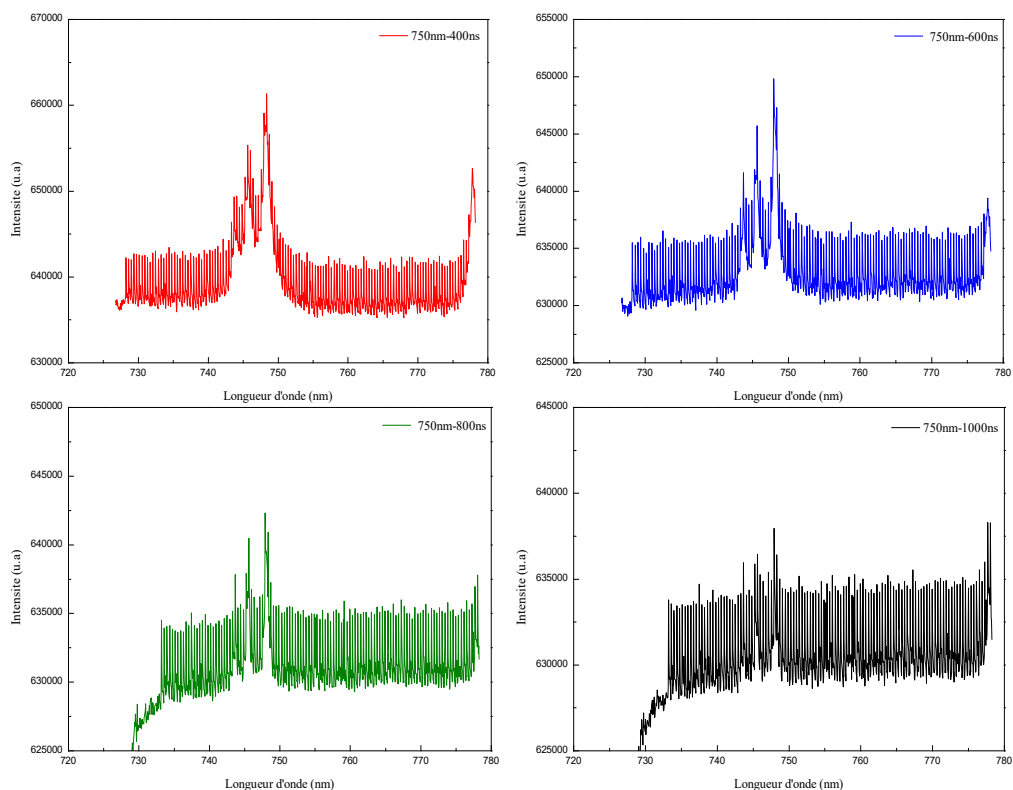


Figure V-23 : Spectres obtenus à 750 nm pour différents délais de détection : 400 ns, 600 ns, 800 ns et 1000 ns, pour 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

Sur les figures V-22 (mode image) et V-23 (mode spectre), un groupe de trois raies d'émission distinctes peuvent être clairement identifiées, dans ce cas le rapport signal/bruit est faible. En mode spectre, les profils sont obtenus par un binning par groupe de 10 lignes pour des délais de 400 ns à 1 μ s. Elles correspondent aux raies à 742,364 nm, 744,229 nm et 746,831 nm issues de transitions radiatives des atomes d'azote neutre (N I). La raie observée autour de 777 nm correspond en réalité à un triplet d'oxygène neutre (O I) à 777,194 nm, 777,417 nm et 777,539 nm. Ces composantes sont très proches et apparaissent sous la forme d'une seule raie non résolue en raison du pouvoir de résolution spectrale limité lorsqu'on utilise le réseau à 300 traits/mm.

La résolution spectrale peut être améliorée en utilisant un réseau comportant un plus grand nombre de traits par millimètre. La figure V-24 montre une image obtenue pour le triplet de l'oxygène à 777 nm, à 2000 ns, en utilisant un réseau de 1800 traits/mm. Les trois raies de O I sont clairement visibles.

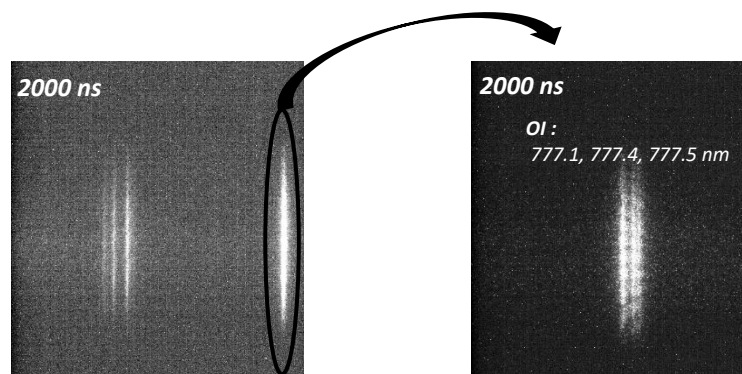


Figure V-24 : Images du triplet de l'oxygène à 777 nm, à 2000 ns (avec un réseau de 1800 traits/mm).

V.2 Paramètres du plasma

2.1 La densité électronique

Nous avons calculé la densité électronique du plasma en nous appuyant sur l'élargissement Stark de trois raies d'émission caractéristiques. La première correspond à la raie H α de l'hydrogène, située à 656,2819 nm, détectée par le réseau 300 trait/mm, qui est couramment utilisée pour déterminer la densité électronique dans le diagnostic des plasmas générés par laser [30-31]. Ce choix se justifie par plusieurs raisons : cette raie est bien isolée, suffisamment intense grâce à la forte teneur en hydrogène dans l'échantillon aqueux, et particulièrement sensible à l'effet Stark linéaire en raison de la dégénérescence de la transition concernée [68]. La seconde est une raie neutre de l'azote N I, localisée à 746,8312 nm, enregistrée en utilisant le réseau 1800 trait/mm et la troisième est une raie de Cu I située à 327,8278 nm enregistrée en utilisant le réseau 3600 trait/mm. Pour déterminer la largeur Stark des raies spectrales, les spectres enregistrés ont été supposés élargis par profils de Voigt. La composante lorentzienne attribuée à l'élargissement Stark a été déduite en fixant la composante gaussienne correspond aux contributions de la largeur instrumentale et de l'élargissement Doppler. La première valeur (largeur instrumentale) est déterminée expérimentalement en utilisant des lampes basse pression. Elle vaut 3,5 angström, 0,56 angström et 0,28 angström pour les réseaux à 300 traits/mm, 1800 traits/mm et 3600 traits/mm, respectivement. La seconde valeur (largeur Doppler) dépend de la température (équation I-65), par exemple de 0,468 angström à 10000 K jusqu'à 0,662 angström à 20000 K pour la raie H α , une valeur constante correspondant à 15000 K sera utilisée par la suite. On considère donc un élargissement Doppler de 0,573 angström, 0,175 angström et 0,036 angström pour les raies à 656 nm (H α), 746 nm (N I) et 327 nm (Cu I), respectivement. Nous avons supposé dans notre calcul que l'auto-absorption des raies

utilisées a été considérée comme négligeable [125]. Les valeurs d'élargissement Stark sont issues de données tabulées par Griem [68]. Ces valeurs sont généralement données pour une température de référence, de l'ordre de 20000 K et pour une densité N_e de l'ordre de 10^{17} cm^{-3} . L'évolution temporelle de la densité électronique en fonction du délai sont présentées sur la figure V-25.

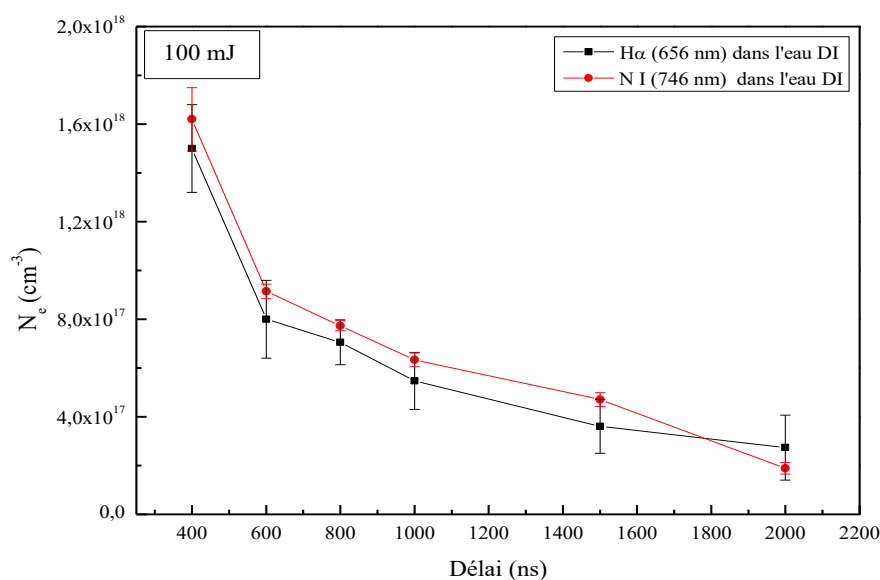


Figure V-25 : Evolution temporelle de la densité électronique obtenue à partir de la raie $H\alpha$ à 656,2819 nm, N I à 746 nm dans l'eau DI pour une énergie laser de 100 mJ.

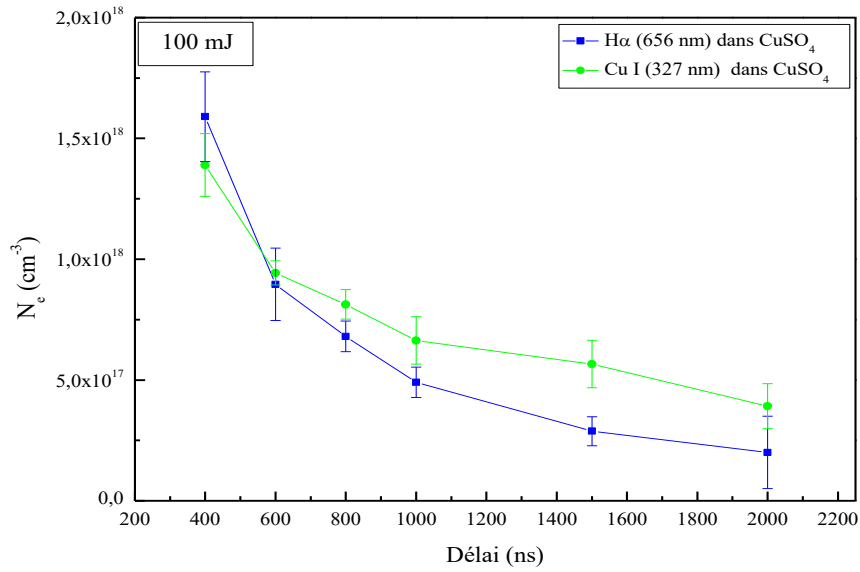


Figure V-26 : Evolution temporelle de la densité électronique obtenue à partir de la raie Hα à 656,2819 nm, Cu I à 327 nm dans CuSO₄ pour une énergie laser de 100 mJ.

Comme l'illustrent les figures V-25 et V-26, la densité électronique varie d'environ $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 400 ns à environ $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ au bout de 2 μs . Cette diminution de la densité au cours du temps est attendue en raison d'une recombinaison accrue entre électrons et ions, favorisée par la baisse de température. Les barres d'erreur estimées pour chaque délai prennent en compte l'incertitude sur la largeur à mi-hauteur Stark (FWMH) mesurée. A partir de 2000 ns, la raie Hα et les raies N I deviennent indétectables par rapport au bruit, rendant l'évaluation de la densité électronique à partir de ces raies impossibles.

L'évolution de la densité montre également un bon accord entre les valeurs mesurées à l'aide des espèces Hα et N I dans le plasma d'eau déionisée et celles déduites de Hα et Cu I dans le plasma de CuSO₄ pour tous les délais enregistrés, l'écart restant inférieur aux barres d'erreur. Pour confirmer la validité du critère de McWhirter [126] (équation V-7), qui détermine la densité électronique N_e minimale requise pour qu'un plasma soit en ETL, il est nécessaire que les N_e soient suffisamment élevées pour que les phénomènes collisionnels prédominent sur les phénomènes radiatifs.

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \times \sqrt{T} \times \Delta E^3 \quad (\text{en cm}^{-3}) \quad (\text{V-7})$$

En considérant que l'énergie maximale est $\Delta E = 4 \text{ eV}$ et une température du plasma de $T = 20000 \text{ K}$, le critère de McWhirter, conduit à une densité électronique seuil d'environ $4,57 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$. Dans les figures V-25 et V-26, pour tous les délais, les densités électroniques mesurées

sont nettement supérieures à cette valeur seuil $> 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, et ce, jusqu'à des délais de l'ordre de 2 μs . Cela indique que la condition nécessaire à l'établissement de l'ETL est bien remplie dans ce cas.

La valeur mesurée étant par ailleurs supérieure à la valeur maximale pouvant être observée à pression atmosphérique (environ $2,3 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ issue des calculs de la composition à l'équilibre au chapitre 1), ces résultats sont compatibles avec une surpression dans le plasma lors du claquage. Or les mesures fondées sur la raie $\text{H}\alpha$ indiquent une densité électronique de l'ordre de 10^{18} cm^{-3} pour des délais entre 400 et 1000 ns. À ces instants, la pression du plasma reste donc supérieure à la pression atmosphérique. Ce n'est qu'au-delà de 1000 ns, lorsque N_e décroît en dessous de 10^{17} cm^{-3} , que l'on peut considérer que le plasma a relaxé vers la pression atmosphérique.

La figure V-27 compare les évolutions temporelles de la densité électronique N_e , pour une énergie laser de 100 mJ, dans deux milieux : l'eau déionisée et une solution aqueuse de sulfate de cuivre. Durant les premières ~ 800 ns, le plasma généré dans la solution contenant du CuSO_4 présente une densité électronique légèrement supérieure à celle observée dans l'eau DI. Cette hausse initiale peut s'expliquer par la présence d'ions Cu^+ , qui favorisent les processus d'ionisation. Passé 800 ns, la tendance s'inverse, la densité électronique mesurée dans l'eau déionisée devient légèrement supérieure à celle observée dans la solution de CuSO_4 , illustrant une dynamique de relaxation comparable entre les deux environnements. Ces résultats sont cependant à interpréter prudemment, compte-tenu des incertitudes. Des mesures complémentaires seront nécessaires pour confirmer cette tendance.

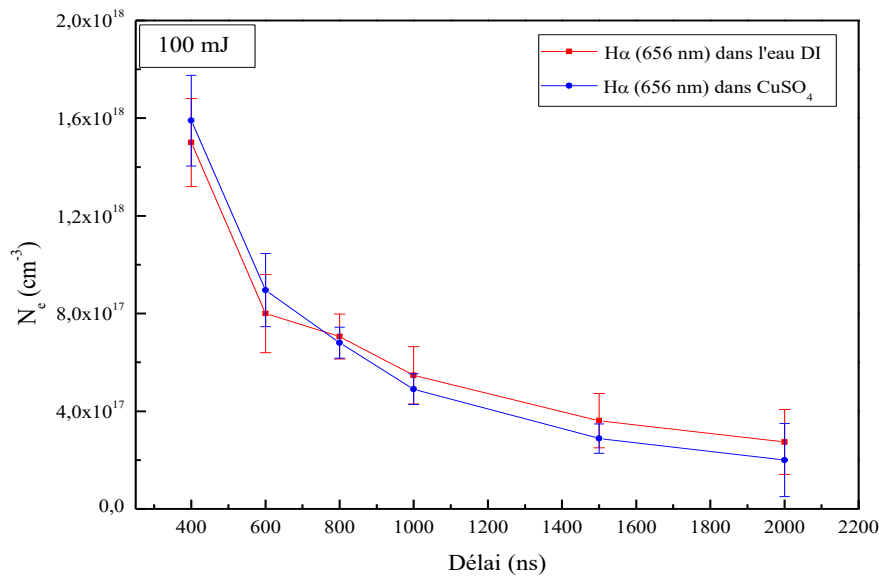


Figure V-27 : Comparaison de la densité électronique obtenue à partir de la raie H α dans l'eau déionisée et une solution aqueuse de sulfate de cuivre.

2.2 La température T

Le choix des raies exploitables pour déterminer la température du plasma a été très limité et difficile, car les raies ne sont pas bien isolées dans le spectre, ce qui rend l'évaluation de leur intensité lumineuse complexe : il est complexe d'extraire correctement le fond continu et le bruit de fond. De plus, il est difficile de trouver des raies suffisamment éloignées en termes d'énergie du niveau électronique supérieur, ce qui permettrait pourtant de minimiser l'erreur sur la température.

Pour déterminer la température du plasma induit par laser généré dans l'eau, nous avons choisi une solution aqueuse contenant 2% de sulfate de cuivre, car celle-ci fournit des raies intenses de Cu I à 510,55 nm, 515,32 nm, 521,82 nm, 522,00 nm et 529,25 nm, permettant de tracer des diagrammes de Boltzmann. Aucune des raies sélectionnées n'étant résonante, l'erreur potentielle sur la détermination de la température due à l'auto-absorption est ainsi réduite. Les conditions expérimentales étaient identiques à celles utilisées pour la mesure de la densité électronique.

Pour illustrer la difficulté liée à la mesure de ces raies, un spectre est présenté dans les figures suivantes, en mode image 2D (figure V-28) et en mode spectre 1D (figure V-29).

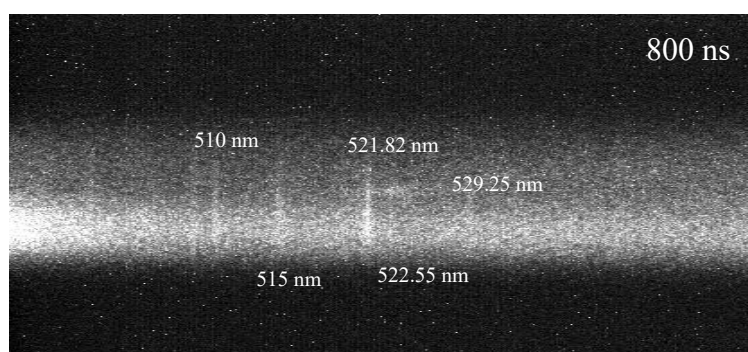


Figure V-28 : Spectre résolu spatialement obtenu entre 520 et 580 nm à 800 ns avec un réseau de 300 traits/mm, 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

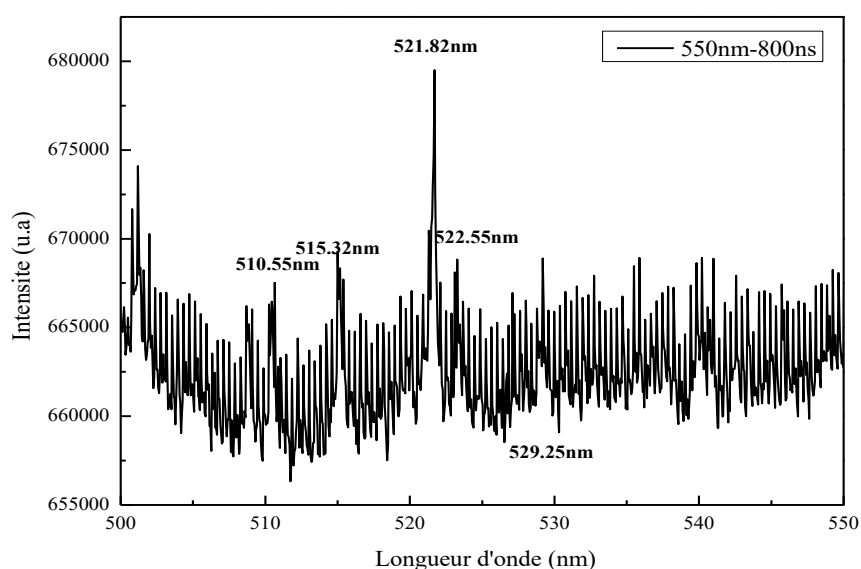


Figure V-29 : Spectre intégré obtenu entre 500 et 550 nm à 800 ns, pour 100 accumulations et une énergie laser de 100 mJ.

