

# **RAPPORT DE DEA**

présentée devant

**L'UNIVERSITE PAUL SABATIER TOULOUSE III**

en vue de l'obtention du :

**DIPLOME D'ETUDE APPROFONDIE**

Spécialité : *Génie des Procédés Plasmas*

**ETUDE D'UN DISPOSITIF DESTINE A LA DETECTION DE  
POLLUANTS METALLIQUES DANS L'AIR AMBIANT :  
DETERMINATION LOCALE DE LA TEMPERATURE  
ELECTRONIQUE ET ETALONNAGE**

par

**Jean-Belkheir BELHAOUARI**

Soutenue le 6 Juillet 1994.



## SOMMAIRE

<b>SOMMAIRE</b> .....	<b>3</b>
<b>INTRODUCTION</b> .....	<b>7</b>
<b>CHAPITRE I</b> .....	<b>9</b>
<b>DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET DU DISPOSITIF D'ANALYSE OPTIQUE RESULTATS EXPERIMENTAUX</b> .....	<b>9</b>
<b>I-1 DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET DE SES FONCTIONS</b> .....	<b>9</b>
I-1-1 L'inducteur .....	9
I-1-2 L'aspiration du gaz .....	10
I-1-3 Le générateur .....	10
I-1-4 Le dispositif d'étalonnage .....	10
I-1-5 Le spectromètre dispersif .....	11
I-1-6 L'appareil de détection des photons .....	12
I-1-7 Le système de traitement .....	12
<b>I-2 DESCRIPTION DU DISPOSITIF D'ANALYSE OPTIQUE</b> .....	<b>12</b>
I-3 Description des spectres de OH et de NO .....	13
<b>I-4 DÉTERMINATION DE L'ÉMISSIVITÉ LOCALE</b> .....	<b>16</b>
I-4-1 Transformée d'Abel .....	16
I-4-2 : Evolution des émissivités locales de NO .....	16
I-4-3 : Evolution des émissivités locales de OH .....	16
<b>I-5 CONCLUSION</b> .....	<b>18</b>
<b>CHAPITRE II</b> .....	<b>19</b>
<b>CALCUL DE COMPOSITION D'UN PLASMA D'AIR EN ETL</b> .....	<b>19</b>
<b>II-1 HYPOTHÈSES POUR UN MILIEU EN ETL</b> .....	<b>19</b>

<b>II-2 ESPÈCES CHIMIQUES CONSIDÉRÉES.....</b>	<b>20</b>
<b>II-3 EQUATIONS PRISES EN COMPTE.....</b>	<b>21</b>
<b>II-4 EVOLUTION DES DENSITÉS DE POPULATION DES NIVEAUX ÉMETTEURS.....</b>	<b>23</b>
II-4-1 Milieu monotherme.....	23
II-4-2 : Milieu ditherme.....	24
II-4-3 Evolutions des densités de population: cas d'un milieu monotherme.....	25
II-4-3-1 Densités de population du monoxyde d'azote.....	25
II-4-3-2 Densités de population de l'hydroxyle.....	27
<b>II-5 CONDITIONS D'APPLICATION DE CES RÉSULTATS : CAS D'UN MILIEU DITHERME.....</b>	<b>27</b>
<b>CHAPITRE III.....</b>	<b>29</b>
<b>DETERMINATION LOCALE DES TEMPERATURES DE ROTATION ET ELECTRONIQUES DE LA DECHARGE. ....</b>	<b>29</b>
III-1 DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE DE ROTATION. ....	29
III-2 DÉTERMINATION DE LA TEMPÉRATURE ÉLECTRONIQUE.....	30
III-2-1 Comparaison des profils d'émissivité pour OH et pour NO.....	30
III-2-2 Mesure de la valeur locale de la température. ....	31
<b>CHAPITRE IV .....</b>	<b>33</b>
<b>DETECTION DE L'ANALYTE DANS L'AIR. DETERMINATION DU SEUIL DE DETECTION.....</b>	<b>33</b>
IV-1 MÉTHODE D'ÉTALONNAGE.....	33
IV-2 MESURE DU DÉBIT D'ASPIRATION DE LA TORCHE ET DU DÉBIT DE NÉBULISATION.....	33
IV-2-1 Mesure du débit d'aspiration de la torche.....	34
IV-2-2 Mesure du débit de la pompe péristaltique.....	34
IV-3 DÉTERMINATION DU RENDEMENT TOTAL RT. ....	34
IV-3-1 Détermination du rendement de nébulisation Rn.....	35
IV-3-2 Description du dispositif d'étalonnage.....	35

IV-3-3 Manipulation.....	36
<b>IV-4 DÉTECTION DE L'ANALYTE.....</b>	<b>37</b>
IV-4-1 Traitement du signal et limite de détection. ....	37
IV-4-2 Détection du signal. ....	38
IV-4-3 Influence de l'injecteur.....	38
<b>IV-5 DÉTERMINATION DU SEUIL DE DÉTECTION DU CADMIUM DANS L'AIR.....</b>	<b>39</b>
<b>CONCLUSION.....</b>	<b>41</b>
<b>ANNEXES .....</b>	<b>43</b>
<b>ANNEXE 1: RÉSULTATS DE LA SIMULATION.....</b>	<b>43</b>
<b>ANNEXE 2 : LISTE DES COURBES. ....</b>	<b>44</b>
<b>REFERENCES .....</b>	<b>53</b>



## INTRODUCTION

La présence d'aérosols métalliques en suspension dans l'air constitue une menace pour la santé publique en particulier dans les zones polluées. Les dispositifs classiques utilisés actuellement sur les sites plus particulièrement exposés présentent plusieurs inconvénients : Ces détecteurs ne permettent pas de mesurer la concentration des aérosols dans l'air en temps réel n'indiquant ainsi que des valeurs moyennes. D'autres part, le rendement des filtres utilisés dépend de la nature du gaz, du temps et de la quantité traitée. Pour ces différentes raisons il est donc nécessaire d'étudier de nouveaux dispositifs.

Un dispositif constitué d'un ICP (Inductively Coupled Plasma) permettant de suivre les concentrations des aérosols métalliques en temps réel est en cours d'étude. Une décharge radiofréquence génère un plasma d'air, l'air pollué est injecté dans le plasma; par transfert d'énergie les éléments métalliques sont atomisés, excités et/ou ionisés. Pour un élément donné les désexcitations radiatives donc l'intensité des raies atomiques émises, seront proportionnelles à sa concentration dans l'air pour les faibles concentrations. Un des principaux problèmes liés à ce dispositif est l'étalonnage de l'appareil, en effet il n'est pas possible de fabriquer un air pollué étalon. Le but du travail effectué au cours de ce stage est double. Nous présentons d'une part une contribution au diagnostic du plasma d'air, et d'autre part nous présentons une application de la torche à air pour la détection du cadmium; le problème lié à l'étalonnage de l'appareil est étudié plus particulièrement.

- Dans la première partie nous décrivons dans son ensemble l'appareil utilisé pour la détection des aérosols métalliques dans l'air, ainsi que le dispositif expérimental permettant le diagnostic optique de la décharge radiofréquence. Les spectres obtenus pour les bandes du monoxyde d'azote et de l'hydroxyle sont analysés.

- Dans la deuxième partie nous présentons les calculs de composition pour un plasma d'air humide en Equilibre Thermodynamique Local (ETL). Les calculs doivent permettre de déterminer, par comparaison avec les spectres expérimentaux, le profil de température électronique.

- Dans la troisième partie une méthode est proposée, basée sur les résultats expérimentaux de la première partie et sur les calculs présentés dans la deuxième partie, pour déterminer la répartition spatiale de la température de rotation ainsi que la répartition spatiale de la température électronique.

- Dans la quatrième partie nous étudions le fonctionnement de l'appareil de détection des métaux. En particulier nous discutons de l'influence des paramètres de fonctionnement et nous étudions la phase d'étalonnage. Nous présenterons comme exemple d'utilisation le dosage de la concentration du cadmium dans l'atmosphère, nous déterminerons ainsi les limites d'utilisation.





## CHAPITRE I

### DESCRIPTION DE L'APPAREIL ET DU DISPOSITIF D'ANALYSE OPTIQUE RESULTATS EXPERIMENTAUX.

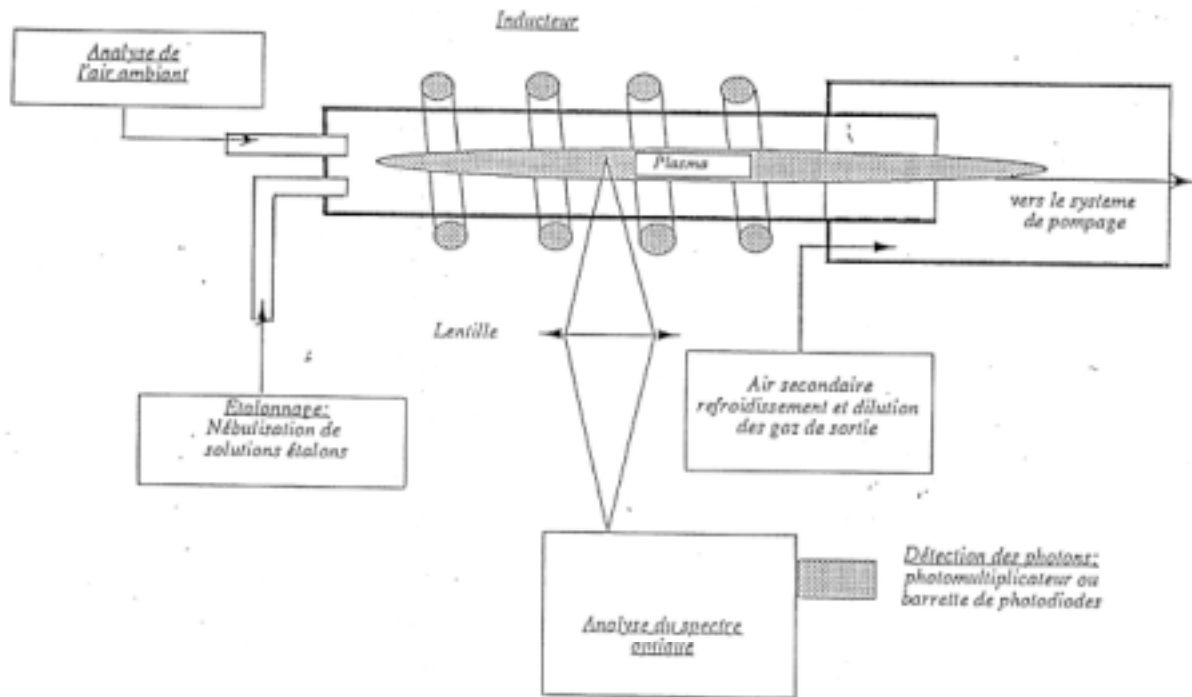
#### **I-1 Description de l'appareil et de ses fonctions.**

On étudie, pour en améliorer le fonctionnement, les performances d'un appareil destiné à tester la qualité de l'air. Ce dispositif permet la mesure en temps réel et in situ des concentrations des poussières métalliques ultra fines présentes dans l'air ambiant; il utilise le même principe que les torches de spectroanalyse classique: les substances polluantes sont identifiées à partir de leur spectre optique dans un plasma crée par induction (ICP). Ce dispositif aspire directement une quantité donnée de gaz pollué dans la bobine (constituée de 7 spires) d'induction d'un générateur haute fréquence destiné à créer le plasma. Il présente donc l'avantage de fournir des valeurs instantanées des concentrations métalliques, contrairement aux dispositifs classiques qui ne permettent d'atteindre que des valeurs moyennées dans le temps. Dans les dispositifs classiques, des quantités importantes d'air sont pompées, pendant une durée déterminée, au travers des filtres qui sont ensuite analysés. Ces opérations longues ne peuvent donc pas rendre compte d'un état instantané de la quantité d'air.

Pour réaliser une mesure en temps réel du ou des polluants présents dans l'atmosphère à contrôler, il faut pouvoir faire correspondre automatiquement à une amplitude du signal détecté, la concentration dans l'air qu'elle représente. Ainsi, on doit au préalable réaliser un étalonnage qui permette de remonter à la concentration de polluants dans l'air. D'autre part, il est nécessaire de détecter les analytes néfastes à la santé et à l'environnement pour des concentrations faibles. La validité de l'appareil dépend donc également de sa sensibilité; il doit pouvoir détecter des valeurs seuils pour différentes substances nocives, inférieures aux concentrations minimales admissibles (CMA).

#### ***I-1-1 L'inducteur.***

La torche est constituée d'un tube extérieur cylindrique en quartz (diamètre interne 20 mm, longueur 31 mm) entouré de spires en cuivre (solénoïde). Lorsqu'un courant traverse cette bobine, il crée un champ magnétique axial. La décharge est créée par le champ électrique radial qui apparaît par induction. L'introduction d'une tige de graphite dans le tube de confinement permet d'amorcer la décharge. La tige doit être retirée lorsque le plasma est établi.



**Figure 1 : Dispositif expérimental.**

### **I-1-2 L'aspiration du gaz.**

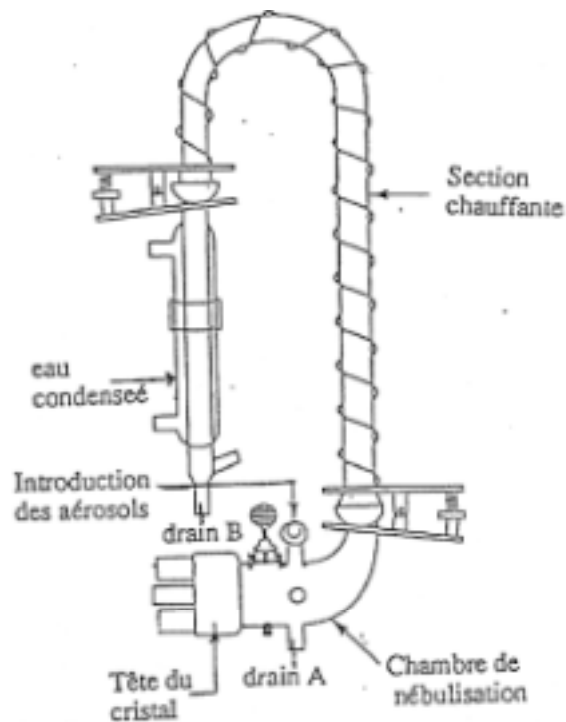
L'air destiné à l'alimentation du plasma est introduit tangentiellement à la torche par aspiration, au moyen d'une pompe située en aval de la décharge (figure 1). Cette disposition a été préférée à celle d'un système poussant l'air à contrôler dans la torche, car elle évite les pollutions supplémentaires possibles de vapeurs d'huiles et/ou les rétentions d'aérosols. Ce mode d'introduction permet également de stabiliser la décharge; un vortex se forme dans le tube et confine le plasma sur l'axe. On évite ainsi la destruction du tube. Enfin, un pot de refroidissement par circulation d'eau des gaz brûlés est intercalé entre la sortie de la torche et l'entrée de la turbine.

### **I-1-3 Le générateur.**

Le générateur radiofréquence (64 MHz, 2.4 KW) crée et entretient, à la pression atmosphérique, un plasma de type inductif ICP (Inductively Coupled Plasma) dans la torche. Cette méthode de génération d'un plasma est généralement utilisée en spectroanalyse car elle permet de créer des plasmas chauds dans un grand volume sans utiliser d'électrodes qui sont des sources de pollution.

### **I-1-4 Le dispositif d'étalonnage.**

Le dispositif d'étalonnage permet d'étalonner l'intensité des raies des polluants en concentration d'aérosols dans l'air. La solution étalon est introduite dans le plasma mélangée à de l'air pur sous forme d'un brouillard de gouttelettes de solution liquide dans lesquelles sont dissous des sels de ces polluants. On utilise un nébuliseur ultrasonique (figure 2) qui a l'avantage de produire des gouttes de faible taille moyenne (1-5  $\mu\text{m}$ ), d'obtenir une distribution étroite de la taille des gouttes et d'avoir une efficacité élevée pour la génération d'aérosols. Le nébuliseur ultrasonique comporte un cristal piézo-électrique excité à sa fréquence de résonance par un générateur haute fréquence. Les vibrations du cristal créent des ondes de pression acoustiques qui provoquent la poussée d'une colonne de liquide. Il se forme alors un brouillard de gouttelettes. Cet aérosol est ensuite entraîné par la circulation du gaz porteur (air ou argon) jusqu'à l'entrée de la torche. Au cours de nos manipulations, nous avons utilisé le nébuliseur BAIRD UDX de fréquence 1.3 MHz. La solution à nébuliser est amenée sur la surface du cristal au moyen d'une pompe péristaltique. Lors de leur transport vers la torche une partie de solvant des aérosols est évaporée par passage dans deux tubes en verre chauffés à l'aide de résistances bobinées. La vapeur d'eau est ensuite recondensée par passage dans un tube réfrigérant. Entre le nébuliseur et la torche un injecteur est intercalé. Celui-ci a pour rôle de mélanger le gaz porteur chargé d'aérosols avec l'air pur de façon homogène.



