MESURES DE LA TEMPERATURE BASEES SUR L'OBSERVATION DU PREMIER SYSTEME NEGATIF DE L'AZOTE

H. NASSAR ET A. CZERNICHOWSKI

Groupe de Recherches sur l'Energétique des Milieux Ionisés, Université d'Orléans BP 6759, 45067 Orléans cedex 2, France

(Received August 15, 1992; in final form May 18, 1993)

TEMPERATURE MEASUREMENTS BASED ON THE FIRST NEGATIVE SPECTRUM OF NITROGEN: Noisy, non-resolved emission spectra of the (0,0) 391.4 nm N_2^+ molecular band are employed for the rotational (and in some case vibrational) temperature evaluation in different sources in the range of 320-7900 K when the apparatus function of the recording system is unknown. The following sources are examined: an ovoid-shaped transferred arc at atmospheric pressure, a low-pressure transferred arc, a high-voltage high-pressure electric discharge, a low-pressure radio-frequency discharge, and an atmospheric pressure laminar plasma jet. The described method is based on a normalization of the experimental spectrum with respect to the (0,0) band-head amplitude followed by a point-to--point comparison of the real spectrum with respect to a computer simulated spectrum using the best-square fit criterion. This criterion is found as the good one: the relative error on temperature evaluation had the same order of magnitude as the noise-to-signal ratio, even if the last one was relatively high. It was also found that the rotational and vibrational temperatures in the radio-frequency discharge are very different, which indicates an out of thermodynamic equilibrium characteristic of such a discharge. The proposed method of temperature evaluation is shown as quite precise and simple to use for even the non-spectroscopists.

PACS numbers: 33.10.-n, 33.20.-t, 07.20.Ka, 78.40.-q

1. Introduction

Dans une publication précédente [1] il a été montré, en procédant par simulation de la bande (0,0) à 391,4 nm du premier système négatif de la molécule N_2^+ , comment le spectre de cette bande évolue avec la température et la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil approchée par une gaussienne. Ensuite, nous avons proposé une méthode numérique basée sur la simulation de deux bandes

(215)

(0,0) et (1,1) du même système pour étudier la distribution de la température en différents points du plasma produit dans un arc Maecker modifié que nous avons mis en oeuvre [2].

Dans ce papier nous allons présenter les spectres expérimentaux et évaluer la température des plasmas en comparant ces spectres avec des spectres simulés. Nous commençons par tester les techniques de calcul sur des données simulées en insistant sur les cas où les signaux sont bruités. Nous nous attacherons ensuite à l'application à des spectres réels émis par

1. plasma produit dans un arc stabilisé par parois à pression atmosphérique,

- 2. plasma produit dans un arc transféré à basse pression,
- 3. plasma produit par une décharge haute tension à haute pression,
- 4. plasma produit par une décharge radio-fréquence à basse pression,
- plasma produit par un générateur d'arc type jet laminaire à pression atmosphérique.

Les descriptions détaillées de différents dispositifs expérimentaux sont données dans le rapport de thèse [3].

2. Simulation numérique de la bande $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$

La transition $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ [4, 5] a lieu entre deux états Σ ($\Lambda = 0$) de la molécule N_2^+ pour lesquels le couplage est du type (b) de Hund (Fig. 1). Les niveaux rotationnels sont designés par K. En tenant compte du spin, chaque niveau (excepté le niveau K = 0) est dédoublé en deux sous-niveaux $J = K \pm 1/2$. Le terme spectral d'un sous-niveau J d'un niveau de rotation K du niveau de vibration v de l'état électronique n s'écrit comme étant la somme des 3 termes spectraux: électronique $T_e(n)$, de vibration G(v) et de rotation F(K, J):

$$\mathcal{T}(n,v,K,J) = \mathcal{T}_{e}(n) + G(v) + F(J,K).$$
(1)

Pour J = K + 1/2:

$$F(J,K) = F_1(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2 (K+1)^2 + \gamma K/2.$$
(2a)

Pour J = K - 1/2:

$$F(J,K) = F_2(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2 (K+1)^2 - \gamma (K+1)/2.$$
 (2b)

 $B_{\rm v}$ et $D_{\rm v}$ sont les constantes rotationnelles dans l'état vibrationnel v, γ est la constante de séparation de sous-niveaux rotationnels.