Les intensités lumineuses des raies d'émission ont été extraites par ajustement des profils des raies à l'aide de fonctions de Voigt (en fixant la partie gaussienne aux valeurs indiquées dans la partie précédente et en faisant varier la partie lorentzienne), afin d'en extraire l'aire, proportionnelle à l'intensité lumineuse émise. Les données spectroscopiques atomiques nécessaires (énergies des niveaux, probabilités de transition radiative A_{hh} et facteurs de dégénérescence) ont été extraites de la base de données NIST [31], comme présenté dans le tableau V-6.

Tableau V-6 : Données spectroscopiques atomiques

Transition de Cu I							
Longueur d'onde (nm)	A_{bb} (s^{-1})	Incertitude	Niveau supérieur (Conf, Terme, J)	E_h (cm^{-1})	Niveau inférieur (conf, Terme, J)	E_b (cm^{-1})	Dégénérescence g_k
510,554	2,0e06	C+ (18%)	$3d^{10}4p \ ^2P^0 \ 3/2$	30783,697	$3d^94s^2 \ ^2D \ 5/2$	11202,618	4
515,323	6,0e07	C+ (18%)	$3d^{10}4d \ ^2D \ 3/2$	49935,195	$3d^{10}4p \ ^2P^0 \ 1/2$	30535,324	4
521,820	7,5e07	C+ (18%)	$3d^{10}4d \ ^2D \ 5/2$	49942,051	$3d^{10}4p \ ^2P^0 \ 3/2$	30783,697	6
522,007	1,5e07	C+ (18%)	$3d^{10}4d \ ^2D \ 3/2$	49935,195	$3d^{10}4p \ ^2P^0 \ 3/2$	30783,697	4

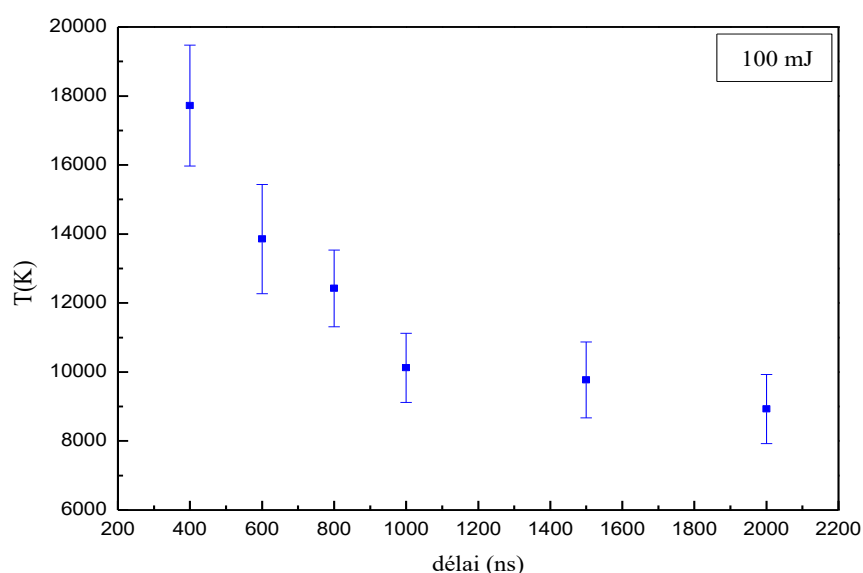


Figure V-30 : Evolution temporelle de la température du plasma (méthode du diagramme de Boltzmann, en utilisant plusieurs raies de cuivre Cu I).

La figure V-30 présente l'évolution temporelle de la température du plasma généré dans l'eau contenant du sulfate de cuivre à 100 mJ. La température initiale du plasma mesurée à 400 ns est de 17700 K, et elle décroît rapidement pour atteindre 10100 K à 1000 ns, puis 8900 K à 2000 ns. L'évolution de la température montre une chute rapide dans les premiers instants, suivie d'une diminution plus progressive au-delà de 1000 ns. Les incertitudes sur la température ont été évaluées à partir des erreurs liées aux mesures de l'intensité lumineuse et des erreurs sur la pente du diagramme de Boltzmann.

Pour valider nos résultats, nous les avons comparés à ceux rapportés dans deux études précédentes, comme illustré dans la figure V-31. Tout d'abord, Hannachi [127] a utilisé la

méthode de l'intensité relative appliquée aux raies Ca II à 393,4 nm et 315,9 nm pour déterminer la température du plasma induit par impact laser dans une solution aqueuse très diluée de CaCl_2 (0,001 %). Il a obtenu une température d'environ 14500 K à 400 ns et 10000 K à 2000 ns avec une énergie laser de 30 mJ.

Par ailleurs, Y. Tian et al [109] ont déterminé la température d'un plasma généré dans l'eau à partir des raies Ca I à 422,67 nm et Ca II à 393,37 nm et 396,85 nm, en utilisant la méthode du diagramme de Saha-Boltzmann. La température mesurée était de plus de 12000 K à 75 ns, puis chutait rapidement à 9300 K à 300 ns et 7700 K à 700 ns avec une énergie laser de 20 mJ. Cette décroissance rapide a été attribuée au fort confinement du plasma par l'eau, qui, en raison de sa conductivité thermique élevée et de sa nature incompressible, provoque un refroidissement brutal du plasma. De plus, Y. Tian et al [109] notent que la méthode Saha-Boltzmann donne une température localisée dans le cœur chaud du plasma, souvent surestimée par rapport à la température moyenne, en raison de la distribution spatiale inhomogène des espèces émissives. Nos résultats montrent une concordance satisfaisante avec ceux de Hannachi, compte tenu des incertitudes expérimentales. Les températures plus élevées que nous observons, en particulier par rapport à celles rapportées par [109], peuvent s'expliquer par l'utilisation d'une énergie laser plus importante et par les conditions de génération du plasma. Dans notre configuration, l'impact laser se produit à la surface de l'eau afin de limiter les projections, alors que les travaux précédents ont déclenché la formation du plasma au sein même du liquide, ce qui favorise un refroidissement plus rapide. Ainsi, les écarts observés trouvent leur origine dans les différences de paramètres expérimentaux (nature et concentration de la solution, méthode d'analyse spectroscopique, énergie employée et position du claquage), ce qui conforte la fiabilité de nos mesures.

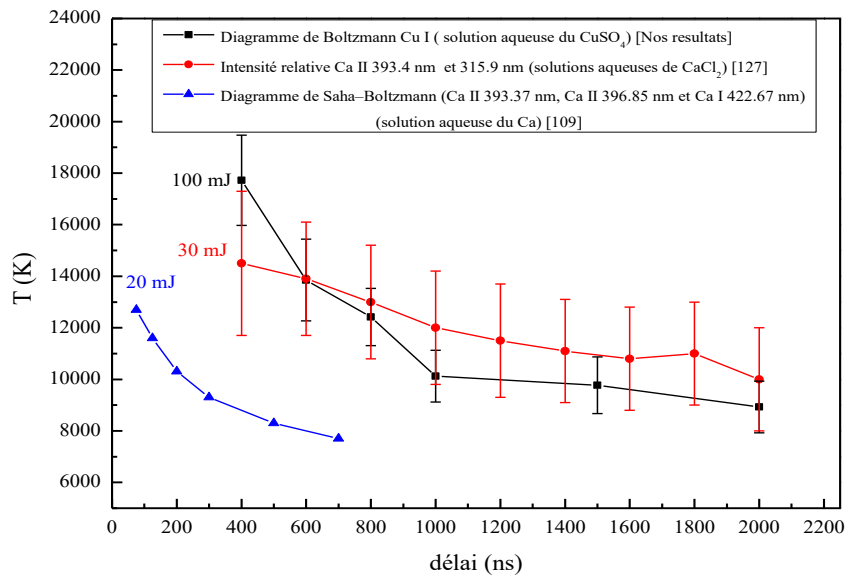


Figure V-31 : Comparaison de la température du plasma avec Ye Tain [109] et Hannachi [127].

VI. Conclusion

Ce chapitre a été consacré à la mise en place et à l'optimisation du dispositif expérimental destiné à l'analyse LIBS de l'eau. D'abord, nous avons rappelé les principes fondamentaux de la spectroscopie LIBS, en insistant sur les mécanismes de création et d'émission du plasma, ainsi que sur les méthodes de diagnostic permettant d'accéder à la détermination de la densité électronique et de la température du plasma. Ensuite, nous avons présenté le montage expérimental LIBS développé dans le cadre de ce travail, suivi des résultats relatifs à la caractérisation du plasma. Ces investigations ont permis de définir les conditions les plus optimales possible pour d'acquisition du signal afin d'assurer une mesure stable et reproductible, cette technique permet d'étudier la résolution spatiale du plasma. La densité électronique a été évaluée à partir de l'élargissement Stark de trois raies d'émission : la raie $H\alpha$ à 656,28 nm, la raie N I à 746 nm, et la raie Cu I à 327 nm. Les résultats montrent que la densité électronique varie d'environ $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 400 ns à environ $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ au bout de 2 μs . Cette diminution de la densité au cours du temps est attendue en raison d'une recombinaison accrue entre électrons et ions, favorisée par la baisse de température. Concernant ce second paramètre, la température du plasma a été déterminée à l'aide d'une solution aqueuse contenant 2% de SCuO_4 , offrant plusieurs raies intenses de Cu I (510,55 nm, 515,32 nm, 521,82 nm, 522,00 nm et 529,25 nm) permettant l'établissement de diagrammes de Boltzmann. Les mesures révèlent une température initiale de l'ordre de 17700 K à 400 ns, qui chute rapidement pour atteindre

environ 8900 K à 2000 ns. Cette évolution de la température montre une chute rapide dans les premiers instants, suivie d'une diminution plus progressive au-delà de 1000 ns.

CONCLUSION GENERALE

Dans le cadre d'une cotutelle entre laboratoire de LAPLACE de l'Université de Toulouse et laboratoire LPT de l'Université Abou Bekr Belkaid de Tlemcen, ce travail a porté sur l'étude du transfert radiatif dans un plasma induit par laser formé de mélanges H₂O-Air, avec une application à la détection des polluant dans l'eau, ici le cuivre et le nickel.

Cette étude s'est alors construite autour de deux objectifs principaux. Le premier a consisté à résoudre l'équation de transfert radiatif (ETR) à travers la détermination des propriétés radiatives du plasma, soit à partir du coefficient d'émission nette (CEN), soit par l'utilisation des coefficients moyens d'absorption (CMAS), soit par une résolution exacte qui permet de déterminer la luminance et la divergence de flux radiatif. Le deuxième objectif a consisté à développer un dispositif expérimental pour l'étude de l'eau contaminée par la technique LIBS (spectroscopie du plasma induit par laser).

Afin de résoudre l'équation du transfert radiatif (ETR), il est indispensable de constituer une base de données relative à la composition du plasma à l'équilibre ainsi qu'aux coefficients d'absorption. La banque de compositions d'un plasma H₂O-Air que nous avons utilisée a été calculée au sein de l'équipe ScIPRA du LAPLACE à partir de la loi d'action de masse pour des températures comprises entre 300 K et 30000 K et des pressions pouvant atteindre 10 atm. Cette base considère 46 espèces pour un milieu H₂O-Air, 55 espèces pour les mélanges H₂O-Air-Cu et 53 espèces pour les mélanges H₂O-Air-Ni. Concernant les coefficients d'absorption, le calcul s'est fait selon la méthode 'line-by-line' avec une description fine du spectre, incluant environ 7×10^6 points de fréquence entre $6,66 \times 10^{13}$ et 10^{16} Hz, dont quelques résultats ont été donnés pour des températures de 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K.

La résolution de l'ETR est souvent basée sur des méthodes approchées ciblant le plus souvent des hypothèses géométriques ou spectrales. Nous avons commencé ce travail par la méthode de Coefficient d'Emission Nette (CEN), qui simplifié géométriquement l'équation du transfert radiatif. Cette méthode permet d'estimer assez correctement la divergence du flux radiatif (DFR) dans les régions chaudes des plasmas où les gradients de température peuvent être relativement faibles. Quelques résultats de CENs ont été présentés pour des mélanges H₂O-Air et H₂O-Air ensemencés de cuivre ou de nickel (concentrations inférieures à 2%) pour des températures allant de 300 K à 30000 K, un rayon du plasma entre 0 et 10 mm et des pressions allant jusqu'à 10 atm. Les résultats montrent que le CEN augmente avec la température et la pression, en raison de l'augmentation de la densité des espèces dans le plasma, et qu'il diminue lorsque le rayon augmente, en raison de l'absorption plus importante des raies de résonance. Des faibles pourcentages de vapeurs métalliques de Cu et de Ni augmentent considérablement

le CEN à basse température (<10000 K), principalement en raison de l'émission intense des raies atomiques de ces deux éléments.

Les Coefficients Moyens d'Absorption (CMA) ont ensuite été calculés sur l'hypothèse d'un corps gris par intervalles spectraux (simplification spectrale). Les CMAs découpent l'intervalle de fréquences en un certain nombre d'intervalles spectraux dans lesquels l'absorption totale est supposée constante. Le spectre a été subdivisé en six intervalles spectraux pour un plasma d' H_2O pur et d'Air pur et en sept intervalles pour le mélange H_2O -Air. Pour chaque intervalle, nous avons évalué les moyennes Classiques, de Planck, de Planck modifiée, de Rosseland ainsi que la moyenne Hybride Planck-Rosseland. Les valeurs obtenues ont ensuite été comparées au coefficient spectral d'absorption pour les températures 5000 K, 10000 K, 20000 K et 30000 K, dans le but de déterminer laquelle de ces approches fournissait la meilleure estimation de l'absorption dans le plasma. La moyenne Classique et la moyenne de Planck donnent des valeurs élevées des CMAs par rapport aux autres moyennes, tandis que la moyenne de Rosseland fournit des valeurs beaucoup plus faibles. On peut conclure de cette étude que la moyenne Hybride Planck-Rosseland ainsi que la moyenne de Planck modifiée (PM) pour des rayons R bien choisis, peuvent constituer un bon compromis.

Nous avons par la suite étudié la résolution de l'équation de transfert radiatif pour un plasma cylindrique en géométrie unidimensionnelle (1D), selon 7×10^6 longueurs d'onde et 100 points, ce qui nous a permis de déterminer la luminance ainsi que la divergence de flux radiatif pour différents profils de température. Les calculs de ces deux grandeurs ont été réalisés pour un mélange H_2O -Air à pression atmosphérique, en considérant différents profils symétriques de température définis par une température minimale aux limites du plasma $T_{\min} = 500$ K, et une température maximale $T_{\max} = 15000$ K, 20000 K et 25000 K, et trois rayons $r_{\max} = 5$ mm, 20 mm et 50 mm. Ces résultats ont été considérés comme 'références' pour valider les résultats obtenus avec les méthodes approche CEN et CMAs. Nous avons ainsi comparé les résultats des DFRs obtenus par la méthode du CEN à ceux issus de la résolution directe de l'ETR en 1D. Nous avons appliqué une méthodologie d'optimisation consistant à déterminer le meilleur R_p optimale, et à calculer le pourcentage qu'elle représente par rapport à la température maximale de ce profil sur l'axe. Pour le profil 15000 K-20 mm la valeur $R_p = 5$ mm fournit une bonne approximation de la DFR obtenue par le CEN, qui après optimisation conduit à une valeur $R_p = 5,1$ mm. Pour le profil 20000 K-20 mm la valeur $R_p = 10$ mm fournit une bonne approximation de la DFR issue du CEN, dont l'optimisation conduit à une valeur $R_p = 7,8$ mm. Enfin, pour le profil 25000 K-20 mm, la valeur $R_p = 5$ mm fournit également une bonne approximation, qui

mène à une valeur $R_p = 6,25$ mm après optimisation. Dans les trois cas, la valeur optimale de R_p correspond à environ 80 à 90% de la température maximale au centre du plasma.

Nous avons également comparé les luminances et les divergences du flux radiatif obtenues selon le calcul exact en 1D avec celui basé sur les CMAs (moyenne Classique, Planck, Planck modifiée, Rosseland et Hybride Planck-Rosseland), pour le profil 20000 K-20mm. Nous avons remarqué que les valeurs des DFRs obtenues avec les CMAs suivaient globalement les mêmes tendances que celles observées pour la luminance. Il ressort de cette étude que les DFRs issues des moyennes Classique et de Planck surestiment la DFR exacte, en raison de l'écart important sur la luminance. Une exception est observée avec la moyenne de Rosseland, qui reproduit très bien la DFR exacte, de même que la moyenne Hybride Planck-Rosseland. En revanche, les DFR obtenues à partir de la moyenne de Planck modifiée à $R = 0,5$ mm et $R = 1$ mm estiment la DFR lorsque la valeur de R est optimale.

Dans le cadre de l'étude expérimentale par LIBS, les acquisitions ont été réalisées pour différents délais après l'impulsion laser, en utilisant une caméra ICCD. Pour l'acquisition des spectres (fente fermée à 50 μm), nous avons choisi un nombre élevé d'accumulations (typiquement 100), et un gain pouvant atteindre 50, et une énergie de 100 mJ. Ces investigations ont permis de définir les conditions optimales d'acquisition du signal afin d'assurer une mesure stable et reproductible, permettant ainsi d'étudier spatialement et temporellement le plasma.

Nous en avons déduit la densité électronique du plasma en nous appuyant sur l'élargissement Stark de trois raies d'émission caractéristiques : la raie $H\alpha$ de l'hydrogène située à 656,2819 nm et détectée par un réseau de 300 trait/mm, la raie de l'azote neutre N I localisée à 746,8312 nm et enregistrée en utilisant un réseau 1800 trait/mm, et la raie de Cu I située à 327,8278 nm et enregistrée en utilisant un réseau de 3600 trait/mm. Les résultats montrent que la densité électronique varie d'environ $1,5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ à 400 ns à environ $4 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ au bout de 2000 ns. La température du plasma a été déterminée dans le cas d'une solution aqueuse contenant 2% de SCuO_4 par la méthode du diagramme de Boltzmann. Dans ces conditions plusieurs raies intenses de Cu I (510,55 nm, 515,32 nm, 521,82 nm, 522,00 nm et 529,25 nm) peuvent être utilisées. Les résultats révèlent une température initiale de l'ordre de 17700 K à 400 ns, qui chute rapidement pour atteindre environ 8900 K à 2000 ns.