**Figure 2 : Nébuliseur BAIRD UDX.**

### ***I-1-5 Le spectromètre dispersif.***

Le système dispersif utilisé est un monochromateur Jobin-Yvon dont le rôle est de sélectionner en longueur d'onde les radiations incidentes. Il est caractérisé par : sa distance

focale  $f=640$  mm, le nombre de traits par millimètre du réseau holographique qui disperse la lumière incidente soit 1200 traits/mm pour l'acquisition des spectres des structures de NO et de OH; 3600 traits/mm pour la détection des métaux et une largeur du réseau  $l=110$  mm.

### ***I-1-6 L'appareil de détection des photons.***

Le système de détection du spectre est une barrette de photodiodes disposée dans le plan de la fente de sortie du monochromateur. Une photodiode a pour rôle de convertir l'intensité lumineuse en un courant électrique proportionnel. Nous avons utilisé une barrette Hamamatsu intensifiée de 512 pixels. Chaque pixel a une hauteur de 2.5 mm et une largeur totale de 25  $\mu\text{m}$ . Nous avons utilisé un refroidissement par effet Peltier qui permet de diminuer le bruit de fond électronique et de travailler avec des temps d'exposition plus longs.

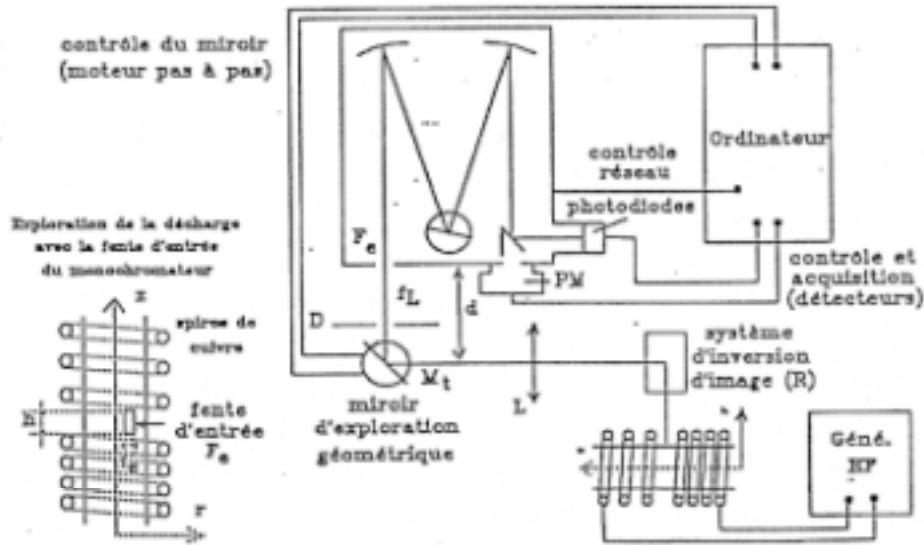
### ***I-1-7 Le système de traitement.***

Un ordinateur du type compatible PC pilote l'ensemble du dispositif d'acquisition et permet aussi de gérer et de traiter les données.

## **I-2 Description du dispositif d'analyse optique.**

On cherche à déterminer la température locale dans le plasma à partir de mesures spectroscopiques; le montage optique utilisé permet d'étudier la répartition de l'intensité de la lumière en fonction des positions radiales et axiales, permettant ainsi une analyse géométrique de la décharge. L'image du plasma est formée à l'aide d'une lentille dans le plan de la fente d'entrée d'un monochromateur. Pour des raisons de poids, d'encombrement et de fragilité, on ne peut envisager de déplacer l'un par rapport à l'autre avec une précision suffisante le monochromateur ou la torche. L'exploration géométrique est alors réalisée à l'aide d'un miroir qui peut tourner autour d'un axe vertical et pivoter autour d'un axe horizontal. Ces deux mouvements sont générés par des moteurs pas à pas qui entraînent des unités de micro déplacement ( $1/100^{\text{ème}}$  de degré par pas; mouvement par demi pas). Les déplacements sont pilotés par l'ordinateur. La distance entre la fente d'entrée du monochromateur et la source étudiée est constante. Comme dans la plupart des plasmas créés à pression élevée, un ICP est caractérisé par des gradients radiaux plus importants que des gradients longitudinaux. En conséquence, il est nécessaire pour étudier les caractéristiques locales de la décharge, de mettre en œuvre un découplage plus fin selon un diamètre que selon l'axe. L'image de la décharge sur le plan de la fente d'entrée du monochromateur doit être telle que son axe soit parallèle à la plus grande dimension (hauteur de la fente). L'axe du plasma étant horizontal, il est donc nécessaire de faire pivoter l'image du plasma de  $90^\circ$  pour obtenir une bonne résolution géométrique. Ce retournement est obtenu à l'aide d'un ensemble de deux miroirs dont les plans sont croisés (figure 3). L'image du centre de la décharge est focalisée sur la fente d'entrée du monochromateur à l'aide d'une lentille convergente de distance focale  $f = 30\text{cm}$ . Le principe du dispositif est un montage  $4f$  caractérisé par des distances lentille-objet et lentille-image égales à

2f et par un grandissement transversal  $G_t$  égal à 1. En fait, compte tenu des divers miroirs de renvoi nécessaires au montage, on ne peut que se rapprocher au mieux de cette valeur. La détermination de l'ouverture du faisceau est importante si on souhaite obtenir les valeurs des émissivités locales dans la décharge. Cette ouverture doit être dans son principe aussi faible que possible dans la mesure où la transformée d'Abel nous permet d'accéder aux intensités locales à partir des intensités  $I_\lambda(x)$  émises par une corde de la décharge située à une distance  $x$  du centre. Un diaphragme de 5 mm d'ouverture est placé dans le plan focal image de la lentille; l'ouverture du faisceau est alors  $4.2^\circ$ . Etant donnée la faiblesse des signaux lumineux émis par la décharge dont la température est relativement faible on utilise une barrette intensifiée.



**Figure 3 : Montage optique.**

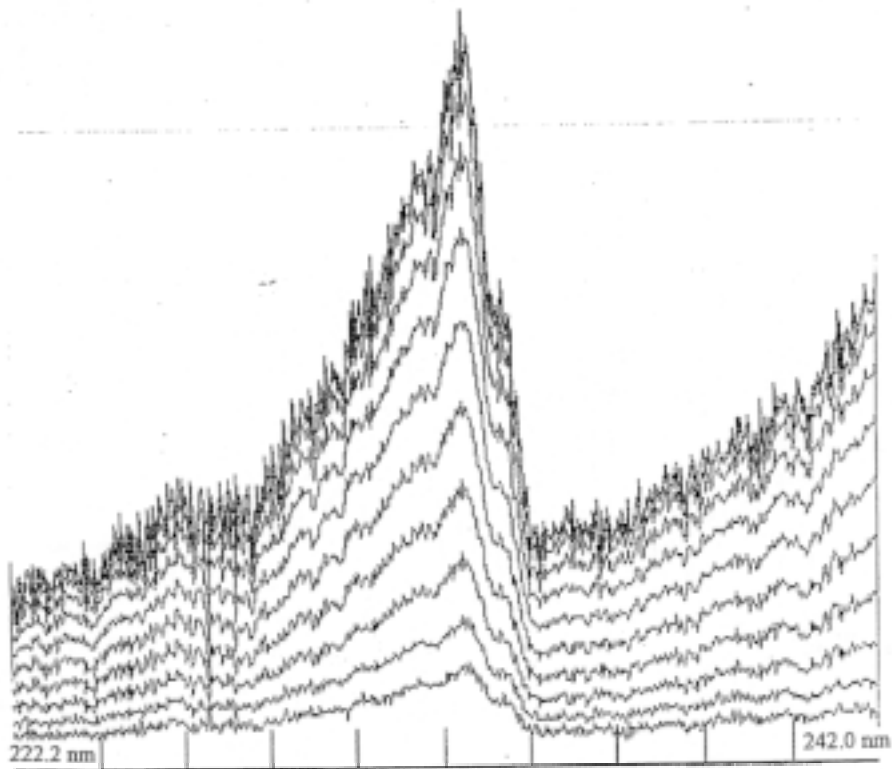
### ***1-3 Description des spectres de OH et de NO.***

Le spectre émis par le plasma est essentiellement constitué, entre 200 nm et 400 nm, par les bandes émises par les espèces moléculaires NO et OH. Comme on le verra au chapitre II cela est caractéristique d'une température électronique inférieure à 6000 K. On enregistre les spectres  $I_x(\lambda)$  émis transversalement à l'axe de la décharge le long d'une corde à la hauteur ' $x$ '. Après soustraction du fond continu sous-jacent ces spectres permettent d'obtenir les profils d'intensités suivant  $x$  pour un  $\lambda$  donné :  $I_\lambda(x)$  relatifs à une bande. Le fond continu est pris arbitrairement comme la moyenne du signal sur plusieurs pixels en avant de la tête de bande. La figure 4 représente la superposition de 14 de ces spectres  $I_x(\lambda)$ , enregistrés pour différentes valeurs de  $x$ , du système  $\gamma$  de NO (bande  $v''=0, v'=1$ ; transition  $A_\Sigma-X_\Pi$ ). Ceux-ci ont été obtenus pour une largeur de fente de  $350 \mu\text{m}$  pour un domaine de longueur d'onde compris entre 227.2 nm et 242.8 nm. Pour cette largeur de fente, la bande est très faiblement résolue et les structures des raies de vibro-rotation ne sont pas visibles. Ces conditions de mesures ont été choisies pour pouvoir mesurer avec plus de facilité la largeur à mi-hauteur de la bande de vibration que l'on relie ensuite à la température du gaz. De la même manière la figure 5 représente le spectre  $I_x(\lambda)$  de la bande (0-0) de OH (transition  $A_\Sigma-X_\Pi$ ). après soustraction

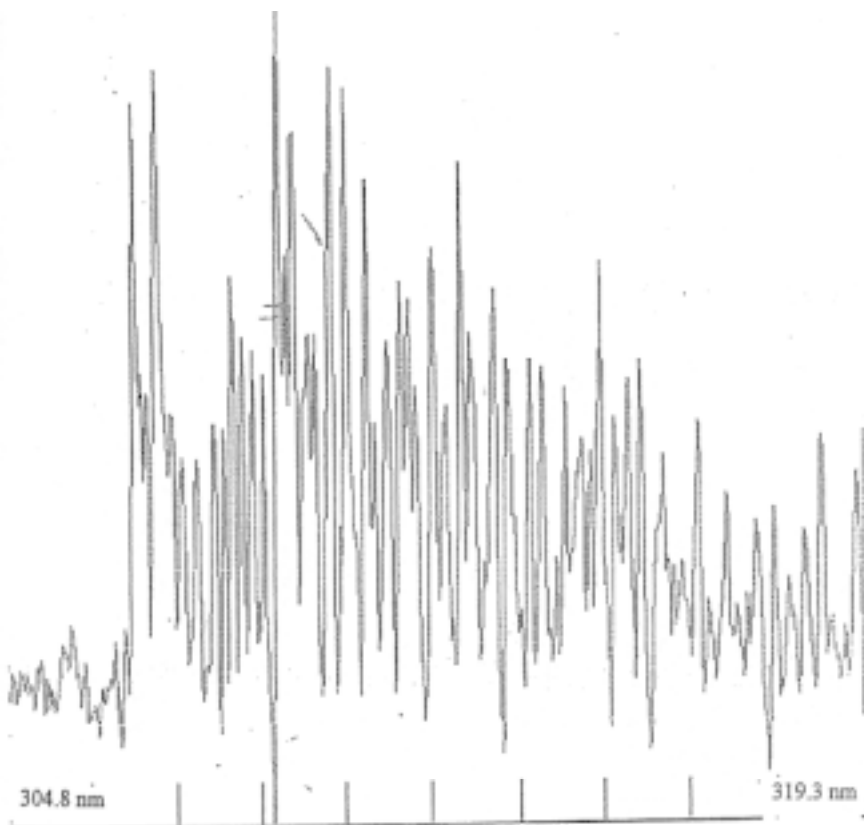
du fond cont  
compris entre  
relative à OH  
rotation ayan  
Ainsi l'inten  
raies de vibr  
deux cas l'in  
locales  $J_\lambda(r)$   
représentent

gueur d'onde  
ente la bande  
ies de vibro-  
même pixel.  
erposition de  
nts. Dans les  
émissivités  
figures 6 et 7  
ment.

**Figure 5 : Intensité  $I_x(\lambda)$  de la bande (0-0) de OH**



**Figure 6 : Emissivités locales  $J_r(\lambda)$  du système  $\gamma$  de NO**



**Figure 7 : Emissivité locale  $J_{r=0}(\lambda)$  de la bande (0-0) de OH pour  $r=0$ .**

## I-4 Détermination de l'émissivité locale.

### I-4-1 Transformée d'Abel.

Dans le cas d'un milieu optiquement mince (c'est à dire lorsque les photons émis en un point quelconque s'échappent sans être réabsorbés) et admettant une symétrie de révolution (rayon R), l'intensité  $I(x)$  émise par une corde limitée par MN située à la distance  $x$  de l'axe de symétrie ( figure 8), s'exprime en fonction de l'émissivité locale  $J(r)$  par la relation :

$$I(x) = \int_M^N J(r) dy = 2 \int_x^R \frac{J(r)r}{\sqrt{(r^2 - x^2)}} dr$$

Dans la mesure où la fonction  $I(x)$  s'annule à la borne R et est connue pour toutes les valeurs de  $y$  comprises entre 0 et R, la transformation inverse appelée transformation d'Abel, permet de déterminer  $J(r)$  pour chaque valeur de  $r$  à partir de l'intégrale :

$$J(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI(x)}{dx} \frac{dx}{\sqrt{x^2 - r^2}}$$

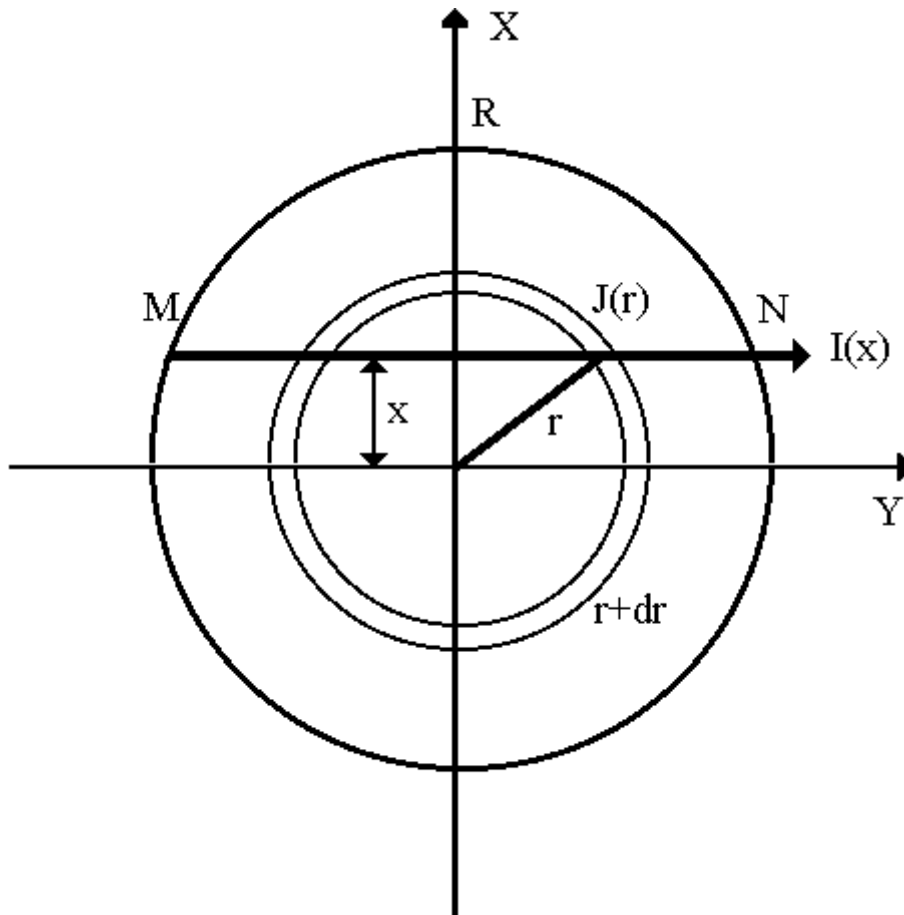
### I-4-2 : Evolution des émissivités locales de NO.

