

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science-Technologie-Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse N°25-2007

## THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité / Discipline : Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Béatrice Sourd**

le 6 septembre 2007

*Contribution à l'étude de la réactivité de surface :  
réalisation d'un spectromètre de masse à temps de vol et  
détermination des coefficients de transport*

Thèse dirigée par Jacques Aubreton et Marie-Françoise Elchinger

### JURY

#### Rapporteurs

P. André	Professeur	Université de Clermont-Ferrand
M. Dudeck	Professeur	Université de Paris VI

#### Examineurs

J. Aubreton	Chargé de recherche	Université de Limoges
J. F. Coudert	Professeur	Université de Limoges
M.F. Elchinger	Ingénieur d'études	Université de Limoges
L. Thomas	Maître de conférence	Université de Perpignan

#### Invités

V. Rat	Chargé de recherche	Université de Limoges
R. Thomas	Ingénieur de recherche	Université d'Orléans

# UNIVERSITE DE LIMOGES

ECOLE DOCTORALE Science-Technologie-Santé

FACULTE des Sciences et Techniques

Laboratoire Science des Procédés Céramiques et Traitements de Surface

Thèse N°25-2007

## THÈSE

pour obtenir le grade de

Docteur de l'Université de Limoges

Spécialité / Discipline : Science des Matériaux Céramiques et Traitements de Surface

présentée et soutenue par

**Béatrice Sourd**

le 6 septembre 2007

*Contribution à l'étude de la réactivité de surface :  
réalisation d'un spectromètre de masse à temps de vol et  
détermination des coefficients de transport*

Thèse dirigée par Jacques Aubreton et Marie-Françoise Elchinger

### JURY

#### Rapporteurs

P. André	Professeur	Université de Clermont-Ferrand
M. Dudeck	Professeur	Université de Paris VI

#### Examineurs

J. Aubreton	Chargé de recherche	Université de Limoges
J. F. Coudert	Professeur	Université de Limoges
M.F. Elchinger	Ingénieur d'études	Université de Limoges
L. Thomas	Maître de conférence	Université de Perpignan

#### Invités

V. Rat	Chargé de recherche	Université de Limoges
R. Thomas	Ingénieur de recherche	Université d'Orléans



*A mes parents*

*A Mickael*

## Remerciements

Ce mémoire présente mes travaux de thèse réalisés au Laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface (SPCTS - UMR n°6638) de l'Université de Limoges au sein de l'équipe « Procédés de traitement de surface ». Cette thèse a été financée par la région Limousin. Je tiens à remercier Monsieur **Jean-François Baumard**, professeur à l'ENSCI et directeur du SPCTS de m'avoir accueilli dans le laboratoire.

J'exprime ma très sincère reconnaissance à mes directeurs de thèse, Monsieur **Jacques Aubreton**, Chargé de recherche et Mademoiselle **Marie-Françoise Elchinger**, Ingénieur d'études pour avoir assuré la direction de ce travail, et pour m'avoir apporté la rigueur scientifique nécessaire à son bon déroulement. J'ai particulièrement apprécié leur disponibilité, leurs conseils et leur sympathie. Je remercie mon directeur de thèse pour ses encouragements durant les nombreux dysfonctionnements du spectromètre ce qui m'a permis de rester motivée jusqu'au terme de ma thèse et d'atteindre nos objectifs.

A Monsieur le Professeur **Jean-François Coudert** j'exprime ma gratitude pour avoir accepté de présider le jury de cette thèse. Je souhaite également exprimer ma profonde reconnaissance à Messieurs **Pascal André**, Professeur à l'Université Blaise Pascal de Clermont-Ferrand, et **Michel Dudeck**, Professeur à l'Université de Paris VI pour avoir examiné mon travail en tant que rapporteurs de cette thèse. Je leur exprime toute ma gratitude pour l'intérêt qu'ils ont manifesté à l'égard de ce travail et pour leurs appréciations. Je remercie Monsieur **Laurent Thomas**, Maître de conférence à l'Université de Perpignan, Monsieur **Vincent Rat**, Chargé de recherche, Monsieur **Roger Thomas**, Ingénieur de recherche au Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement d'Orléans d'avoir participé au jury de cette thèse. Je tiens à remercier infiniment Monsieur Roger Thomas pour tous ses conseils techniques très enrichissants qu'il m'a communiqué et son aide pour la réalisation de l'instrument.

Je remercie **Madame et Monsieur Jauberteau**, pour leurs remarques et leurs conseils scientifiques. Mes remerciements vont aussi : à **Nicolas Lory** pour avoir fabriqué nos pièces avec une grande minutie, à **Alain Grimaud** qui trouve toujours une solution à nos problèmes et qui pose des questions qui nous permettent d'avancer. Je remercie aussi Monsieur **Hubert Jallageas**, Ingénieur en électronique de Xlim pour m'avoir aidé dans la réparation du générateur d'impulsions et dans l'optimisation des signaux. Je voudrais également remercier Messieurs **Jacques Lespagnol** et **Laurent Thirkell** du Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement pour leurs conseils, leur accueil

et leur disponibilité qu'ils m'ont accordés lors de mes déplacements sur Orléans.

Je ne saurais oublier mes collègues et ami(e)s pour leur présence et leur sympathie : Aure et Aurélien, Sandrine (je garde un super souvenir de notre séjour à Londres et notamment du dortoir !), Ptit Seb (pour m'avoir initié à Latex) et Clara, Vicking, Ramuntxo, Airv (pour ses conseils divers et variés), Salman et ses spécialités en tout genre, Maryam, Fabrice, Olivier, David et Sandrine qui gardent un bon souvenir de leurs aventures en pays Catalans ! Cécile, les Christophe C., Fred, Gustavo, Elise, Aurélien, Julie, Jérôme, Vincent, Stéphane, Fadhel, Nicolas. A Carine pour les supers vacances passées à Ibiza.

Je remercie ma famille et tout d'abord mes parents pour m'avoir toujours soutenu (tant affectueusement que financièrement) et cru en moi : la réussite dans mes études je vous la dois aussi. A mon frère, sa femme Béatrice, Manon, Fanny et Valentin : qu'ils soient heureux dans leur vie. A mon cousin Lolo, sa femme faby, Lucia et Amandine pour leur simplicité, leurs encouragements et les supers moments passés ensemble en pays Narbonnais : Faby c'est bon j'ai fini mes études !! A ma grand-mère et Dany. Je remercie aussi Christian pour les nombreuses aides qu'il a pu m'apporter durant mon séjour en Limousin. Merci à Marie-Agnès, Angélique, Nico et Valentin : bon courage à tous ! Je remercie également les habitants d'El Canto : pas besoin de les nommer ils se reconnaîtront...

Le der- nier pa-  
ragraphe de mes remercie-  
ments s'adresse à toi : **Mickael**. Merci  
d'avoir accepté de supporter les mêmes  
contraintes que moi. Notre séparation  
pendant ces trois années et les aller-  
retour en train sont maintenant  
finis ouf... Maintenant, appréc-  
cions ensemble tous les  
moments de notre  
longue vie.



# Table des matières

<b>Introduction générale</b>	<b>1</b>
<b>I Partie expérimentale</b>	<b>5</b>
<b>1 La spectrométrie de masse</b>	<b>7</b>
1.1 Un peu d'histoire . . . . .	7
1.2 L'analyseur à temps de vol : historique . . . . .	9
1.3 Analyseur à temps de vol : définition . . . . .	10
1.3.1 Source d'ion . . . . .	10
1.3.2 Analyseur . . . . .	14
1.3.3 Qu'est-ce que la résolution? . . . . .	15
1.3.4 Analyseur avec réflectron . . . . .	18
1.3.5 Système de détection . . . . .	21
1.3.6 Avantages et inconvénients de cet analyseur . . . . .	25
1.4 Une aide à la conception : SIMION . . . . .	26
1.5 Objectifs fixés dans notre dispositif . . . . .	29
<b>2 Conception et réalisation du spectromètre de masse</b>	<b>31</b>
2.1 Conception SIMION . . . . .	32
2.1.1 Maillage des électrodes . . . . .	32
2.1.2 Simulation de la trajectoire des ions . . . . .	36
2.1.3 Conclusion . . . . .	40
2.2 Conception mécanique - réalisation . . . . .	40
2.2.1 Optique ionique . . . . .	41
2.2.2 Le réflectron et le détecteur . . . . .	47
2.3 Schémas électriques . . . . .	49
2.3.1 Montage électrique de la source et des extracteurs . . . . .	49
2.3.2 Montage électrique des lentilles . . . . .	51
2.3.3 Montage électrique des redresseurs de faisceau . . . . .	52
2.3.4 Montage électrique du modulateur . . . . .	53
2.3.5 Montage électrique du réflectron . . . . .	54
2.3.6 Montage électrique des galettes de micro-canaux . . . . .	54
2.4 Dispositif de vide . . . . .	55
2.4.1 Le vide . . . . .	55
2.4.2 Groupes de pompage . . . . .	56

2.5	Montage du spectromètre de masse . . . . .	57
2.5.1	Position du détecteur . . . . .	58
2.6	Premiers essais . . . . .	58
2.6.1	Modification du montage mécanique . . . . .	58
2.7	Conclusion . . . . .	61
<b>3</b>	<b>Mise en fonctionnement du spectromètre</b>	<b>63</b>
3.1	Méthodologie . . . . .	63
3.2	Optimisation du courant d'ions en mode continu . . . . .	64
3.2.1	Détermination du courant électronique . . . . .	64
3.2.2	Appareil de mesure : le pico-ampèremètre et son montage électrique	64
3.2.3	Tensions expérimentales . . . . .	65
3.2.4	Rôle de l'intensité du filament . . . . .	66
3.2.5	Rôle de l'énergie des électrons . . . . .	67
3.2.6	Conclusion . . . . .	68
3.3	Mesure en mode pulsé : réglages . . . . .	69
3.3.1	Caractéristiques techniques de l'oscilloscope . . . . .	69
3.3.2	Schémas électriques : détection et visualisation . . . . .	70
3.3.3	Premiers essais sur la forme de l'impulsion . . . . .	71
3.3.4	Mise en forme de l'impulsion . . . . .	72
3.3.5	Synchronisation . . . . .	74
3.3.6	Signal détecté . . . . .	75
3.4	Nombre d'ions détectés . . . . .	77
3.5	Mesure en mode pulsé : acquisition . . . . .	77
3.5.1	Paramètres de fonctionnement . . . . .	77
3.5.2	L'enregistrement . . . . .	79
3.5.3	Spectre de masse obtenu . . . . .	80
3.6	Conclusion . . . . .	81
<b>II</b>	<b>Partie théorique</b>	<b>85</b>
<b>1</b>	<b>Calcul de la composition et des propriétés de transport</b>	<b>91</b>
1.1	Fonction de partition . . . . .	92
1.1.1	Espèces monoatomiques . . . . .	93
1.1.2	Espèces diatomiques . . . . .	95
1.1.3	Espèces polyatomiques . . . . .	95
1.2	Calcul de la composition . . . . .	96
1.2.1	Méthode de minimisation . . . . .	97
1.2.2	Lois d'action de masse . . . . .	97
1.3	Propriétés thermodynamiques . . . . .	98
1.4	Propriétés de transport . . . . .	98
1.4.1	Sections efficaces de transport . . . . .	100
1.5	Conclusion . . . . .	102
<b>2</b>	<b>Calcul des coefficients de transport</b>	<b>103</b>