Les perspectives pour poursuivre les travaux au-delà de cette thèse sont :

- La résolution exacte de l'équation de transfert radiatif (ETR) en deux et trois dimensions, en considérant plusieurs profils de température symétriques et non symétriques.
- Le calcul du spectre d'absorption pour des mélanges contenant du cuivre et du nickel, suivi du calcul des CMAs et de la résolution directe de l'ETR à partir de ce nouveau spectre.

- Sur la base des premiers résultats obtenus avec le CuSO_4 , il serait pertinent d'approfondir l'étude de la dynamique d'apparition et de diffusion des raies métalliques dans le plasma. Ces raies sont initialement localisées dans la partie inférieure du plasma, puis se développent progressivement à mesure que les vapeurs métalliques se mélangent de manière homogène au plasma, ce qui survient environ $1\ \mu\text{s}$ après la décharge.
- Poursuivre les études sur la résolution spatiale du plasma en utilisant l'inversion d'Abel afin d'obtenir les paramètres locaux du plasma (température, densité électronique et composition). Les données ont été enregistrées, il reste à finaliser leur traitement. Il serait ensuite possible d'étudier la composition du plasma en calculant, par exemple, les rapports $[\text{Cu I}]/[\text{H I}]$, $[\text{Cu I}]/[\text{N I}]$ et $[\text{N I}]/[\text{H I}]$ en fonction de la position radiale.
- Dans cette manipulation que nous avons réalisée, les pourcentages de métaux (CuSO_4 % de Cu) sont beaucoup plus élevés que les limites de détection, car notre objectif est de réaliser un diagnostic du plasma et d'identifier les raies les plus intéressantes permettant de déterminer la densité électronique et la température. Pour la suite de cette étude, nous chercherons à atteindre des taux limites de détection, qui devraient être de l'ordre des valeurs autorisées par les normes (2 mg/L pour le Cu).

Résumé

Dans le cadre de la problématique liée à la détection de polluants dans l'eau via la technique LIBS (Laser Induced Breakdown Spectroscopy), un plasma de petite dimension est généré en focalisant une impulsion laser sur la surface de l'échantillon de l'eau. L'analyse spectrale et la simulation numérique de la lumière émise par le plasma permettent d'identifier et de quantifier les éléments atomiques contenus dans le milieu vaporisé. Dans les premières microsecondes après l'impact du laser, le plasma se refroidit principalement par pertes radiatives. Le rayonnement qui s'échappe du plasma représente une proportion significative, souvent entre 30% et 50% de l'énergie totale du plasma, en particulier à haute température, ce qui rend son étude intéressante pour la détermination des différents paramètres caractérisant le plasma. La résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR) est une approche fondamentale qui permet de déterminer le flux radiatif, la luminance et la divergence de flux radiatif au sein d'un plasma. La résolution directe de cette équation est difficile en raison de sa dépendance spectrale et géométrique, et par conséquent très coûteuse en temps de calcul. L'étude du transfert radiatif est donc souvent traitée par des méthodes approchées basées sur des hypothèses géométriques ou spectrales. La méthode du Coefficient d'Emission Nette (CEN), constitue une simplification géométrique de l'équation du transfert radiatif. Cette méthode suppose que le plasma est homogène, isotherme, isotrope, et de géométrie sphérique, et représente le rayonnement s'échappant du plasma par unité de volume et par unité d'angle solide. Par une simplification spectrale, les Coefficients Moyens d'Absorption (CMAs) découpent l'intervalle de fréquence en un certain nombre d'intervalles spectraux dans lesquels l'absorption totale est supposée constante. Ces coefficients sont obtenus selon différentes moyennes : la moyenne classique, la moyenne de Planck, la moyenne de Planck modifiée, la moyenne de Rosseland et la moyenne Hybride Planck-Rosseland. Ils remplacent alors les coefficients d'absorption totaux dans l'expression de l'ETR. Afin de valider les données utilisées dans ces méthodes approchées, nous avons également résolu l'ETR en 1D, le plus précisément semble, en simulant un plasma cylindrique présentant différents profils imposés de température à pression constante. Les résultats obtenus par ce calcul dit 'exact' ont ensuite été comparés à ceux déduits des différentes méthodes approchées. Enfin, en complément de cette étude théorique du rayonnement, ce travail se consacre aussi à la mise en place et à l'optimisation du dispositif expérimental destiné à l'analyse LIBS de l'eau. Il permet de réaliser une étude résolue spatialement, contrairement à la majorité des travaux rapportés dans la littérature où toute la lumière émise par le plasma est intégrée (utilisation d'une fibre optique). Cette technique est utilisée pour étudier le plasma produit par ablation laser dans l'eau déionisée, dans l'air, ainsi que dans une solution aqueuse préparée avec du sulfate de cuivre (CuSO_4) dissous dans de l'eau déionisée (DI), avec une concentration en cuivre de 2%. Outre l'étude des dimensions géométriques du plasma, la température et la densité électronique ont été déterminées pour différents instants de la décharge, pour ces trois configurations.

Mots-clés : Plasma thermique, Plasma induit par laser, Transfert radiatif, LIBS, Mélanges H_2O -Air, Coefficient d'Emission Nette, Coefficient Moyen d'Absorption, rayonnement, Spectroscopie.

Abstract

As part of the study on detecting pollutants in water using the Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) technique, a small sized plasma is produced by focusing a laser pulse onto the surface of the water sample. The spectral analysis and numerical simulation of the light emitted by the plasma make it possible to identify and quantify the atomic elements contained in the vaporized medium. During the first few microseconds following the laser impact, the plasma cools mainly through radiative losses. The radiation escaping from the plasma accounts for a significant portion often between 30% and 50% of the total plasma energy, especially at high temperatures, which makes its study particularly relevant for determining the various parameters that characterize the plasma. Solving the Radiative Transfer Equation (RTE) is a fundamental approach that enables the determination of the radiative flux, radiance, and flux divergence within a plasma. However, direct resolution of this equation is challenging due to its spectral and geometrical dependence, making it computationally expensive. Consequently, the study of radiative transfer is often addressed using approximate methods based on geometrical or spectral assumptions. The Net Emission Coefficient (NEC) method constitutes a geometrical simplification of the Radiative Transfer Equation (RTE). This method assumes that the plasma is homogeneous, isothermal, isotropic, and has a spherical geometry. It represents the radiation escaping from the plasma per unit volume and per unit solid angle. Through a spectral simplification, the Mean Absorption Coefficients (MACs) divide the frequency range into several spectral intervals in which the total absorption is assumed to be constant. These coefficients can be evaluated using different averaging approaches: the classical mean, the Planck mean, the modified Planck mean, the Rosseland mean, and the hybrid Planck–Rosseland mean. They then replace the total absorption coefficients in the expression of the RTE. To validate the data used in these approximate methods, we also solved the one-dimensional RTE with higher accuracy by simulating a cylindrical plasma exhibiting various prescribed temperature profiles at constant pressure. The results obtained from this so-called “exact” calculation were then compared with those derived from the different approximate methods.

Finally, in addition to this theoretical study of radiation, this work also focuses on the development and optimization of the experimental setup designed for LIBS analysis of water. This approach enables a spatially resolved study, unlike most works reported in the literature where the entire light emitted by the plasma is collected and integrated (typically using an optical fiber). This technique is employed to investigate the plasma generated by laser ablation in deionized water, in air, and in an aqueous solution prepared with copper sulfate (CuSO_4) dissolved in deionized water (DI), with a copper concentration of 2%. In addition to examining the geometrical dimensions of the plasma, its temperature and electron density were determined at different moments of the discharge for these three configurations.

Keywords: Thermal plasma, Laser-induced plasma, Radiative transfer, LIBS, H_2O -Air mixtures, Net Emission Coefficient, Mean Absorption Coefficient, Radiation, Spectroscopy.

ملخص

في سياق تحدي الكشف عن الملوثات في الماء باستخدام مطيافية الانهيار المستحث بالليزر، يتم توليد بلازما صغيرة بتركيز نبضة ليزر على سطح عينة الماء. يتيح التحليل الطيفي والمحاكاة العددية للضوء المنبعث من البلازما تحديد العناصر الذرية الموجودة في الوسط المتبخر وتقدير كميتها. في الميكروثانية الأولى بعد اصطدام الليزر، تبرد البلازما بشكل رئيسي من خلال الخسائر الإشعاعية. يمثل الإشعاع المتسرب من البلازما نسبة كبيرة، غالبًا ما تتراوح بين 30% و 50% من إجمالي طاقة البلازما، وخاصةً في درجات الحرارة العالية، مما يجعل دراستها قيمة لتحديد مختلف المعاملات التي تميز البلازما والسطوع وتباعد التدفق الإشعاعي داخل نهجًا أساسيًا يسمح بتحديد التدفق يُعد حل يُعد حل معادلة نقل الإشعاع نهجًا أساسيًا يسمح بالبلازما.

بتحديد التدفق والسطوع وتباعد التدفق الإشعاعي داخل البلازما. يُعد حل هذه المعادلة مباشرة أمرًا صعبًا نظرًا لاعتمادها على الطيف والهندسة، وبالتالي فهو مكلف للغاية من الناحية الحسابية. لذلك، غالبًا ما تُعالج دراسة انتقال الإشعاع باستخدام أساليب تقريبية تستند إلى افتراضات هندسية أو طيفية. تُشكل طريقة معامل الانبعاث الصافي تبسيطًا هندسيًا لمعادلة انتقال الإشعاع. تفترض هذه الطريقة أن البلازما متجانسة، ومتساوية الحرارة، ومتساوية الخواص، وكروية، وتمثل الإشعاع المتسرب من البلازما لكل وحدة حجم ولكل زاوية صلبة. من خلال التبسيط الطيفي، تُقسّم نطاق التردد إلى عدد من الفترات الطيفية التي يُفترض فيها أن يكون الامتصاص الكلي ثابتًا. تُحصل هذه المعاملات باستخدام طرق حساب المتوسطات المختلفة: المتوسط الكلاسيكي، ومتوسط بلانك، ومتوسط بلانك المُعدّل، ومتوسط روسلاند، ومتوسط بلانك-روسلاند الهجين. للتحقق من صحة البيانات المستخدمة في هذه الطرق التقريبية، قمنا أيضًا بحل معادلة نقل الإشعاع في بُعد واحد، بأقصى دقة ممكنة، من خلال محاكاة بلازما أسطوانية ذات أنماط درجة حرارة مختلفة مفروضة عند ضغط ثابت. ثم قورنت النتائج التي تم الحصول عليها من هذا الحساب "الدقيق" بتلك المستخلصة من الطرق التقريبية المختلفة. أخيرًا، بالإضافة إلى هذه الدراسة النظرية للإشعاع، يتناول هذا العمل أيضًا إنشاء وتحسين المنظومة التجريبية المخصصة لتحليل الماء. يسمح هذا بإجراء دراسة ذات حل مكاني، على عكس غالبية الدراسات المنشورة في المراجع حيث يتم دمج كل الضوء المنبعث من البلازما (باستخدام الألياف الضوئية). تُستخدم هذه التقنية لدراسة البلازما الناتجة عن الإزالة بالليزر في الماء منزوع الأيونات، وفي الهواء، وكذلك في محلول مائي من كبريتات النحاس مذاب في الماء منزوع الأيونات. إضافةً إلى دراسة الأبعاد الهندسية للبلازما، تم تحديد درجة الحرارة والكثافة الإلكترونية عند أزمنة مختلفة من التفريغ لهذه الحالات الثلاثة.

الكلمات المفتاحية: البلازما الحرارية، البلازما المستحثة بالليزر، النقل الإشعاعي، معامل الانبعاث الصافي، معامل الامتصاص المتوسط.

RÉFÉRENCES

- [1] R. K. Gautam, S. K. Sharma, S. Mahiya, and M. C. Chattopadhyaya, "Contamination of heavy metals in aquatic media: Transport, toxicity, and technologies for remediation," in *Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media*, Cambridge, U.K.: R. Soc. Chem., ch. 1, pp. 1-30, 2014.
- [2] NOR: SANP0720201A, JORF n°31 du 6 février 2007 : "Arrêté du 11 janvier 2007 relatif aux limites et références de qualité des eaux brutes et des eaux destinées à la consommation humaine mentionnées aux articles R. 1321-2, R. 1321-3, R. 1321-7 et R. 1321-38 du code de la santé publique". <https://www.legifrance.gouv.fr/loda/id/JORFTEXT000000465574>
- [3] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, and T. R. Loree, "Spectrochemical Analysis of Liquids Using the Laser Spark," *Appl. Spectrosc.*, vol. 38, no. 5, pp. 721, 1984.
- [4] R. Knopp, F. J. Scherbaum, and J. I. Kim, "Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions," *Fresenius J: Anal. Chem.*, vol. 355, pp. 16-20, 1996.
- [5] G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, and E. Tognoni, "Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique," *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, pp. 1102-1105, 1997.
- [6] C. D'Angelo, J. Gomba, D. Iriarte, and G. Bertucelli, "Trace element analysis in water by LIBS technique," *Proc. SPIE*, vol. 3572, pp. 534-541, 1999.
- [7] L. Fang, N. Zhao, M. Ma, D. Meng, Y. Jia, X. Huang, W. Liu, and J. Liu, "Detection of heavy metals in water samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with annular groove graphite flakes," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, Art. no. 034002, 2018.
- [8] H. R. Griem, "Principles of Plasma Spectroscopy," Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press, 1997.
- [9] J. J. Lowke, "Simple theory of free-burning arcs," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, no. 11, pp. 1873, 1979.
- [10] R. Hannachi, Y. Cressault, Ph. Teulet, Z. Ben Lakhdar, and A. Gleizes, "Net emission of H₂O-air-MgCl₂/CaCl₂/NaCl thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, Art. no. 205212, 2008.
- [11] Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, and A. Gleizes, "Net emission coefficient of air thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 35, no. 22, pp. 2925-2934, 2002.
- [12] A. Gleizes, Y. Cressault, and Ph. Teulet, "Mixing rules for thermal plasma properties in mixtures of argon, air and metallic vapours," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 5, Art. no. 055013, 2010.
- [13] Y. Cressault and A. Gleizes, "Calculation of diffusion coefficients in air-metal thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 43, pp. 1-15, 2010.
- [14] Y. Cressault, A. Gleizes, and G. Riquel, "Properties of air aluminum thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 26, pp. 1-12, 2012.
- [15] P. Kloc et al., "Influence of copper vapours on the radiative transfer in thermal air plasma," in *20th Int. Conf. Gas Discharges and Their Appl.*, Glasgow, U.K., pp. 25, 2014.
- [16] S. Fesenko, A. Veklich, V. Boretiskij, Y. Cressault, A. Gleizes, and P. Teulet, "Properties of thermal air plasma with admixing of copper and carbon," *13th High-Tech Plasma Process. Conf.*, *J. Phys. Conf. Ser.*, vol. 550, no. 1, pp. 1-8, 2014.
- [17] V. Aubrecht, M. Bartlova, and O. Coufal, "Radiative emission from air thermal plasmas with vapour of Cu or W," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 43, pp. 1-19, 2010.
- [18] L. Peyrou, L. Chemartin, Ph. Lalande, B. G. Chéron, Ph. Rivière, M. Y. Perrin, and A. Soufiani, "Radiative properties and radiative transfer in high pressure thermal air plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 45, pp. 1-12, 2012.

- [19] Y. Cressault, R. Hannachi, Ph. Teulet, A. Gleizes, J. P. Gonnet, and J. Y. Battandier, "Influence of metallic vapours on the properties of air thermal plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, no. 3, pp. 1-9, 2008.
- [20] R. Hannachi, Y. Cressault, D. Salem, Ph. Teulet, L. Béji, and Z. Ben Lakhdar, "Mean absorption coefficient of H₂O-air-MgCl₂/CaCl₂/NaCl thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, Art. no. 485206, pp. 1-10, 2012.
- [21] A. K. Kagoné, Z. Koalaga, and F. Zougmore, "Calculation of air-water vapor mixtures thermal plasmas transport coefficients," *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 29, no. 1, pp. 1-15, 2012.
- [22] A. K. Kagoné, N. Kohio, W. C. Yaguibou, Z. Koalaga, and F. Zougmore, "Thermodynamic properties calculation of air-water vapor mixtures thermal plasmas," *Glob. J. Pure Appl. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 37-49, 2018.
- [23] N. Kohio, A. K. Kagoné, Y. Wèpari Charles, Z. Koalaga, and F. Zougmore, "Influence of metallic copper vapors on the chemical composition of a mixture of air and water vapor thermal plasmas in the temperature range 1000 K to 20000 K," *Am. J. Nano Res. Appl.*, vol. 8, no. 3, pp. 50-57, 2020.
- [24] A. Gleizes and Y. Cressault, "Effect of metal vapours on the radiation properties of thermal plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 37, pp. 581-600, 2017.
- [25] N. Kabbaj, "Etude du transfert d'un plasma thermique d'air : Influence des propriétés radiatives dans la modélisation d'un arc libre," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 2019.
- [26] E. Raveloharinjaka, "Transferts radiatifs dans les plasmas thermiques air cuivre," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 2020.
- [27] P. Kloc, V. Aubrecht, M. Bartlova, and O. Coufal, "Radiation transfer in air and air-Cu plasmas for two temperature profiles," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, no. 5, 2015.
- [28] H. R. Griem, "High-Density Corrections in Plasma Spectroscopy," *Physical Review*, vol. 128, no 3, pp. 997-1003, 1962.
- [29] Ph. Teulet, "Etude des écarts à l'équilibre radiatif et thermique dans les plasmas air et air sodium sodium. Application au diagnostic spectroscopique," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1998.
- [30] A. W. Drawin and P. Felenbok, "Data for Plasma in Local Thermodynamic Equilibrium," Gauthier-Villars, Paris, 1965.
- [31] Y. Ralchenko, A.E. Kramida, and J. Reader, & NIST ASD Team 2008, 2009 NIST Atomic Spectra Database (Version 3.1.5). National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD. Available online at <http://physics.nist.gov/asd3>.
- [32] R.L. Kurucz, consultable en ligne à l'adresse : <http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [33] J. M. Chase, C. A. Davies, J. R. J. Downey, D. J. Frurip, R. A. McDonald, and A. N. Syverud, "JANAF Thermochemical Tables", 3rd Edition, Journal of Physical and Chemical Reference Data, vol. 14, U.S. National Bureau of Standards, 1985.
- [34] K. P. Huber and G. Herzberg, "Molecular spectra and molecular structure: Constants of diatomic molecules," Van Nostrand Reinhold, New York, vol. 4, 1979.
- [35] J. Bacri and S. Raffanel, "Calculation of some thermodynamic properties of air plasmas: Internal partition functions, plasma composition, and thermodynamic functions", *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 7, no 1, pp. 53-87, 1987.
- [36] P. M. Morse, "Diatomic Molecules According to the Wave Mechanics. II. Vibrational Levels", *Physical Review*, vol. 34, pp. 57-64, 1929.
- [37] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra of Polyatomic Molecules*, Van Nostrand, New York, 1945.
- [38] W. B. White, S. M. Johnson, and G. B. Dantzig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 28, no. 5, pp. 751-755, 1958.