Les régles de sélection se résument par: $\Delta A = 0$, $\Delta v = 0$, $\Delta K = \pm 1$, $\Delta J = 0$ ou ± 1 , $u \longrightarrow g$, $s \longrightarrow s$, $a \longrightarrow a$ (voir Fig. 1).

L'intensité absolue I d'une raie de rotation-vibration de la molécule s'écrit (' exprime le niveau haut et " le niveau bas)

$$I = \phi \frac{16\pi c}{3} [N_2^+] \sigma^4 \frac{S(n', v', n'', v'') S(K', J', K'', J'')}{Q} \times \exp\left[-\frac{hc}{kT} \mathcal{T}(n', v', K', J')\right].$$
(3)

 $\phi = 1$ pour K" pair et $\phi = 1/2$ pour K" impair. Les Q et $[N_2^+]$ sont respectivement la fonction de partition et la concentration de la molécule N_2^+ . Les S(K', J', K'', J'')



Fig. 1. Structure rotationnelle de $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ de la molécule N₂⁺.

et S(n', v', n'', v'') sont le facteur de Hönl-London et la force de bande tandis que $\mathcal{T}(n', v', K', J')$ est le terme spectral de l'état haut.

En pratique, les intensités de raies de la bande (1,1) se multiplient par un facteur de Boltzmann: $f_{01} \exp(-hc\Delta G/kT_v)$ ($f_{01} = 0, 21/0, 54$ et $\Delta G = G'(0) - G'(1) = 2371, 7$ cm⁻¹).

Les spectres de raies que l'on a obtenu pour différentes températures sur une cellule d'intégration d'environ 0.05 cm^{-1} sont convolués avec une fonction d'appareil approchée par une gaussienne dont DX est la demi-largeur à 1/e hauteur

$$I_{0} = \int_{\nu_{0}-\varepsilon}^{\nu_{0}+\varepsilon} I \exp\{-[(\nu-\nu_{0})/DX]^{2}\} \mathrm{d}\nu.$$
(4)

 $\varepsilon = 2,5DX$ et ν_0 est le nombre d'onde de la raie. L'intensité de la tête de bande (0,0) ainsi simulée est normalisée à 1.

La tête de la bande (0,0) et des bandes suivantes est composée des raies P; la première raie P nettement séparée dans la bande (0,0) est observée pour Kde l'ordre de 25. Dans la bande (0,0) chaque raie est la superposition presque parfaite d'une raie P et d'une raie R (l'écart entre les longueurs d'onde des raies P et R formant une raie globale est toujours inférieur à 0,2 Å). La superposition des branches s'effectue de la façon suivante: les raies P sont confondues avec les raies R telles que $\sigma_R(K) = \sigma_P(K + 27), \sigma$ étant le nombre d'onde. De plus, sous l'influence du spin nucléaire, les raies d'une même branche présentent une alternance d'intensité: les raies paires sont deux fois plus intenses que les raies impaires.

3. Méthode numérique pour évaluer la température rotationnelle

Pour évaluer la température à partir d'un spectre réel donné nous avons choisi une méthode qui consiste à:

— normaliser le spectre par rapport à la tête de bande (0,0),

- superposer et comparer point par point le spectre avec un spectre simulé selon le critère de l'écart quadratique moyen minimal.

Pour un choix des meilleures valeurs de la fonction d'appareil supposée gaussienne, on évalue la température rotationnelle T en minimisant l'écart-type E(T):

$$E(T) = \frac{1}{N} \left[\sum_{i=1}^{N} (I_i^r - I_i^s) \right]^{1/2}$$
(5)

 I_i^r et I_i^s sont respectivement les intensités réelles et simulées de *i*-ème pixel du spectre contenant N points.