<b>3 Influence des états excités de l'azote</b>	<b>121</b>
Conclusion générale et perspectives	157
 Bibliographie	 163



# Table des figures

I.1	Éléments d'un spectromètre de masse . . . . .	8
I.2	Section efficace d'ionisation . . . . .	12
I.3	Représentation schématique d'un spectromètre à temps de vol linéaire . . . . .	14
I.4	Illustration du calcul de la résolution à partir d'un spectre de masse . . . . .	15
I.5	Principe du réflectron . . . . .	19
I.6	Représentation d'une galette de micro-canaux en coupe . . . . .	22
I.7	Amplification des électrons au sein d'un canal . . . . .	23
I.8	Assemblage des deux galettes . . . . .	24
I.9	Courbe de gain théorique du montage en « chevron » . . . . .	24
I.10	Illustration pour calculer le potentiel en $V_0$ . . . . .	28
I.11	Exemple d'équipotentiels dans la source . . . . .	33
I.12	Représentation des équipotentiels dans les extracteurs . . . . .	33
I.13	Illustration des équipotentiels dans une lentille de Einzel polarisée . . . . .	34
I.14	Visualisation du maillage du modulateur . . . . .	34
I.15	Représentation de la grille . . . . .	35
I.16	Équipotentiels dans le réflectron (13 électrodes et la grille) . . . . .	36
I.17	Valeur et répartition des équipotentiels dans la grille . . . . .	36
I.18	Les quatre instances de l'optique ionique . . . . .	37
I.19	Détail de la trajectoire dans l'optique ionique pour des ions de masse 16 . . . . .	38
I.20	Illustration du potentiel électrostatique dans l'optique ionique . . . . .	39
I.21	Exemple de trajectoires d'ions dans l'instrument . . . . .	39
I.22	Schéma des éléments de l'optique ionique . . . . .	42
I.23	Photographie du filament et du repousseur d'électrons . . . . .	43
I.24	Photographie de la source d'ion PFEIFFER . . . . .	44
I.25	Photographie du dispositif d'extraction . . . . .	44
I.26	Photographie de la lentille électrostatique . . . . .	45
I.27	Photographie d'un redresseur . . . . .	46
I.28	Photographie du modulateur . . . . .	47
I.29	Photographie du réflectron . . . . .	48
I.30	Photographie des galettes de micro-canaux . . . . .	49
I.31	Configuration électrique de la source et des extracteurs . . . . .	49
I.32	Montage électrique des redresseurs 1 et 2 sur l'alimentation . . . . .	52
I.33	Montage électrique du redresseur 3 . . . . .	52
I.34	Configuration électrique du modulateur . . . . .	53

I.35	Tensions imposées aux pointes du modulateur . . . . .	53
I.36	Schéma du montage électrique du réflectron . . . . .	54
I.37	Montage électrique des galettes de micro-canaux . . . . .	55
I.38	Vue générale du spectromètre de masse à temps à vol . . . . .	57
I.39	Mesure de l'angle du réflectron . . . . .	58
I.40	Fractionnement électrique et mécanique de l'optique ionique . . . . .	59
I.41	Simulation d'un faisceau non diaphragmé . . . . .	60
I.42	Simulation d'un faisceau diaphragmé . . . . .	60
I.43	Schéma électrique entre les galettes de micro-canaux et l'ampèremètre . . . . .	65
I.44	Évolution du courant ionique en fonction de l'intensité du filament . . . . .	67
I.45	Évolution de l'intensité ionique en fonction de la tension des électrons . . . . .	68
I.46	Montage électrique avec l'oscilloscope numérique . . . . .	70
I.47	Schéma électrique d'alimentation du modulateur et la visualisation des tensions . . . . .	71
I.48	<i>a)</i> Tension issue du générateur de fonction <i>b)</i> Impulsions reçues par les pointes du modulateur . . . . .	72
I.49	Forme de l'impulsion pour plusieurs temps d'ouverture . . . . .	73
I.50	Visualisation d'un retard de transmission de tension . . . . .	75
I.51	Visualisation d'une impulsion pour deux impédances d'entrée de l'oscilloscope . . . . .	76
I.52	Spectre de masse d'un gaz résiduel obtenu par le spectromètre de masse à temps de vol . . . . .	80
II.1	Repère du centre de masse et collision répulsive . . . . .	100
II.2	Données à fournir pour le calcul des coefficients de transport . . . . .	102

## Liste des tableaux

1.1	Historique sur les analyseurs à temps de vol . . . . .	10
1.2	Travail de sortie et point de fusion de quelques métaux . . . . .	12
1.3	Paramètres influençant la résolution . . . . .	16
1.4	Éléments constitutifs du réflectron et leur fonction . . . . .	19
1.5	Efficacité de détection d'une galette de micro-canaux . . . . .	22
2.6	Tensions « théoriques » des électrodes de l'optique ionique . . . . .	38
2.7	Éléments de la source et leurs fonctions . . . . .	43
3.8	Tensions des électrodes donnant un courant ionique de 180 nA . . . . .	66
3.9	Masse atomique des éléments rencontrés dans l'analyse du gaz résiduel et calcul de leur temps de vol théorique . . . . .	78



## Introduction générale

L'étude des gaz ionisés fait actuellement l'objet de très nombreux travaux souvent motivés par son intérêt fondamental mais aussi par d'importantes retombées dans des domaines très variés allant de la chimie en milieu plasma à la réalisation de dépôts en couches minces ou épaisses (à vocation thermo-mécanique, micro-électronique ou optique), les traitements de surface de métaux, polymères ou céramiques, les appareillages de coupure (disjoncteur, fusible), les canons électro-thermiques . . . Les phénomènes mis en jeu lors d'une interaction plasma - surface ou liquide - surface sont généralement très complexes et encore mal connus, ce qui limite le développement à l'échelle industrielle de procédés parfaitement reproductibles en laboratoire. Dans de nombreux codes de calcul des phénomènes liés à l'écoulement, la physique des couches limites est souvent mal définie ce qui justifie l'intérêt que nous portons à ces processus.

Le groupe de recherche que j'ai intégré travaille d'un point de vue expérimental et théorique sur la réactivité en phase gazeuse et à la surface de matériaux. L'élaboration de nouveaux matériaux et la mise en place de nouvelles technologies doivent être de plus en plus associées à la préservation de l'environnement. Les procédés utilisant un plasma micro-onde permettent de concilier deux impératifs (économie d'énergie et protection de l'environnement) puisque la surface peut être traitée à des pressions, des puissances et des températures modérées en utilisant des gaz peu nocifs pour l'atmosphère.

Le premier volet porte sur la réactivité en phase gazeuse où nous étudions les processus élémentaires de réaction impliquant des neutres, des radicaux libres, des ions . . . créés dans des plasmas de décharge micro-onde. Pour mener à bien ces recherches il est nécessaire

de développer des sources d'espèces permettant d'obtenir de façon sélective les différents radicaux. Ces sources sont analysées spatialement (en décharge ou en post-décharge) par spectroscopie optique (émission et absorption), par spectrométrie de masse quadripolaire et sondes électrostatiques. Elles sont utilisées ensuite pour déterminer les différentes voies de réaction (constantes de réaction, sections efficaces ...), données indispensables avec les propriétés de transport (conductibilité thermique, viscosité ...) pour la modélisation des réacteurs et donc le développement des procédés plasmas.

Quant au deuxième volet il concerne la réactivité à la surface de matériaux en contact avec un plasma. L'étude fine de la surface exposée aux espèces actives du plasma permet de mettre en évidence les processus physico-chimiques élémentaires qui ont lieu au cours de la nucléation et de la croissance de couches. Une meilleure connaissance des mécanismes de réaction et de diffusion qui se produisent dans les couches de surface du matériau conditionne la qualité de la couche mince ou du traitement de surface : protection contre la corrosion, activité catalytique ... Actuellement nous nous équipons d'un spectromètre AUGER (AES) permettant d'étudier les liaisons chimiques qui se forment à la surface du matériau.

Le travail qui m'a été proposé en arrivant dans l'équipe s'inscrit dans le premier volet de recherche : la réactivité en phase gazeuse. En effet, les sources de plasma micro-onde fonctionnaient en stationnaire mais le développement de sources transitoires apparaissait comme un passage obligé. Le diagnostic des états excités peut toujours se faire par spectroscopie optique mais l'étude des espèces dans leur état fondamental nécessite le développement d'un nouveau moyen d'analyse : un spectromètre de masse à temps de vol. La conception, la réalisation ainsi que la mise en fonctionnement de cet appareil a fait l'objet de ma thèse. Parallèlement, il m'a été demandé de participer à la mise en place de calculs sur les propriétés de transport dans les gaz afin d'établir un modèle de source.

Ce manuscrit se compose d'une partie expérimentale et d'une partie théorique.

La première partie concerne la conception, la réalisation et la mise en fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol. Tout d'abord, le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur la spectrométrie de masse en général et sur les analyseurs à temps de vol en particulier. La notion de résolution en masse de ces analyseurs est traitée et nous verrons les moyens couramment employés pour compenser la distribution en énergie cinétique des ions des analyseurs à temps de vol utilisant une source à bombardement électronique.

Dans un deuxième chapitre, nous détaillerons la conception du dispositif avec le logiciel de simulation de particules chargées SIMION ainsi que les différentes simulations.

Le détail de la réalisation mécanique et les différents schémas électriques réalisés seront présentés dans le troisième chapitre.