- [39] P. André, “Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l’équilibre et hors d’équilibre thermodynamique,” Thèse de l’Université Blaise-Pascal, Clermont-Ferrand, 1995.
- [40] O. Živný, “Composition and Thermodynamic Functions of Non Ideal Plasma,” *European Physical Journal D*, vol. 54, pp. 349-367, 2009.
- [41] X. Baumann, “Étude de la composition chimique et des propriétés thermodynamiques et radiatives d’un plasma de $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$ en condition de déséquilibre thermique,” Thèse de l’Université Paul Sabatier Toulouse, 2019.
- [42] Ph. Teulet, J. P. Sarrette, and A. M. Gomes, “Collisional-radiative modelling of one-and two-temperatue air and air-sodium plasmas at atmospheric pressure with temperatures of 2000-12000 K,” *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 70, no 2, pp. 159-187, 2001.
- [43] D. Godin, “Calcul de compositions chimiques de plasmas à l’équilibre thermodynamique application à la modélisation de l’ablation dans les disjoncteurs,” National Library of Canada Bibliothèque nationale du Canada, Ottawa, 2000.
- [44] D. Godin and J. Y. Trépanier, “A robust and efficient method for the computation of quilibrium composition in gaseous mixtures,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 24, no 3, pp. 447-473, 2004.
- [45] H. Hingana, “Contribution à l’étude des propriétés des plasmas à deux températures : application à l’argon et l’air,” Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, 2010.
- [46] A. Mercado Cabrera, “Modélisation de la cinétique chimique d’un plasma en extinction dans un disjoncteur basse tension,” Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, 2003.
- [47] M. I. Boulos, P. Fauchais, and E. Pfender, “Thermal Plasmas,” Boston, MA: Springer US, 1997.
- [48] M. Gongassian, “Etude théorique du rayonnement émis pas un plasma d’hexafluorure de soufre,” Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, 1986.
- [49] C. Jan, “Etude du transfert radiatif dans des plasmas thermiques des Mélanges $\text{SF}_6\text{-C}_2\text{F}_4$: Application à la simulation de disjoncteurs haute tension,” Thèse de l’Université Paul Sabatier de Toulouse, 2013.
- [50] A. Gleizes, M. Gongassian, and B. Rahmani, “Continuum absorption coefficient in SF_6 and $\text{SF}_6\text{-N}_2$ mixture plasmas,” *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 22, no 1, pp. 83-89, 1989.
- [51] D. Hofsaess, “Photoionization cross sections calculated by the scaled Thomas Fermi method ($h\nu \leq 50$ eV),” *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 24, no 4, pp. 285-321, 1979.
- [52] J. C. Stewart and M. Rotenberg, “Wave functions and transition prob abilities in scaled thomas-Fermi ion potentials,” *Phys. Rev.*, vol. 156, no. 1, pp. 230, Apr. 1967.
- [53] S. Okuda, Y. Ueda, Y. Murai, T. Miyamoto, Y. Doi, and C. Uenosono, “Spectroscopic Approach to the Analysis of High Current Arcs in SF_6 ,” *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 8, no 4, pp. 395-399, 1980.
- [54] E. J. Robinson and S. Geltman, “Single- and Double-Quantum Photodetachment of Negative Ions,” *Physical Review*, vol. 153, no 1, pp. 4-8, 1967.
- [55] E. W. McDaniel, “Collision Phenomena in Ionized Gases,” Wiley, New York. Chap. 8, pp. 413, 1964.
- [56] K. F. Scheibner, A. U. Hazi, and R. J. W. Henry, “Electron-impact excitation cross sections for transition s in atomic copper,” *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, vol. 35, no. 11, pp. 4869-4872, 1987.
- [57] D. Feldmann, R. Rackwitz, E. Heinicke, and H. J. Kaiser, “Electron a nities of some elements,” *Phys. Lett. A*, vol. 45, no. 5, pp. 404, 1973.
- [58] J. Callaway and D. H. Oza, “Total and ionization cross sections in a simplified model of electron hydrogen scattering,” *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, vol. 29, no. 5, pp. 2416-2420, 1984.
- [59] Z. Felfli, A. Z. Msezane, and D. Sokolovski, “Low-energy electron elastic scattering from Mn, Cu, Zn, Ni, Ag, and Cd atoms,” *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, vol. 83, no. 5, 2011.
- [60] F. Cabannes and J. Chapelle, “Spectroscopic plasma diagnostic,” *Reactions Under Plasma Conditions*, Venugopalan, John Wiley and Sons, vol. 3, no 07, pp.367-469, 1971.

- [61] W. Karzas and R. Latter, "Electron Radiative Transitions in a Coulomb Field," *Astrophysical journal*, vol. 6, no. 55, pp. 167-212, 1961.
- [62] I. Grant, "Calculation of Gaunt Factors for Free-Free Transitions Near Positive Ions," *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, vol. 118, no 3, pp. 241-257, 1958.
- [63] P. M. Schuster, *Moving the Stars. Christian Doppler, His Life, His Works and Principle, and the World After*. Living Edition Publishers, Austria, UK, USA, 2005.
- [64] G. Traving, "Interpretation of line broadening and line shift in Plasma diagnostics," North Holland: W. Lochte-Holtgreven, 1968.
- [65] B. Rahmani, "Calcul d'émission nette du rayonnement des arcs dans le SF₆ et dans les mélanges SF₆-N," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1989.
- [66] B. Liani, "Calcul du coefficient d'émission nette dans les plasmas thermiques formés de mélanges de gaz et de vapeur métallique," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse.
- [67] S. Sahal-Brechot, "Impact Theory of the Broadening and Shift of Spectral Lines due to Electrons and Ions in a Plasma," *Astronomy and Astrophysics*, Vol. 1, pp. 91, 1969.
- [68] H. R. Griem, "Spectral Line Broadening by Plasmas". 1974.
- [69] D. Karabourniotis, "Spectroscopie des décharges dans le mercure en régime alternatif," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 1977.
- [70] S. Trajmar, W. Williams, and S. K. Srivastava, "Electron-Impact Cross Sections for Cu Atoms," *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 10, no. 16, pp. 3323-3332, 1977.
- [71] S. Sahal-Brechot and H. Van Regemorter, "L'élargissement des raies spectrales par chocs. II. Théorie générale de l'élargissement par chocs électroniques," *Annales d'Astrophysique*, vol. 27, pp. 739-756, 1964.
- [72] G. Herzberg and S. Mrozowski, "Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules," *American Journal of Physics*, vol. 19, no 6, pp. 390-391, 1951.
- [73] T. Billoux, "Elaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas de type CwHxOyNz et application au transfert radiatif pour des mélanges air, CO₂ et CO-H₂," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 2013.
- [74] Y. Babou, P. Rivière, M.Y. Perrin, and A. Soufiani, "Spectroscopic data for the prediction of radiative transfer in CO₂-N₂ plasmas," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, no 1-2, pp. 89-108, 2009.
- [75] S. Chauveau, C. Deron, M. Y. Perrin, P. Rivière, and A. Soufiani, "Radiative transfer in LTE air plasmas for temperatures up to 15000 K," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 77, no 2, pp. 113-130, 2003.
- [76] L. Klynning and P. Pagès, "The Band Spectrum of N²⁺," *Physica Scripta*, vol. 25, no 4, pp. 543-560, 1982.
- [77] T. Billoux, Y. Cressault, V. Boretskij, A. N. Veklich, and A. Gleizes, "Net emission coefficient of CO₂-Cu thermal plasmas: Role of copper and molecules," *J. Phys., Conf. Ser.*, vol. 406, 2012.
- [78] J. J. Lowke, "Simple theory of free-burning arcs," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 12, no 11, pp. 1873-1886, 1979.
- [79] R. W. Liebermann and J. J. Lowke, "Radiation emission coefficients for sulfur hexafluoride arc plasmas," *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 16, no. 3, pp. 253-264, 1976.
- [80] Y. Cressault, "Propriétés des plasmas thermiques dans des mélanges argon-hydrogène cuivre," Thèse de l'Université Paul Sabatier de Toulouse, 2001.
- [81] M. F. Modest, "Radiative heat transfer," 3. ed. New York: Acad. Press, 2013.
- [82] S. Kozu, T. Fujino, T. Yoshino, and T. Mori, "Radiative transfer calculation of CO₂ thermal plasma using a Hybrid Planck-Rosseland mean absorption coefficient," *Proc. 22nd Int. Conf. Gas Discharges Appl.*, Novi Sad, Serbia, pp. 127-130, 2018.
- [83] C. Jan, Y. Cressault, A. Gleizes, and K. Bousoltane, "Calculation of radiative properties of SF₆-C₂F₄ thermal plasmas-application to radiative transfer in high-voltage circuit breakers modelling," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 47, no 1, pp. 015204, 2014.

- [84] H. Z. Randrianandraina, Y. Cressault, and A. Gleizes, "Improvements of radiative transfer calculation for SF₆ thermal plasmas," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 44, no 19, pp. 1 24, 2011.
- [85] P. Kloc, V. Aubrecht, and M. Bartlova, "Numerically optimized band boundaries of Planck mean absorption coefficients in air plasma," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 50, no 30, pp 118, 2017.
- [86] A. Erraki, Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, and A. Gleizes, "Determination of radiative transfer in thermal plasmas: application to various gases or mixtures of gas and vapor (Air, Al, and Ar-Fe)," *XIVth Int. Symp. Plasma Chem.*, vol. 1, pp. 337342, 1999.
- [87] J. Debras-Guédon and N. Liodec, "De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur à ondes lumineuses par émission induite de rayonnement (laser à rubis), comme source énergétique pour l'excitation des spectres d'émission des éléments," *Comptes Rendus de l'Académie des Sciences*, vol. 257, pp. 3336-3339, 1963.
- [88] L. J. Radziemski, D. A. Cremers, and T. R. Loree, "Detection of beryllium by laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 38, no. 1-2, pp. 349-355, 1983.
- [89] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, "Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectrometry," *Analytical Chemistry*, vol. 55, pp. 1252-1256, 1983.
- [90] J. R. Wachter and D. A. Cremers, "Determination of uranium in solution using laser-induced breakdown spectroscopy," *Applied Spectroscopy*, vol. 41, pp. 1042-1048, 1987.
- [91] A. E. Pichahchy, D. A. Cremers, and M. J. Ferris, "Detection of metals underwater using laser-induced breakdown spectroscopy," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 52, pp. 25, 1997.
- [92] J. B. Sirven, "Détection de métaux lourds dans les sols par spectroscopie d'émission sur plasma induit par laser (LIBS)," Thèse de l'Université Bordeaux 1, Bordeaux, 2006.
- [93] C. Gauthier, "Développement de la technique de double impulsion laser pour améliorer les performances analytiques de l'ablation laser couplée à la spectroscopie d'émission optique (AL/SEO) sur solides. Applications nucléaires et géologiques," Thèse de l'Université Henri Poincaré, Nancy I, Nancy, 2005.
- [94] J. Moros and J. Laserna, "Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of organic compounds," A Review. *Appl Spectrosc*, 2019.
- [95] J.L. Gottfried, F.C. De Lucia, C.A. Munson and A.W. Miziolek, "Laser-induced Breakdown Spectroscopy for Detection of Explosives Residues," A Review of Recent Advances, Challenges, and Future Prospects. *Anal Bioanal Chem*, 2009.
- [96] B. Li , D. Zhang, J. Liu, Y. Tian, Q. Gao and Z. Li, "A Review of Femtosecond Laser-Induced Emission Techniques for Combustion and Flow Field Diagnostics," *Appl Sci*, 2019.
- [97] G. M Weyl, "Physics of laser-induced breakdown," in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Eds. New York, NY, USA: Marcel Dekker, 1989.
- [98] D. A. Cremers and L. J. Radziemski, "Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy," Hoboken, NJ, USA: John Wiley & Sons, 2006.
- [99] H. R. Griem, "Plasma Spectroscopy". New York, NY, USA: McGraw-Hill, 1964.
- [100] G. Bekefi, C. Deutsch, and B. Yaakobi, "Spectroscopic diagnostics of laser plasmas," in *Principles of Laser Plasmas*, New York, NY, USA: Wiley-Interscience, 1976, ch. 13, pp. 549-641.
- [101] W. Lochte-Holtgreven, "Plasma Diagnostics". New York, NY, USA: North-Holland Publishing Company, 1968.
- [102] R. G. Root, "Modeling of post-breakdown phenomena," in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Eds. New York, NY, USA: Marcel Dekker, 1989.
- [103] Y. W. Kim, "Fundamentals of analysis of solids by laser-produced plasmas," in *Laser-Induced Plasmas and Applications*, L. J. Radziemski and D. A. Cremers, Eds. New York, NY, USA: Marcel Dekker, 1989.

- [104] C.B. Faye, “Détection des polluants métalliques particuliers dans les liquides par la spectroscopie de plasma induit par laser,” Thèse de l’Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2014.
- [105] P. Gibbon, “Short Pulse Laser Interactions with Matter,” London, U.K: Imperial College Press, 2005.
- [106] M. P. Chuchman, A. K. Shuaibov, and L. Mesarosh, “Effect of air pressure on the spatial and emission characteristics of an aluminum laser torch under subthreshold conditions of ablation,” *Technical Physics*, vol. 56, no. 1, pp. 117-120, 2011.
- [107] A. Miziolek, V. Palleschi, and I. Schechter, “Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS): Fundamentals and Applications”. Cambridge, U.K.: Cambridge University Press, pp. 615, 2006.
- [108] A. M. El Sherbini, H. Hegazy, and T. M. El Sherbini, “Measurement of electron density utilizing the H α line from laser-produced plasma in air,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 61, pp. 532-539, 2006.
- [109] Y. Tian, L. Cheng, Y. Su, and C. Dong, “Temperature determination of laser-induced plasma in water,” *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 34, no. 2, pp. 025012, 2025.
- [110] N. Ghosh, B. R. Geethika, J. Thomas, and L. Sharma, “A comprehensive collisional radiative model for laser-produced Al plasma,” *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 34, pp. 055015, 2025.
- [111] S. Yang, D. Zhang, and N. Chen, “Self-absorption effects of laser-induced breakdown spectroscopy under different gases and gas pressures,” *Plasma Science and Technology*, vol. 25, pp. 025501, 2023.
- [112] Teledyne Princeton Instruments | Teledyne Vision Solutions.
- [113] QUANTEL Q-Smart 850 mJ-Laser Nd:YAG double fréquence, Quantel Laser. [en ligne]. Disponible sur : https://www.quantel-laser.com/fr/produits/item/Q-SMART-850mj_fr.html (consulté le 9 juin 2025).
- [114] J. Ashkenazy, R. Kipper, and M. Caner, “Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines,” *Physical Review A*, vol. 43, pp. 5568–5574, 1991.
- [115] One Source. Unlimited Vision. | Teledyne Vision Solutions
- [116] K. Rifai, S. Laville, F. Vidal, M. Sabsabi, and M. Chaker, “Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV–IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy,” *Analytical Atomic Spectrometry*, vol. 27, pp. 276-283, 2012.
- [117] I. Goncharova, D. Guichaoua, S. Taboukhat, A. Tarbi, T. Chtouki, H. Erguig, and B. Sahraoui, “Laser-induced breakdown spectroscopy application for heavy metals detection in water: A review,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 217, pp. 106943, Jul. 2024.
- [118] L. J. Radziemski, T. R. Loree, D. A. Cremers, and N. Hoffman, “Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols,” *Analytical Chemistry*, vol. 55, no. 8, pp. 1246–1252, 1983.
- [119] S. S. Harilal, C. V. Bindhu, R. C. Issac, V. P. N. Nampoori, and C. P. G. Vallabhan, “Electron density and temperature measurements in a laser-produced carbon plasma,” *Journal of Applied Physics*, vol. 82, no. 5, pp. 2140-2146, 1997.
- [120] J. Ashkenazy, R. Kipper, and M. Caner, “Spectroscopic measurements of electron density of capillary plasma based on Stark broadening of hydrogen lines,” *Phys. Rev. A*, vol. 43, pp. 5568, 1991.
- [121] C. Aragón and J. A. Aguilera, “Characterization of laser-induced plasmas by optical emission spectroscopy: A review of experiments and methods,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, no. 9, pp. 893-916, 2008.
- [122] J. A. Aguilera and C. Aragón, “Characterization of laser-induced plasmas by emission spectroscopy with curve-of-growth measurements. Part I: Temporal evolution of plasma parameters and self-absorption,” *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 63, no. 7, pp. 784-792, Jul. 2008.

- [123] E. Grifoni, S. Legnaioli, M. Lezzerini, V. Palleschi, and E. Tognoni, "Extracting time-resolved information from time-integrated laser-induced breakdown spectra," *Applied Mathematics*, vol. 2014, pp. 849310, 2014.
- [124] L. C. L. Borduchi, D. M. B. P. Milori, and P. R. Villas-Boas, "Study of the effects of detection times in laser-induced breakdown spectroscopy and missed variation of plasma parameters with gate width," *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, vol. 185, pp. 106409, 2022.
- [125] W. Lei, "Temporal and spatial characteristics of laser-induced plasma on organic materials and quantitative analysis of the contained inorganic elements," Thèse de l'Université Claude Bernard Lyon 1, Lyon, 2014.
- [126] R. W. P. McWhirter, "Spectral intensities," in *Plasma Diagnostic Techniques*, R. H. Huddleston and S. L. Leonard, Eds. New York, NY, USA: Academic Press, pp. 201-264, 1965.
- [127] R. Hannachi, "Étude expérimentale et propriétés radiatives d'un plasma thermique induit par impact laser à la surface de milieux aqueux H_2O - CaCl_2 / MgCl_2 / NaCl ," Thèse de l'Université Paul Sabatier, Toulouse, 2007.

Computational Study of the Net Emission Coefficient of H_2O –Air–Cu and H_2O –Air–Ni Thermal Plasma

Imane Bendida¹, Yann Cressault², Bachir Liani, and Flavien Valensi³

Abstract—The determination of the radiation emitted by thermal plasmas is a very complex problem due to the temperature gradients, species densities, and their complex distribution. Several methods can be used to calculate the radiation emitted, based on various approaches such as geometrical, spectral, statistical, as well as computational simulations. This article presents the computation of net emission coefficients (NECs) for thermal plasma mixtures of H_2O –air–Cu and H_2O –air–Ni. The calculations were performed for isothermal, spherical, and homogeneous plasmas, under the assumption of local thermodynamic equilibrium (LTE), at pressures up to 10 atm and over a temperature range of 300–30000 K. The NEC was obtained by summing the various contributions from atomic continua, molecular continua, atomic lines, and molecular bands. The results emphasize the impact of three parameters on the NECs: temperature, pressure, and plasma thickness. They also demonstrate the crucial importance of metallic vapors on low-temperature plasma radiation owing to the low ionization energy of neutral Cu and Ni compared to the neutral species O, H, and N present in H_2O and air. The values of NEC allow for the estimation of radiative losses in the hot zones of the plasma, in numerical modeling, especially devoted to laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applications.