Pour estimer l'incertitude sur la température, on considère m valeurs de N $(N_1, N_2, \ldots N_m)$ et on détermine chaque fois la valeur T_j de la température. La valeur considérée de la température est la moyenne pondérée telle que

$$\overline{T} = \frac{\sum_{j}^{m} N_{j} T_{j}}{\sum_{i}^{m} N_{j}}.$$
(6)

On calcule ensuite l'écart-type ΔT et l'incertitude $\Delta T/T$.

Cependant, l'existence de la zone perturbée de la bande (0,0) par l'état électronique $A^2 \Pi_u$ a une certaine influence sur le résultat. Dans le but de réduire cette influence nous effectuons les calculs pour les points d'une zône spectrale qui ne contient pas cette perturbation. On note que cette perturbation joue un rôle positif dans le repérage des raies spectrales.

En outre, une des grandes difficultés rencontrées aussi dans ces types de calculs est le choix du zéro de référence (fond continu) des spectres moléculaires. En effet, le rayonnement continu des plasmas est la superposition de plusieurs types de rayonnements. On distingue le rayonnement de type rotation-vibration, le rayonnement de freinage électronique et le rayonnement de recombinaison qui sont prépondérants dans le plasma d'arc. Le coefficient de rayonnement de recombinaison au nombre d'onde σ est une fonction de la température et de la densité électronique. Donc, un mauvais choix de l'origine affecte énormément les résultats. Pour éviter un tel type d'erreur, on se fixe plusieurs origines et notre programme de calcul cherche l'origine du spectre pour laquelle E(T) est au minimum.

4. Application à des données simulées bruitées

Etudions maintenant la sensibilité au bruit de notre estimateur de température; à cet effet nous avons simulé des données bruitées à l'aide de chiffres aléatoires générés par l'ordinateur. Pour une largeur d'appareil DX = 2,5 cm⁻¹ (la demilargeur à 1/e hauteur du profil gaussien), le rapport bruit/signal est mis successivement à 1%, 5%, 10%, et 20% pour deux valeurs de températures rotationnelles de 3000 K et 6000 K. Nous précisons que ce rapport représente le pourcentage de l'amplitude maximale de bruit par rapport à la tête de la bande (0,0). On note qu'une puissance élevée de bruit masque la structure rotationnelle du spectre.

La précision sur les températures trouvées décroît avec une puissance de bruit croissante tandis que la largeur d'appareil retrouvée reste pratiquement la même. L'évolution de l'incertitude sur la température en fonction du rapport bruit/signal est portée sur Tableau I.

TABLEAU I

Evolution de l'incertitude sur la température avec le rapport bruit/signal quand la température est de l'ordre de 3000 K ou de 6000 K.

Bruit/signal [%]	$\Delta T/T$ [%]		
	3000 K	6000 K	
1%	1,5%	3,3%	
5%	4,3%	6,7%	
10%	7,0%	10,0%	
20%	11,5%	18,6%	

Cette première étude nous laisse penser que notre estimateur est bon puisque l'incertitude sur les températures due à la présence du bruit est de même ordre de grandeur que le rapport bruit/signal même si ce dernier est assez élevé.

5. Application à des données réelles

5.1. Mesure dans le plasma produit par un arc Maecker

5.1.1. Conditions de l'expérience

Le générateur de plasma est un arc stabilisé par parois de type Maecker modifié; le canal de cet arc a une section ovoïdale de 4 mm de largeur et de 12 mm de hauteur. L'arc est maintenu fixe par un champ magnétique de faible intensité crée par un électro-aimant.

On a fait 14 relevés de la bande N_2^+ en différents points du canal en déplaçant l'arc verticalement à raison de 0,5 mm. L'intensité du courant était de 15 A et le débit de l'azote de 0,75 l/min. Un filtre optique passe bande bleu permet d'éliminer les raies parasites qui appartiennent à d'autres ordres spectraux. La largeur de la fente d'entrée du spectromètre est réglée de manière à obtenir des bandes rotationnelles bien résolues et d'intensités suffisantes.