On observe après transformation d'Abel que l'émissivité locale  $J_\lambda(r)$  du spectre de NO décroît de façon monotone selon un rayon quel que soit le pixel (ou longueur d'onde); de plus on constate que les profils  $I_\lambda(x)$  et  $J_\lambda(r)$  sont **homothétiques** et que les profils normalisés sont identiques quel que soit la longueur d'onde. Dans les conditions choisies pour la mesure les profils normalisés  $I_\lambda(x)$  et  $J_\lambda(r)$  sont représentatifs d'un seul profil normalisé indépendant de  $x$ ,  $r$  et de la longueur d'onde ( figure 9).

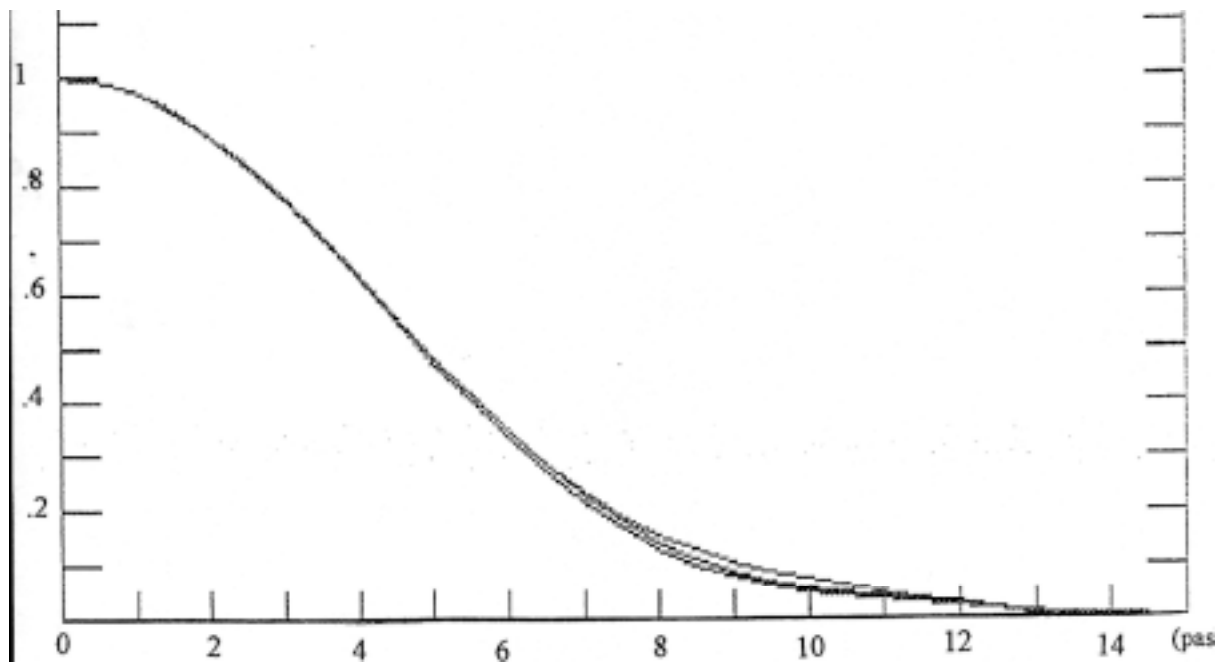
### I-4-3 : Evolution des émissivités locales de OH.

Par contre les profils  $J_\lambda(r)$  du spectre de OH varient sensiblement selon le pixel (ou  $\lambda$ ) mais la plupart présentent un maximum en dehors de l'axe de la décharge. Lorsque ce maximum se produit il correspond toujours à la même valeur du rayon  $r_{ref}$  quel que soit la longueur d'onde ( figure 10).

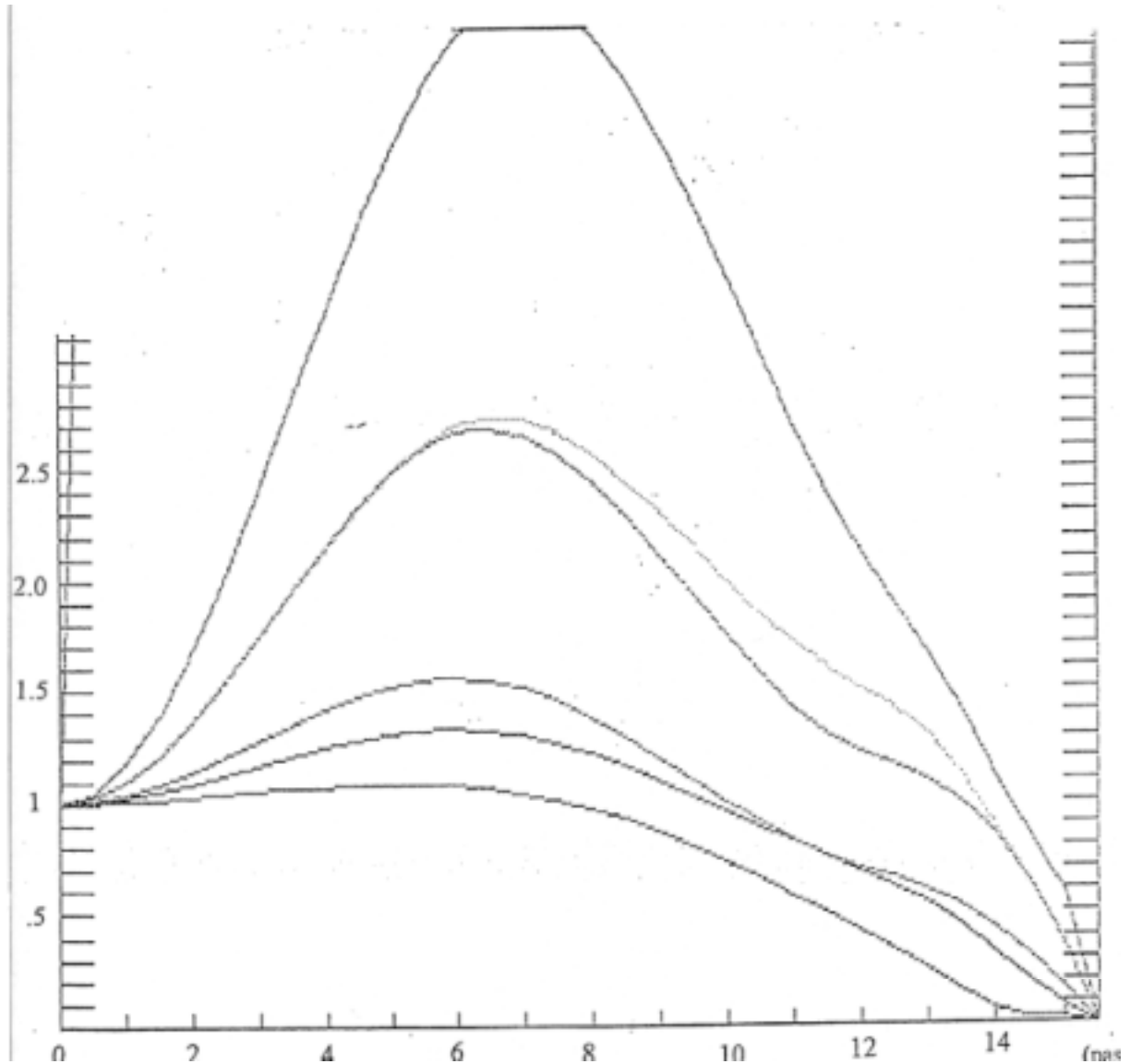




**Figure 8 : Illustration pour l'inversion d'Abel.**



**Figure 9 : Emissivité locale normalisée  $J_{\lambda}(r)$  de NO pour plusieurs longueurs d'ondes différentes.**



**Figure 10 : Emissivité locale normalisée  $J_{\lambda}(r)$  de OH pour plusieurs longueurs d'ondes différentes.**

### **I-5 Conclusion.**

Pour essayer d'interpréter en terme de température les résultats obtenus, nous avons utilisé un programme permettant de calculer dans l'hypothèse de l'ETLC la composition d'un plasma d'air avec la température  $\theta$ . Nous en déduisons l'évolution des niveaux excités émetteurs des structures mesurées.

## CHAPITRE II

### CALCUL DE COMPOSITION D'UN PLASMA D'AIR EN ETL.

L'intensité totale à la température  $\theta$  d'une raie de longueur d'onde  $\lambda$  correspondant à une transition permise entre un niveau supérieur  $|Te', v', J' >$  et un niveau inférieur  $|Te'', v'', J'' >$  est proportionnelle à la densité de population du niveau émetteur  $n(Te', v', J', \theta)$  :

$$J(\theta) = \frac{1}{4\pi} \frac{hc}{\lambda} A_n(Te', v', J', \theta)$$

où  $A$  : est la probabilité d'émission spontanée de la transition,  $h$  et  $c$  ont leurs valeurs habituelles,  $J(\theta)$  est l'énergie rayonnée par un volume de plasma unité, contenant  $n(Te', v', J', \theta)$  atomes dans l'état d'énergie du niveau supérieur de la transition, qui se désexcitent spontanément vers le niveau inférieur (probabilité d'émission spontanée), par unité d'angle solide et par unité de temps. L'évolution de  $J(\theta)$  avec la température est la même que celle de la densité  $n(Te', v', J', \theta)$  du niveau émetteur de la transition. Dans le système CGS, l'émissivité  $J(\theta)$  s'exprime en  $\text{erg.cm}^{-3}.\text{s}^{-1}.\text{sr}^{-1}$  et dans la pratique  $\text{W.cm}^{-3}.\text{sr}^{-1}$ .

Dans le but d'interpréter les résultats expérimentaux et d'en déduire une méthode de détermination de la température nous calculons les densités globales des espèces NO et OH en fonction de la température pour un plasma d'air humide en ETL; nous en déduisons les densités des niveaux des bandes concernées pour diverses configurations : densité des niveaux de rotation  $|Te, v, J >$ , densité des états vibrationnels  $|Te, v >$  ainsi que la densité totale d'un état électronique  $|Te >$  où  $Te$ ,  $v$  et  $J$  représentent respectivement l'énergie électronique du niveau électronique considéré, les nombres quantiques de vibration et de rotation associés aux états vibrationnels et rotationnels nous justifions ensuite l'hypothèse de la validité de l'ETL pour le milieu considéré.

#### II-1 Hypothèses pour un milieu en ETL.

Dans la mesure où l'Equilibre Thermodynamique (ET) n'est applicable qu'à des milieux pouvant être assimilés à des systèmes thermodynamiques isolés, on émet l'hypothèse d'un milieu en Equilibre Thermodynamique Local (ETL) ce qui suppose qu'en chaque point de la décharge :

- les fonctions de distribution des vitesses de tous les composants sont des fonctions maxwelliennes.
- les densités des produits de dissociation des espèces polyatomiques obéissent à des lois de Gulberg-Waage.

- les densités d'ions appartenant à des états d'ionisation successifs et la densité des électrons obéissent à des lois de Saha-Eggert.

- Les densités de population des états excités d'une espèce donnée sont distribuées selon une loi de Boltzmann.

Toutes ces fonctions statistiques sont caractérisées par une même valeur  $\theta$  de la température de telle façon que toutes les grandeurs caractéristiques du plasma (densités de population, potentiels thermodynamiques) puissent être calculés à partir de deux variables intensives la pression  $P$  et la température  $\theta$ . L'hypothèse de l'ETL est moins restrictive que celle de l'ET en ce sens que l'énergie rayonnée n'obéit pas à la loi de Planck.

## II-2 Espèces chimiques considérées.

Les espèces prises en compte dans le calcul de composition sont données par famille dans le tableau II-A. Les espèces moléculaires formées de plus de trois atomes n'ont pas été prises en compte du fait de leur dissociation à très basse température ( $T < 2000$  K).

Familles	Espèces
Azote moléculaire	$N_2$ $N_2^+$
Azote atomique	$N$ $N^+$
Hydrogène moléculaire	$H_2$
Hydrogène atomique	$H$ $H^+$
Oxygène moléculaire	$O_2$ $O_2^+$ $O_2^-$
Oxygène atomique	$O$ $O^+$ $O^-$
Monoxyde d'azote	$NO$ $NO^+$ $NO^-$
Oxyde nitreux	$N_2O$ $N_2O^-$ $N_2O^+$
Dioxyde d'azote	$NO_2$ $NO_2^+$ $NO_2^-$
Argon atomique	$Ar$ $Ar^+$
Radical hydroxyle	$OH$ $OH^+$ $OH^-$
Autres molécules	$H_2O$ $O_3$ $NH$

**Tableau II-A :Espèces chimiques lourdes considérées.**

### II-3 Equations prises en compte.

Pour calculer les densités des  $\nu$  espèces considérées on écrit un système de  $\nu$  équations constitué par :

→ 5 équations de fermeture :

- conservation de la neutralité électrique :  $ne = \sum_i z_i n_i$  (équation 1)

avec  $Z_i > 1$  pour les ions positifs  
 $Z_i < -1$  pour les ions négatifs  
 $Z_i = 0$  Pour les espèces neutres

- la loi de Dalton où  $n_e$  et  $n_a$  représentent respectivement la densité électronique et la densité de l'espèce 'a'.

$$P = \left( n_e + \sum_a n_a \right) k\theta \quad (\text{équation 2})$$

- conservation des noyaux pour les espèces.

$$R_A = \frac{n(Ar) + n(Ar^+)}{n_{total}(azote)}$$

$$R_O = \frac{2[n(O_2) + n(O_2^+) + n(O_2^-) + n(NO_2) + n(NO_2^+) + n(NO_2^-)] + n(O) + n(O^+) + n(O^-)}{n_{total}(azote)} + \frac{n(NO) + n(NO^+) + n(NO^-) + n(N_2O) + n(N_2O^+) + n(N_2O^-)}{n_{total}(azote)}$$

$$R_H = \frac{n(H) + n(H^+) + n(NH) + n(OH) + n(OH^-) + n(OH^+) + 2[n(H_2) + n(H_2O)]}{n_{total}(azote)}$$

avec

$$n_{total}(azote) = n(N) + n(N^+) + n(NO) + n(NO^-) + n(NO^+) + n(NO_2) + n(NO_2^+) + n(NO_2^-) + 2[n(N_2) + n(N_2^+) + n(N_2O) + n(N_2O^-) + n(N_2O^+)]$$

Les rapports  $R_A$ ,  $R_O$  et  $R_H$  sont calculés pour un gaz à la pression atmosphérique (760 mm de Hg) comportant 70 % d'humidité à 300 K (soit 20 mm de Hg) et dont les concentrations dans l'air sec sont respectivement de 78 % pour l'azote, 21 % pour l'oxygène et 0.9 % pour l'argon.

→ (v-5) lois d'équilibre traduisant les équations d'ionisation, d'attachement et de dissociation.

- la loi de Saha traduit l'équilibre d'ionisation entre les particules d'une espèce 'a' et celles de l'ion positif 'a<sup>+</sup>' correspondant, de densités respectives  $n_a$  et  $n_a^+$ .

$$\frac{n_e n_a^+}{n_a} = \frac{2U_a^+(\theta)}{U_a(\theta)} \left( \frac{2\pi m_e k_b \theta}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{eV_a - \Delta E_a}{k_b \theta}\right) \quad (\text{équation 3})$$

Où  $U_a(\theta)$  et  $U_a^+(\theta)$  sont les fonctions de partition interne de l'espèce 'a' et de l'ion a<sup>+</sup> à la température  $\theta$ ,  $n_e$  et  $m_e$  sont respectivement la densité électronique et la masse des électrons,  $eV_a$  est le potentiel d'ionisation de l'espèce 'a',  $\Delta E_a$  est l'abaissement du potentiel d'ionisation.

- la loi de Guldberg-Waage, traduit l'équilibre de dissociation d'une espèce moléculaire de densité  $n_{ab}$  en deux atomes de densités  $n_a$  et  $n_b$ .

$$\frac{n_a n_b}{n_{ab}} = \frac{U_a(\theta)U_b(\theta)}{U_{ab}(\theta)} \left( \frac{2\mu_{ab} k_b \theta}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{E_{ab}}{k_b \theta}\right) \quad (\text{équation 4})$$

$U_{ab}(\theta)$ ,  $U_a(\theta)$  et  $U_b(\theta)$  sont respectivement les fonctions de partition interne de la molécule ab et des atomes a et b à la température  $\theta$ ,  $\mu_{ab}$  est la masse réduite de la molécule ab obtenu à partir des masses atomiques des atomes a et b et de la molécule ab:

$$\mu_{ab} = \frac{m_a m_b}{m_{ab}}$$

Les résultats du calcul montrent ( courbe A-2-1) que les espèces NO et OH ne sont importantes que pour un milieu relativement froid soit pour une température inférieure à 6000 K. Dans le cas où on considère un milieu caractérisé par deux températures :  $\theta_e$  pour les électrons,  $\theta_g$  pour les particules lourdes, la relation de pression (2) s'écrit :

$$P = n_e(\theta_e, \theta_g) k_b \theta_e + \sum_a n_a(\theta_e, \theta_g) k_b \theta_g \quad (\text{équation 5})$$

et pour un milieu faiblement ionisé on peut utiliser la relation approchée:

$$n_a(\theta_e, \theta_g) = \frac{\theta_e}{\theta_g} n_a(\theta_e) \quad (\text{équation 6})$$

qui permet d'évaluer, essentiellement pour les espèces prépondérantes, l'évolution des densités totales de particules lorsque le rapport  $\theta_e/\theta_g=X$  est supérieur à 1. On a pu montrer que dans le cas de NO la valeur de la température correspondant à la position du maximum

pour la densité de population totale se déplace de moins de 100 K lorsque  $\theta_e/\theta_g$  varie entre 1 et 1.2 [Sa-1].