Index Terms—Equilibrium, H_2O –air–Cu/Ni mixtures, net emission coefficient (NEC), radiative transfer equation (RTE), thermal plasmas.

I. INTRODUCTION

HEAVY metal contamination of water is a significant environmental and health risk globally. Heavy metals, including copper (Cu), nickel (Ni), iron (Fe), zinc (Zn), cobalt (Co), chromium (Cr), and manganese (Mn), occur naturally in the environment, but human activities intensify their concentration in aquatic ecosystems. The main sources of this pollution include industrial dump, mining activities, urban waste, and the use of chemicals in agriculture.

Received 15 November 2024; revised 28 January 2025 and 15 April 2025; accepted 28 May 2025. The review of this article was arranged by Senior Editor F. Taccogna. (Corresponding author: Imane Bendida.)

Imane Bendida is with the Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), Université de Toulouse, 31062 Toulouse, France, and also with the Laboratory of Theoretical Physics (LPT), University of Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria (e-mail: bendida@laplace.univ-tlse.fr).

Yann Cressault and Flavien Valensi are with the Laboratoire Plasma et Conversion d'Énergie (LAPLACE), Université de Toulouse, 31062 Toulouse, France (e-mail: cressault@laplace.univ-tlse.fr; valensi@laplace.univ-tlse.fr).

Bachir Liani is with the Laboratory of Theoretical Physics (LPT), University of Tlemcen, Tlemcen 13000, Algeria (e-mail b_liani2000@yahoo.fr).

Color versions of one or more figures in this article are available at <https://doi.org/10.1109/TPS.2025.3575301>.

Digital Object Identifier 10.1109/TPS.2025.3575301

Although these metals are essential in trace amounts for biological metabolism, elevated levels can cause toxic effects [1]. The decree [2] sets limit values for various substances in water. For copper, the maximum authorized concentration in drinking water is 2 mg/L. For nickel, the limit stands at 0.2 mg/L. These values are designed to protect human health and the environment from the risks associated with water pollution.

To detect contaminants before they become a threat to health or the environment, laboratories must have certain analytical techniques that guarantee high-quality results even when contaminants are only traceable. Among the analytical methods used, many studies have focused on the detection of sewage using analysis of a laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) on the surface of the liquid target [3], [4], [5], [6]. LIBS is a highly potential technique, and it is very effective in characterizing complex environments without the need for conventional chemical methods. Its versatility, ease of implementation, quick response, high sensitivity, and ability to perform remote and in situ analyses enable the identification of pollutants and their concentrations at any given moment, without risk.

In the first milliseconds after the impact of a laser of approximately 100 mJ [7], the plasma generated by the irradiation of the sample surface cools primarily through radiative losses. The radiation that escapes from the plasma represents a significant proportion, often between 30% and 50% of the total plasma energy, especially at high temperatures [8], making its study essential for determining the various parameters that characterize the plasma. Understanding the radiation emitted by the plasma is essential for any modeling, particularly in determining the temperature profiles within the medium.

The determination of the radiation emitted by thermal plasmas is a very complex problem due to the temperature gradients, species densities, and their complex distribution. Moreover, it does not depend solely on the frequency of the spectrum, the geometry of the medium, and the temperature. Several methods can be used to calculate the radiation emitted, based on various approaches such as geometrical (using the net emission coefficient (NEC) method), spectral (using the mean absorption coefficient (MAC) method), statistical (the Monte Carlo method), as well as computational simulations (the finite volume method and the finite element method).

Until recent years, the digital processing of radiative transfer has been carried out using simplifying assumptions whose

validation has not always been justified. The NEC, introduced by Lowke [9], represents a geometric simplification of the radiative transfer equation (RTE). This method considers the plasma as homogeneous and isothermal, and it quantifies the radiation escaping from the plasma per volume unit and per solid angle unit. The term “net” refers to the difference between the radiation emitted and absorbed by the plasma. This method is highly useful, allowing the estimation of radiative losses in the hottest zones with relatively good accuracy [9].

The aim of this work is to calculate NEC for thermal plasmas formed from H_2O –air–Cu and H_2O –air–Ni mixtures, for temperatures between 300 and 30000 K, and pressures up to 10 atm. This calculation is performed under the assumption of local thermodynamic equilibrium (LTE), with the plasma assumed to be isothermal and of spherical geometry. These parameters have been chosen in accordance with LIBS operation on water contaminated by copper and nickel that play, as heavy metals, a significant role in water pollution. The considered concentrations in the plasma are 2% and 0.2%. Since the process is operated in air, nitrogen (and oxygen) has to be considered due to the influx of surrounding gases. The plasma generated by the LIBS technique can reach a state close to LTE under well-defined conditions, typically a few hundred nanoseconds after the laser pulse, and in localized regions where collisional processes dominate over radiative ones—i.e., when collision times are significantly shorter than those of other mechanisms occurring in the plasma. However, LTE is not established immediately following the laser–matter interaction. In this study, we focus on a later stage of the plasma evolution (delay $\geq 1 \mu\text{s}$), where the conditions may allow the plasma to be considered in LTE.

The calculation of the NEC has been the subject of several previous works. The first work was devoted to the calculation of the radiation emitted by plasmas formed monoatomic gases and a simple mixture of pure gases without or with metal vapors. Later, this type of calculation was generalized for plasma formed of polyatomic gases where the molecular spectrum is taken into account mainly at temperatures below 5000 K. For example, radiative transfer in air [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19]; H_2O [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], [17], [18], [19], [20], [21], [22], [23]; and air–Cu [24], [25], [26], [27] was studied. However, no data were obtained for H_2O –air mixtures containing Cu and Ni vapors.

The work presented here concerns the study of NEC in a laser-induced plasma, with a specific application to the detection of pollutants in water. This problem has already been addressed in the case of a laser-induced thermal plasma on the surface of aqueous media H_2O –air– $\text{CaCl}_2/\text{MgCl}_2/\text{NaCl}$ [10]. However, it is important to emphasize that our study focuses specifically on the detection of pollutants, with particular interest in Cu and Ni heavy metals, while the work of [10] deals with NEC of laser-induced plasmas in aquatic environments containing alkaline salts.

The calculation volume dimensions in this study were defined based on the size of the plasma generated during LIBS experiments, which varies between 2 and 3 mm. Additionally,

plasma pressure can reach high values, exceeding 10 atm immediately after the laser pulse before dropping back to atmospheric levels, around 1 atm. In the experiments, the laser is focused slightly above the water surface. That means that breakdown occurs in air, and then, the plasma grows in size and eventually interacts with water. This is sufficient to obtain a plasma containing water and heavy metals vapors without causing large water droplets ejection, which can be an issue with contaminated water. The result is that the metal lines are initially located at the lower part of the plasma. Then, they grow until metal vapors mix homogeneously with the plasma, which occurs about $1 \mu\text{s}$ after breakdown. Since this process plays an important role in plasma formation, it is interesting to study this step. However, during the first microsecond of the discharge, the plasma emission is dominated by continuum radiation, and atomic or ionic lines are not always easily observed. This is why high enough concentrations have been considered in this article (0.02%–2%), even if this is strongly above the accepted limits for drinkable water.

The first part of this article will quickly recall the plasma composition. Next, we will study the different processes responsible for radiation in a plasma, starting with the radiative mechanisms responsible for continuous radiation: radiative recombination, radiative attachment, bremsstrahlung, and molecular continuum. Then, we will focus entirely on ray radiation, broadening phenomena (Stark, van der Waals, resonance, and Doppler), and molecular bands. Finally, we will discuss the NEC method. We will conclude this article with a discussion of the NEC results obtained for the different mixtures of H_2O –air–Cu and H_2O –air–Ni, according to the temperature, pressure, and size of the plasma. We will also deal with the influence of Cu and Ni metal vapor on the radiation emitted by the H_2O –air–Cu and H_2O –air–Ni mixtures.

II. THEORETICAL BASIS

A. Calculation of Composition

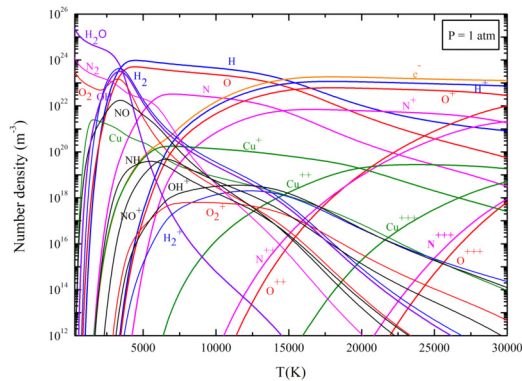
Calculating the chemical composition of plasma is a fundamental and essential step in studying its radiative properties. In this work, we determine the plasma composition using the mass action law, which is based on the chemical principles outlined by Godin and Trépanier [28], [29], assuming LTE as a function of temperature and pressure. This calculation requires knowledge of the partition functions of atomic, diatomic, and polyatomic species, as well as the establishment of LTE laws. The internal partition functions of atoms and their ions are derived from the work of Drawin and Felenbok [30]. For diatomic molecules, they are calculated using the Morse potential minimization method [31], and for polyatomic species, they are determined according to Herzberg [32]. The spectroscopic data required for the calculation of molecular partition functions, including vibrational frequencies, degeneracies, rotational constants, Dunham coefficients, moments of inertia, and symmetry numbers, are sourced from the works of Huber and Herzberg [33] and Chase et al. [34].

Table I summarizes the vibrational levels ν_{max} values for each electronic state of the following molecules: N_2 , N_2^+ , O_2 , O_2^+ , O_2^- , NO, NO^+ , OH, OH^+ , OH^- , NH, NH^+ , H_2 , H_2^+ , and

TABLE I

VIBRATIONAL LEVELS FOR ELECTRONIC STATES PRESENT IN H₂O–AIR–Cu/Ni MIXTURES

Molecules	Electronic state (v_{max})	Molecules	Electronic state (v_{max})
N ₂	X(46); A(26); B(30); C(4)	OH ⁺	X(19); a(21); A(7); b(12); c(8)
N ₂ ⁺	X(53); A(61); B(23); C(12)	OH ⁻	X(12)
O ₂	X(32); a(29); b(26); A(9); B(14)	NH	X(11); a(12); b(13); A(6); C(0)
O ₂ ⁺	X(46); a(28); A(23); B(29)	NH ⁺	X(21); a(15); B(21); C(12)
O ₂ ⁻	X(30)	H ₂	X(10); C(10)
NO	X(73); A(17); B(28); C(12); B'(10); F(8)	H ₂ ⁺	X(13)
NO ⁺	X(73); a(53); b(26); b'(26); A(16)	H ₂ ⁻	X(6)
OH	X(12); A(7); B(0)		

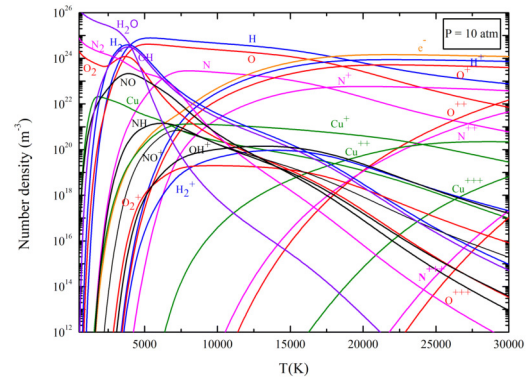
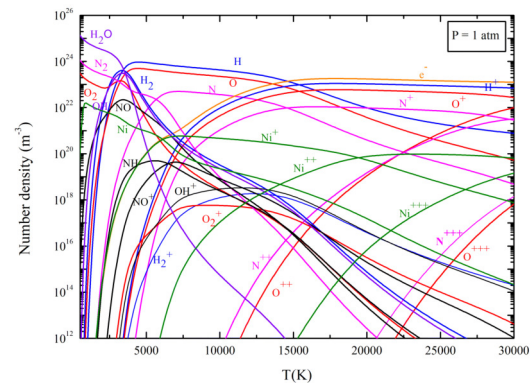
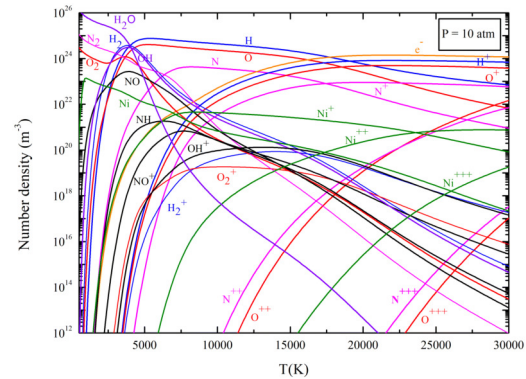
Fig. 1. Composition of a 90%H₂O–9.8%air–0.2%Cu mixture plasma at 1 atm.

H₂. These electronic states, along with their internal levels v , are those considered in our calculations of the internal partition functions of the molecules.

In our study, we calculated the plasma composition for temperatures ranging from 300 K to 30000 K. This temperature range has been defined to meet the requirements of plasma modeling. To simulate the plasma evolution from its creation to extinction, this calculation takes into account the 52 species present in the medium, categorized in Table II.

For example, Figs. 1–4 show the evolution of the densities of selected species as a function of temperature for H₂O–air–Cu and H₂O–air–Ni mixtures at two pressure levels: 1 and 10 atm.

Although these figures do not represent the entirety of species, the species displayed in Figs. 1–4 were selected based on their high densities, exceeding 10^{12} m^{-3} . It is evident that molecular species are very predominant at low temperatures, below 7500 K. For temperatures between 7500 and 15000 K, the neutral species O, N, H, Cu, and Ni become dominant due to the dissociation reactions of molecular species. Above 15000 K, neutral atoms play only a minor role compared to the high densities of electrons and charged species. As the

Fig. 2. Composition of a 90%H₂O–9.8%air–0.2%Cu mixture plasma at 10 atm.Fig. 3. Composition of a 90%H₂O–9.8%air–0.2%Ni mixture plasma at 1 atm.Fig. 4. Composition of a 90%H₂O–9.8%air–0.2%Ni mixture plasma at 10 atm.

pressure increases, we observe a rise in the densities of all species, along with a shift in species dissociation toward higher temperatures.

B. Processes of Radiation Emission

Calculating the radiation emitted by thermal plasmas is highly complicated due to temperature gradients, species densities, and the complex distribution of these parameters. In fact, many spectral lines are superimposed on a continuous background, which itself results from several processes: radiative recombination, radiative attachment, bremsstrahlung, and

the molecular continuum. For spectral line processing, determining line profiles is essential. To achieve this, broadening phenomena must be studied. This radiation depends on the spectrum's frequency, temperature, geometry, and the nature of the medium.

1) *Atomic Continuum*: The atomic continuum is the result of several atomic processes:

a) *Radiative Recombination*: When an electron is captured by an ion with charge (ze), a photon is emitted, resulting in the formation of either a neutral atom or an ion with charge $(z-1)e$. The emission coefficient is described in [35]

$$\varepsilon_{\lambda}^{\text{rec}}(T) = C_1 \cdot \frac{c}{\lambda^2} \cdot \frac{n_e n_{z+}}{Q_{\text{int}}^{z+}(T)} \cdot \frac{z_{z+}^2}{T^{\frac{1}{2}}} \cdot \left[-\exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right) \right] \cdot g_1^{z+} \cdot \xi_{\lambda}^{(z-1)+}(T) \quad (1)$$

where n_e and n_{z+} are the respective densities of the electron and ion with charge (ze) in (m^{-3}), respectively; $Q_{\text{int}}^{z+}(T)$ and g_1^{z+} are, respectively, the internal partition function and the statistical weight of the fundamental level of this ion; and C_1 is a constant equal to $(5.44 \times 10^{-52} \text{ J}\cdot\text{m}^3 \cdot \text{K}^{1/2}\cdot\text{sr}^{-1})$.

$\xi_{\lambda}^{(z-1)+}(T)$ is the Bibermann–Schlüter factor provided for oxygen and nitrogen [36] calculated using the Thomas–Fermi shielded potential method [37]. To determine the spectral emissivity relative to the radiative recombination of hydrogen, copper, and nickel, we used the hydrogenoid approximation proposed by Stewart and Rotenberg [37]

$$\varepsilon_{\lambda}^{\text{rec}}(T) = C_2 \cdot n_e n_{z+} \cdot \frac{C}{\lambda^2} \cdot \frac{z_{z+}^2}{\sqrt{T^3}} \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T} - \frac{z_{z+} \Delta E_{z+}}{k_B T}\right) \cdot S \quad (2)$$

where C_2 is constant equal to $1.71 \times 10^{-45} \text{ J}\cdot\text{m}^3 \cdot \text{K}^{3/2}\cdot\text{sr}^{-1}$ and ΔE_{z+} represents the lowering of the ionization potential.

b) *Radiative Attachment*: This process results from the capture of an electron by a neutral atom, forming a negative ion and emitting a photon. The reverse process is known as photodetachment. The spectral emission coefficient is expressed as [35]

$$\varepsilon_{\lambda}^{\text{att}}(T) = \left(\frac{2\pi c^2}{\lambda^5}\right) \cdot \exp\left(-\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) \cdot n_{X-}(T) \cdot \sigma_{\text{det}}^-(T) \quad (3)$$

where $n_{X-}(T)$ is the density of the X^- ion at temperature T in m^{-3} and $\sigma_{\text{det}}^-(T)$ is the effective photodetachment cross section in cm^2 . The emission coefficient is obtained using the effective photodetachment cross sections from the work of Robinson and Geltmann [39] for oxygen O^- and nitrogen N^- , Essaulov [40] and McDaniel [41] for hydrogen H^- , Scheibner et al. [42] for copper Cu^- , and Feldmann et al. [43] for nickel Ni^- .

c) *Bremsstrahlung*: When an electron decelerates in the field of an ion or atom, part of its kinetic energy may be lost, accompanied by the emission of a photon. The emission coefficients for electron–ion and electron–atom interactions are expressed as follows [44]:

$$\varepsilon_{\lambda}^{\text{ei}}(T) = C_1 \cdot \frac{c}{\lambda^2} \cdot \frac{z_{z+}^2 n_e n_{z+}}{T^{\frac{1}{2}}} \cdot \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right) \cdot G_{\lambda}^{z+}(T) \quad (4)$$

where n_e and n_{z+} represent the population densities of the electrons and ionic species in (m^{-3}), respectively, and $G_{\lambda}^{z+}(T)$

is the Gaunt factor, calculated using the quadratic method of Cabannes and Chapelle [44] using tabulated data of g_{ff} by Grant [45]

$$\varepsilon_{\lambda}^{\text{ea}}(T) = C_3 \cdot \frac{c}{\lambda^2} \cdot n_e n_X \cdot T^{3/2} \cdot \exp\left(\frac{-hc}{\lambda k_B T}\right) \cdot G_{\lambda}(T) \quad (5)$$

where C_3 is a constant equal to $3.42 \times 10^{-43} \text{ J}\cdot\text{m}\cdot\text{K}^{-3/2}\cdot\text{sr}^{-1}$; n_e and n_X are the electron and ion densities in (m^{-3}), respectively; and $G_{\lambda}(T)$ is the Gaunt factor, calculated by integrating the total elastic cross section over a Maxwellian electron velocity distribution using the Gauss–Laguerre method.