5.1.2. Evaluation de la température et précision de mesure

L'analyse et le dépouillement de ces spectres nous permettent de déterminer les intensités relatives des raies rotationnelles par rapport à la tête de la bande (0,0) la plus intense. Sur Fig. 2a on présente un exemple de ces spectres expérimentaux avec sa meilleure simulation (Fig. 2b) où la demi-largeur à 1/e du maximum de la



Fig. 2. (a) Spectre réel des bandes (0,0) et (1,1) du premier système négatif de N_2^+ observé dans l'arc asymétrique stabilisé par parois à 2 mm dans la région haute par rapport au centre de l'arc. (b) Spectre simulé des bandes (0,0) et (1,1) de $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ de N_2^+ .

fonction d'appareil est de $1,2 \text{ cm}^{-1}$. Nous nous sommes limités en longueur d'onde jusqu'à la raie globale P62 + R35 de la bande (0,0) confondue avec la tête de la bande (2,2).

Nous avons déterminé la température rotationnelle pour chaque point observé de l'arc en prenant la moyenne de 7 valeurs trouvées à partir de 7 salves spectrales enregistrées. L'incertitude pour des températures de l'ordre de 2500 K est de 10%, tandis que pour des températures de l'ordre de 4500 K elle est égale à 7%. Le point où la température est maximale est appelé le centre de l'arc X = 0. Ces températures sont représentées sur Fig. 3 en fonction de X.



Fig. 3. Température en fonction de la distance X au centre de l'arc stabilisé par parois.

A travers cette courbe de températures qui a deux branches non symétriques, on voit clairement l'influence de la géométrie du système. La branche X > 0représente l'évolution de la température de la région "haute" par rapport au centre de l'arc; elle montre un fort gradient de températures (2000 K/mm). La branche X < 0 représente l'évolution de la température de la région "basse" où il y a un faible gradient de température (400 K/mm). On constate donc que les courbes isothermes dans une section transversale de plasma ne sont pas circulaires comme dans le cas typique d'un plasma axis-symétrique, mais de formes ovoïdales.

5.2. Mesure de la température dans l'arc symétrique

5.2.1. Conditions de l'expérience

Le générateur de plasma est un arc transféré, il comprend trois parties principales: la partie inférieure est un arc classique; la partie médiane porte deux hublots, au travers desquels se font les observations transversales de l'arc; et la

221

partie supérieure comporte l'anode de transfert. La distance entre les deux anodes est de 20 mm et entre la cathode et la première anode, elle est de 13 mm.

On a fait 19 relevés de spectres pour diverses cordes espacées entre elles de 0,3 mm. L'expérience a été réalisée dans les conditions suivantes: pression = 200 torr, rapport molaire $Ar/N_2 = 2/3$ et intensité = 20 A. L'inversion d'Abel est faite pixel par pixel, sur un tableau de 776 pixels et de 19 spectres [6]. On présente sur Fig. 4a un de ces spectres réels avec sa meilleure simulation (Fig. 4b).



Fig. 4. (a) Spectre réel des bandes (0,0) et (1,1) du premier système négatif de N_2^+ observé au centre de l'arc (obtenu par inversion d'Abel). (b) Spectre simulé des bandes (0,0) et (1,1) de $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ de N_2^+ .

5.2.2. Evaluation de la température et précision de mesure

On a évalué la température rotationnelle de la molécule N_2^+ dans le plasma à partir des spectres reconstitués, régulièrement espacés de 0,35 mm. Nous obtenons ensuite la distribution radiale de la température; les résultats sont donnés sur Fig. 5. L'erreur relative sur les valeurs de la température obtenues est voisine de 5



Fig. 5. Distribution radiale de la température dans l'arc.

à 7% pour des températures de 3500 K à 7000 K. L'origine de ces imprécisions est due probablement à l'écart d'une distribution de Boltzmann et au bruit de fond continu qui devient de plus en plus intense en s'éloignant du centre du plasma.

> 5.3. Mesure dans un plasma He-N₂ produit par décharge haute tension à haute pression

5.3.1. Les conditions experimentales

Nous avons exploité des enregistrements de la bande (0,0) du premier système négatif aimablement fournis par J.M. Pouvesle du même laboratoire. Ces spectres sont obtenus dans une décharge contrôlée par le diélectrique en présence du mélange He-N₂ sous pression partielle de He de 820 torr et celle de N₂ de 0,41 torr.