## II-4 Evolution des densités de population des niveaux émetteurs.

### II-4-1 Milieu monotherme.

Les densités de population des niveaux émetteurs de vibro-rotation se calculent à partir des densités globales suivant une loi de Boltzmann à une température:

$$n(\theta_e)_{|Te,v,J\rangle} = \frac{n_a(\theta_e)}{Q_{int}(\theta_e)} g_e \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) (2J+1) \exp\left(\frac{-F(J)}{k\theta_e}\right) \quad (\text{équation 7})$$

$g_e$  : Poids statistique électronique de la configuration supérieure.

$n_a(\theta_e)$  : Densité de population totale de l'espèce chimique 'a'.

$Q_{int}(\theta_e)$  : Fonction de partition interne.

$Te$  : Energie électronique du niveau considéré.

$G(v)$  : Energie de vibration.

$$G(v) = \omega_e (v+1/2) - \omega_e x_e (v+1/2)^2 + \omega_e y_e (v+1/2)^3$$

où  $\omega_e x_e$   $\omega_e y_e$  désignent des quantités correspondent à des termes correctifs de l'oscillateur harmonique.

$F(J)$  : Energie de rotation de la molécule.

$$F(J) = B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2$$

avec  $B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right)$  et  $D_v$  est une correction au rotateur rigide.

Dans la suite on simplifiera le problème en considérant d'une part que les molécules ont un mouvement de vibration harmonique, et d'autre part un mouvement de rotation rigide : Approximation harmonique et approximation du rotateur rigide:

$$G(v) \approx \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad F(j) \approx B_v J(J+1)$$

En sommant l'équation (7) sur les valeurs de J de 0 à  $\infty$  on exprime la densité d'un état vibrationnel  $|Te,v\rangle$ . Pour simplifier les calculs on remplace la somme discrète par une somme continue:

$$\sum_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(\frac{-B_v J(J+1)}{k\theta_e}\right) \approx \int_0^{\infty} (2J+1) \exp\left(\frac{-B_v J(J+1)}{k\theta_e}\right) dJ = \frac{k\theta_e}{B_v}$$

On en déduit la densité d'un état vibrationnel:

$$n(\theta_e)_{|Te,v>} = \frac{n_a(\theta_e)}{Q_{int}(\theta_e)} g \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) \left(\frac{k\theta_e}{Bv}\right) \quad (\text{équation 8})$$

On calcule la densité totale de l'état électronique Te en sommant l'équation 8 sur toutes les valeurs de v :

$$n(\theta_e)_{|Te>} = \frac{n_a(\theta_e)}{Q_{int}(\theta_e)} g \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) \left(\frac{k\theta_e}{Bv}\right) \quad (\text{équation 9})$$

#### **II-4-2 : Milieu ditherme.**

Pour un milieu hors équilibre la densité d'un niveau de vibro-rotation peut s'exprimer en fonction de quatre températures  $\theta_e$ ,  $\theta_g$ ,  $\theta_v$  et  $\theta_r$  qui représentent respectivement la température électronique, la température des particules lourdes, la température de vibration ainsi que la température de rotation.

$$n(\theta_e, \theta_g, \theta_v, \theta_r)_{|Te,v,J>} = \frac{n_a(\theta_e, \theta_g)}{Q_{int}(\theta_e, \theta_g)} g \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_v}\right) (2J+1) \exp\left(\frac{-F(J)}{k\theta_r}\right) \quad (\text{équation 10})$$

On considère généralement que dans un plasma thermique ( $P=1 \text{ atm}$ ,  $\theta \cong 1 \text{ eV}$ ) la température de vibration est du même ordre de grandeur que la température électronique, d'autre part la température de rotation s'apparente à celle des particules lourdes en raison du faible écart d'énergie qui existe entre les deux niveaux d'excitation rotationnel. D'autre part on a pu montrer [Me-1] que la fonction de partition ditherme  $Q(\theta_e, \theta_g)$  est liée à la fonction de partition monotherme  $Q(\theta_e)$  par la relation :

$$Q(\theta_e, \theta_g) = \frac{\theta_g}{\theta_e} Q(\theta_e) \quad (\text{équation 11})$$

En prenant en compte toutes ces simplifications la densité du niveau émetteur  $|Te,v,J >$  d'un milieu ditherme s'écrit :

$$n(\theta_e, \theta_g)_{|Te,v,J>} = \frac{n_a(\theta_e, \theta_g) \theta_e}{Q_{int}(\theta_e) \theta_g} g \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) (2J+1) \exp\left(\frac{-F(J)}{k\theta_g}\right) \quad (\text{équation 12})$$

Celle d'un état vibrationnel  $|Te,v >$  :



$$n(\theta_e, \theta_g)_{|Te, v \rangle} = \frac{n_a(\theta_e, \theta_g)}{Q_{int}(\theta_e)} g e \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) \left(\frac{k\theta_e}{Bv}\right) \quad (\text{équation 13})$$

et on obtient pour la densité totale de l'état électronique Te:

$$n(\theta_e, \theta_g)_{|Te \rangle} = \frac{n_a(\theta_e, \theta_g)}{Q_{int}(\theta_e)} g e \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \sum_{v=0}^{\infty} \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) \left(\frac{k\theta_e}{Bv}\right) \quad (\text{équation 14})$$

En posant  $X = \theta_e/\theta_g$  et en introduisant la relation approchée (6) on obtient pour la densité du niveau émetteur  $|Te, v, J \rangle$  la relation :

$$n(\theta_e, X)_{|Te, v, J \rangle} = \frac{n_a(\theta_e)}{Q_{int}(\theta_e)} X^2 g e \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) (2J+1) \exp\left(\frac{-F(J)X}{k\theta_e}\right) \quad (\text{équation 15})$$

et pour la densité totale de l'état vibrationnel  $|Te, v \rangle$  :

$$n(\theta_e, X)_{|Te, v \rangle} = \frac{n_a(\theta_e)}{Q_{int}(\theta_e)} X g e \exp\left(\frac{-Te}{k\theta_e}\right) \exp\left(\frac{-G(v)}{k\theta_e}\right) \frac{k\theta_e}{Bv} \quad (\text{équation 16})$$

La comparaison entre les équations 15 et 16, montre que lorsque  $\theta_e \neq \theta_g$  ( $X > 1$ ) l'incidence de X sur la densité totale  $n_{|Te, v \rangle}$  d'un niveau de rotation est moindre que celle sur la densité d'un niveau de vibro-rotation  $n_{|Te, v, J \rangle}$ . En conséquence, pour appliquer à un milieu tel que  $X > 1$  ( $X < 1.2$ ) les résultats du calcul effectué dans l'hypothèse d'un milieu monotherme il est souhaitable d'étudier l'évolution de la densité totale d'une raie de vibration.

### **II-4-3 Evolutions des densités de population: cas d'un milieu monotherme.**

La figure A-2-1 représente l'évolution des densités des niveaux émetteurs les plus caractéristiques d'un plasma d'air :

- du système  $\gamma$  de NO
- de la bande du système A-X de OH
- de la raie 777.1 nm de O I
- de la bande de NO
- de la raie 493.5 nm de N I

L'analyse de ces courbes, associée au fait que le spectre émis par le plasma est essentiellement constitué par des bandes du système  $\gamma$  de NO et par les bandes du système AX de OH, permet de conclure immédiatement que la température dans le plasma est voisine ou inférieure à 6000 K.

#### **II-4-3-1 Densités de population du monoxyde d'azote.**

Les densités de l'état vibrationnel  $v=0$  de l'état  $A_\Sigma$  ainsi que des états vibro-rotationnels correspondant aux valeurs de  $J=10, 15, 20$  et  $30$  de NO sont déterminées respectivement à partir des équations (8) et (7). Leurs valeurs normalisées sont représentées sur la figure (A-2-2) en fonction de la température. Les densités de populations des niveaux rotationnels présentent des maxima pour des températures comprises entre 6500 K et 6600 K; le maximum de la densité de l'ensemble des niveaux de rotation de la bande  $v=0$  est atteint pour une température de 6700 K.

### II-4-3-2 Densités de population de l'hydroxyle.

Les densités normalisées de l'état vibrationnel  $v=0$  de l'état A ainsi que les densités des états vibro-rotationnels  $J=10, 15$  et  $30$  de OH sont présentées sur la figure A-2-3; elles montrent que pour  $J < 15$  la position du maximum évolue peu autour de la valeur  $4000$  K; pour ces niveaux également les évolutions avec la température sont assez proches. Pour  $J > 15$  (tableau A-1-1) la position du maximum se déplace rapidement vers les fortes températures ( $\theta_{\max}=5900$  K pour  $J=30$ ). La figure A-2-3 montre également que, pour une température donnée et pour  $J > 10$ , l'énergie rayonnée décroît rapidement lorsque  $J$  augmente.

### II-5 Conditions d'application de ces résultats : cas d'un milieu ditherme.

L'analyse des figures A-2-(3->8) et des tableaux A-1-2 et A-1-3 qui présentent les résultats des densités des états vibro rotationnels de OH avec  $X=(\theta_e/\theta_g)$  montre que les résultats énoncés pour un milieu monotherme sont encore valables lorsque  $\theta_e \neq \theta_g$ , du moins tant que le rapport  $X$  est inférieur à  $1.2$ . En particulier, entre  $X=1$  et  $X=1.2$  la position du maximum des  $15$  premières valeurs de  $J$  reste comprise entre  $4000$  K et  $4100$  K. La répartition de l'énergie selon les valeurs de  $J$  que l'on peut représenter par le rapport :

$$R(\theta_e, X) = \frac{\sum_{j=0}^{10} n(\theta_e, X)_{|T_e, v, j\rangle}}{n(\theta_e, X)_{|T_e, v\rangle}}$$

Le rapport  $R$  évolue peu avec  $X$  comme on peut le voir sur la figure A-2-9. Pour un milieu dont la température est inférieure à  $5000$  K, plus de  $40\%$  de l'énergie est émise à partir des niveaux de vibro-rotation caractérisés par  $J < 10$ ; pour ces niveaux, la densité passe par un maximum entre  $4000$  K et  $4100$  K. C'est cette propriété que nous utiliserons par la suite pour fixer, à partir de l'évolution radiale de l'émissivité locale de la bande  $v=0$  de OH, la température pour un point de référence de la décharge. En ce qui concerne la densité totale d'un niveau vibrationnel la relation 16 montre que le rapport des densités  $n(\theta_e^1, X_1)_{|T_e, v\rangle}$  et  $n(\theta_e^2, X_2)_{|T_e, v\rangle}$  caractérisées par des températures différentes  $\theta_e^1$  et  $\theta_e^2$  et des valeurs différentes de  $X_1$  et de  $X_2$ , se calcule de façon simple à partir du rapport des densités monothermes :

$$\frac{n(\theta_e^1, X_1)_{|T_e, v\rangle}}{n(\theta_e^2, X_2)_{|T_e, v\rangle}} = \frac{X_1}{X_2} \frac{n(\theta_e^1)_{|T_e, v\rangle}}{n(\theta_e^2)_{|T_e, v\rangle}} \quad (\text{équation 17})$$

D'autre part, un modèle collisionnel-radiatif [Sa-1] tenant compte à la fois de l'influence du rayonnement et de températures  $\theta_e$  et  $\theta_g$  différentes a pu montrer que dans l'air à la pression atmosphérique l'influence des radiations sur la densité du niveau  $A_{\Sigma}$  de NO était négligeable au-dessus de  $3000$  K.



## CHAPITRE III

### DETERMINATION LOCALE DES TEMPERATURES DE ROTATION ET ELECTRONIQUES DE LA DECHARGE.

On cherche à caractériser la décharge en déterminant les profils de température des particules lourdes (neutres) et des électrons afin de prévoir les zones les plus favorables pour l'observation des raies d'analyte. Le spectre de l'air fourni par la décharge est composé essentiellement de bandes moléculaires (NO, OH, NH et N<sub>2</sub>) les deux premières étant les plus importantes. En général, la détermination de la température est basée sur l'étude de l'intensité de raies atomiques ou de la répartition de l'intensité dans la bande moléculaire or le spectre ne comporte pas de raies atomiques suffisamment importantes pour permettre une mesure de la température. Dans un premier temps des méthodes, permettant d'accéder à la température de rotation qui s'apparente généralement à celle des particules lourdes, ont été mises au point. Ces méthodes sont basées sur la comparaison entre les spectres simulés pour les bandes du monoxyde d'azote (NO) et de l'hydroxyle (OH) et les spectres obtenus expérimentalement. Les résultats obtenus par les deux méthodes sont assez imprécis bien que concordants. La méthode qui est proposée dans ce travail pour déterminer les profils de température électronique est basée sur la comparaison des profils d'émissivité pour les spectres de NO et de OH. Elle s'appuie sur des travaux déjà effectués ou en cours dans le groupe, en particulier des calculs de composition de plasma d'air en équilibre [Ra-1] ou hors équilibre [Sa-1] et sur les calculs de densités d'états excités présentés au chapitre II. Elle utilise les résultats expérimentaux présentés au chapitre I.

#### III-1 Détermination de la température de rotation.

Une méthode de diagnostic optique, valable particulièrement pour l'étude de plasmas d'air relativement froids, a fait l'objet d'étude dans le groupe [Go-1], celle-ci permet la détermination de la température des espèces lourdes  $\theta_g$ . Cette méthode repose sur la comparaison entre les spectres de bande du système  $\gamma$  de NO calculés et ceux mesurés dans le plasma. On considère lors de la simulation du spectre de NO quatre bandes du système  $\gamma$  de NO (2-3), (0-1), (1-3) et (0-2). Pour faire disparaître les détails de la structure fine de rotation ( III-2-2) le spectre simulé a été calculé pour une largeur de fente de 300  $\mu\text{m}$ . A partir des spectres simulés on mesure les largeurs  $\Delta\lambda$  à  $I_0/4$ ,  $I_0/3$ ,  $I_0/2$ ,  $2I_0/3$  et  $3I_0/4$  en fonction de la température, ce qui permet de tracer des courbes d'étalonnages  $\Delta\lambda = f(\theta_g)$ . Les allures des courbes d'étalonnages ont indiqué que la détermination de la température des particules lourdes semblait être la plus exacte à partir de la largeur de la bande à la hauteur  $I_0/3$ . Le profil mesuré dans la zone médiane de la décharge, entre les spires de l'inducteur est présenté sur la figure A-2-11. Les résultats obtenus sont assez peu précis, ils montrent que la température des

particules lourdes dans la zone centrale de la décharge varie peu et est comprise entre 3500 K et 4000 K avec une incertitude de plus ou moins 300 K.

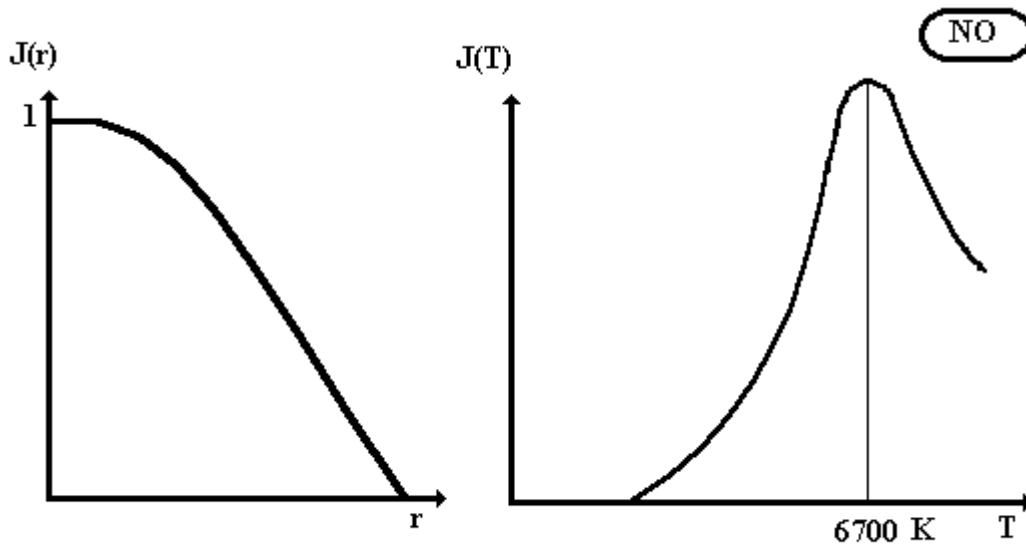
## III-2 Détermination de la température électronique.