The effective cross sections for nitrogen and oxygen are provided in the work of Robinson and Geltman [39]. Those for hydrogen are taken from the research of Callaway and Oza [46], while the cross sections for copper and nickel come from the work of Felfli et al. [47].

2) *Molecular Continuum*: When a photon with an energy of a few electronvolts dissociates or ionizes a molecule, the mechanism is mainly driven by free-bound transitions, corresponding to photoionization or photodissociation. This phenomenon plays a significant role at temperatures ranging from low to moderate, where molecular densities can dominate. To calculate the emission coefficient due to the molecular continuum, we have considered that the effective absorption cross sections remain constant with temperature, which allows us to deduce the following:

$$\varepsilon_{\lambda}^{\text{Cont-mol}}(T) = \sigma(\lambda) \cdot n_{\text{mol}}(T) \cdot K^{\text{Cont-mol}}(\lambda, T) \quad (6)$$

where $n_{\text{mol}}(T)$ is the density of molecular species in (m^{-3}) and $K^{\text{Cont-mol}}(\lambda, T)$ is the absorption coefficient of molecular continuum.

The photoabsorption cross sections of the molecules present in an H_2O –air plasma are provided in [10]. In this study, we have not considered molecules containing copper or nickel species due to a lack of data.

The total continuum emission coefficient is the sum of the continuum and molecular components. According to Kirchhoff's law, it is related to the total absorption coefficient through the following expression:

$$K'_{\lambda}(T) = \frac{\varepsilon_{\lambda}^{\text{Cont-tot}}(T)}{L_{\lambda}^0(T)} \quad (7)$$

where $\varepsilon_{\lambda}^{\text{Cont-tot}}(T)$ represents the total continuum emission coefficient, $K'_{\lambda}(T)$ is the total continuum absorption coefficient, and $L_{\lambda}^0(T)$ is the blackbody radiation.

Variations in the total absorption coefficient for the continuum of the 90% H_2O –9.8%air–0.2%Cu and 90% H_2O –9.8%air–0.2%Ni mixtures, as a function of frequency ranging from $6.66 \times 10^{13} \text{ Hz}$ (4500 nm) to $9.99 \times 10^{15} \text{ Hz}$ (30 nm), are shown in Figs. 5 and 6.

Figs. 5 and 6 show that the variation of the continuum absorption coefficient as a function of frequency exhibits several frequency jumps, corresponding to the photoionization or photoexcitation thresholds of the species present in the medium. Upon examining these results, we observe that the continuum absorption coefficient evolves in two distinct regions. The first region is defined for frequencies

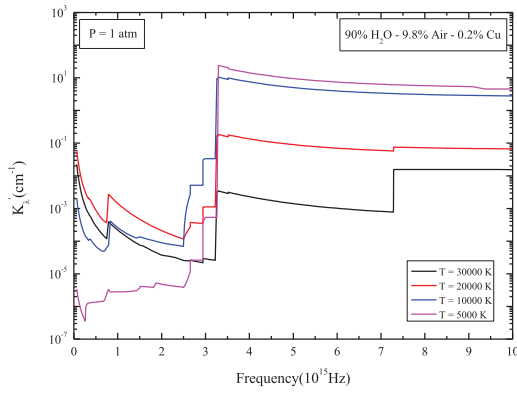


Fig. 5. Total absorption coefficient for the continuum of 90% H₂O–9.8% air–0.2% Cu mixtures for $T = 5000$ K, $T = 10000$, 20000 , and 30000 K, and atmospheric pressure.

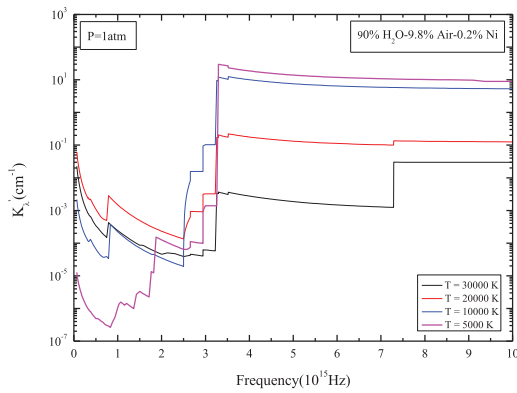


Fig. 6. Total absorption coefficient for the continuum of 90% H₂O–9.8% air–0.2% Ni mixtures for $T = 5000$ K, $T = 10000$, 20000 , and 30000 K, and atmospheric pressure.

below 3.32×10^{15} Hz (far infrared), beyond which radiative recombination becomes dominant. Above the ionization frequency ν_0 of a species present in the plasma, there is a sharp rise in the absorption coefficient to approximately 10^1 cm⁻¹, corresponding to the photoionization thresholds of atomic species (3.3×10^{15} Hz for oxygen and hydrogen or 3.5×10^{15} Hz for nitrogen). In the second region, as the frequency increases beyond 3.32×10^{15} Hz, the total absorption coefficient decreases with increasing temperature, with radiative recombination being dominant in this frequency range.

3) *Atomic Line Spectrum*: An electronic transition from an excited state with higher energy E_i to a lower energy level E_j is emitted as a photon with wavelength λ . The spectral emission coefficient of this atomic line is given by

$$\varepsilon_{ij}^{\text{Line}}(T) = \frac{hc}{4\pi\lambda_{ij}} \cdot A_{ij} \cdot n_i(T) \cdot P_{ij}(\lambda) \quad (8)$$

where n_i is the density of the emitting level of the atom, A_{ij} is the spontaneous transition probability from NIST, and $P_{ij}(\lambda)$ is the line profile.

To calculate the NEC of a line, it is necessary to determine its spectral profile, which is influenced by broadening phenomena. The primary broadening effects include the Doppler effect, which arises from the relative velocity of the emitting atoms with respect to the observer, and various pressure effects due

TABLE II
LIST OF CONSIDERED SPECIES

	Atom	Molecule
Neutral	H, O, N, Cu, Ni	H ₂ , O ₂ , N ₂ , Cu ₂ , Ni ₂ , NO, NH, OH, H ₂ O, HO ₂ , NH ₂ , NO ₂ , N ₂ O, HNO, O ₃ , N ₃ , CuH, CuO, Ni ₂
Charged	e ⁻ , H ⁻ , O ⁻ , O ⁺ , O ⁺⁺ , O ⁺⁺⁺ , N ⁺ , N ⁺⁺ , N ⁺⁺⁺ , Cu ⁻ , Cu ⁺ , Cu ⁺⁺ , Cu ⁺⁺⁺ , Ni ⁻ , Ni ⁺ , Ni ⁺⁺ , Ni ⁺⁺⁺	H ₂ ⁺ , O ₂ ⁺ , O ₂ ⁻ , N ₂ ⁺ , NO ⁺ , NH ⁺ , OH ⁺ , OH ⁻ , NO ₂ ⁻ , N ₂ O ⁺ , H ₂ ⁻

to interactions between the emitting atoms and surrounding particles. These pressure effects include resonance broadening, van der Waals broadening, and Stark broadening.

The overall profile of a broadened line is the convolution of a Gaussian profile, caused by the Doppler effect, and a Lorentzian profile, resulting from pressure effects, leading to a Voigt profile. For a fixed wavelength, it can be expressed as

$$P_V(\lambda) = \frac{\delta_L}{\pi^{3/2} \Delta\lambda_D} \cdot \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left(-\left(\frac{y}{\Delta\lambda_D}\right)^2\right)}{\delta_L^2 + (y - (\lambda - \lambda_0))^2} dy \quad (9)$$

where δ_L is the total width at half-height of the set of pressure broadenings and $\Delta\lambda_D$ is the Doppler width.

Our calculation of atomic line emissions required a comprehensive database with properties for 6652 lines in H₂O–air–Cu mixtures (1528 for oxygen species, 2881 for nitrogen species, 2149 for copper species, and 94 for hydrogen) and 4800 lines in H₂O–air–Ni mixtures (243 for nickel species). The characteristics of these lines, including energy levels, transition probabilities, oscillator strengths, and quantum numbers, were sourced from NIST [48] and the works of Kurucz and Peytremann [49].

4) *Molecular Bands*: Molecular bands arise from transitions between discrete electronic, vibrational, and rotational levels within a molecule. The integral volume emission coefficient for a transition between two rotational states ($n^i, \vartheta^i, J^i, P \rightarrow n^j, \vartheta^j, J^j$) is given by the following relationship:

$$\varepsilon_{ij}^{\text{BM}} = \frac{hc\sigma}{4\pi} \cdot A_{ij} \cdot n_j \quad (10)$$

where σ is the transition wavenumber in (cm⁻¹), A_{ij} is the transition probability in (s⁻¹), and n_j is the density of the emitting state in m⁻³.

The molecular spectra considered in this work concern the molecules O₂, N₂, and NO, based on the work of Babou et al. [50], Chauveau [51], as well as the work of Klynning and Pagès [52] and Billoux et al. [53] for H₂ and OH. All the electronic transitions considered in our calculations are listed in Table III.

TABLE III
ELECTRONIC SYSTEMS CONSIDERED FOR THE CALCULATION
OF MOLECULAR BANDS

Molecule	Electronic system	Electronic transition
O ₂	Schumann Runge	$B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$
N ₂	First positive	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$
	Second positive	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$
	Birge-Hopfield 1	$b^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
	Birge-Hopfield 2	$b'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
	Worley-Jenkins	$c_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
	Worley	$o_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
	Carroll-Yoshino	$c_4^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
NO	Beta β	$B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$
	Gamma γ	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	Delta δ	$C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$
	Epsilon ϵ	$D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$
	Infrared	$X^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$
N ₂ ⁺	First negative	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
	Meinel	$A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$
H ₂	Lyman	$B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
	Werner	$C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$
OH	Meinel	$X^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$
	Violet	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$

C. Net Emission Coefficient

The NEC, expressed in $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}$, represents the difference between the power emitted locally per unit volume of plasma and per unit solid angle, and the power absorbed during the passage of an R_p beam. It is assumed that the plasma is homogeneous, isothermal, isobaric, and in LTE, with a simplified geometry that approximates the plasma as an isothermal sphere of radius R_p [54]. This coefficient is related to the divergence of the radiative flux, as described in the following [55]:

$$\varepsilon_N = \int_0^\infty K'_\lambda(T) \cdot L_\lambda^0 \cdot \exp(-K'_\lambda(T) \cdot R_p) d\lambda \quad (11)$$

where $K'_\lambda(T) = K_\lambda(T)(1 - \exp(-hc/\lambda k_B T))$ represents the spectral absorption coefficient, adjusted for induced emission, and $L_\lambda^0 = (2hc^2/\lambda^5)(1/(\exp(-hc/\lambda k_B T)) - 1)$ is the Planck function in $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$, with h and k_B being Planck and Boltzmann constants, respectively, and c the speed of light.

The spectral absorption coefficient was calculated using the line-by-line method. This approach involves determining, for a given wavelength, temperature, and pressure, the sum of contributions from the atomic continuum, molecular continuum, and spectral lines while accounting for spectral overlap.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Validation

We validate the NECs for the 50% H_2O -50%air, pure H_2O , pure air mixtures, and pure copper plasma by comparing our results with those from the literature, for plasma radius $R_p = 0$ mm and $R_p = 1$ mm, and at atmospheric pressure. For this validation, we referenced well-established studies in

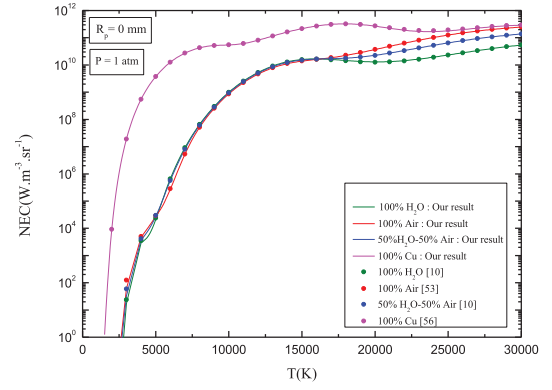


Fig. 7. Comparison of the NEC of pure H_2O , pure air, 50% H_2O -50%air, and pure Cu plasmas with literature data for $R_p = 0$ mm and atmospheric pressure.

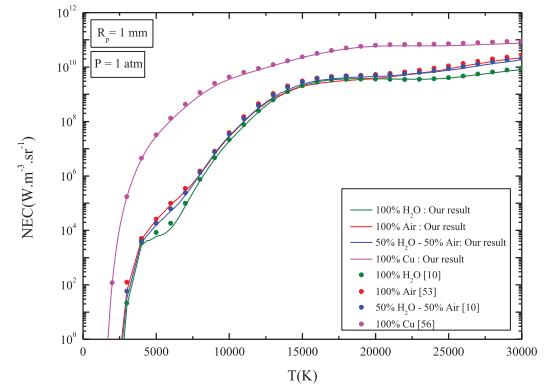


Fig. 8. Comparison of the NEC of pure H_2O , pure air, 50% H_2O -50%air, and pure Cu plasmas with literature data for $R_p = 1$ mm and atmospheric pressure.

the field. The work of [53] was used to validate the NEC for pure air plasma. For pure H_2O and the H_2O -air mixtures, we referred to the results of Hannachi [10]. The NECs for pure copper were validated using the work of Cressault [56]. It should be noted that the literature currently lacks NEC data for pure nickel plasma.

As shown in Fig. 7, for $R_p = 0$ mm, our results exhibit excellent agreement with the literature across the entire temperature range between 300 and 30000 K. Additionally, Fig. 8 demonstrates that our results for $R_p = 1$ mm are also consistent with the literature, though a slight discrepancy is observed. This difference may be attributed to variations in the methods used for calculating line broadening across different studies.

B. Influence of the Plasma Radius

Figs. 9 and 10 show the evolution of the NEC for a mixed plasma of 90% H_2O -9.8%air-0.2%Cu, as well as for a plasma of 90% H_2O -9.8%air-0.2%Ni, as a function of temperature for different plasma radii ranging from 0 to 3 mm under atmospheric pressure. This illustrates the influence of plasma size on total NEC. A plasma with a radius of $R_p = 0$ mm represents the hypothetical case of an optically thin plasma, where absorption is assumed to be zero.

The general pattern of the NEC increases rapidly with temperature up to around 15000 K and then continues to

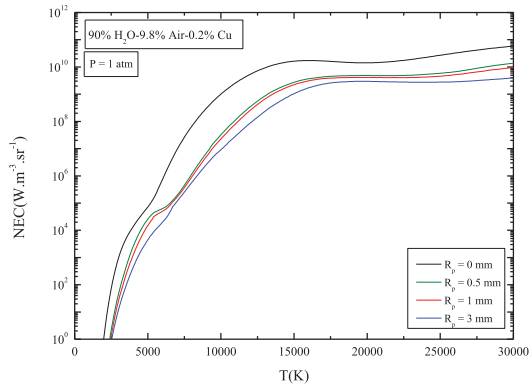


Fig. 9. NEC for a 90% H_2O –9.8%air–0.2%Cu mixture at 1 atm: influence of the plasma radius R_p .

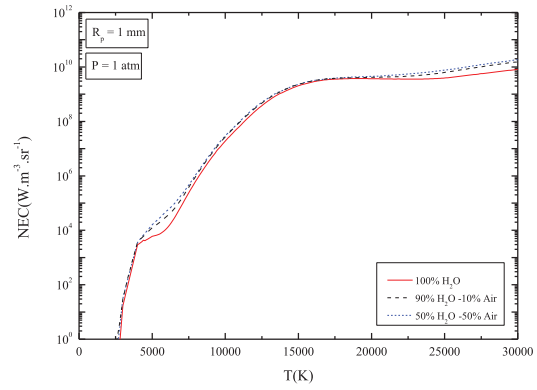


Fig. 12. Influence of air proportion on NEC at 1 atm with $R_p = 1$ mm.

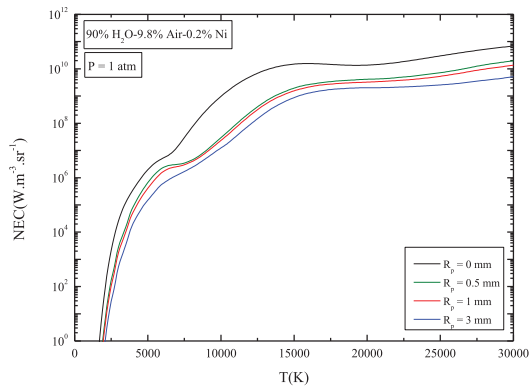


Fig. 10. NEC for a 90% H_2O –9.8%air–0.2%Ni mixture at 1 atm: influence of the plasma radius R_p .

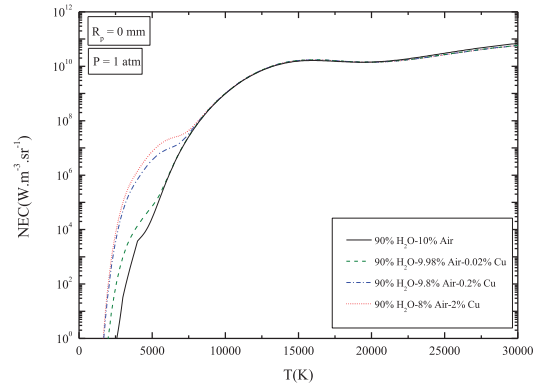


Fig. 13. Influence of Cu metal vapors on NEC at $R_p = 0$ mm and 1 atm.

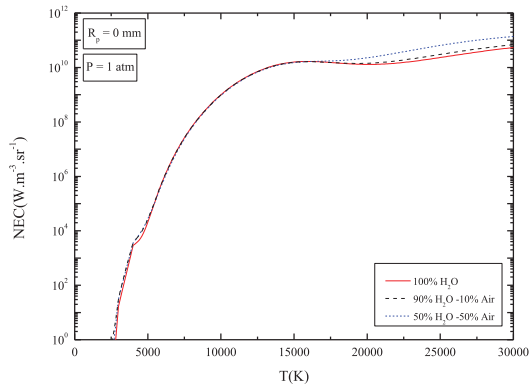


Fig. 11. Influence of air proportion on NEC at 1 atm with $R_p = 0$ mm.

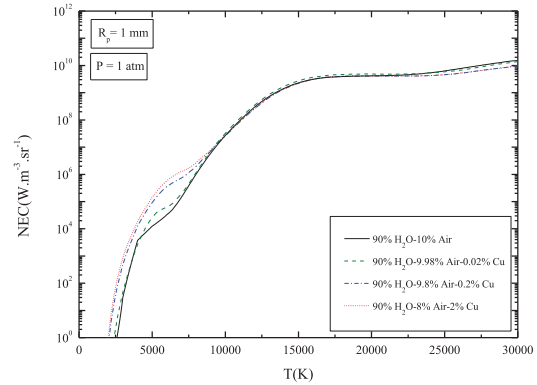


Fig. 14. Influence of Cu metal vapors on NEC at $R_p = 1$ mm and 1 atm.

grow more moderately. At constant temperature, the total radiation emitted by a plasma decreases as the plasma radius increases. This observation underlines the growing importance of absorption. Most of the radiation is absorbed within the first few millimeters of the plasma, a phenomenon attributable to the impact of resonance lines, predominant at a radius of $R_p = 0$ mm, and then is strongly absorbed in a plasma with a radius of $R_p = 1$ mm. These results are confirmed in Figs. 18 and 19.