Enfin, pour terminer cette partie expérimentale, nous développerons les étapes de mise en fonctionnement du spectromètre, le réglage des paramètres nécessaires à l'acquisition d'un spectre et nous présenterons le spectre de masse que nous avons obtenu lors de l'analyse du gaz résiduel.

Dans la partie théorique nous exposerons les deux types de travaux qui ont été menés. Pour ce faire, dans le premier chapitre nous aborderons de façon générale les bases théoriques nécessaires au calcul des propriétés de transport dans les plasmas.

Le deuxième chapitre concernera un article publié dans JOURNAL OF PHYSICS D : APPLIED PHYSICS, portant sur l'établissement d'une base de données sur les propriétés thermodynamiques et de transport sur un mélange e/C/H/N/O.

Dans un troisième chapitre, nous présenterons le travail relatif à l'étude de l'influence des états excités de l'azote atomique sur les propriétés de transport d'un plasma d'azote. Les deux publications parues dans PLASMA CHEMISTRY AND PLASMA PROCESSING seront exposées.



Première partie

Partie expérimentale



# Chapitre 1

## La spectrométrie de masse

Le spectromètre de masse est un appareil qui sert à établir les masses moléculaires, la structure des substances, les abondances isotopiques et pour une phase gazeuse la nature des espèces. L'identification du composé se fait en analysant les ions formés à partir de la substance.

Pour cela, l'échantillon est introduit dans le spectromètre de masse où règne un vide poussé. L'état physique de la matière peut être : gazeux, solide ou liquide. Une source ionise le composé et les ions formés entrent dans l'analyseur où ils sont séparés en fonction du rapport  $m/z$  où  $m$  est la masse et  $z$  la charge. Ils sont ensuite détectés et un système de traitement enregistre les données et fournit le spectre de masse de l'échantillon.

Depuis sa création, la spectrométrie de masse est utilisée dans divers domaines allant de la recherche spatiale à l'étude des propriétés physico-chimiques des matériaux. Cette technique est aussi très employée en biologie et en médecine.

### 1.1 Un peu d'histoire

La spectrométrie de masse a débuté en 1897 avec Thomson, lorsqu'il découvrit l'électron avec un instrument appelé « positive-ray parabola » [1]. Une version de cet instrument

a permis d'identifier deux isotopes du néon de poids atomique 20 et 22 Da<sup>1</sup>. Parmi les premiers spectromètres de masse citons :

- celui de Dempster [2] qui en 1918 utilisait un champ électrique et magnétique pour séparer les ions selon leurs rapports masse sur charge ;
- celui construit par Aston [3] en 1919 enregistrait le spectre de masse sur une plaque photographique.

Pour mémoire rappelons que le premier spectre de masse provenant d'un ordinateur a été obtenu en 1960 par Chapman [4].

Ces instruments se composaient des mêmes éléments que les spectromètres actuels, à savoir un système d'introduction, une source d'ion, un analyseur, un système de détection et de traitement des données. Les éléments principaux d'un spectromètre de masse sont schématisés sur la figure I.1 où le système de pompage rappelle que l'analyse se fait sous vide.

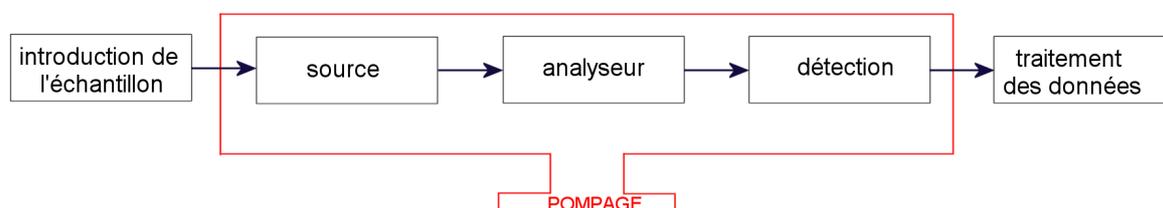


FIG. I.1 Éléments d'un spectromètre de masse

Nous allons maintenant préciser ces différents éléments :

- le **système d'introduction** de l'échantillon assure le passage de l'échantillon de l'enceinte vers le spectromètre de masse. Il existe différents moyens d'introduction et le choix de celui-ci est lié à la nature de l'échantillon ;
- la **source d'ion** est destinée à ioniser les atomes et les molécules entrant dans le spectromètre. Le type de source d'ion dépend du domaine d'application. En chimie les espèces sont ionisées soit par bombardement électronique, soit par ionisation

<sup>1</sup>L'unité de masse d'un ion est le Dalton, 1 Da se définit comme le 1/12 de la masse d'un atome de carbone 12. Le Dalton est équivalent à l'unité de masse atomique (a.m.u) 1 Da =  $1,661 \times 10^{-27}$  kg

chimique (utilise un gaz réactif), ou encore par ionisation chimique à pression atmosphérique. En biologie, les molécules ne doivent pas être modifiées ou dénaturées par conséquent les méthodes d'ionisation sont dites « douces » et on peut citer l'ionisation par électrospray ou encore l'ionisation d'une matrice par désorption laser ;

- l'**analyseur** sépare les ions en fonction de leur rapport masse sur charge. Les ions peuvent être triés selon trois configurations différentes, soit par :
  - *dispersion* : dans l'espace avec un spectromètre à secteurs magnétiques, dans le temps avec un spectromètre à temps de vol (TOF, Time Of Flight) ;
  - *balayage* avec un quadripôle ;
  - *absorption* d'énergie électromagnétique (FT-ICR).
- le **système de détection** convertit le signal ionique incident en un signal électrique selon deux modes : analogique ou numérique. Les données obtenues sont ensuite transmises au système d'acquisition et en comparant les spectres obtenus avec des spectres de référence, on peut déterminer la nature de la molécule recherchée.

A ces éléments, il faut ajouter des dispositifs permettant d'avoir et de contrôler les potentiels électriques et de synchroniser les faisceaux.

Dans le paragraphe suivant nous allons détailler le fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol dont la mise au point est un des objectifs de cette thèse.

## 1.2 L'analyseur à temps de vol : historique

La technique de séparation des ions par la mesure de leur temps de vol a été proposée pour la première fois par Stephens en 1946 [5]. L'idée a été reprise par Cameron et Eggers en 1948 [6] : il s'agissait d'un spectromètre linéaire, comportant une source d'ion à impact électronique, un tube de vol et un oscilloscope. Le tableau 1.1 présente une chronologie sur les analyseurs à temps de vol.

1946	Stephens	Présentation d'un spectromètre de masse à temps de vol linéaire à l'American Society meeting à Cambridge [5]
1948	Cameron et Eggers	Publication sur le premier instrument et les premiers spectres [6]
1948	Goudsmit	Présentation d'un TOF à champ magnétique [7]
1951	Smith	Modification de l'instrument de Goudsmit permettant de corriger l'inconvénient des trajectoires hélicoïdales des ions [8]
1951	Hays	Publication de spectres à partir d'un TOF à champ magnétique pour l'isotope de xénon [9]
1953	Wolff	Conception et obtention de spectres sur un TOF linéaire [10]
1955	Katzenstein	Détermination des courbes de section efficace d'ionisation [11]
1955	Wiley et Mc Laren	Conception du premier TOF linéaire destiné à la vente [12]
1958	Harrington	Présentation du TOF commercialisé par la société Bendix à la première conférence sur la spectrométrie de masse [13]

TAB. 1.1 Historique sur les analyseurs à temps de vol

### 1.3 Analyseur à temps de vol : définition

Nous allons maintenant définir notre spectromètre de masse à partir des éléments présentés figure I.1. La partie « introduction de l'échantillon » ne sera pas développée dans le cadre de ces travaux, car nous envisageons de travailler en gaz résiduel lors de cette étude.

#### 1.3.1 Source d'ion

Les ions peuvent être créés selon diverses techniques, les plus répandues sont : l'ionisation par bombardement électronique, l'ionisation par laser, l'ionisation par bombardement d'atomes rapides.

Nous avons choisi une ionisation par bombardement électronique, aussi appelée ionisation par impact d'électrons. Cette méthode présente l'avantage d'être facile à mettre en place et elle moins onéreuse que les systèmes d'ionisation par laser par exemple.

Les sources à impact électronique employées de nos jours sont similaires à celles développées initialement par Bleakney [14] et Nier [15] en 1929, dans lesquelles les électrons, créés par émission thermoélectrique, sont accélérés sous l'action d'une différence de potentiel entre une cathode (le filament) et une anode (la chambre d'ionisation). Ces électrons rapides entrent en collision avec les neutres que nous cherchons à analyser. Certaines collisions sont inélastiques et transforment le neutre en ion qui est ensuite accéléré par un champ extracteur.

Nous allons maintenant détailler l'émission thermo-électronique, les processus d'ionisation et nous terminerons par une estimation du courant ionique.

### ÉMISSION THERMO-ÉLECTRONIQUE

La densité de courant émis par le filament dépend du travail de sortie du métal utilisé et de sa température de chauffage par effet Joule. Elle est calculée grâce à l'équation bien connue de Duschmann-Richardson [16] :

$$J = AT^2 \exp\left(-\frac{e\phi}{kT}\right) \quad (1)$$

avec  $J$  densité de courant en  $A/cm^2.K^2$ ,  $k$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température de la surface émettrice en  $K$  et  $A$  la constante de Richardson égale à :

$$A = \frac{4\pi emk^2}{h^3} = 1,20173.10^6 A.m^2.K^2 \quad (2)$$

où  $e$  et  $m$  sont respectivement la charge et la masse de l'électron,  $h$  la constante de Planck.

Pour disposer d'une densité de courant électronique élevée, la température du filament doit être importante, ce qui implique d'utiliser un matériau réfractaire. Généralement, les

filaments sont en rhénium, tungstène, platine, ou encore en iridium. Le choix sa nature dépend des propriétés du métal. Les caractéristiques prises en compte sont notamment le potentiel d'extraction du matériau noté  $\phi$  et son point de fusion. Le tableau 1.2 récapitule les caractéristiques de quatre métaux couramment employés dans les filaments :

métal	$\phi$ (eV)	point de fusion (K) [17]
Pt	5,77	2043
Ir	5,7	2683
Re	4,96	3440
W	4,5	3660

TAB. 1.2 Travail de sortie et point de fusion de quelques métaux

## PROCESSUS D'IONISATION

Le phénomène d'ionisation consiste à éjecter un ou plusieurs électrons liés au cortège de l'atome ou de la molécule à partir d'un corps qui peut être à l'état fondamental ou excité. La figure I.2 présente les courbes de section efficace d'atomes et de gaz usuels en fonction de l'énergie des électrons.