### III-2-1 Comparaison des profils d'émissivité pour OH et pour NO.

Nous comparons les profils expérimentaux  $J_\lambda(r)$  de OH et de NO aux calculs de densités  $n(\theta)$  effectués pour NO et pour OH. Dans le cas de NO nous calculons l'intensité intégrée sur toute la bande ( $v=0, v=1$ ) de  $\text{NO}\gamma$ .

$$J_t(r) = \sum_{\lambda_{\text{inf}}}^{\lambda_{\text{sup}}} J_\lambda(r)$$

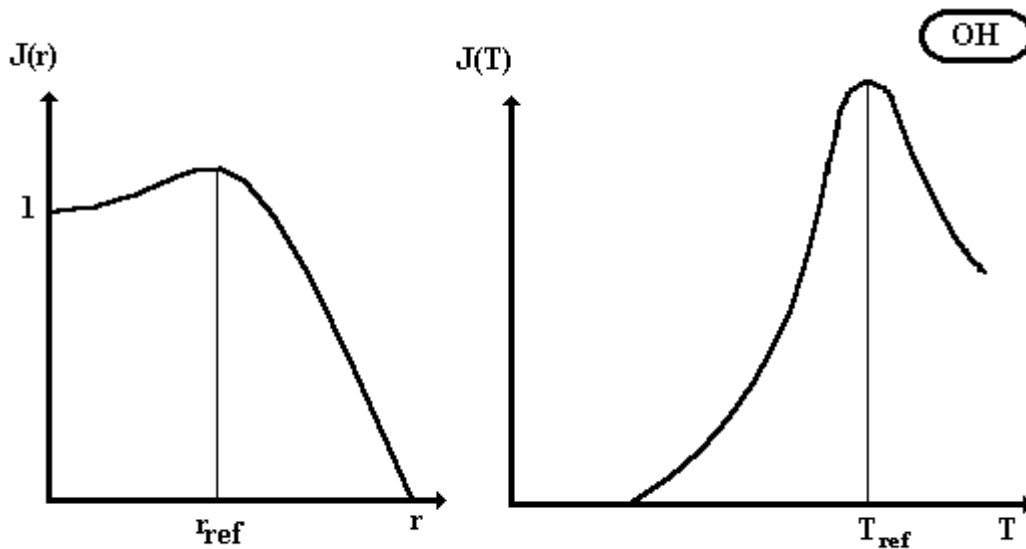
L'évolution de  $J_t(r)$  doit être corrélée à la densité  $n_{|T_e, v >} de l'état émetteur  $v=0$ . Comme on le remarquait dans le chapitre I, les profils  $J_\lambda(r)$  ayant tous la même évolution avec  $r$ , la sommation sur tout le profil de la bande est inutile et on peut exploiter indifféremment  $J_\lambda(r)$  ou  $J_t(r)$ . L'évolution de  $J_t(r)$  étant une décroissance monotone selon le rayon on en conclut que la température électronique de la décharge est partout inférieure à 6000 K ( figure 11).$



**Figure 11**

Par contre pour OH, les profils  $J_\lambda(r)$  obtenus correspondent à un spectre aussi résolu que possible, toutefois la fonction d'appareil est telle que sur chaque pixel, il y a en principe superposition de plusieurs raies vibro-rotationnelles correspondant à des valeurs de  $J$  différentes. En conséquence, comme on l'a vu au chapitre I, on obtient deux types de profils

selon le pixel (longueur d'onde) d'observation. Sur la majorité des pixels, le signal  $J_\lambda(r)$  passe par un maximum en dehors de l'axe (figure 12); ce maximum se produit alors toujours pour la même position  $r_{ref}$ . On en déduit que, pour ces pixels, l'intensité résultante est due à la superposition de raies issues essentiellement de niveaux caractérisés par les valeurs de  $J < 15$ . On affecte alors à la position caractérisée par  $r_{ref}$  la température électronique de  $\theta=4100$  K. Comme on l'a vu lors de la discussion sur la position du maximum de la densité, la précision sur cette valeur est de plus ou moins 50 K. Pour certains pixels on n'observe pas de maximum; pour ces pixels l'intensité est une combinaison de signaux émis à partir de niveaux caractérisés par des valeurs de  $J$  élevées. A cause des difficultés liées à la superposition de raies correspondant à des valeurs de  $J$  différentes, à cause également de l'influence de  $X=\theta_e/\theta_g$  sur l'évolution des densités (équations 15 et 16) nous n'utilisons pas les profils relatifs à OH pour déduire le profil de température.



**Figure 12**

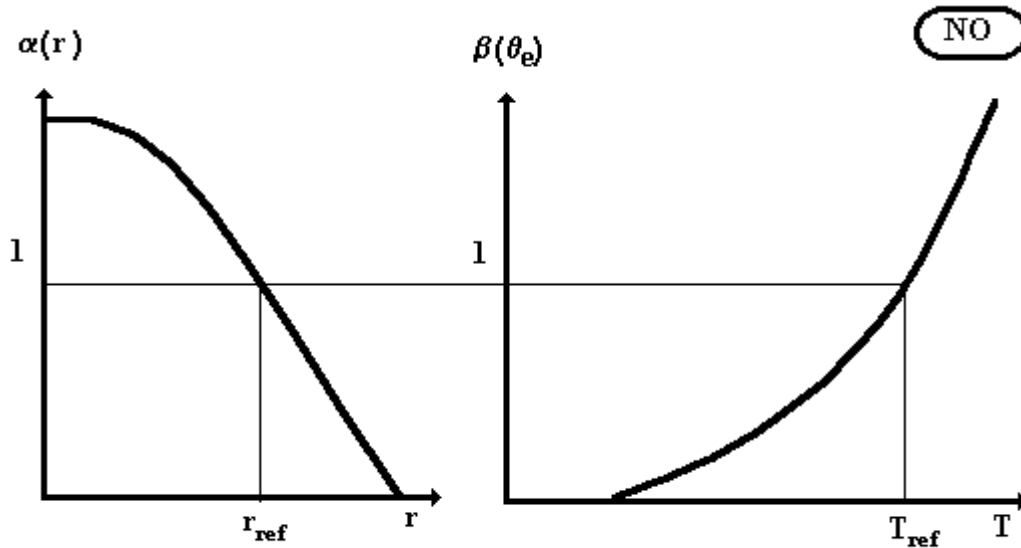
### **III-2-2 Mesure de la valeur locale de la température.**

A partir de la valeur de référence  $\theta_{ref}=4100$  K associée au point de référence  $r_{ref}$  on utilise, pour déduire le profil de température, l'évolution radiale du profil de NO. Cela pour trois raisons :

- On a vu que la densité d'un niveau de vibration  $n_{|Te,v >}$  dépend peu de  $X$ .
- L'intensité émise par le spectre de NO dépend très peu de la valeur de  $J$  considérée.
- Le spectre de NO étant peu résolu la transformation d'Abel d'une part, la soustraction du signal de fond continu d'autre part entraînent peu de perturbation sur le spectre, d'où moins de risque d'incertitude que pour l'exploitation du spectre de OH.

On détermine pour chaque position  $r$  le rapport  $\alpha(r)$  et on calcule à partir des calculs de composition pour chaque valeur de la température le rapport  $\beta(\theta)$ . La température  $\theta_e$  affectée au point  $r$  est telle que  $\alpha(r) = \beta(\theta_e)$  ( figure 13).

$$\alpha(r) = \frac{J_t(r)}{J_t(r_{\text{ref}})} \quad \beta(\theta_e) = \frac{n(\theta_e)_{|Te,v>}}{n(\theta_{\text{ref}})_{|Te,v>}}$$



**Figure 13**

Dans le cas d'un milieu ditherme la relation est pondérée par le rapport  $X/X_{\text{ref}}$  qui est lui même inférieur à 1.2 si  $X$  et  $X_{\text{ref}} < 1.2$ . Dans la mesure où  $\beta(\theta_e)$  évolue très rapidement avec  $\theta_e$  l'incertitude introduite est inférieure à 50 K entre 3000 K et 5000 K ( figure A-2-10 ). Sur la figure A-2-11 nous avons associé le profil  $\theta_e(r)$  ainsi déterminé avec le profil  $\theta_g(r)$  mesuré à partir de la largeur de la bande  $v=0, v=1$  du système  $\gamma$  de NO. On vérifie à posteriori que  $X$  est inférieur à 1.2 quel que soit  $r$ . La température électronique de la décharge évolue de 4660 K au centre jusqu'à 3200 K pour  $r=4\text{mm}$ .



## CHAPITRE IV

### DETECTION DE L'ANALYTE DANS L'AIR. DETERMINATION DU SEUIL DE DETECTION.

Un des problèmes essentiels posés par le fonctionnement de l'appareil de spectroanalyse que nous étudions est que les voies de mesure et d'étalonnage sont distinctes. En effet il n'existe actuellement pas de système simple qui permettent de produire un air étalon contenant l'élément à analyser sous forme de poussières ou particules, dans la gamme de granulométrie donnée (0.1-10  $\mu\text{m}$ ) et à des concentrations connues. L'étalonnage s'effectue donc en nébulisant des solutions étalons contenant l'élément à doser sous forme de sels métalliques de concentrations connues. Il est donc nécessaire de déterminer et de rendre stable dans le temps le rendement de cette phase d'étalonnage c'est à dire le rapport:

$$R_t = \frac{\Delta M}{\Delta M_0}$$

où  $\Delta M_0$  est la quantité de métal injectée dans le nébuliseur par unité de temps et  $\Delta M$  est la quantité de métal arrivant réellement dans la décharge. Notre objectif essentiel a été de rechercher les conditions qui rendent  $R_t$  stable dans le temps et de le mesurer.

#### IV-1 Méthode d'étalonnage.

Une relation simple permet de corréler la concentration de la solution étalon injectée dans le plasma à la concentration atmosphérique correspondante:

$$C = X \left( \frac{Dn Rt}{Dair} \right) 10^6 \quad (\text{équation 18})$$

avec :

- C : Concentration des aérosols métalliques dans l'air pollué en  $\mu\text{g m}^{-3}$ .
- X : Concentration en métal de la solution nébulisée en  $\text{mg l}^{-1}$ .
- Dn : Débit de la solution étalon injectée dans le nébuliseur en  $\text{l min}^{-1}$ .
- Dair : Débit d'air traversant la torche en  $\text{l min}^{-1}$ .
- Rt : Rendement total.

#### IV-2 Mesure du débit d'aspiration de la torche et du débit de nébulisation.

#### **IV-2-1 Mesure du débit d'aspiration de la torche.**

Le débit d'air dans la torche ( $D_{\text{air}}$ ) est un paramètre particulièrement important; comme on l'a vu il intervient directement dans la relation d'étalonnage qui permet de relier la concentration en analyte de la solution nébulisée  $X$  à la concentration  $C$  dans l'air, ensuite, sa valeur peut intervenir sur les propriétés du plasma, en particulier sur la répartition du champ de température. Or, pour une pression fixée, la température détermine les valeurs des densités de population des niveaux excités des différentes espèces présentes dans le milieu ionisé: gaz, plasma et analytes. Par conséquent, le débit de gaz joue directement sur l'intensité des signaux optiques, en particulier sur l'intensité des raies des analytes et donc sur les possibilités de leur détection. La mesure du débit dans le tube de la torche est effectuée à l'aide d'un débitmètre à bulle de savon ou bullomètre n'introduisant qu'une perte de charge absolument négligeable. Les valeurs obtenues pour le débit sont portées sur la figure A-2-12 en fonction du nombre d'ouïes obturées de la pompe située en aval de la décharge. Par ailleurs, lorsque la torche fonctionne les valeurs obtenues pour le débit sont inférieures de 1 l/min par rapport aux valeurs obtenues dans le cas où la torche est éteinte. Compte tenu de sa viscosité, le plasma, même s'il n'occupe pas entièrement la totalité de la section du tube de confinement, peut constituer un obstacle à la circulation du gaz froid: la viscosité d'un plasma d'air à 8000 K est de même ordre de grandeur que celle de l'eau. La bulle de plasma dans le tube de confinement forme en quelque sorte un bouchon qui canalise le gaz froid vers la paroi. La conséquence est que dans la torche, le débit  $D_{\text{air}}$  mesuré à vide peut être supérieur à celui traversant effectivement le plasma ce qui fausse les mesures.

#### **IV-2-2 Mesure du débit de la pompe péristaltique.**

La pompe péristaltique alimente le nébuliseur ultrasonique, elle est utilisée avec un tube de tygon de diamètre intérieur 1.3 mm prévu pour donner un débit variant de 0.115 ml/min à 11.45 ml/min, lorsque la vitesse de la pompe varie de 1 à 100 (unités arbitraires). Les valeurs mesurées pour  $D_n$  sont portées sur la figure A-2-13. Elles expriment une variation linéaire du débit avec les indications de la pompe. Dans la pratique nous avons choisit une vitesse de la pompe faible,  $v=5$ , qui correspond à un débit  $D_n = 0.43 \cdot 10^{-3} \text{ l min}^{-1}$ .

### **IV-3 Détermination du rendement total $R_t$ .**

Le rendement total se décompose en rendement de nébulisation ( $R_n$ ) et rendement du dispositif de transfert ( $R$ ) des aérosols dans la colonne de désolvatation et de condensation du solvant :

$$R_t = R_n \cdot R$$

Si la quantité quittant le flacon est expérimentalement facile à déterminer, il est moins évident d'obtenir la quantité de solution atteignant l'entrée de la torche. Cette dernière est obtenue par un dispositif disposé en sortie du nébuliseur qui piège les particules d'analyte.

### IV-3-1 Détermination du rendement de nébulisation $R_n$ .

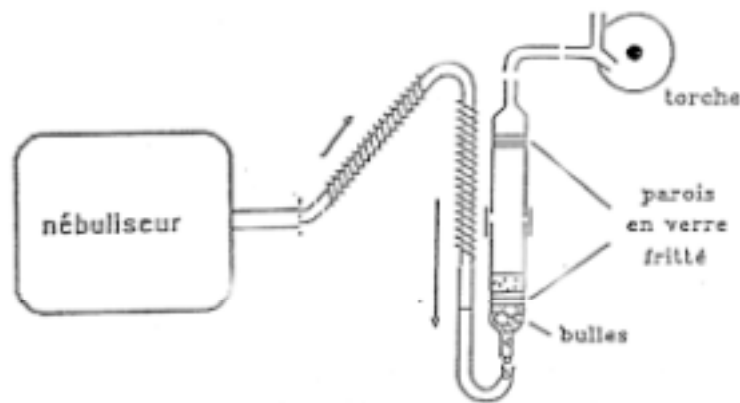
Le rendement de nébulisation peut se déterminer séparément de façon assez simple; il se définit comme le rapport entre la quantité de solution  $\Delta M_0$  injectée dans le nébuliseur sur la quantité  $\Delta M$  quittant le flacon du nébuliseur sous forme d'aérosols pendant un intervalle de temps  $\Delta t$ ; ces grandeurs sont obtenues par pesée. En fait on mesure la quantité  $\Delta M_a = \Delta M_0 - \Delta M$  recueillie dans une trappe de drain dans la partie basse du nébuliseur qui condense une partie non efficace des aérosols ainsi que la fraction de solution non nébulisée; le rendement moyen de nébulisation pour plusieurs mesures s'exprime suivant la relation :

$$R_n = 1 - \frac{\sum_i \Delta M_a}{\sum_i \Delta M_0} \quad i = \text{nombre de mesure}$$

Le rendement de nébulisation  $R_n$  mesuré est d'environ 35 % et est assez stable dans le temps pour la vitesse  $v=5$  de la pompe.

### IV-3-2 Description du dispositif d'étalonnage.

Le dispositif est constitué de deux tubes ( figure 15) dotés d'une paroi interne en verre fritté montés en tête-bêche et maintenus par un manchon étanche. La partie inférieure du montage est reliée à la sortie du nébuliseur par un tuyau souple et est constituée d'un tuyau en forme de U rempli d'une solution d'eau acidifiée jusqu'à la première paroi en verre fritté. La partie supérieure est constituée d'un second tube comportant un filtre en verre fritté et est reliée à un débitmètre permettant ainsi de contrôler le débit du gaz porteur en sortie. Pour des raisons expérimentales, liées au mode d'aspiration du gaz dans la torche, il nous a été impossible de tester en ligne l'injecteur. Ainsi le rendement total mesuré sera surestimé puisque l'injecteur apporte un facteur de perte supplémentaire. Sous l'action du gaz porteur l'analyte est entraîné jusqu'à la solution d'eau acidifiée, il se forme ainsi des bulles dans la partie inférieure qui éclatent lors de leur passage à travers la paroi en verre fritté. Les particules métalliques de la solution étudiée sont alors piégées dans la solution d'acide. L'acide de concentration 0.1 N est choisi en fonction de la nature du sel de métal nébulisé.