5.3.2. Evaluation de la température et précision de mesure

Figures 6a et 6b présentent un exemple de ces spectres et sa meilleure simulation. On peut déduire à partir du spectre que $T = 320 \pm 5$ K.



Fig. 6. (a) Spectre réel des bandes (0,0) et (1,1) du premier système négatif de N_2^+ émis par plasma produit par décharge dcd haute pression (820 torr). (b) Spectre simulé des bandes (0,0) et (1,1) de $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ de N_2^+ .

5.4. Mesure dans un plasma produit par décharge RF basse pression dans l'azote

5.4.1. Les conditions expérimentales

L'expérience a été réalisée en 1990 à l'Institut de Physique de Plasmas à Prague, par M. Simek [7] qui nous a fourni aimablement ses fichiers numériques de spectres.



Fig. 7. (a) Spectre réel des bandes (0,0) et (1,1) du premier système négatif de N_2^+ émis par plasma RF basse pression (13,56 MHz, 0,1 torr); l'ouverture de fente d'entrée de spectromètre est 30 μ m. (b) Spectre simulé des bandes (0,0) et (1,1) de $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ de N_2^+ .

Les spectres que nous avons exploités sont enregistrés à partir d'un plasma produit par une décharge RF avec une fréquence 13,56 MIIz et une puissance 40 watt, à basse pression (0,1 torr) dans l'azote pur. Tous les spectres sont acquis dans les mêmes conditions citées ci-dessus mais pour différentes ouvertures de fente d'entrée W (30, 50, 70, 90, 110, 150, 200, 250, 300, 400, 500 μ m). On représente sur Figs. 7a et 7b un exemple de ces spectres avec sa meilleure simulation.

225

5.4.2. Evaluation de la température et précision de mesure

Nous avons mesuré la température rotationnelle T_r et vibrationnelle T_v de N_2^+ ainsi que la largeur d'appareil DX pour différentes ouvertures de fentes spectrales.

Compte-tenu du fait que les raies de la branche P sont inexistantes pour $K_P > 30$ dans la gamme de température < 1000 K, les branches P et R ne se chevauchent que partiellement. Nous avons utilisé aussi la méthode graphique de Boltzmann pour évaluer la température rotationnelle. Les résultats sont reportés dans Tableau II.

TABLEAU II

Températures rotationnelles et vibrationnelles déduites à partir des spectres émis par le plasma RF basse pression.

Fichier	W [μ m]	$DX \ [\mathrm{cm}^{-1}]$	$T_{\rm v}$ [K]	$\overline{T_{\mathbf{r}}}$ [K]	$T_{\mathbf{r}}$ [K] Boltzmann
N030	30	2,60	1700	780	734
N050	50	2,85	1760	820	752
N070	70	2,70	1710	770	726
N090	90	2,90	1740	770	757
N110	110	3,10	1720	780	752
N130	130	3,40	1800	750	770
N150	150	3,50	1780	760	794
N200	200	4,40	1830	740	737
N250	250	5,20	1880	700	-
N300	300	6,10	1920	690	713
N400	400	8,00	1880	710	-
N500	500	10,10	1960	720	700

Une comparaison de ces résultats montre un bon accord entre les valeurs obtenues par la méthode graphique de Boltzmann et celles que nous avons trouvées par comparaison point par point des spectres simulés avec les spectres expérimentaux. La précision sur nos valeurs de T_r est de 5% pour des petites valeurs de DX $(2,6 \text{ cm}^{-1})$ et de 6% pour les grandes valeurs (10 cm⁻¹). Nous avons aussi évalué, avec une incertitude de 5%, la température vibrationnelle.

On remarque un écart considérable entre T_r et T_v de l'ordre 1100 K ce qui montre que le plasma est hors équilibre thermodynamique. Des travaux antérieurs [8] montrent que la différence entre T_r et T_v est d'autant plus marquée que la pression au sein du réacteur est plus faible. Quand la pression augmente, la température vibrationnelle a tendance à s'équilibrer avec la température rotationnelle par le biais des collisions molécule-molécule induisant le transfert d'énergie rotation-vibration.