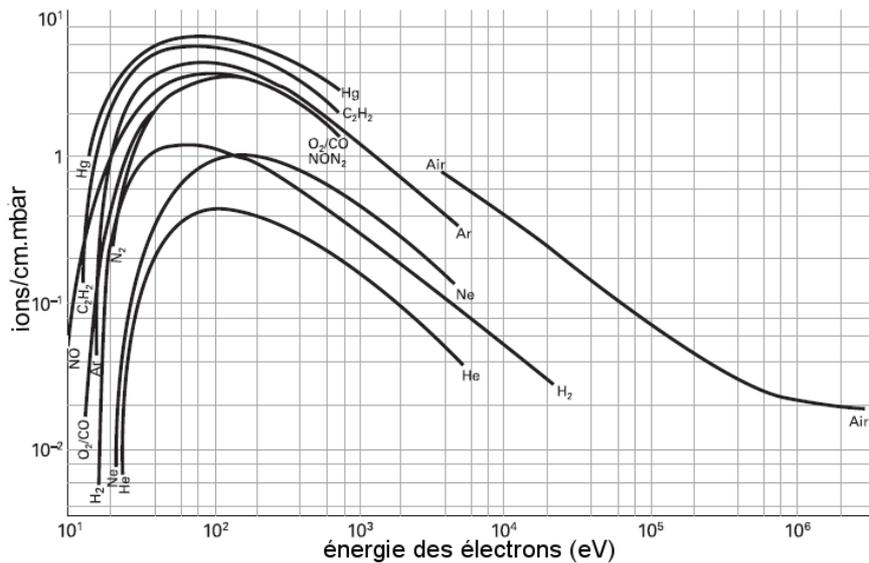


FIG. I.2 Section efficace d'ionisation

La valeur de la section efficace croît rapidement avec l'énergie des électrons jusqu'à atteindre un maximum entre 70 eV et 90 eV.

Dans notre cas nous envisageons de travailler à 70 eV : la section efficace est maximale ce qui conduit à une bonne ionisation des atomes (où Hoffman [18] indique qu'un ion est produit pour mille électrons émis). Dans le cas le plus simple nous avons la réaction  $\mathbf{M} + \mathbf{e} \rightarrow \mathbf{M}^+ + 2\mathbf{e}$ , et l'ion formé contient tous les atomes de la molécule, il fournit la masse moléculaire de l'échantillon permettant de l'identifier. Cependant, à cette énergie des électrons une fragmentation de l'ion peut intervenir ce qui complique le spectre :

- fragmentation par création d'un ion moléculaire instable :  $XY + e \rightarrow XY^+ + 2e$  ; si cet ion est métastable nous avons  $XY^+ \rightarrow X^+ + Y$  ;
- fragmentation directe  $XY + e \rightarrow X^+ + Y + e$  (ionisation dissociative).

#### ESTIMATION DU COURANT IONIQUE

Le courant ionique (noté  $I^+$ ) produit est proportionnel au courant électronique émis par le filament, ainsi, plus le courant électronique est important et plus le nombre d'ions formés est élevé. Le courant ionique s'écrit [19] :

$$I^+ = \beta Q_i S_e I^- P \quad (3)$$

avec

- $\beta$  l'efficacité d'extraction des ions de la source, dont la valeur dépend de la distribution en énergie des ions et des caractéristiques de la source utilisée ;
- $Q_i$  est l'ionisation différentielle ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$ ). Ce coefficient exprime le nombre d'ions produit pour un électron créé et qui se déplace de 1 cm à une pression de  $10^2$  Pa. Sa valeur est fonction de la nature chimique de l'échantillon et de l'énergie des électrons, elle est comprise entre 1 et  $10 \text{ cm}^{-1} \cdot \text{mbar}^{-1}$  pour la plupart des gaz et pour une énergie des électrons de 70 eV ;
- $S_e$  le parcours moyen des électrons dans la chambre d'ionisation (cm) ;
- $I^-$  le courant électronique (A) ;
- $P$  la pression partielle dans la source (mbar).

Cette relation, difficile d'utilisation, montre simplement que le courant ionique augmente avec la pression dans la chambre d'ionisation et le courant électronique.

### 1.3.2 Analyseur

Après un rappel sur les premiers spectromètres à temps de vol linéaires, nous verrons comment améliorer, par l'introduction d'un réflectron, leurs résolutions préalablement définies.

#### ANALYSEUR LINÉAIRE

Les ions sont extraits simultanément de la zone d'ionisation par un extracteur (quelques dizaines de volts) puis ils sont accélérés par un champ électrique accélérateur qui leur confère la même énergie. Cette énergie cinétique est égale à  $E_c = e \cdot V$ ,  $e$  étant la charge de l'ion et  $V$  le potentiel électrique accélérateur (de 1 à 3 kV). Après accélération, l'ion de masse  $m$  acquiert une vitesse  $v$  telle que :

$$v = \sqrt{\frac{2e \cdot V}{m}} \quad (4)$$

Dans un analyseur temps de vol on mesure le temps que mettent les ions pour parcourir une distance fixée et le tri se fait selon le principe suivant : un ion léger (qui va plus vite) atteint une cible plus rapidement qu'un ion de masse supérieure (qui va plus lentement). La figure I.3 présente les deux zones de potentiel électrique d'un spectromètre de masse à temps de vol linéaire : la zone d'accélération des ions et la zone de vol libre où les ions ne sont soumis à aucun champ électrique.

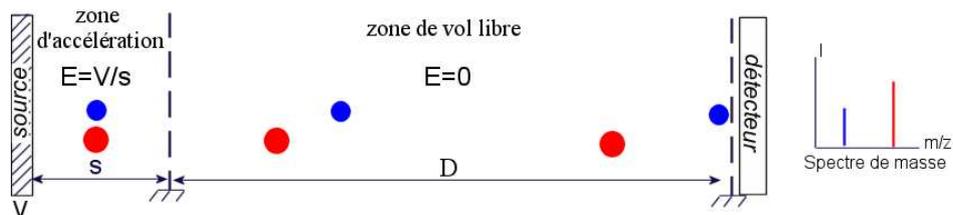


FIG. I.3 Représentation schématique d'un spectromètre à temps de vol linéaire

Donc, le temps de vol des ions dépend de leur masse et par conséquent deux ions de masse différente ne seront pas détectés aux mêmes instants. Pour parcourir la distance  $D$  qui sépare l'ion du détecteur, il lui faudra un temps  $t$  qui dépend de la racine carré de sa masse :

$$t = D \sqrt{\frac{m}{2e \cdot V}} \quad (5)$$

Cette relation permet de calculer le temps de vol théorique des ions.

### 1.3.3 Qu'est-ce que la résolution ?

Dans le spectre de masse à chaque pic correspond un ion, toutefois, la largeur du pic peut être plus ou moins importante. Deux pics voisins sont dits résolus s'ils sont séparés de  $\Delta m_{(50\%)}$  qui correspond à la largeur à mi-hauteur du pic (Full Width at Half Maximum Height - FWHM). La figure I.4 illustre la façon de calculer cette grandeur.

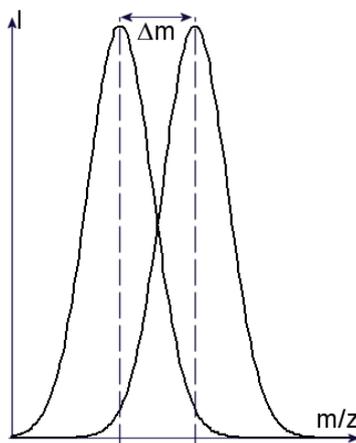


FIG. I.4 Illustration du calcul de la résolution à partir d'un spectre de masse

La résolution est alors définie par le rapport suivant :

$$R = \frac{m}{\Delta m_{(50\%)}} \quad (6)$$

Remarquons que la résolution ne peut être définie que pour une masse donnée. Par

exemple, un spectromètre capable de distinguer un ion de masse 100 et d'un autre de masse 100,1 a une résolution de 1000.

Dans le paragraphe suivant nous détaillerons les facteurs qui influencent la résolution et les moyens généralement employés pour l'améliorer.

### PARAMÈTRES LIMITANT LA RÉOLUTION

Nous décrirons uniquement les facteurs qui influencent la résolution des spectromètres à temps de vol et dans lesquels les ions sont produits par impact électronique. Les analyseurs à temps de vol présentent une faible résolution par rapport aux analyseurs à secteurs magnétiques, à cause des distributions en énergie, en temps et en position des ions. Du fait que le calcul de la résolution dépend de la différence de temps de vol des ions ( $\Delta t$ ) ce sont tous les phénomènes qui conduisent à augmenter la valeur de  $\Delta t$  qui font que la résolution diminue. L'augmentation de  $\Delta t$  peut provenir des ions, de la géométrie de l'instrument et de l'électronique utilisée. Le tableau 1.3 résume pour chacun des phénomènes les causes et les conséquences d'une augmentation de  $\Delta t$  :

<b>origine</b>	<b>cause</b>	<b>conséquences</b>	<b>notation</b>
géométrie de l'instrument	volume d'ionisation (lié aux dimensions de la source)	variation de l'énergie des ions	$\Delta V_0$
	angle entre le détecteur et l'axe optique du faisceau	variation de la longueur de vol	$\Delta L/L$
électronique	fluctuation du champ accélérateur	variation de l'énergie des ions	$\Delta V_0$
	système de détection	temps de réponse	
	durée de l'impulsion	$\geq 5$ ns	
ions	fragmentation des ions en dehors de la source	variation de l'énergie des ions	$\Delta V_0$
	masse des ions	la résolution diminue quand la masse des ions décroît	

TAB. 1.3 Paramètres influençant la résolution

D'après le tableau 1.3, la variation en énergie des ions est provoquée par trois phénomènes différents n'ayant pas tous les mêmes conséquences. En fonction de la cause la compen-

sation des ces phénomènes n'est pas forcément envisageable. En effet, il est impossible d'éliminer totalement les fluctuations de tension par rapport à la consigne toutefois, nous avons choisi des alimentations haute tension présentant de très faibles écarts par rapport à la consigne pour limiter ce problème. D'après les données du constructeur, ces fluctuations sont d'environ  $10^{-5}$  V, par conséquent nous considérerons que la résolution n'est pas affectée.