**Figure 15 : Dispositif d'étalonnage**

**IV-3-3 Manipulation.**

Nous avons effectué les mesures de rendement total pour le cadmium (Cd). Pour que la mesure du rendement soit fiable il est nécessaire de contrôler avant chaque manipulation l'étanchéité du dispositif (nébuliseur + dispositif d'étalonnage) pour cela on vérifie que le débit de gaz porteur est le même en sortie du dispositif qu'à l'entrée du nébuliseur. Pour chaque mesure nous avons procédé de la manière suivante : Dans un premier temps nous nébulisons la solution pendant 3 minutes sans piéger les aérosols pour atteindre un régime stationnaire; ensuite, le dispositif étant amorcé, on fait barboter pendant 4 minutes le nébulisât dans la solution acide (3 cm<sup>3</sup>). Dans un deuxième temps, après démontage du dispositif de piégeage, nous récupérons la solution obtenue ainsi que l'eau acidifiée (17 cm<sup>3</sup>) utilisée pour le rinçage du dispositif. Le tout est analysé en spectrométrie d'absorption atomique à flamme dans l'argon avec un seuil de détection de 50 µg/l. La concentration de chaque solution analysée sera égale à :

$$X_m = \frac{D_n R_t t_0}{v_0} X$$

- où  $X_m$  est la concentration de cadmium de la solution acidifiée [g/l].  
 $X$  est la concentration de cadmium de la solution nébulisée [g/l].  
 $R_t$  est le rendement total.  
 $D_n$  est le débit de la pompe péristaltique [l/min].  
 $t_0$  est le temps de nébulisation [min].  
 $v_0$  est le volume de la solution acide [l].

Ainsi on en déduit le rendement total par la relation suivante :

$$R_t = \frac{X_m v_0}{D_n X t_0}$$

**IV-3-4 Résultats.**

Nous avons mesuré le rendement total pour quatre solutions de cadmium de concentration différente; les résultats sont portés dans le tableau IV-B.

- $R_n = 35 \%$   
 $D_n = 0.41 \cdot 10^{-3} \text{ l}$  pour une vitesse de la pompe péristaltique égale à 5  
 $t_0 = 4 \text{ min}$   
 $v_0 = 20 \cdot 10^{-3} \text{ l}$   
 Débit du gaz porteur = 1.02 l / min

Le rendement total moyen est  $\langle R_t \rangle = 15.7 \%$ . Comme il nous a été impossible de placer l'injecteur avant le tube en U, le rendement total est donc surestimé, d'autre part on

peut considérer que la valeur de ce rendement est sous-estimée car la quantité piégée par le filtre est toujours inférieure à celle ayant quitté le nébuliseur. Par conséquent les deux effets se compensent.

X (ppm)	10	20	50	100
X (10 <sup>-2</sup> g/l)	1	2	5	10
X <sub>m</sub> (10 <sup>-3</sup> g/l)	0.18	0.22	0.48	1.1
R <sub>t</sub>	0.219	0.130	0.149	0.130
R=R <sub>t</sub> /R <sub>n</sub>	0.626	0.371	0.426	0.371

**Tableau IV-B**

#### IV-4 Détection de l'analyte.

Les solutions aqueuses ont été préparées par dilution à partir d'une solution étalon de cadmium à 1000 +/- 5 ppm dans l'acide nitrique. Une étude systématique des raies répertoriées les plus intenses nous ont permis de sélectionner la raie test de 228.802 nm.

##### IV-4-1 Traitement du signal et limite de détection.

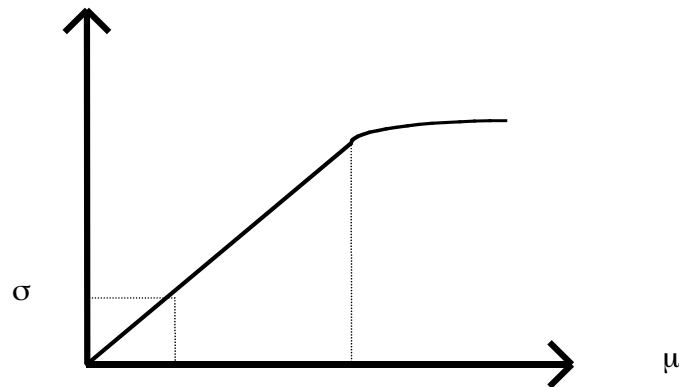
Pour chaque point de mesure, on effectue N enregistrements du signal  $x_j$  et on calcule :

- la valeur moyenne  $\langle x \rangle = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N x_j$

- la variance  $Var = \frac{1}{N-1} \sum_{j=1}^N (x_j - \langle x \rangle)^2$

- la déviation standard ou écart type :  $\langle \sigma \rangle = \sqrt{Var}$

X en  $\mu\text{g/l}$   $I_A(\lambda_0)$  en Volts  $X_{\text{seuil}}$   $X_{\text{lim}}$



**Figure 16 : Définition des grandeurs.**

Conformément aux normes établies en spectroanalyse, nous prendrons  $N=11$  et nous définirons les grandeurs suivantes ( figure 16) :  $I_A(\lambda_0)$  (Volts) la valeur moyenne de l'intensité au centre de la raie test de l'analyte,  $SA = I_A(\lambda_0) / X$  (Volts/mg.l<sup>-1</sup>) la sensibilité de la mesure,  $X$  concentration de l'analyte ( $\mu\text{g/l}$ ) et  $X_{\text{seuil}}$  ( $\mu\text{g/l}$ ) la limite de détection de l'analyte; elle est définie comme la concentration correspondant à trois fois l'écart type.

#### **IV-4-2 Détection du signal.**

Lors de la détection du signal il se pose principalement trois problèmes : les signaux de l'analyte sont faibles, les signaux se superposent au spectre de l'air constitué essentiellement de bandes moléculaires et la détection de l'analyte est gênée par les fluctuations basse fréquence du spectre de l'air et par les fluctuations de l'intensité de la raie de l'analyte que l'on peut attribuer au mode de nébulisation.

Afin d'améliorer la détection du signal on procède par soustraction: dans un premier temps on enregistre le spectre de l'air  $I_{\text{air}}(\lambda)$  en nébulisant éventuellement de l'eau pure puis dans un deuxième temps tout en nébulisant la solution chargée d'analyte on enregistre le spectre  $I_{\text{air} + \text{analyte}}(\lambda)$ . Le logiciel de traitement permet de calculer automatiquement le spectre de l'analyte  $I_A(\lambda)$  au bruit près.

$$I_A(\lambda) = I_{\text{air} + \text{analyte}}(\lambda) - I_{\text{air}}(\lambda)$$

#### **IV-4-3 Influence de l'injecteur.**

Pour obtenir un signal stable il est nécessaire d'avoir à l'entrée de la torche un mélange air/nébulisât parfaitement homogène. Dans nos manipulations nous avons expérimenté deux types d'injecteur : le premier réalise un mélange laminaire, le second un mélange turbulent. Les

résultats ont permis de constater que les signaux obtenus à partir de l'injecteur turbulent étaient d'une part plus intenses et d'autre part beaucoup plus stables ( tableau IV-C).

X (ppm)	20	50	100	200
T <sub>inj</sub>	1.37	1.44	1.67	1.59

**Tableau IV-C**

T<sub>inj</sub> : Rapport entre l'amplitude du signal obtenu avec l'injecteur turbulent et l'amplitude du signal obtenu avec l'injecteur laminaire.

### IV-5 Détermination du seuil de détection du cadmium dans l'air.

Les courbes A-2-14 et A-2-15 montrent l'évolution de l'amplitude du signal en fonction de la concentration de la solution nébulisée de cadmium. Celles-ci ont été obtenues avec le dispositif d'injection turbulent. On a pu montrer [A1-1] que la saturation observée sur la courbe A-2-14 était due à un phénomène d'autoabsorption de la raie de résonance  $\lambda=228.8$  nm qui devient très importante quand la concentration en cadmium augmente. La valeur moyenne de l'écart type est :  $3 \langle \sigma \rangle = 1.5 \cdot 10^{-2}$  V qui correspond à une limite de détection :  $X_{\text{seuil}} = 5$  mg/l. La concentration limite de la zone de linéarité est :  $X_{\text{lim}} = 110$  mg/l. A partir de la relation 18 on peut évaluer les concentrations dans l'air avec :

$$D_n = 0.43 \cdot 10^{-3} \text{ l/min}$$

$$R_t = 15.7 \%$$

$$D_{\text{air}} = 14.5 \text{ l/min}$$

$$C_{\text{seuil}} = 23.3 \mu\text{g/m}^3$$

$$C_{\text{lim}} = 512.1 \mu\text{g/m}^3$$

La concentration minimale admissible (CMA) de l'élément cadmium est de  $50 \mu\text{g m}^{-3}$  ce qui nous donne un rapport :

$$\frac{C_{\text{seuil}}}{C_{\text{CMA}}} = 0.47$$





## CONCLUSION

Notre travail a consisté à étudier un dispositif destiné à mesurer la concentration des aérosols métalliques dans l'air ambiant en temps réel. Nous avons développé notre étude dans deux directions différentes :

- Pour mesurer les valeurs de la température locale dans la décharge nous avons utilisé une méthode basée sur la comparaison entre les calculs de composition pour un plasma d'air humide en ETL et les spectres expérimentaux. La température électronique de la décharge évolue de 4660 K au centre jusqu'à 3200 K pour  $r=4\text{mm}$ .
- Pour améliorer les conditions de fonctionnement de l'appareil nous avons mesuré les paramètres essentiels qui permettent d'en faire un dispositif de spectroanalyse quantitative et nous avons étudié leur stabilité dans le temps. Les performances de l'appareil ont été testées sur le cadmium, il semble que pour améliorer ces performances ( $C_{\text{seuil}} / C_{\text{CMA}} = 0.1$ ) il soit nécessaire d'augmenter la température de la décharge.



## ANNEXES

### Annexe 1: Résultats de la simulation.

Tableau A-1-1 : Intensités et positions des maxima des densités de population de la bande 0-0 et pour les états rotationnels J=0 à 15, J=20 J= 30 de OH avec X=1.

J	Totale	0	1	2	3	4	5
$\theta$ (K)	4090	3970	3970	3970	3970	3970	3970
n( $\theta$ e)	2.42E10	1.50E8	4.45E8	7.24E8	9.76E8	1.19E9	1.37E9
J	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$ (K)	3970	3970	4020	4020	4040	4060	4090
n( $\theta$ e)	1.50E9	1.59E9	1.63E9	1.63E9	1.59E9	1.52E9	1.43E9
J	13	14	15	20	30		
$\theta$ (K)	4110	4130	4180	4420	5500		
n( $\theta$ e)	1.32E9	1.19E9	1.06E9	4.93E8	5.60E7		

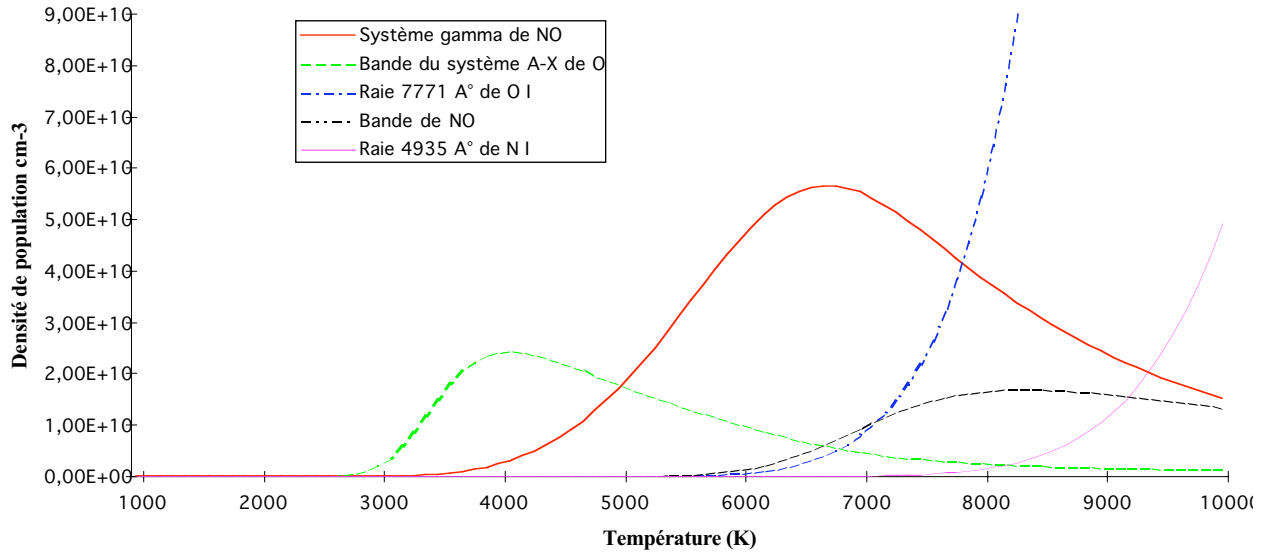
Tableau A-1-2 : Intensités et positions des maxima des densités de population de la bande 0-0 et pour les états rotationnels J=0 à 15, J=20 J= 30 de OH avec X=1.1.

J	Totale	0	1	2	3	4	5
$\theta$ (K)	4090	3970	3970	3970	3970	3970	3970
n( $\theta$ e)	2.67E10	1.82E8	5.38E8	8.73E8	1.17E9	1.43E9	1.63E9
J	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$ (K)	3970	3970	4020	4040	4040	4060	4110
n( $\theta$ e)	1.77E9	1.86E9	1.88E9	1.86E9	1.79E9	1.70E9	1.57E9
J	13	14	15	20	30		
$\theta$ (K)	4130	4150	4200	4580	5700		
n( $\theta$ e)	1.43E9	1.27E9	1.12E9	4.69E9	4.48E7		

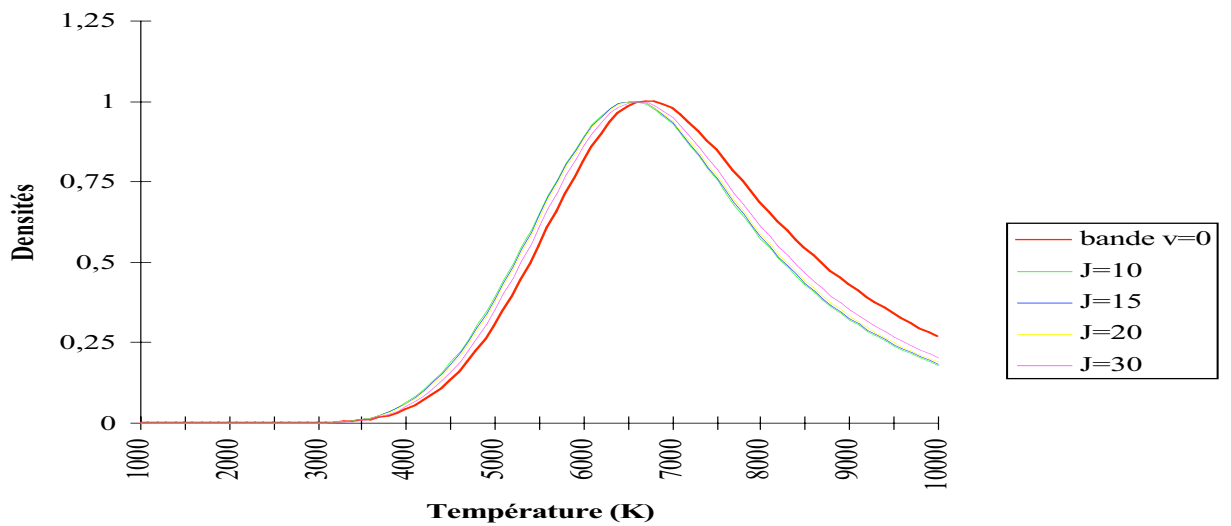
Tableau A-1-3 : Intensités et positions des maxima des densités de population de la bande 0-0 et pour les états rotationnels J=0 à 15, J=20 J= 30 de OH avec X=1.2.