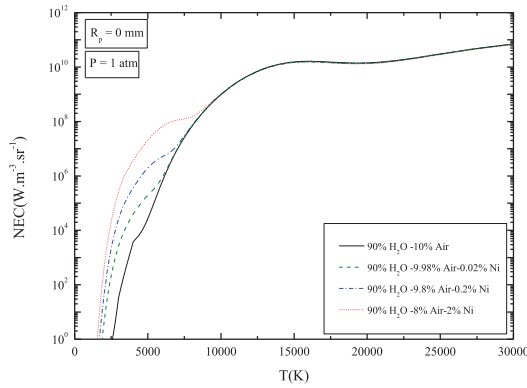
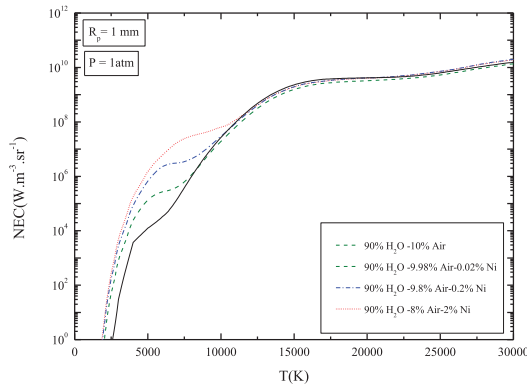
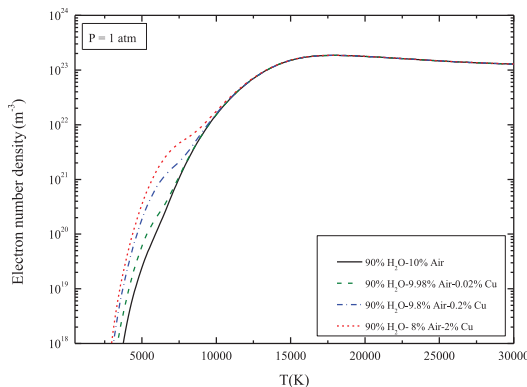
However, for temperatures below 3000 K, the total NEC is only slightly absorbed due to the low contribution of the lines.

At these temperatures, the main source of radiation comes from the molecular spectrum (especially molecular bands), for which absorption is very small.

C. Influence of Air and Impurities

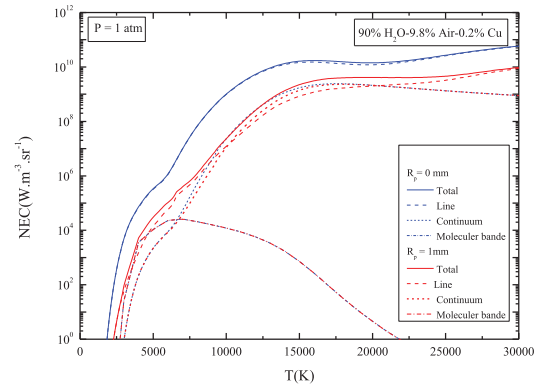
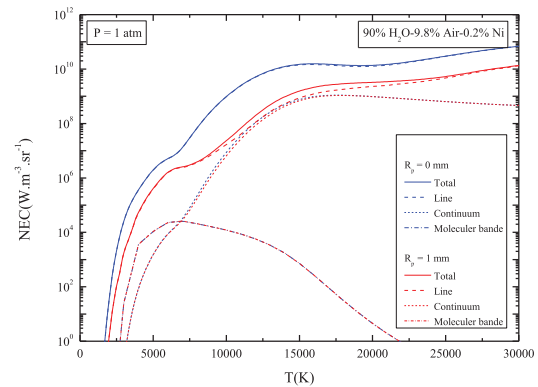
In order to analyze the influence of the percentage of air and the impurities Cu and Ni, which act as metal vapors, on the NEC, we present in Figs. 11 and 12 the NEC calculated for H_2O –air mixture at atmospheric pressure, with plasma radii of 0 and 1 mm.

For $R_p = 0$ mm, below 4800 K, the NEC of H_2O , 90% H_2O –10%air, and 50% H_2O –50%air is primarily due to the radiation from molecular bands that are not absorbed

Fig. 15. Influence of Ni metal vapors on NEC at $R_p = 0$ mm and 1 atm.Fig. 16. Influence of Ni metal vapors on NEC at $R_p = 1$ mm and 1 atm.Fig. 17. Influence of Cu proportion on the electron number density at 1 atm in H_2O -air-Cu mixtures.

and depends on the molecular densities. These densities are comparable between 50% H_2O –50%air and 100% H_2O , with the dominant molecular density being that of O_2 . Between 4800 and 17000 K, the NEC is mainly influenced by unabsorbed atomic lines, particularly those of hydrogen, which explains the comparable NEC values in this temperature range. However, beyond 17000 K, the NEC of the mixtures exceeds that of pure H_2O , primarily due to the contribution of nitrogen ion lines and the reduction in hydrogen line emission [10].

For $R_p = 1$ mm, the NEC exhibits a similar behavior to that observed for $R_p = 0$ mm, except in the temperature range between 4800 and 8000 K, where the NEC of pure H_2O

Fig. 18. Components of the NEC for a 90% H_2O –9.8%air–0.2%Cu plasma at $R_p = 0$ mm and $R_p = 1$ mm at atmospheric pressure.Fig. 19. Components of the NEC for a 90% H_2O –9.8%air–0.2%Ni plasma at $R_p = 0$ mm and $R_p = 1$ mm at atmospheric pressure.

is significantly lower than that of the 90% H_2O –10%air and 50% H_2O –50%air mixtures. This is explained by the presence of the resonance lines of neutral nitrogen, which occur within this temperature range and are less absorbed compared to oxygen and hydrogen species.

In Figs. 13–16, whether for $R_p = 0$ mm or $R_p = 1$ mm, the two mixtures studied H_2O –air–Cu and H_2O –air–Ni demonstrate that a small proportion of metal vapor significantly increases the NEC at low temperatures $T < 10000$ K. This increase is directly related to the low ionization energies of Cu (7.726 eV) and Ni (7.635 eV) compared to the main plasma species, namely O (13.618 eV), H (13.598 eV), and N (14.534 eV), which leads to the following.

- 1) The increase in electron density (as shown in Fig. 17) promotes collisions (elastic and inelastic) between neutral species and electrons, which enhances the emission lines of Cu^+ and Ni^+ , both of which have emission spectra rich in intense lines, particularly noticeable at low temperatures.
- 2) Cu^+ and Ni^+ ions are produced, leading to a decrease in the density of neutral atoms. This phenomenon is particularly pronounced at $R_p = 0$ mm, where the metallic species exhibit very intense resonance lines (high spontaneous transition probability A_{ij}). However, as R_p increases, these same resonance lines are also strongly absorbed.

It is clear that the influence of nickel, with its lower ionization energy, can increase NEC more effectively than that of copper at temperatures below 10000 K, as it can be ionized and excited even at lower energy levels.

The calculated NEC values provide a more precise interpretation of experimental results from an LIBS plasma generated at the water surface, particularly by predicting the intensity of spectral lines from Cu and Ni that are likely to be observed. This prediction aids in the identification of these elements in the spectra recorded by LIBS. Furthermore, the characterization of the LIBS plasma enhances our understanding of the interaction between the laser and the liquid, thereby establishing a link between the detected elements in the plasma and the actual concentration of pollutants in the water.

D. Contribution of the Radiative Processes to the NEC

The NEC represents the sum of all the contributions described above, including the atomic continuum, molecular continuum, atomic lines, and molecular bands. The contribution of every one of these radiative processes to the total radiation of a plasma consisting of the mixtures 90% H_2O –9.8% air –0.2% Cu and 90% H_2O –9.8% air –0.2% Ni is illustrated in Figs. 18 and 19 for plasma radii of 0 and 1 mm at atmospheric pressure.

For an optically thin plasma $R_p = 0$ mm, the NEC is primarily dominated by line radiation, particularly self-absorbed lines, while the contributions from continuum and molecular bands are negligible. In the case of a real plasma $R_p = 1$ mm, the NEC is also dominated by lines, except in an intermediate temperature range between 10000 and 25000 K. At these temperatures, the lines become absorbed, reducing their contribution to the total NEC. Concurrently, the contribution from the continuum also decreases, though to a lesser extent, between 10000 K and 12000 K. Within this range, from 10000 K to 25000 K, the contributions from lines and the continuum become comparable, significantly influencing the behavior of the emission coefficient.

As mentioned before, Figs. 18 and 19 confirm that the molecular bands are not strongly self-absorbed.

These results enhance our understanding of the mechanisms behind total radiation and their dependence on plasma temperature and thickness, particularly highlighting the importance of resonance lines and their absorption.

E. Influence of Pressure

Figs. 20 and 21 illustrate the NECs for two plasma compositions: 90% H_2O –9.8% air –0.2% Cu and 90% H_2O –9.8% air –0.2% Ni , under three different pressure conditions (1, 4, and 10 atm). The analysis considers two scenarios: an optically thin plasma $R_p = 0$ mm and a plasma with a radius of $R_p = 1$ mm.

We observe that, for a fixed temperature, the NEC increases with pressure. This increase is attributed to the higher population number density of the various species present in the plasma.

Figs. 22–25 show the evolution of the ratio NEC (10 atm)/NEC (1 atm) for the total NEC and its contributions,

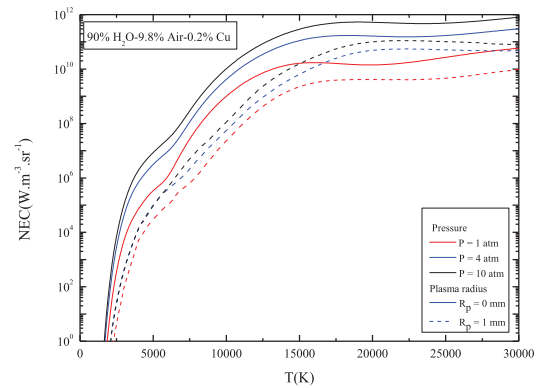


Fig. 20. Influence of pressure on the NEC for a plasma composed of 90% H_2O –9.8% air –0.2% Cu , comparing cases with $R_p = 0$ mm and $R_p = 1$ mm.

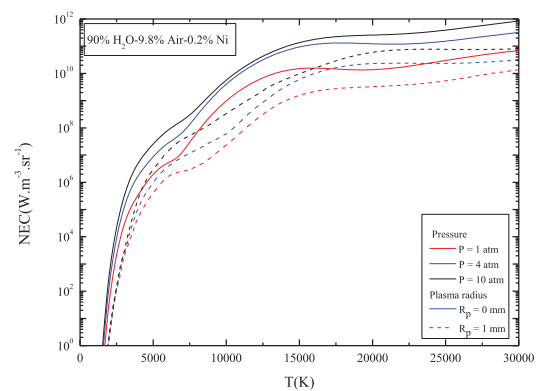


Fig. 21. Influence of pressure on the NEC for a plasma composed of 90% H_2O –9.8% air –0.2% Ni , comparing cases with $R_p = 0$ mm and $R_p = 1$ mm.

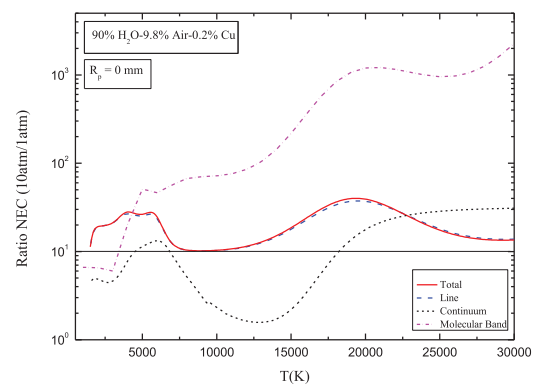


Fig. 22. Evolution of the ratio NEC (10 atm)/NEC (1 atm) for the total NEC and its contributions for the 90% H_2O –9.8% air –0.2% Cu mixture and $R_p = 0$ mm.

calculated at 10 and 1 atm for two plasma radii, $R_p = 0$ mm and $R_p = 1$ mm, in order to study the proportionality of these coefficients with respect to pressure.

This result is very interesting since numerical modeling often assumed the NEC proportional to pressure because only NEC at atmospheric pressure is available in literature. However, as shown in Figs. 22–25, the ratio NEC (10 atm)/NEC (1 atm) for the total NEC and its contributions is not constant as

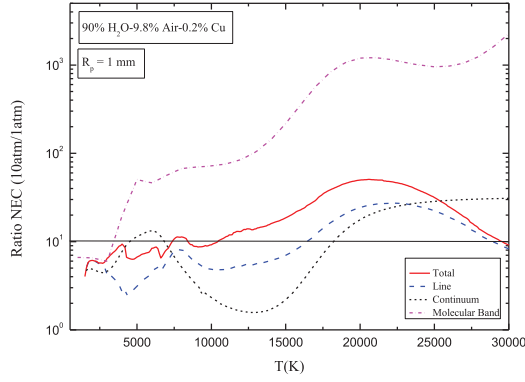


Fig. 23. Evolution of the ratio NEC (10 atm)/NEC (1 atm) for the total NEC and its contributions for the 90% H_2O -9.8%air-0.2%Cu mixture and $R_p = 1$ mm.

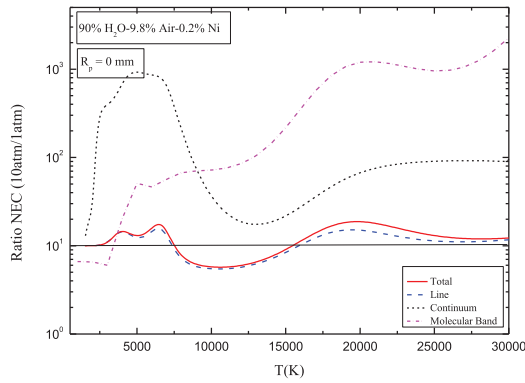


Fig. 24. Evolution of the ratio NEC (10 atm)/NEC (1 atm) for the total NEC and its contributions for the 90% H_2O -9.8%air-0.2%Ni mixture and $R_p = 0$ mm.

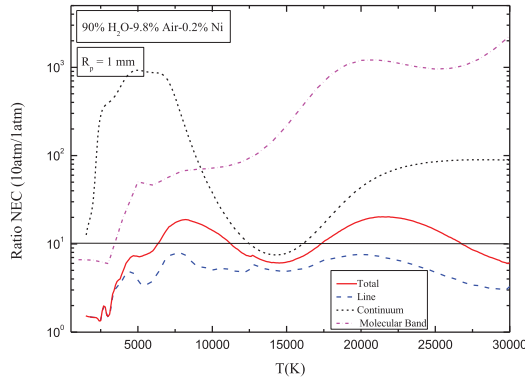


Fig. 25. Evolution of the ratio NEC (10 atm)/NEC (1 atm) for the total NEC and its contributions for the 90% H_2O -9.8%air-0.2%Ni mixture and $R_p = 1$ mm.

a function of temperature. The densities of the species present in the plasma are not proportional to pressure, particularly at temperatures where ionization and dissociation reactions are likely to occur.

At a fixed temperature, an increase in pressure induces several effects.

- 1) As the pressure rises, the total gas density increases according to the ideal gas law. However, according to Le Chatelier's principle, ionization and dissociation

processes are delayed, requiring higher temperatures to occur.

- 2) The absorption coefficient of the continuum, being proportional to the species densities, tends to increase with pressure.
- 3) For atomic lines, the behavior is more complex because line broadening varies rapidly and significantly with pressure. This variation modifies the final line profile in a way that cannot be generalized for all lines. Overall, the absorption coefficient of atomic lines generally increases with pressure.
- 4) Since the NEC exhibits an exponential dependence, the influence of the absorption coefficient in the exponential term is nonlinear and strongly dependent on the temperature range.

The positions of the peaks in the curves for $R_p = 0$ mm and $R_p = 1$ mm are related to the respective contributions of the lines and the continuum. For $R_p = 0$ mm, the lines clearly dominate. Since they represent a significant portion of the radiation at low temperatures, the observed ratio is primarily due to these lines. In contrast, for $R_p = 1$ mm, the lines are absorbed, allowing the continuum to play a nonnegligible role. However, when the lines take over again at higher temperatures ($T > 8000$ K), we observe that the ratio follows that of the lines.

As a consequence, considering the NEC to be proportional to pressure can lead to an underestimation or overestimation of the radiative losses, depending on the temperature of the process being considered.

IV. CONCLUSION

In this article, we have presented the calculation of the NEC for plasmas composed of 90% H_2O -9.8%air mixed with copper or nickel (concentrations below 2%) as a function of temperature, for several values of the plasma radius and under pressures up to 10 atm. Our results were validated by comparison with NECs obtained for pure H_2O , pure air, pure copper plasmas, and H_2O -air mixtures, using reference studies, which showed good agreement.

Analysis of the influence of plasma radius revealed that the NEC decreases as the radius increases, due to higher absorption. The addition of Cu and Ni metal vapors significantly increased the NEC at low temperatures < 10000 K, mainly due to the strong emission of the Cu and Ni atom lines. In addition, we have shown that pressure increases the NEC due to the increase in the density of species in the plasma. These results highlight the importance of resonance lines and their absorption.

It is important to note that the NEC database created in this study for laser-induced plasma is very well suited for modeling radiative transfer in regions with temperatures above 10000 K. However, in colder regions, the NEC cannot accurately describe radiative transfers. In parallel, studies are ongoing to model cold regions through the calculation of MACs, as well as transport coefficients, with the aim of developing a hydrodynamic model for thermal plasmas.