La fragmentation des ions métastables en dehors de la source entraîne la formation d'autres ions. Ainsi, lorsqu'un ion se fragmente en deux fragments de masse  $m_1$  et  $m_2$  leur vitesse est différente et donc leur temps de vol aussi. Dans le spectre ce type d'ions forme un pic large. Néanmoins, l'objectif de cette thèse étant de mettre en place le spectromètre et d'obtenir un spectre exploitable nous ne prendrons pas en compte ce phénomène qui nécessiterait une étude particulière afin de bien comprendre ces mécanismes.

Le dernier élément qui tend à faire augmenter  $\Delta t$  provient de la géométrie de la source et de la technique d'ionisation.

*Distribution en énergie cinétique des ions* Les ions accélérés par le champ électrique ne sont pas tous iso-énergétiques comme le suppose la théorie, mais ils présentent une distribution en énergie. Ainsi, à masse identique, si les ions n'ont pas la même énergie cinétique ils n'auront pas la même vitesse et donc ils n'atteindront pas le détecteur en même temps. Par exemple pour une ionisation par plasma induit, les distributions en énergie cinétique des ions sont centrées sur  $10^3$  eV ou plus [20] et vers 100 eV pour les techniques laser [21]. Cette distribution dépend aussi de la nature des échantillons (solides ou gazeux). D'après Scherer [22] la distribution en énergie cinétique des ions est d'environ 10% autour de leur énergie moyenne.

Dans le cas d'une ionisation par un faisceau d'électron, l'énergie des ions est fixée théoriquement par la valeur du potentiel accélérateur qui règne dans la chambre d'ionisation dû

à la plaque extractrice. Cependant, la valeur du potentiel électrique n'est pas identique en tous points de la chambre et dépend donc du volume d'ionisation. Alors les ions ne sont plus mono-énergétique mais ont une distribution en énergie de quelques eV. Pour limiter les gradients de potentiels dans la source, certains spectromètres utilisent un champ magnétique autour de la cage d'ionisation qui confine les ions dans un volume plus restreint. L'utilisation d'un analyseur à secteurs électriques pour compenser les différences de temps de vol des ions de différentes énergies cinétiques initiales a été utilisé avec succès par Bakker et Poschenrieder [23–25]. Sakurai et *Al.*, [26] ont obtenu une haute résolution en masse et une très bonne sensibilité à l'aide d'un analyseur à quatre secteurs électrostatiques.

Dans notre installation nous employons un miroir électrostatique pour compenser la distribution en énergie cinétique, son fonctionnement sera détaillé dans le paragraphe suivant.

### 1.3.4 Analyseur avec réflectron

Les spectromètres de masse à temps de vol linéaires, c'est-à-dire sans réflectron, ont une faible résolution car la distribution en énergie cinétique des ions n'est pas compensée. Le concept de réflectron, aussi appelé miroir électrostatique, a été introduit par Karataev [27] en 1972 et Mamyryin [20] en 1973. Le premier réflectron se composait de deux champs électriques : l'un décélérait les ions qui y pénétraient et l'autre accélérât ceux qui en sortaient. Le potentiel dans chacune des deux zones est réglé indépendamment ce qui permet de focaliser temporellement les ions.

Le principe du réflectron est présenté sur la figure I.5, il ralentit, réfléchit puis re-accélère les ions de même masse mais d'énergie cinétique initiale différente, grâce à un champ électrique homogène.

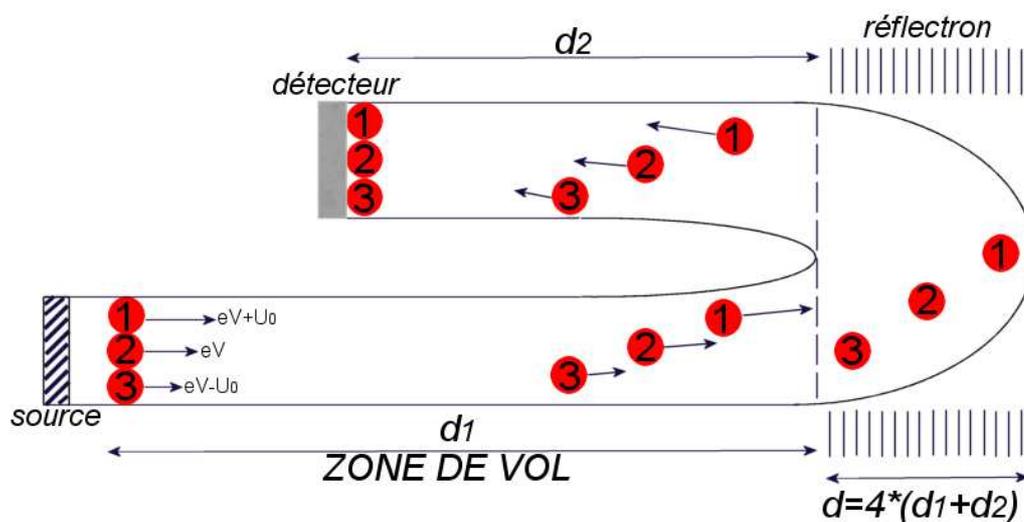


FIG. I.5 Principe du réflectron

Les ions de même masse mais d'énergie cinétique différente n'ont pas une vitesse identique, ainsi, un ion rapide, d'énergie  $eV + U_0$  (avec  $U_0$  l'énergie cinétique initiale de l'ion) pénètre plus profondément dans le réflectron ce qui augmente la longueur du parcours et donc le temps. A l'inverse, les ions de plus faible énergie cinétique ( $eV - U_0$ ) font demi-tour plus tôt et le retard qu'ils accusaient à l'entrée du tube de vol est ainsi compensé par un trajet plus court.

En déterminant avec précision la tension à appliquer au réflectron, tous les ions de même rapport  $m/z$  arrivent quasiment en même temps sur le détecteur pour une position unique de celui-ci, d'où une meilleure résolution de l'instrument.

Le réflectron est composé d'au minimum trois éléments dont les fonctions sont les suivantes :

Éléments	Fonctions
grille	séparation de zones polarisées
plaques ou anneaux	création d'un champ électrique décroissant
plaque miroir	réflexion des ions vers le détecteur

TAB. 1.4 Éléments constitutifs du réflectron et leur fonction

En fonction du domaine d'application les réflectrons ont une longueur plus ou moins importante. Deux types de réflectron sont couramment employés : les réflectrons simple ou double étage.

Les réflectrons simple étage possèdent une grille, placée à l'entrée du réflectron, polarisée à la masse et d'un miroir positionné à l'arrière et polarisé à une tension légèrement supérieure à la tension d'accélération des ions. Les grilles sont indispensables car elles permettent de séparer une zone sans champ électrique (la zone de vol) d'une zone à champ électrique élevé (le réflectron).

Dans les réflectrons à double étage deux grilles sont utilisées ce qui définit deux zones de décélération [20]. De façon classique, la première zone est courte et le champ électrique est élevé, alors que dans la deuxième la longueur est plus importante et le champ électrique est faible. Ce type de dispositif présente l'avantage d'être moins encombrant et c'est pour cela qu'il est utilisé dans le domaine du spatial [28], où l'encombrement du spectromètre doit être minimisé. Avec ce type de réflectron, Bergmann et *Al.* [29] ont développé un instrument avec un réflectron double étage de 60 cm de résolution 35000 à la masse 30. Pour avoir la même résolution il faudrait disposer d'un réflectron simple équivalent de 3 m.

Cependant, l'utilisation de grille occasionne deux inconvénients :

- diminution de la transmission des ions qui entraîne une perte des ions d'environ 10% pour un réflectron à double étage [22] ;
- divergence du faisceau car les fils de la grille agissent comme des micro-lentilles, ce qui provoque une distorsion de la trajectoire des ions [30].

Il est donc nécessaire, dans la mesure du possible, de limiter le nombre de grilles. Plusieurs auteurs [31–33] ont décrit le fonctionnement et les caractéristiques d'un réflectron sans grille, Grix [32] a conçu un spectromètre de résolution 20000.

### 1.3.5 Système de détection

Il existe plusieurs sortes de détecteurs qui convertissent des espèces énergétiques en courant d'électron :

- le channeltron (Channel Electron Multipliers CEMs), cependant ce type de multiplicateur diminue la résolution de part la morphologie de l'amplificateur. En effet, leur forme en corne modifie le parcours des particules qui y pénètrent et donc le temps d'arrivée d'ions de masse égale [34] ;
- le multiplicateur d'électrons secondaires (MES) permet d'avoir une meilleure résolution, mais elle est encore limitée ;
- la galette de micro-canaux est bien adaptée à la détection des ions dans un spectromètre de masse à temps de vol.

Nous avons choisi d'utiliser des galettes de micro-canaux pour leur facilité d'usage. Elles ont été employées pour la première fois en 1979 par Wiza [35] et servent à la détection de divers types de particules énergétiques comme par exemple, des ions, des neutres, des photons, ou encore des électrons. De ce fait, on les rencontre fréquemment en spectroscopie et microscopie électronique, en astronomie, dans l'étude des collisions entre atomes et molécules ...

Les particules incidentes doivent avoir une énergie de quelques centaines d'électron-volt afin que l'éjection d'électrons secondaires puisse se produire. Le tableau 1.5 [36] présente l'efficacité de détection d'une galette de micro-canaux en fonction du type de particules et de son énergie.

Particules	Énergie	Efficacité détection (%)
Électrons	0,2 - 2 keV	50 - 85
	2 - 50 keV	10 - 60
Ions positifs	0,5 - 2 keV	5 - 85
	2 - 50 keV	60 - 85
	50 - 200 keV	4 - 60
Rayons U.V.	300 - 1100 Å	5 - 15
	1100 - 1500 Å	1 - 5
Rayons X	2 - 50 Å	5 - 15
	0,12 - 0,2 Å	1

TAB. 1.5 Efficacité de détection d'une galette de micro-canaux

Ces galettes sont compactes, fines et les canaux sont cylindriques et droits, leur temps de réponse est rapide et elles ont une bonne résolution spatiale. Elles se présentent sous forme d'une très fine plaque de verre traitée (revêtement en inconel, nickel ou chrome) pour maximiser l'émission d'électrons secondaires et pour rendre les parois des micro-canaux conductrices. Cette plaque rectangulaire, circulaire ou de forme variable est constituée d'une matrice qui comporte des millions de canaux de dimension micrométrique (typiquement de 10 à 100  $\mu\text{m}$ ) dans une structure en nid d'abeilles (figure I.6).