J	Totale	0	1	2	3	4	5
$\theta$ (K)	4090	3970	3970	3970	3970	3970	3970
n( $\theta$ e)	2.91E10	2.16E8	6.40E8	1.03E9	1.38E9	1.68E9	1.90E9
J	6	7	8	9	10	11	12
$\theta$ (K)	3970	4020	4020	4040	4060	4090	4110
n( $\theta$ e)	2.05E9	2.13E9	2.15E9	2.10E9	2.00E9	1.86E9	1.70E9
J	13	14	15	20	30		
$\theta$ (K)	4150	4180	4230	4580	5850		
n( $\theta$ e)	1.52E9	1.33E9	1.15E9	4.45E8	3.57E7		

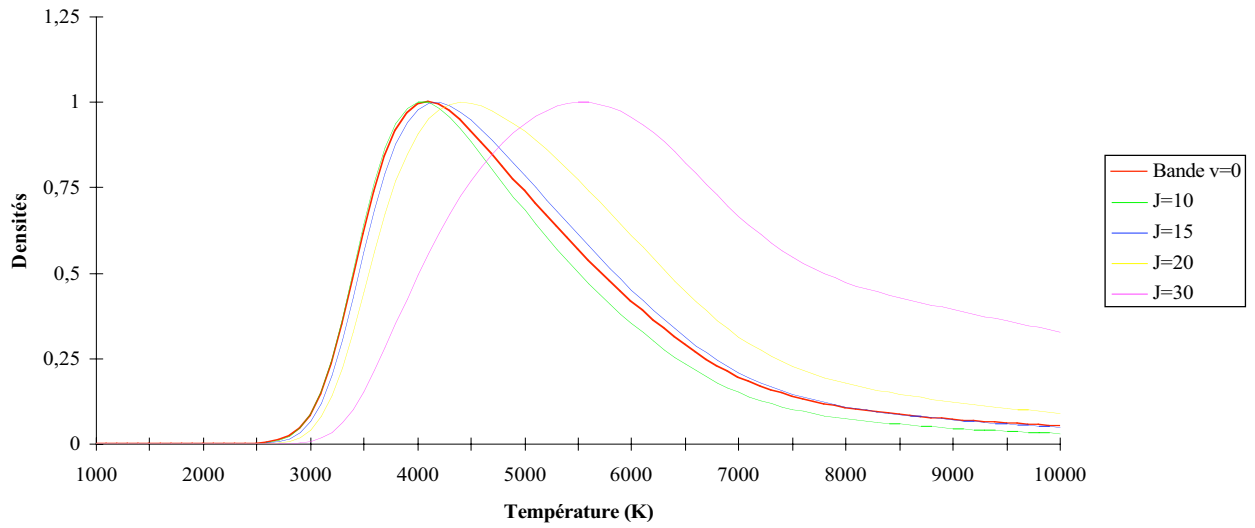
## Annexe 2 : Liste des courbes.



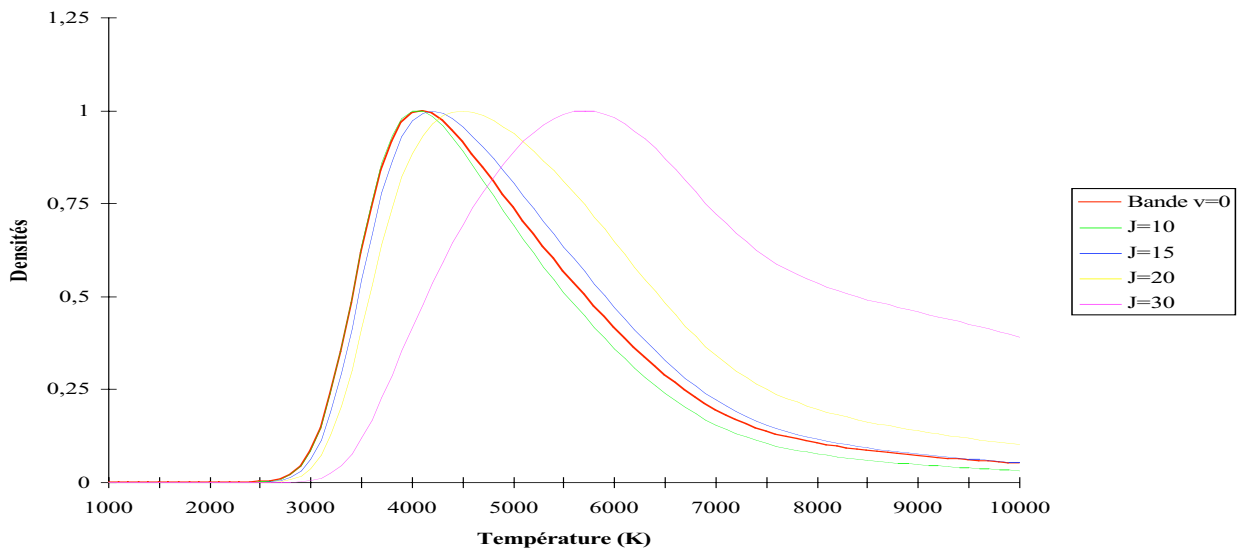
### A-2-1 Densités de population de quelques niveaux radiatifs dans l'air.



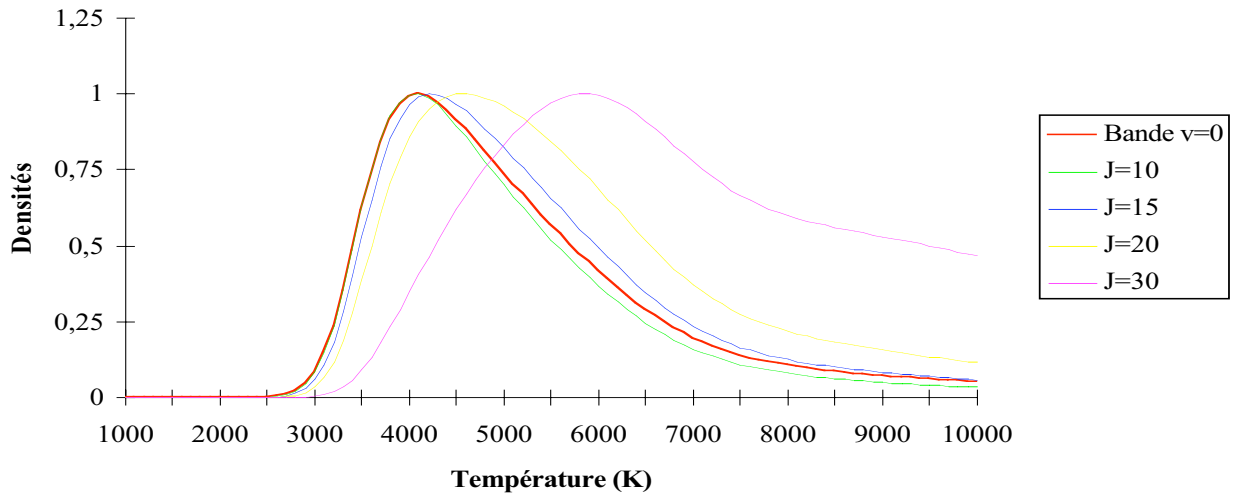
### A-2-2 Densités de population normalisées de certains niveaux émetteurs du système $\gamma$ de NO.



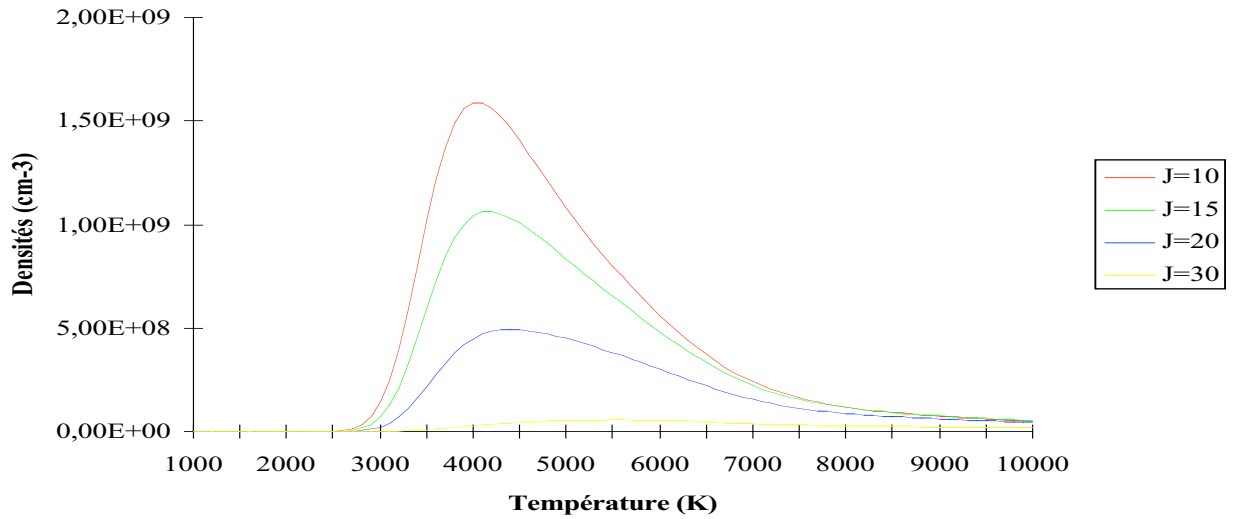
**A-2-3 Densités de population normalisées de quelques niveaux de l'état électronique A de OH (X=1).**



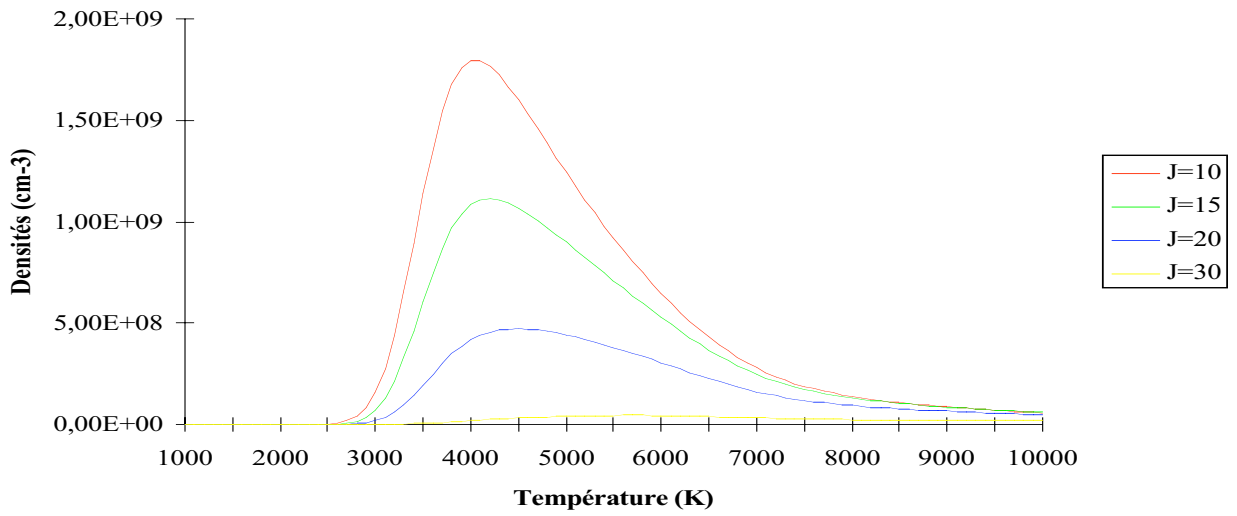
**A-2-4 Densités de population normalisées de quelques niveaux de l'état électronique A de OH (X=1.1).**



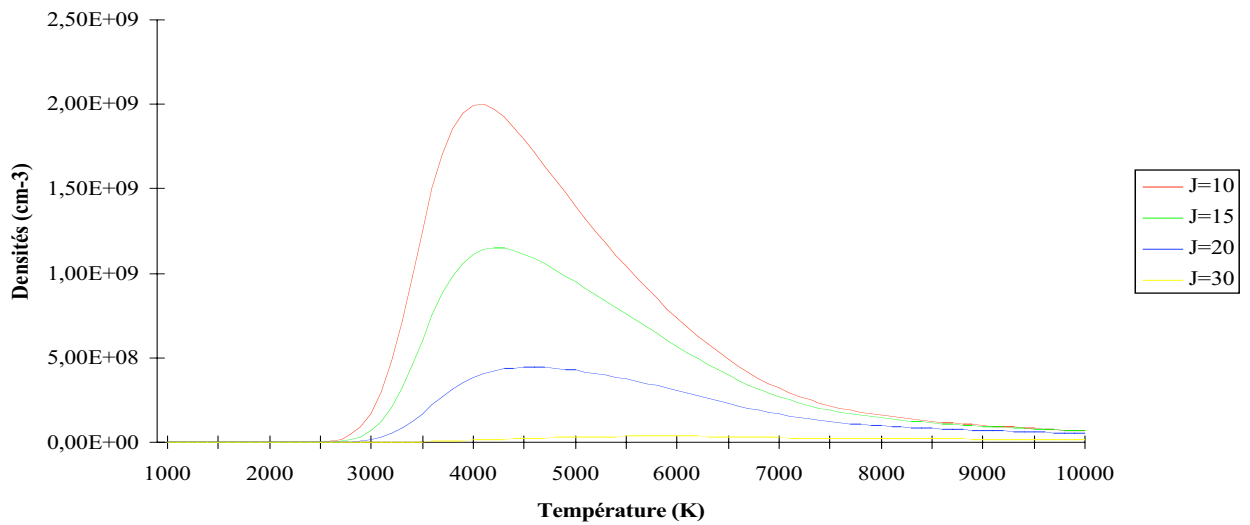
**A-2-5 Densités de population normalisées de quelques niveaux de l'état électronique A de H (X=1.2).**



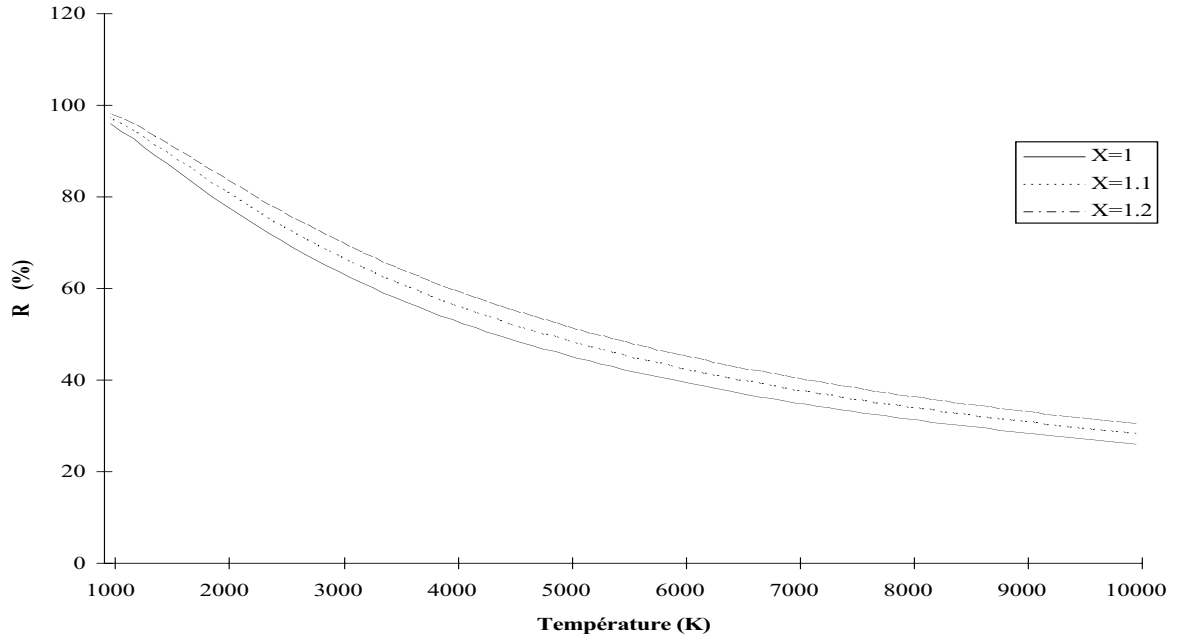
**A-2-6 Densités de population de quelques niveaux de l'état électronique A de OH (X=1).**