REFERENCES

- [1] R. K. Gautam, S. K. Sharma, S. Mahiya, and M. C. Chattopadhyaya, "Contamination of heavy metals in aquatic media: Transport, toxicity, and technologies for remediation," in *Contamination of Heavy Metals in Aquatic Media*, vol. 1. Cambridge, U.K.: The Royal Society of Chemistry, 2014, pp. 1–30.
- [2] *Legifrance. Current National Law*. Accessed: Oct. 5, 2024. [Online]. Available: <https://www.legifrance.gouv.fr>
- [3] D. A. Cremers, L. J. Radziemski, and T. R. Loree, "Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark," *Appl. Spectrosc.*, vol. 38, no. 5, pp. 721–729, Sep. 1984.
- [4] R. Knopp, F. J. Scherbaum, and J. I. Kim, "Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions," *Fresenius J. Anal. Chem.*, vol. 355, no. 1, pp. 16–20, May 1996.
- [5] G. Arca, A. Ciucci, V. Palleschi, S. Rastelli, and E. Tognoni, "Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique," *Appl. Spectrosc.*, vol. 51, no. 8, pp. 1102–1105, Aug. 1997.
- [6] C. D'Angelo, J. Gomba, D. Iriarte, and G. Bertucelli, "Trace element analysis in water by LIBS technique," *Proc. SPIE*, vol. 3572, pp. 534–541, Jul. 1999.
- [7] L. Fang et al., "Detection of heavy metals in water samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with annular groove graphite flakes," *Plasma Sci. Technol.*, vol. 21, no. 3, Nov. 2018, Art. no. 034002.
- [8] H. R. Griem, *Principles of Plasma Spectroscopy*. Cambridge, U.K.: Cambridge Univ. Press, 1997.
- [9] J. J. Lowke, "Simple theory of free-burning arcs," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 12, no. 11, pp. 1873–1886, Nov. 1979.
- [10] R. Hannachi, Y. Cressault, P. Teulet, Z. B. Lakhdar, and A. Gleizes, "Net emission of H₂O-air-MgCl₂/CaCl₂/NaCl thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 41, Jan. 2008, Art. no. 205212.
- [11] Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, and A. Gleizes, "Net emission coefficient of air thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 35, no. 22, pp. 2925–2934, Nov. 2002.
- [12] A. Gleizes, Y. Cressault, and P. Teulet, "Mixing rules for thermal plasma properties in mixtures of argon, air and metallic vapours," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 19, no. 5, Oct. 2010, Art. no. 055013.
- [13] Y. Cressault and A. Gleizes, "Calculation of diffusion coefficients in air-metal thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 43, Oct. 2010, Art. no. 434006.
- [14] Y. Cressault, A. Gleizes, and G. Riquel, "Properties of air aluminum thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 26, pp. 1–12, 2012.
- [15] P. Kloc et al., "Influence of copper vapours on the radiative transfer in thermal air plasma," in *Proc. 20th Int. Conf. Gas Discharges Their Appl.*, Glasgow, U.K., 2014, pp. 2–5.
- [16] S. Fesenko, A. Veklich, V. Boretiskij, Y. Cressault, A. Gleizes, and P. Teulet, "Properties of thermal air plasma with admixing of copper and carbon," *J. Phys., Conf. Ser.*, vol. 550, no. 1, Nov. 2014, Art. no. 012008.
- [17] V. Aubrecht, M. Bartlova, and O. Coufal, "Radiative emission from air thermal plasmas with vapour of cu or w," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 43, no. 43, Nov. 2010, Art. no. 434007.
- [18] B. Peyrou et al., "Radiative properties and radiative transfer in high pressure thermal air plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, no. 45, Nov. 2012, Art. no. 455203.
- [19] Y. Cressault, R. Hannachi, P. Teulet, A. Gleizes, J.-P. Gonnet, and J.-Y. Battandier, "Influence of metallic vapours on the properties of air thermal plasmas," *Plasma Sources Sci. Technol.*, vol. 17, no. 3, Aug. 2008, Art. no. 035016.
- [20] R. Hannachi, Y. Cressault, D. Salem, P. Teulet, L. Béji, and Z. Ben Lakhdar, "Mean absorption coefficient of H₂O-air-MgCl₂/CaCl₂/NaCl thermal plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 45, pp. 1–10, Sep. 2012, Art. no. 485206.
- [21] A. K. Kagoné, Z. Koalaga, and F. Zougmore, "Calculation of air-water vapor mixtures thermal plasmas transport coefficients," *Proc. IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 29, pp. 1–15, Feb. 2012.
- [22] A. K. Kagoné, N. Kohio, W. C. Yaguibou, Z. Koalaga, and F. Zougmore, "Thermodynamic properties calculation of air-water vapor mixtures thermal plasmas," *Glob. J. Pure Appl. Sci.*, vol. 24, no. 1, pp. 37–49, 2018.
- [23] N. Kohio, A. K. Kagoné, Y. W. Charles, Z. Koalaga, and F. Zougmore, "Influence of metallic copper vapors on the chemical composition of a mixture of air and water vapor thermal plasmas in the temperature range 1000 K to 20000 K," *Am. J. Nano Res. Appl.*, vol. 8, no. 3, pp. 50–57, 2020.
- [24] A. Gleizes and Y. Cressault, "Effect of metal vapours on the radiation properties of thermal plasmas," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 37, no. 3, pp. 581–600, May 2017.
- [25] N. Kabbaj, Y. Cressault, P. Teulet, F. Reichert, and A. Petchanka, "Numerical optimization of mean absorption coefficient in air using Planck modified mean function," *J. Phys., Conf. Ser.*, vol. 1243, no. 1, May 2019, Art. no. 012015.
- [26] E. Raveloharinjaka, "Transferts radiatifs dans les plasmas thermiques air cuivre," Ph.D. thesis, Dept. Phys., Toulouse Univ. Paul Sabatier, Toulouse, France, 2020.
- [27] P. Kloc, V. Aubrecht, M. Bartlova, and O. Coufal, "Radiation transfer in air and air-Cu plasmas for two temperature profiles," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 48, no. 5, Feb. 2015, Art. no. 055208.
- [28] D. Godin, "Calcul de compositions chimiques de plasmas à l'équilibre thermodynamique: Application à la modélisation de l'ablation dans les disjoncteurs," Ph.D. thesis, Dept. Phys., Univ. Montréal, Montréal, QC, Canada, 1998.
- [29] D. Godin and J. Y. Trépanier, "A robust and efficient method for the computation of equilibrium composition in gaseous mixtures," *Plasma Chem. Plasma Process.*, vol. 24, no. 3, pp. 447–473, Sep. 2004.
- [30] H. W. Drawin and P. Felenbok, *Data for Plasmas in Local Thermodynamic Equilibrium*. Paris, France: Gauthier-Villars, 1965.
- [31] K. S. Drellishak, D. P. Aeschliman, and A. B. Cambel, "Ionization equilibrium in high-temperature gases," *Phys. Fluids*, vol. 8, p. 1590, Jun. 1965.
- [32] G. Herzberg, *Infrared and Raman Spectra*, 2nd ed., New York, NY, USA: Van Nostrand, 1950.
- [33] K. P. Huber and G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure, IV. Constants of Diatomic Molecules*. New York, NY, USA: Van Nostrand, 1978.
- [34] M. W. Chase, C. A. Davies, J. R. Downey Jr., D. J. Frurip, R. A. McDonalld, and A. N. Syverud, "JANAF thermochemical tables," *J. Phys. Chem. Ref. Data*, vol. 14, no. Suppl. 1, pp. 1–1856, 1985.
- [35] M. Gleizes, B. Gongassian, and B. Rahmani, "Continuum absorption coefficient in SF₆ and SF₆-N₂ mixture plasmas," *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 22, no. 1, pp. 43–53, 1989.
- [36] D. Hofsaess, "Photoionization cross sections calculated by the scaled thomas-Fermi method (Hv ≤ 50 eV)," *At. Data Nucl. Data Tables*, vol. 24, no. 4, pp. 285–321, Oct. 1979.
- [37] J. C. Stewart and M. Rotenberg, "Wave functions and transition probabilities in scaled thomas-Fermi ion potentials," *Phys. Rev.*, vol. 156, no. 1, p. 230, Apr. 1967.
- [38] S. Okuda, Y. Ueda, Y. Murai, T. Miyamoto, Y. Doi, and C. Uenosono, "Spectroscopic approach to the analysis of high current arcs in SF₆," *IEEE Trans. Plasma Sci.*, vol. TPS-8, no. 4, pp. 395–399, Dec. 1980.
- [39] E. J. Robinson and S. Geltman, "Single- and double-quantum photodetachment of negative ions," *Phys. Rev.*, vol. 153, no. 1, pp. 4–8, Jan. 1967.
- [40] V. A. Esaulov, "Electron detachment from atomic negative ions," *Ann. Phys. Fr.*, vol. 11, no. 5, pp. 493–592, 1986.
- [41] W. E. McDaniel, *Collision Phenomena in Ionized Gases*, 1st ed., Hoboken, NJ, USA: Wiley, 1964, ch. 8, p. 413.
- [42] K. F. Scheibner, A. U. Hazi, and R. J. W. Henry, "Electron-impact excitation cross sections for transitions in atomic copper," *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, vol. 35, no. 11, pp. 4869–4872, Jun. 1987.
- [43] D. Feldmann, R. Rackwitz, E. Heinicke, and H. J. Kaiser, "Electron affinities of some elements," *Phys. Lett. A*, vol. 45, no. 5, p. 404, Oct. 1973.
- [44] F. Cabannes and J. Chapelle, "Spectroscopic plasma diagnostic in reactions under plasma conditions," in *Reactions Under Plasma Conditions*, vol. 1. New York, NY, USA: Wiley, 1971, ch. 7, p. 367.
- [45] I. P. Grant, "Calculation of gaunt factors for free-free transitions near positive ions," *Monthly Notices Roy. Astronomical Soc.*, vol. 118, no. 3, pp. 241–257, Jun. 1958.
- [46] J. Callaway and D. H. Oza, "Total and ionization cross sections in a simplified model of electron-hydrogen scattering," *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, vol. 29, no. 5, pp. 2416–2420, May 1984.
- [47] Z. Felfli, A. Z. Msezane, and D. Sokolovski, "Low-energy electron elastic scattering from Mn, Cu, Zn, Ni, Ag, and Cd atoms," *Phys. Rev. A, Gen. Phys.*, vol. 83, no. 5, May 2011, Art. no. 052705.
- [48] Y. Ralchenko, A. E. Kramida, and J. Reader. (2008). *2009 NIST Atomic Spectra Database (Version 3.1.5)*. NIST, Gaithersburg, MD, USA. [Online]. Available: <http://physics.nist.gov/asd3>
- [49] R. L. Kurucz and E. Peytremann. (1995). *Atomic Line Data (Kurucz R. L., Bell B.)*. Smithsonian Astrophysical Observatory. [Online]. Available: <http://cfawww.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>

- [50] Y. Babou, P. Rivière, M.-Y. Perrin, and A. Soufiani, "Spectroscopic data for the prediction of radiative transfer in CO₂-N₂ plasmas," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 110, nos. 1–2, pp. 89–108, Jan. 2009.
- [51] S. Chauveau, "Constitution de bases de données spectroscopiques relatives à un plasma d'air. Application au calcul de transferts radiatifs," Ph.D. thesis, Dept. Mech. Eng., Ecole Centrale Paris, Paris, France, 2001.
- [52] L. Klynning and P. Pagès, "The band spectrum of N²⁺," *Phys. Scr.*, vol. 25, no. 4, pp. 543–560, 1982.
- [53] T. Billoux, Y. Cressault, V. F. Boretskij, A. N. Veklich, and A. Gleizes, "Net emission coefficient of CO₂-Cu thermal plasmas: Role of copper and molecules," *J. Phys., Conf. Ser.*, vol. 406, Dec. 2012, Art. no. 012027.
- [54] R. W. Liebermann and J. J. Lowke, "Radiation emission coefficients for sulfur hexafluoride arc plasmas," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 16, no. 3, pp. 253–264, Mar. 1976.
- [55] J. J. Lowke, "Predictions of arc temperature profiles using approximate emission coefficients for radiation losses," *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, vol. 14, no. 2, pp. 111–122, Feb. 1974.
- [56] Y. Cressault, R. Hannachi, P. Teulet, A. Gleizes, J. P. Gonnet, and J. Y. Battandier, "Influence of metallic vapours on thermal plasmas properties: Application to air-Fe/Cu/Ag mixtures," in *Proc. 16th Int. Conf. Gas Discharge Appl.*, China, 2006, pp. 547–552.



Yann Cressault was born in France. He received the Ph.D. degree in physics and plasma discharge engineering from Paul Sabatier University, Toulouse, France, in 2001.

He spent four years in theoretical physics at Orsay University, Orsay, France, from 1993 to 1997, and one year in plasmas physics at Paul Sabatier University in 1998. From 2002 to 2004, he was a temporary Teacher and a Researcher with Blaise Pascal University, Clermont-Ferrand, France. Since 2004, he has been a Lecturer with Paul Sabatier University. He develops his research with the LAPLACE Laboratory, Toulouse. His teaching activities are mainly focused on plasmas, electrotechnics, and electronics. More specifically, he develops both theoretical and experimental research on radiative transfer and the transport properties of thermal plasmas in local thermodynamic equilibrium and in nonequilibrium state. His current research interests include optimization of thermal plasma processes with the presence of electric arcs (circuit breakers, plasma torches, plasma welding, plasma cutting, and arc furnace).

Dr. Cressault is a member of French Association Arc Electrique and French Network Plasmas Froids.



Bachir Liani was born in Tlemcen, Algeria, in July 1964. He received the Ph.D. degree in plasma physics from Paul Sabatier University, Toulouse, France, in 1992.

Since 1993, he has held the position of a Teacher-Researcher with Abou Bakr Belkaid University, Tlemcen, where he is currently a Professor with the Faculty of Sciences. His current project is laser-matter interaction. His research interests include radiative transfer in thermal plasmas, electric discharges in gases, and statistical physics.



Imane Bendida was born in Tlemcen, Algeria, in 1997. She received the M.S. degree in physics of gases and plasmas from the Faculty of Sciences, University of Tlemcen, Tlemcen, in 2020. She is currently pursuing the joint Ph.D. degree in plasma engineering with the University Paul Sabatier-Toulouse III, Toulouse, France, and the University of Abou Bakr Belkaid, Tlemcen, with enrolled in a joint supervision thesis.

She has worked as a temporary Lecturer in practical courses with the Atomic and Nuclear Physics, Faculty of Sciences, Tlemcen, from 2021 to 2022, and in the first semester of the 2023 academic year, she taught general physics practical courses at the Faculty of Technology. She participated in the Plasma Processing and Technology International Conference 2024, Vienna, Austria. Her research focuses on the radiative transfer of thermal plasmas, electric discharges in gases, the experimental study of laser-induced plasmas, and spectroscopic diagnostics.



Flavien Valensi was born in Antony, France, in August 1980. He received the M.S. degree in mechanical and electrical engineering from the Ecole Speciale des Travaux Publics (ESTP), Paris, France, in 2003, the M.S. degree in plasma physics from Orsay Paris 11 University, Paris, in 2004, and the Ph.D. degree in plasma physics from Orleans University, Orleans, France, in 2007.

He was a temporary Lecturer and a Researcher with the University of Orleans, Orleans, Bourges, from 2007 to 2009. He is currently an Associate Professor of electrical, electronics and automatics engineering, with the University Paul Sabatier-Toulouse III, Toulouse, France. He has co-authored two books, more than 35 articles, and one patent. His research interests include stationary and transient arcs experimental study, nanomaterial synthesis, discharges in liquids, plasma propulsion, and spectroscopic diagnostics.



Soutenue par : Mlle BENDIDA Imane

Résumé : L'objet de ce travail est l'étude des propriétés radiative dans un plasma produit par ablation laser. Le rayonnement qui s'échappe du plasma représente une proportion significative, souvent entre 30% et 50% de l'énergie totale du plasma, en particulier à haute température, ce qui rend son étude intéressante pour la détermination des différents paramètres caractérisant le plasma. La résolution de l'Equation du Transfert Radiatif (ETR) est une approche fondamentale qui permet de déterminer le flux radiatif, la luminance et la divergence de flux radiatif au sein d'un plasma. La résolution directe de cette équation est difficile en raison de sa dépendance spectrale et géométrique. Plusieurs méthodes simplificatrices permettent d'étudier le rayonnement émis, en s'appuyant sur diverses approches telles que géométriques (la méthode de coefficient d'émission nette), spectrales (la méthode de coefficient moyen d'absorption).

L'analyse du spectre de rayonnement émis par un plasma constitue un outil particulièrement performant pour le diagnostic optique et l'étude spectroscopique des milieux ionisés. Ce travail a été enrichi par une étude expérimentale portant sur une technique d'analyse spécifique, visant à approfondir les résultats obtenus. La LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy) qui utilise un laser pour créer un plasma à partir d'un échantillon et permet d'analyser la composition élémentaire, particulièrement efficace pour les polluants métalliques.

Mots-clés : Plasma thermique, Plasma induit par laser, Transfert radiatif, LIBS, Mélanges H₂O-Air, Coefficient d'Emission Nette, Coefficient Moyen d'Absorption, rayonnement, Spectroscopie.

Abstract : The aim of this work is to study the radiative properties of a plasma produced by laser ablation. The radiation escaping from the plasma represents a significant proportion, often between 30% and 50% of the total plasma energy, particularly at high temperatures, making its study valuable for determining the various parameters characterizing the plasma. Solving the Radiative Transfer Equation (RTE) is a fundamental approach that allows us to determine the radiative flux, luminance, and radiative flux divergence within a plasma. Direct solution of this equation is difficult due to its spectral and geometric dependence. Several simplifying methods allow us to study the emitted radiation, relying on various approaches such as geometric (the net emission coefficient method) and spectral (the mean absorption coefficient method).

Analysis of the radiation spectrum emitted by a plasma is a particularly powerful tool for optical diagnostics and the spectroscopic study of ionized media. This work was enhanced by an experimental study focusing on a specific analytical technique, aimed at further developing the results obtained. LIBS (Laser-Induced Breakdown Spectroscopy), which uses a laser to create a plasma from a sample and allows for the analysis of elemental composition, is particularly effective for metallic pollutants.

Keywords: Thermal plasma, Laser-induced plasma, Radiative transfer, LIBS, H₂O-Air mixtures, Net Emission Coefficient, Mean Absorption Coefficient, radiation, Spectroscopy.

ملخص:

هدف هذا العمل هو دراسة الخصائص الإشعاعية في بلازما ناتجة عن عملية التآكل بالليزر. يُعد الإشعاع المنبعث من البلازما مكوناً مهماً، إذ يمثل نسبة كبيرة من الطاقة الكلية للبلازما، غالباً ما تتراوح بين 30% و50%، خاصة عند درجات الحرارة المرتفعة، مما يجعل دراسته ضرورية لتحديد مختلف المعاملات الفيزيائية التي تميز البلازما نهجاً أساسياً لتحديد التدفق الإشعاعي، الإضاءة، وتباين التدفق الإشعاعي داخل البلازما.

إلا أن الحل المباشر لهذه المعادلة يُعد صعباً نظراً لاعتمادها الطيفي والهندسي، ولهذا تم (ETR) يُعد حل معادلة النقل الإشعاعي تطوير عدة طرق تبسيطية لدراسة الإشعاع المنبعث، اعتماداً على مقاربات هندسية (مثل طريقة معامل الانبعاث الصافي) أو طيفية (مثل طريقة معامل الامتصاص المتوسط).

تحليل طيف الإشعاع المنبعث من البلازما يُعد أداة فعالة للغاية للتشخيص البصري والدراسة الطيفية للوسط المؤين. وقد تم تعزيز هذا العمل بدراسة تجريبية تناولت تقنية تحليل محددة تهدف إلى تعميق النتائج المحسنة. وتتمثل هذه التقنية في التحليل الطيفي، الذي يستخدم الليزر لتوليد بلازما من عينة صلبة، مما يسمح بتحليل التركيب العنصري، ويُعد فعالاً (LIBS) الناتج عن الانهيار بالليزر بشكل خاص في الكشف عن الملوثات المعدنية.

الكلمات المفتاحية :

البلازما الحرارية، البلازما الناتجة عن الليزر، النقل الإشعاعي، خلطات الماء والهواء، معامل الانبعاث الصافي، معامل الامتصاص المتوسط، الإشعاع، التحليل الطيفي.