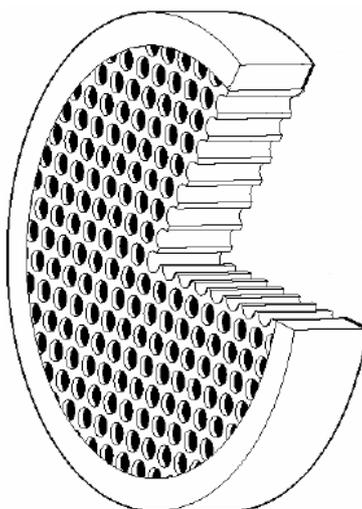


FIG. I.6 Représentation d'une galette de micro-canaux en coupe

La collision d'un ion sur les parois internes des canaux est facilitée grâce à leur inclinaison de quelques degrés ( $5^\circ$  à  $15^\circ$ ) par rapport à l'axe de la galette. La face d'entrée de la

galette est polarisée à une tension négative et un gradient de potentiel s'établit le long du canal, permettant, lorsqu'une espèce arrive sur la galette de heurter la surface d'un micro-canal et d'émettre un électron (figure I.7).

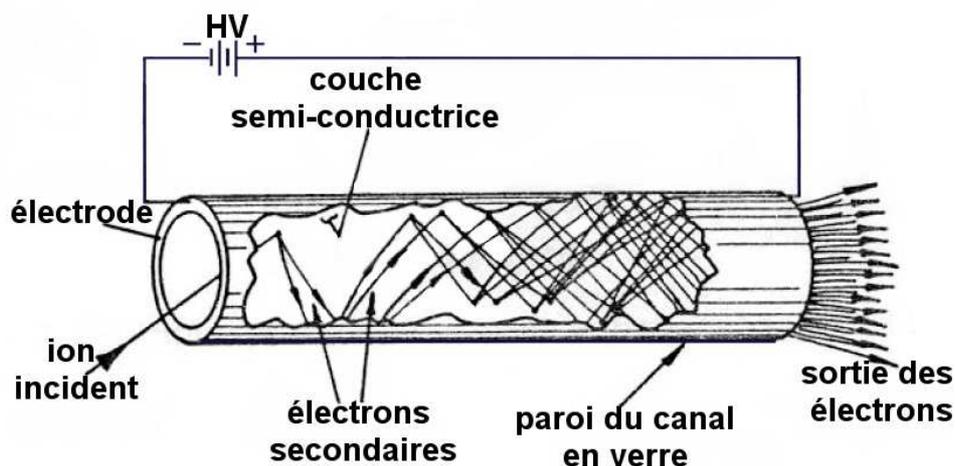


FIG. I.7 Amplification des électrons au sein d'un canal

Chaque canal se comporte comme un amplificateur élémentaire (voir figure I.7) et à chaque choc plusieurs électrons secondaires sont générés, ces phénomènes aboutissent à une multiplication logarithmique du courant. Les électrons sortent par l'arrière du détecteur où ils sont collectés sur une anode métallique qui délivrent une impulsion proportionnelle à la charge collectée en un temps inférieur à 1 ns.

Le gain  $g$  d'une galette de micro-canaux dans le cas qui nous intéresse c'est-à-dire les ions, est donné par l'équation :

$$g = \exp(G \times \alpha) \quad (7)$$

avec  $\alpha$  le rapport : longueur  $L$  sur le diamètre  $d$  d'un canal soit  $\alpha = \frac{L}{d}$  et  $G$  le coefficient d'émission d'électrons secondaires appelé facteur de gain, que nous supposons constant.

Une galette est polarisée à une tension de -1 kV ce qui permet d'avoir un gain de  $10^3$ . Il est possible d'augmenter ce gain en superposant deux ou trois galettes. Généralement, deux galettes sont utilisées et elles sont montées en configuration chevron. La figure I.8 schématise ce montage.

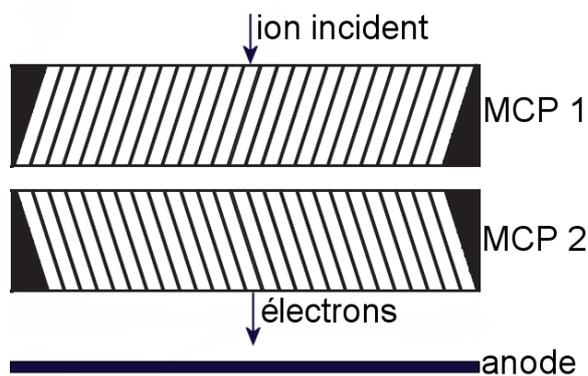


FIG. I.8 Assemblage des deux galettes

La figure I.9 présente l'évolution du gain en fonction de la tension appliquée pour des galettes montées en chevron.

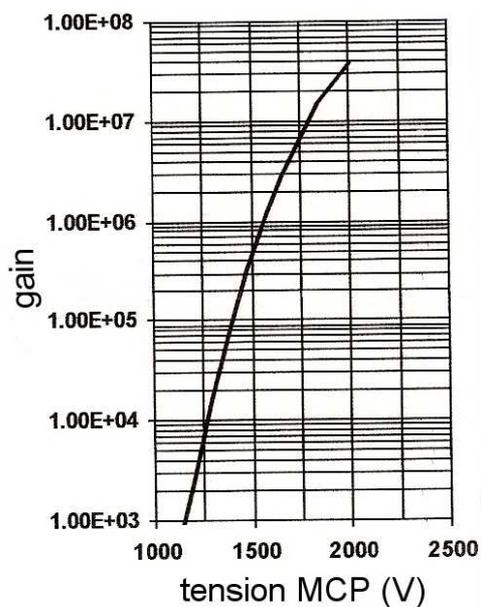


FIG. I.9 Courbe de gain théorique du montage en « chevron »

Toutefois après une certaine valeur de tension, la galette sature et le gain  $G$  diminue. Deux types de processus peuvent amener à la saturation du gain : soit la saturation par charge d'espace, soit la saturation par charge des parois du micro-canal.

La saturation par charge d'espace résulte du phénomène d'avalanche électronique qui lorsqu'il devient important, crée une répulsion électronique qui s'oppose au champ de dérive des électrons vers l'anode.

La saturation par charge des parois provient des électrons secondaires qui sont émis par la paroi d'un canal et qui laissent sur celle-ci des charges positives. Ces charges créent un champ électrique qui tend à freiner les électrons et donc à arrêter la multiplication des électrons secondaires. Finalement, le courant d'électrons issu de la galette s'exprime par :

$$\text{courant d'électrons} = N_{ions} \times \epsilon_T \times \gamma \times g \quad (8)$$

avec

- $N_{ions}$  le nombre d'ions qui arrivent sur la galette ;
- $g = 10^3$  pour une seule MCP ;
- $\gamma$  le rendement de conversion ion-électron qui dépend de l'énergie des particules incidentes ;
- $\epsilon_T$  le pourcentage de surface utile de la MCP ( $\sim 60\%$ ).

### 1.3.6 Avantages et inconvénients de cet analyseur

L'analyseur à temps de vol offre de nombreux avantages, les plus significatifs sont d'après Wiley [12] :

- la possibilité d'analyser des ions de masse illimitée (d'après la théorie) ;
- l'obtention d'un spectre complet à chaque pulse d'ions, ce qui est particulièrement intéressant pour l'étude des phénomènes instationnaires dans le temps ;
- l'acquisition d'un spectre de masse peut être très rapide (typiquement de  $10 \mu\text{s}$  à  $200 \mu\text{s}$ ) ;

- les instruments sont simples de construction (en théorie) car seuls des champs électriques et/ou magnétiques sont employés.

Les deux inconvénients majeurs sont :

- la nécessité de pulser le faisceau d'ion avec des systèmes électroniques très rapides ;
- la mise en place d'un réflectron pour avoir une résolution élevée.

## 1.4 Une aide à la conception : SIMION

SIMION est une réduction des mots « SIMulation » et « ION ». Il s'agit donc d'un logiciel de simulation de vol d'ions ou d'électrons. Nous nous sommes servis de SIMION (version 7.0, développée par D. A. Dahl du Idaho National Laboratory [37]) pour simuler les champs électrostatiques et les trajectoires des ions afin de concevoir ou d'améliorer notre dispositif expérimental : de la source jusqu'au détecteur.

C'est un outil indispensable pour mener à bien ce projet avant et après la mise en place de l'instrument. D'une part, il a permis de concevoir la géométrie des électrodes et de prévoir leur position dans l'optique ionique, mais aussi de déterminer avec précision la position du modulateur. D'autre part, il donne de façon semi-empirique la valeur de chaque potentiel à appliquer sur les électrodes.

De plus, les phénomènes électrostatiques observés dans les simulations permettent de mieux comprendre le fonctionnement de notre dispositif. Ainsi, parallèlement à cette « aide » pratique au niveau de la conception, les différentes simulations réalisées ont illustré les phénomènes électrostatiques qui se produisent dans le spectromètre.

SIMION est couramment employé dans la conception de spectromètres de masse quadripolaire [38], trappe ionique [39], FTICR [40], ou à temps de vol. De plus, il a été utilisé par Veryovkin *et al.* [41] pour calculer la distribution des ions dans l'optique ionique d'un analyseur à temps de vol.

Il est basé sur un maillage en trois dimensions où un point de l'espace est représenté pour une case, avec au maximum 50 000 000 points. L'opérateur peut ainsi, en chacun de ces points créer n'importe quelle géométrie d'un élément électrique ou magnétique. Ensuite, le logiciel calcule des paramètres physiques d'une particule chargée soumise à un champ électrique ou magnétique.

Le principe est résumé dans les trois étapes suivantes, de même que les paramètres auxquels on a accès :

- création des électrodes (définition du maillage) et polarisation de ces éléments ;
- calcul du potentiel électrostatique ;
- visualisation des trajectoires et enregistrement des paramètres des ions tels que leur vitesse, leur énergie cinétique, leur angle d'arrivée sur la cible ou encore leur temps de parcours à la dixième de nanoseconde près.

Le nombre de points choisis pour mailler une électrode dépend de ses dimensions et de la précision que l'on souhaite avoir (dans la limite d'un temps de calcul raisonnable). Le maillage des éléments électrostatiques se fait dans des blocs appelés « instances », une instance est une entité constituée de une ou de plusieurs électrodes (le logiciel prend compte jusqu'à trente instances). Entre deux instances l'ion conserve sa trajectoire : il s'agit d'un espace sans champ. Le maillage au sein d'une instance est isométrique, c'est-à-dire que les trois dimensions (x, y, z) sont maillées de façon identique.