5.5. Mesure dans les jets de plasma débouchant dans l'air

5.5.1. Les conditions expérimentales

Nous avons exploité également le spectre de Fig. 8a enregistré par A. Czernichowski sur un jet industriel de plasma d'azote dans les conditions suivantes:



Fig. 8. (a) Spectre réel des bandes (0,0) et (1,1) du premier système négatif de N_2^+ observé dans un jet de plasma débouchant dans l'air. (b) Spectre simulé des bandes (0,0) et (1,1) de $B^2 \Sigma_u^+ - X^2 \Sigma_g^+$ de N_2^+ .

plasmatron classique de 503 A et 64 à 69 V, 20 l/min d'azote, buse de 5,3 mm; observation transversale d'une région centrale du jet située à 40 mm de la buse; 277 points se situent entre 378,0 et 392,1 nm; spectromètre de 1,1 m de focale, réseau de 2400 traits/mm.

227

5.5.2. Evaluation de la température et précision de mesure

Nous avons trouvé une température de l'ordre de 7900 K à 9% d'incertitude et une largeur d'appareil de 3,55 cm⁻¹ (Fig. 8b). L'évaluation de la température vibrationnelle est rendue difficile par la présence de la raie ionique du cuivre 388,41 nm superposée sur la tête (1,1) et de la raie ionique 389,29 nm superposée sur la raie globale P43 + R16. Cette zône spectrale a donc été exclue dans le calcul l'ensemble des points.

6. Conclusion

La facilité d'excitation du premier système négatif de la molécule N_2^+ dans la plupart des sources de plasmas et la bonne connaissance de ses constantes moléculaires, font de celui-ci l'outil efficace que l'on cherche pour évaluer la température des plasmas.

Nous avons montré, en utilisant les intensités relatives des raies, comment on peut estimer numériquement la température rotationnelle sans que les autres paramètres (T_e , N_e , densité d'espèce) soient nécessairement connus. Par comparaison de nos spectres simulés avec les spectres expérimentaux émis par différentes sources de plasmas on a évalué chaque fois la largeur à mi-hauteur de la fonction d'appareil et la température rotationnelle supposée de même ordre de grandeur que la température de gaz. Par ailleurs, on a testé à l'aide des données simulées bruitées la sensibilité de cette méthode; le résultat est entièrement positif.

Avec la mise en oeuvre de l'arc électrique stabilisé par paroi d'un canal ovoïdale, nous avons réussi à observer et à exploiter, loin du centre de l'arc, des spectres de faibles intensités. Ce résultat nous conduit à penser qu'il sera possible de mesurer la température d'un milieu à l'aide de cette bande émise par l'azote introduit en impureté dans le gaz plasmagène.

A partir des spectres de décharge RF on constate que le plasma est hors équilibre thermodynamique puisqu'il y a une différence importante entre les valeurs trouvées des températures rotationnelles et vibrationnelles. Une comparaison de nos résultats avec ceux qui sont obtenus en utilisant la méthode du graphique de Boltzmann nous a permis d'évaluer la justesse et la précision de notre méthode.

L'ensemble des résultats que nous avons obtenus montre que notre programme de simulation du premier système négatif de l'azote est intéressant, non seulement pour les spectroscopistes, mais également pour tous ceux qui travaillent dans le domaine des réacteurs à plasma.

Références

- [1] A. Czernichowski, J. Phys. D, Appl. Phys. 20, 559 (1987).
- [2] H. Nassar, A. Czernichowski, J. Phys. Coll. 51, C5, 289 (1990).
- [3] H. Nassar, Thèse, Université, Orléans 1991.
- [4] G. Herzberg, Spectra of Diatomic Molecules, Vol. I of Molecular Spectra and Molecular Structure, Van Nostrand, Princeton 1950.
- [5] I. Kovacs, Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules, Adam Hilger, London 1969.
- [6] J. Glasser, J. Chapelle, J.C. Boettner, Appl. Opt. 17, 3750 (1978); 74, 435 (1979).
- [7] M. Simek, Acta Phys. Slov. 42, 83 (1992).
- [8] A. Gicquel, Thèse, Université, Paris 1987.