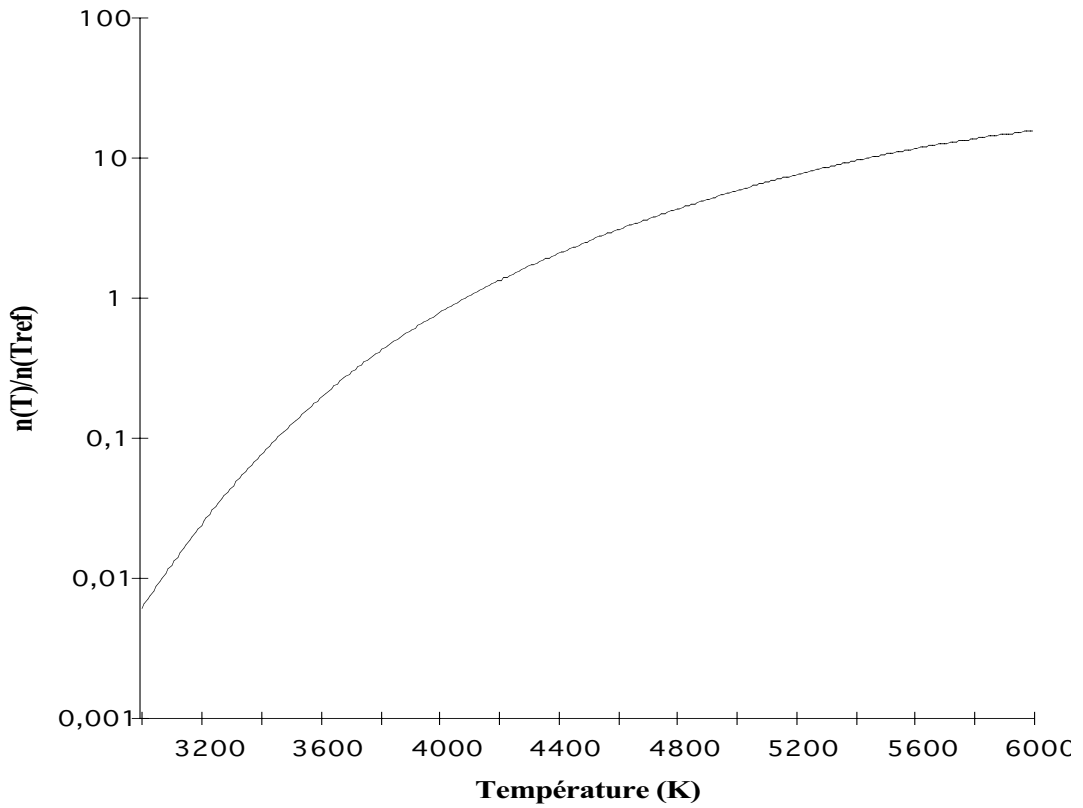
**A-2-7 Densités de population de quelques niveaux de l'état électronique A de OH (X=1.1).**



**A-2-8 Densités de population de quelques niveaux de l'état électronique A de OH (X=1.2).**

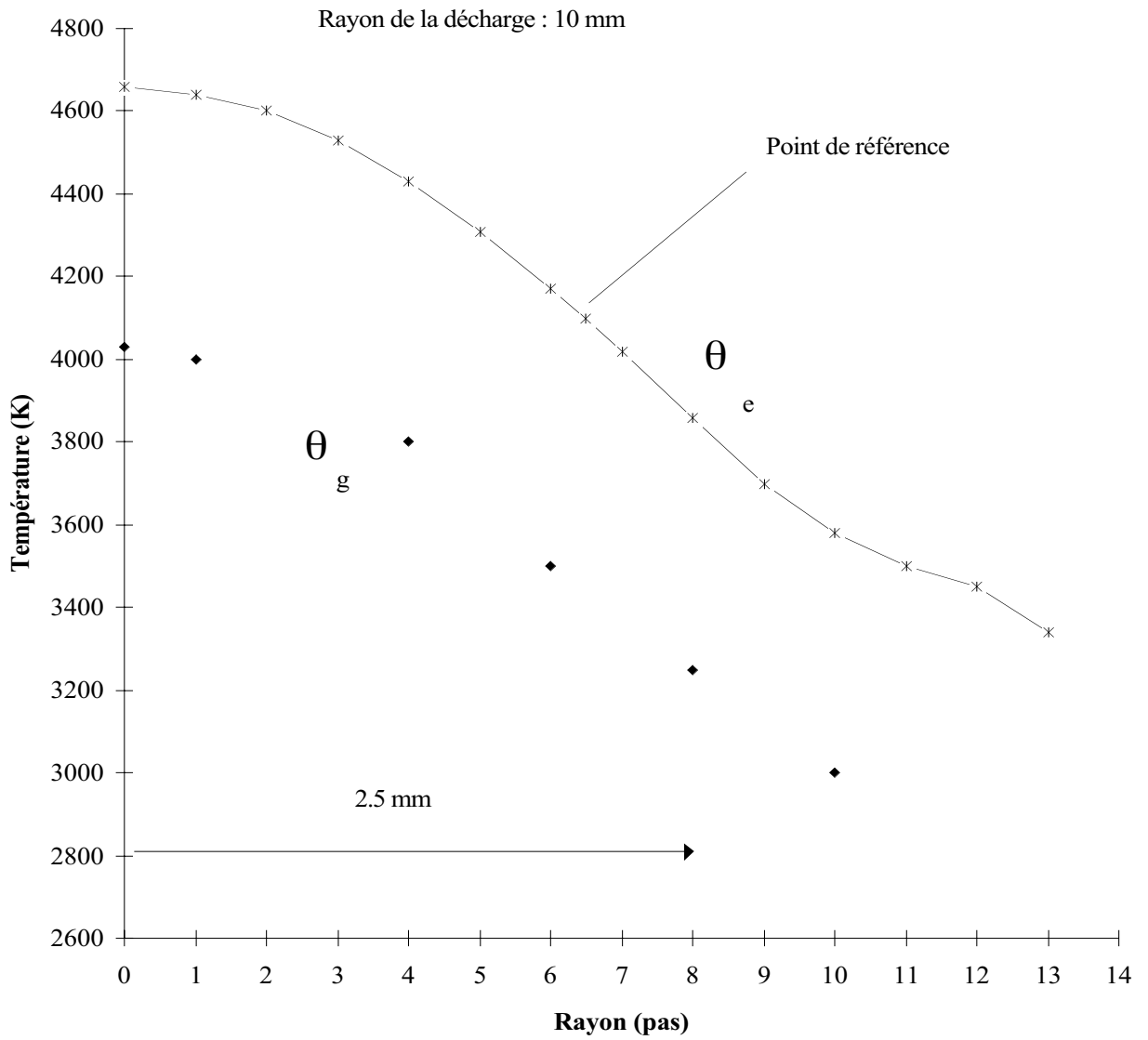


**A-2-9 Evolution de  $R$  en fonction de la température électronique.**

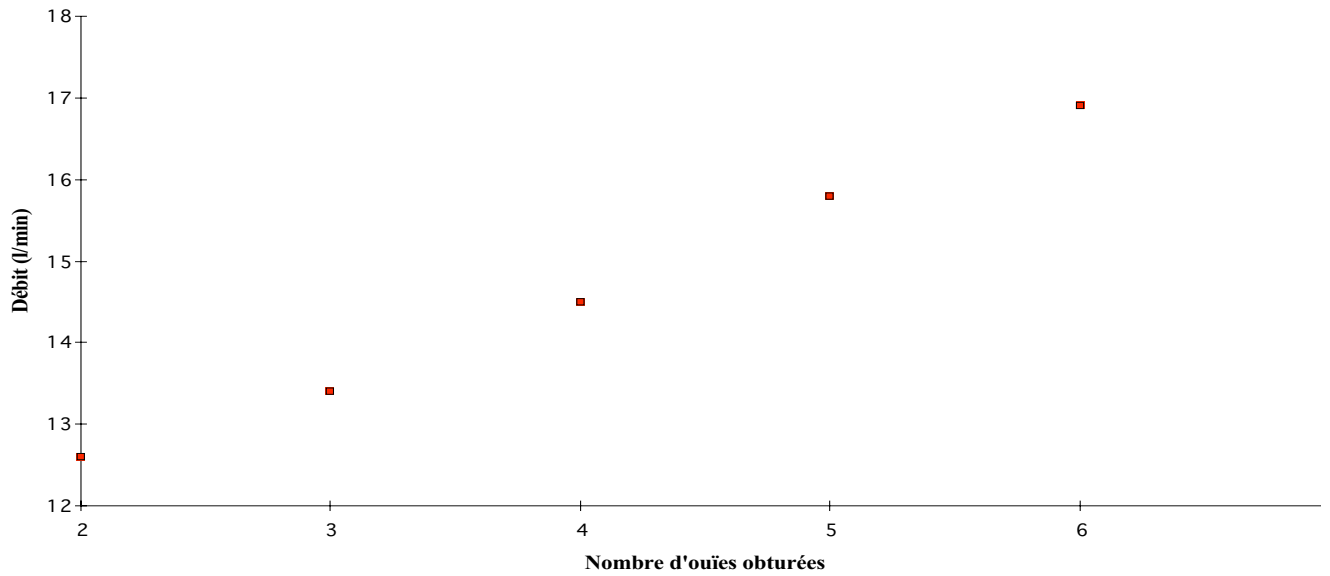


**A-2-10 Rapport bêta.**

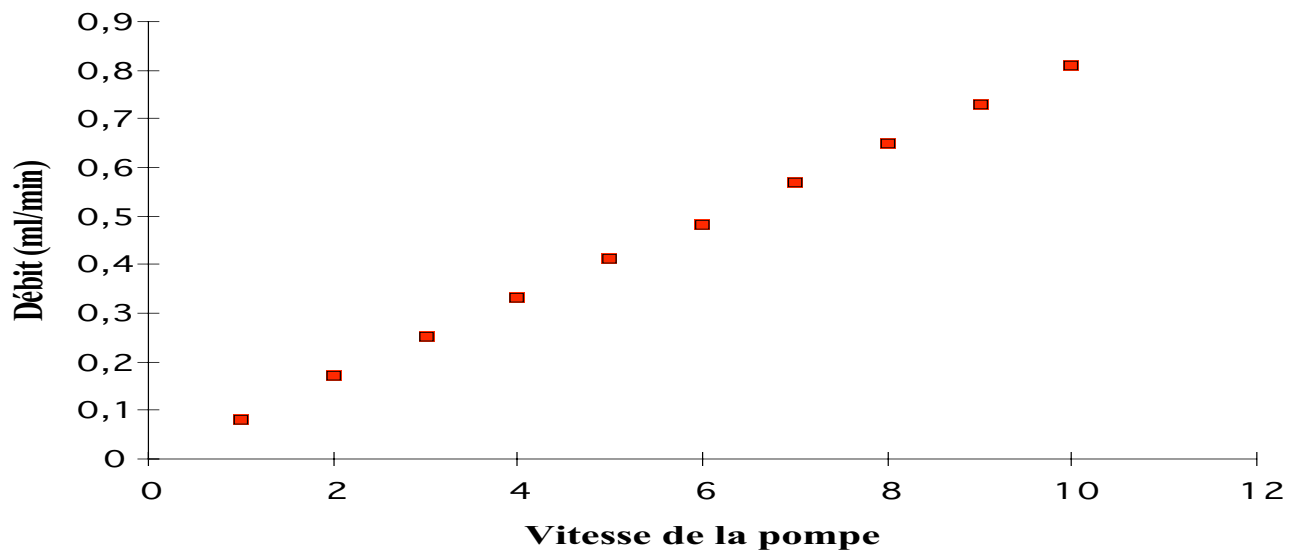




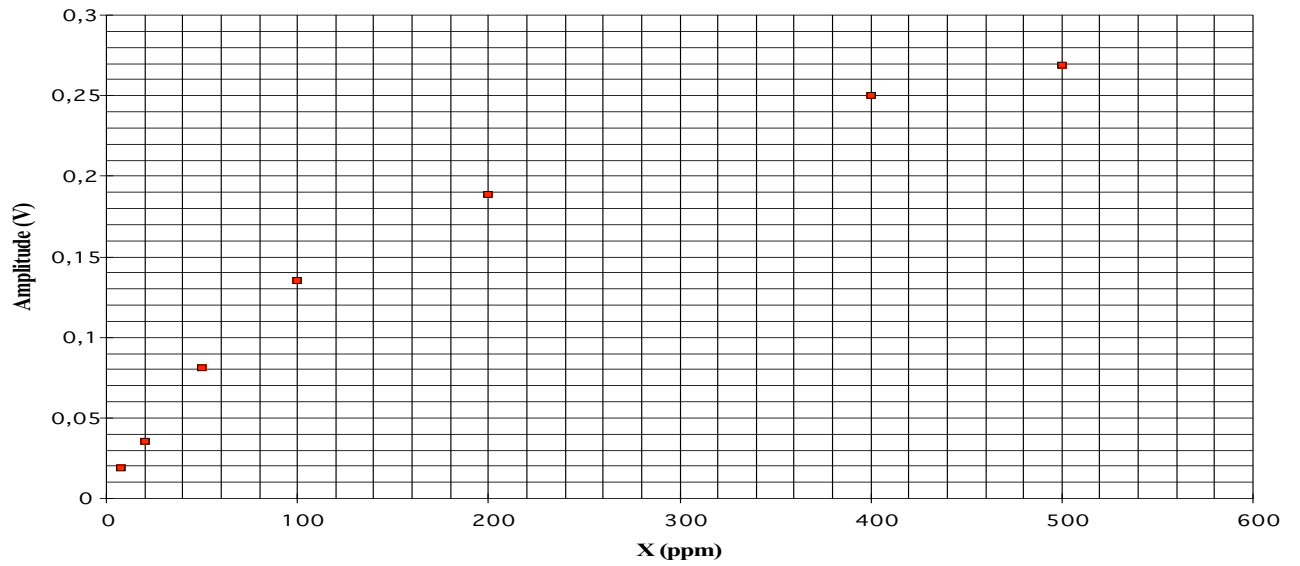
**A-2-11 Profils de température.**



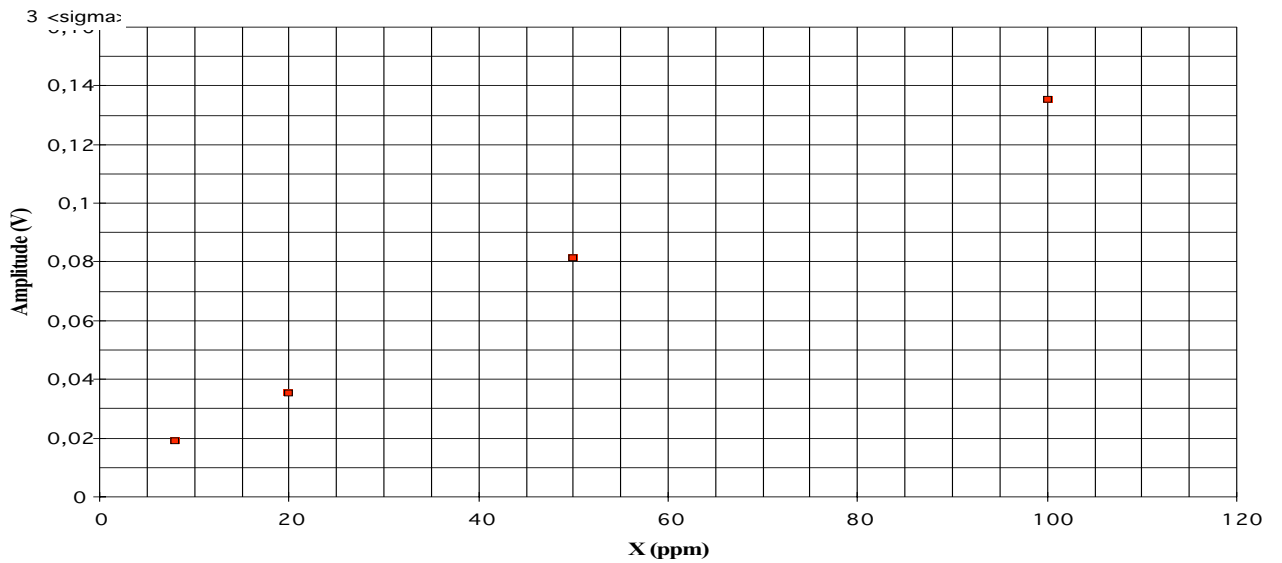
**A-2-12 Débit de la pompe d'aspiration de la torche en fonction du nombre d'ouïes obturées (injecteur turbulent).**



**A-2-13 Débit de la pompe péristaltique.**



**A-2-14 Evolution de l'amplitude du signal en fonction de la concentration de cadmium.**



**A-2-15 Evolution de l'amplitude du signal en fonction de la concentration de cadmium (agrandissement)**



## REFERENCES

- [Al-1] A. Abdenbi, rapport de stage de DEA Génie des Procédés Plasmas (1994).
- [Go-1] A.-M. Gomes, J. Bacri, J.-P. Sarrette, J. Salon, *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, vol 7, (1992), p 1103.
- [Me-1] A. Medani, Thèse de troisième cycle de doctorat en physique des Gaz Ionisés, Toulouse, n°2463, (1981).
- [Ra-1] S. Raffanel, Thèse de doctorat de l'université Paul Sabatier, Toulouse, n°170, (1987)
- [Sa-1] J.-P. Sarrette, Thèse de doctorat en sciences de l'université Paris 11 Orsay, n° 2936, (1993).