L'utilisateur affecte une valeur de potentiel à l'électrode et cette valeur sert de « conditions aux frontières ». Ensuite, la valeur du potentiel en n'importe quel point à l'extérieur de l'électrode est déterminé en résolvant, de manière itérative, l'équation de Laplace. Soit  $V$  le potentiel électrique, l'équation de Laplace s'exprime par :

$$\nabla^2 V = 0 \quad (9)$$

$$\nabla V = \left( \frac{\partial V}{\partial x} \right)_i + \left( \frac{\partial V}{\partial y} \right)_j + \left( \frac{\partial V}{\partial z} \right)_k = E \quad (10)$$

$$\nabla^2 V = \nabla E = \frac{\partial E}{\partial x} + \frac{\partial E}{\partial y} + \frac{\partial E}{\partial z} = 0 \quad (11)$$

L'équation 11 est discrétisée par différences finies et à chaque itération, la valeur du potentiel converge jusqu'à une valeur stable.

Le calcul de la valeur du potentiel en  $V_0$  est basé sur la moyenne des quatre potentiels les plus proches du point soit :

$$V = \frac{V_1 + V_2 + V_3 + V_4}{4} \quad (12)$$

La figure I.10 schématise le calcul du potentiel en un point.

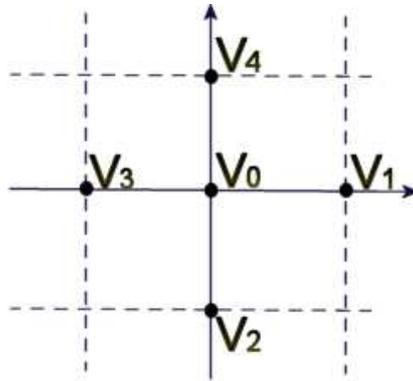


FIG. I.10 Illustration pour calculer le potentiel en  $V_0$

La résolution de l'équation de Laplace se fait par la méthode de Range-Kutta à l'ordre 4.

Dans cette méthode, la résolution d'une équation différentielle du premier ordre du type  $\frac{dy}{dx} = f(x, y)$  repose sur l'utilisation de plusieurs points intermédiaires pour calculer la valeur de  $y_{i+1}$  à partir de la valeur de  $y_i$ . Pour cela considérons deux points A et B :

point A	point B
$y_{iA} = y_i + \left( \frac{dy}{dx} \right)_i \times \frac{h}{2}$	$y_{iB} = y_i + \left( \frac{dy}{dx} \right)_{iA} \times \frac{h}{2}$
$y_{iA} - y_i = \left( \frac{dy}{dx} \right)_i \times \frac{h}{2} = \frac{k_1}{2}$	$y_{iB} - y_i = \left( \frac{dy}{dx} \right)_{iA} \times \frac{h}{2} = \frac{k_2}{2}$

On calcule alors l'ordonnée d'un point C d'abscisse  $x_i + h$  avec la relation suivante :

$$\begin{aligned} y_{iC} &= y_i + \left(\frac{dy}{dx}\right)_{iB} \times h \\ y_{iC} - y_i &= \left(\frac{dy}{dx}\right)_{iB} \times h = k_3 \end{aligned} \quad (13)$$

soit  $\left(\frac{dy}{dx}\right)_{iC}$  la valeur de  $\left(\frac{dy}{dx}\right)$  au point C. On pose  $\left(\frac{dy}{dx}\right)_{iC} \times h = k_4$

Par conséquent, l'ordonnée  $y_{i+1}$  du point d'abscisse  $x_i + h$  est donnée par la relation :

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} \left[ \left(\frac{dy}{dx}\right)_i + 2 \times \left(\frac{dy}{dx}\right)_{iA} + 2 \times \left(\frac{dy}{dx}\right)_{iB} + \left(\frac{dy}{dx}\right)_{iC} \right] \times h \quad (14)$$

$$y_{i+1} = y_i + \frac{1}{6} [k_1 + 2 \times k_2 + 2 \times k_3 + k_4] \quad (15)$$

## 1.5 Objectifs fixés dans notre dispositif

Le travail de thèse qui m'a été confié est le suivant :

- concevoir le spectromètre de masse à temps de vol ;
- faire réaliser le montage mécanique de l'instrument ;
- effectuer le montage électrique de chaque électrode ;
- mettre en place l'électronique d'acquisition ;
- valider le fonctionnement du spectromètre ;
- optimiser l'instrument pour atteindre une résolution de 2000 à la masse 28 afin de pouvoir séparer des espèces que nous étudions. Par exemple, être à même de distinguer l'azote moléculaire du silicium, tous les deux à la masse 28.



## Chapitre 2

# Conception et réalisation du spectromètre de masse

Un spectromètre à temps de vol est constitué de certaines instances incontournables que sont :

- une cage d'ionisation et ses extracteurs qui, en plus d'extraire les ions de la source, servent à collimater le faisceau ;
- des lentilles électrostatiques ;
- un modulateur dont le rôle est de donner le top de départ pour le vol des ions ;
- un réflectron aussi appelé miroir électrostatique qui permet de compenser une certaine dispersion en énergie des ions ;
- un système de détection qui doit être positionné précisément dans le spectromètre pour avoir une bonne résolution.

Les quatre premières instances pourront être simulées par SIMION.

De plus des instances « secondaires » sont nécessaires :

- les plaques de centrage qui permettent de redresser le faisceau ionique afin de prendre en compte les facteurs entraînant une modification du trajet des ions non souhaitée ;
- des diaphragmes pour obtenir une meilleure focalisation.

Ce travail de conception - réalisation n'a été possible que grâce à une collaboration très étroite avec le laboratoire propre du CNRS : le Laboratoire de Physique et de Chimie de l'Environnement d'Orléans (LPCE) et plus particulièrement avec l'aide de Monsieur Roger THOMAS.

## 2.1 Conception SIMION

Les simulations menées avec ce logiciel avaient pour objectif principal de déterminer les tensions à appliquer aux électrodes et cela afin d'analyser la trajectoire des ions en fonction du potentiel électrique imposé à chacune d'elles. Afin de mieux correspondre aux particularités de chaque instrument et pour satisfaire les exigences des utilisateurs, il est possible, dans SIMION, de réaliser des programmes spécifiques et de les incorporer dans les simulations.

### 2.1.1 Maillage des électrodes

Nous allons voir successivement le maillage et les équipotentiels de la source, des extracteurs, des lentilles, du modulateur et du réflectron.

#### MAILLAGE DE LA SOURCE

Nous avons décidé d'utiliser une source commercialisée par PFEIFFER VACUUM comprenant tous les éléments nécessaires à la l'ionisation des molécules et à l'extraction des ions. La source a été simulée en maillant : une cavité rectangulaire pour la cage d'ionisation, formant ainsi un volume d'ionisation et un rectangle pour la plaque extractrice des ions.

Sur la figure I.11 nous avons une représentation des équipotentiels dans la cage d'ionisation et la plaque extractrice lorsqu'elles sont polarisées respectivement à 60 V et 0 V.

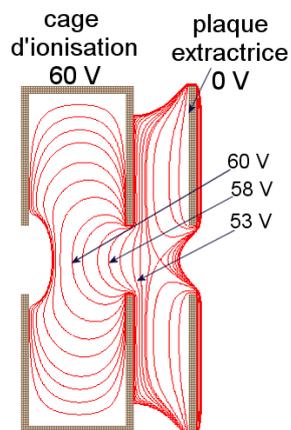


FIG. I.11 Exemple d'équipotentielles dans la source

Nous avons mis au point un programme qui prend en compte la formation aléatoire des ions à l'intérieur de la cage d'ionisation, car par défaut dans le code, les ions sont tous créés au même endroit. Le programme rédigé permet de choisir un volume d'ionisation compris entre  $1 \text{ mm}^3$  et  $5 \text{ mm}^3$  et de créer aléatoirement à l'intérieur de celui-ci des ions, ce qui est plus représentatif de notre situation.

### MAILLAGE DES EXTRACTEURS

Les extracteurs évitent la divergence du faisceau en formant un deuxième point de convergence (la première focalisation a lieu entre la cage d'ionisation et la plaque extractrice). Sur la figure I.12 nous avons l'extracteur externe polarisé à 950 V, l'interne à 910 V et la partie centrale à 0 V.

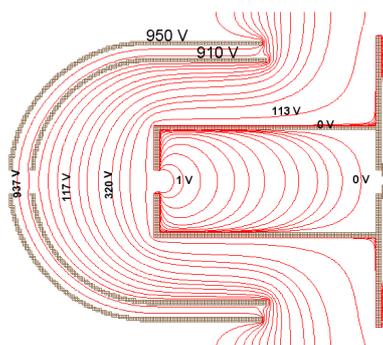


FIG. I.12 Représentation des équipotentielles dans les extracteurs

### MAILLAGE D'UNE LENTILLE

Une lentille électrostatique modifie la convergence d'un faisceau de particules chargées de la même manière qu'une lentille optique fait converger ou diverger un faisceau lumineux. Dans une lentille électrostatique c'est la polarisation d'une électrode qui fait converger le faisceau. Celle que nous employons est du type lentille de Einzel dans laquelle les surfaces équipotentielles sont perpendiculaires aux lignes de force, phénomènes analogues aux dioptries pour la lumière. La figure I.13 montre les équipotentielles lorsque la partie polarisable de la lentille est à 390 V et tous les autres éléments à 0 V.

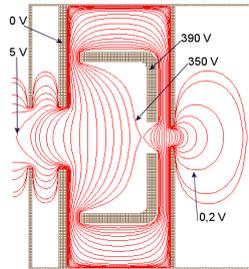


FIG. I.13 Illustration des équipotentielles dans une lentille de Einzel polarisée

### MAILLAGE DU MODULATEUR

Le modulateur est constitué de quatre pointes métalliques positionnées perpendiculairement à la direction de propagation des ions, le diamètre du cercle inscrit entre les extrémités des pointes est de l'ordre du millimètre. Donc nous avons un maillage extrêmement fin comme montré sur la figure I.14.

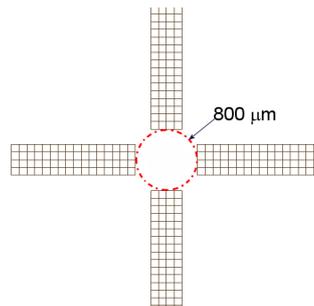


FIG. I.14 Visualisation du maillage du modulateur

### MAILLAGE DU RÉFLECTRON ET DE LA GRILLE

Le maillage du réflectron et de la grille d'entrée a été le plus précis possible. Cependant, nous avons eu des problèmes pour mailler ces deux éléments dans une même instance à cause de leurs différences de dimension. En effet, le réflectron a une longueur de l'ordre de la dizaine de centimètres, alors que le tissage de la grille a des ouvertures d'environ  $500 \mu\text{m}$ .

Le réflectron est constitué de treize électrodes dont la polarisation passe de 0 V pour celle qui jouxte la grille à une tension légèrement supérieure à la tension d'accélération des ions pour la dernière.

Pour représenter la grille nous sommes amenés à découpler la grille proprement dite qui porte les ouvertures, du champ équipotentiel que nous avons dans celle-ci (voir figure I.15).

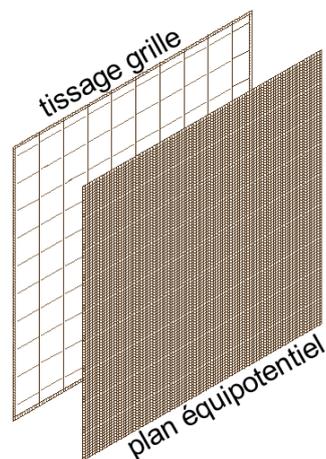


FIG. I.15 Représentation de la grille

Sur la figure I.16 nous avons une visualisation des équipotentielles quand la dernière électrode du réflectron est polarisée à 1,1 kV et la grille à la masse.

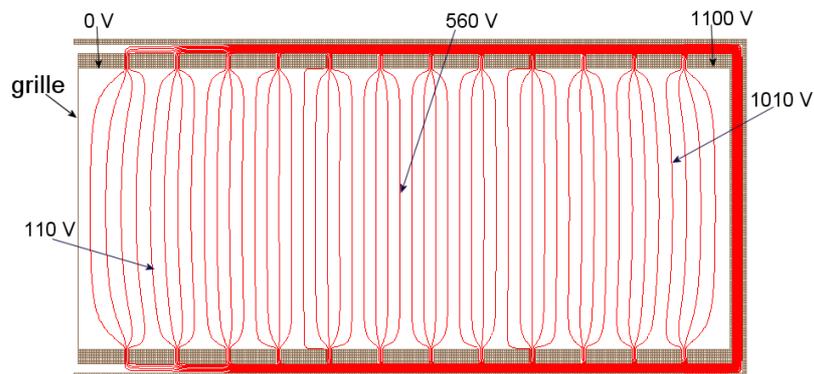


FIG. I.16 Équipotentiels dans le réflectron (13 électrodes et la grille)

La figure I.17 schématise les équipotentielles dans la grille.

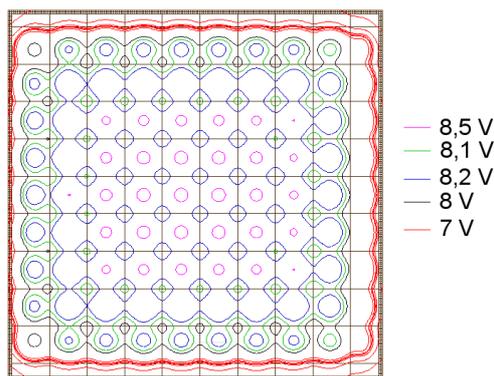


FIG. I.17 Valeur et répartition des équipotentielles dans la grille

### 2.1.2 Simulation de la trajectoire des ions

Nous allons présenter dans ce paragraphe la trajectoire des ions dans l'optique ionique puis dans l'ensemble du spectromètre de masse.

#### L'OPTIQUE IONIQUE

L'optique ionique a été scindée en quatre instances, la figure I.18 montre ce « découpage ». La position des éléments dans les instances 1, 2 et 4 a été déterminée en respectant une disposition fixe. En revanche la position en  $x$  de l'instance (instance 3) représentative du modulateur a été définie grâce aux différentes simulations.

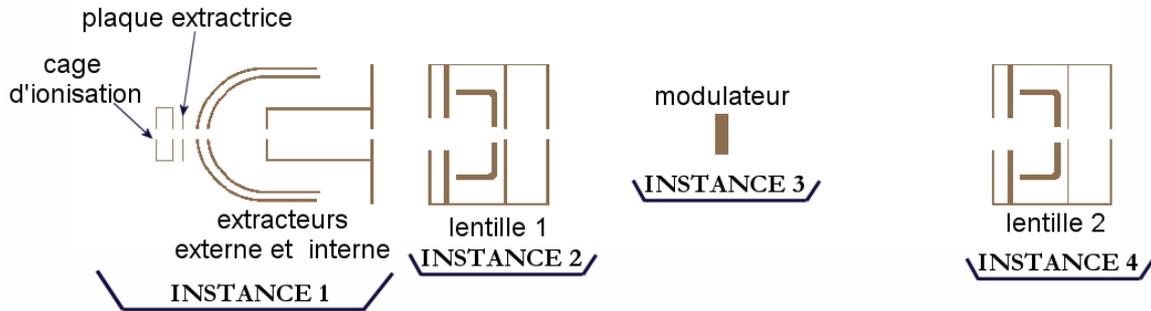


FIG. I.18 Les quatre instances de l'optique ionique

Les redresseurs n'ont pas été simulés car dans SIMION la trajectoire des ions est théorique et les déviations involontaires du faisceau que l'on retrouve dans l'expérimentation à cause des défauts de serrage, des variations de pression, des fluctuations des alimentations de tension ne sont pas prises en compte.

L'objectif, pour les espèces étudiées, est d'avoir des temps de vol de l'ordre de  $50 \mu\text{s}$ , ainsi, la tension d'accélération des ions (donnée par la cage d'ionisation) a été fixée à  $1000 \text{ V}$ . La différence de potentiel entre la cage d'ionisation et la plaque extractrice doit être de  $60 \text{ V}$  (donnée PFEIFFER) par conséquent, cette plaque est polarisée à  $940 \text{ V}$ .

Ensuite, grâce à SIMION nous avons cherché les valeurs de polarisation pour les deux extracteurs et pour la première lentille afin que le diamètre du faisceau dans le modulateur soit inférieur à  $800 \mu\text{m}$  et le plus faible possible et ce pour une distance lentille 1 - modulateur donnée. D'après les simulations nous avons constaté que le point de convergence du faisceau est fonction de la différence de potentiel entre les extracteurs et que son diamètre dépend de la polarisation de la première lentille.

Puis, nous avons déterminé la tension de la deuxième lentille pour que les ions soient correctement dirigés vers le détecteur. Le logiciel ne fournit pas les valeurs du courant ionique, néanmoins en simulant la trajectoire des ions nous pouvons connaître le nombre d'ions qui atteint le détecteur.

Les valeurs de tension « théoriques » que nous avons déterminées avec SIMION sont répertoriées dans le tableau 2.6.

Électrodes	Tension (V)
cage d'ionisation	1000
plaque extractrice	940
extracteur interne	920
extracteur externe	915
lentille 1	390
lentille 2	250

TAB. 2.6 Tensions « théoriques » des électrodes de l'optique ionique

Ces valeurs permettent de minimiser le diamètre du faisceau dans le modulateur. Dans les simulations 1000 ions sont envoyés dans une gamme de masse comprise entre 1 et 40 a.m.u. et qui sont ionisés dans un volume de  $4 \text{ mm}^3$ . La figure I.19 présente la trajectoire de 1000 ions de masse 16, de la source jusqu'à la deuxième lentille, pour les valeurs de tension données par le tableau 2.6.

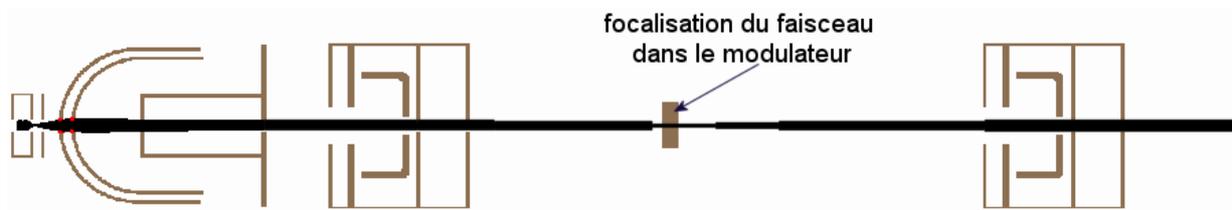


FIG. I.19 Détail de la trajectoire dans l'optique ionique pour des ions de masse 16

Finalement, nous représentons sur la figure I.20 le potentiel électrostatique que subissent les ions dans l'optique ionique.

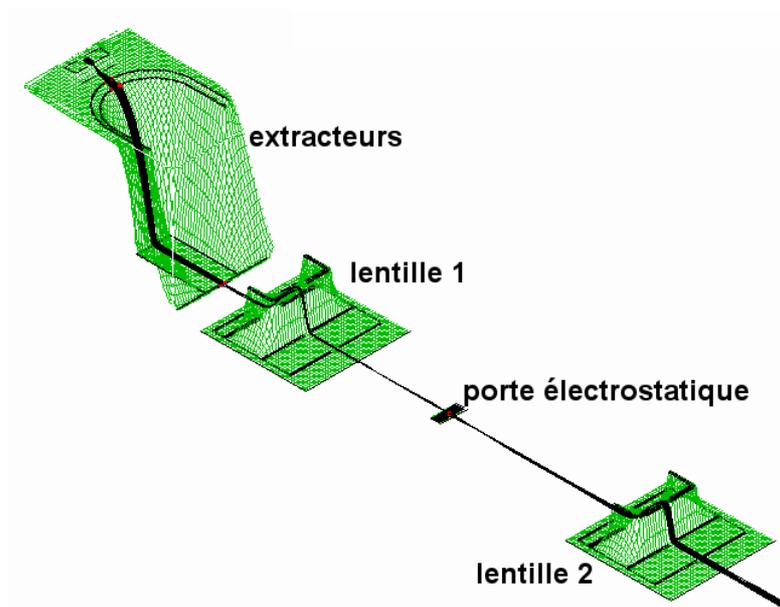


FIG. I.20 Illustration du potentiel électrostatique dans l'optique ionique

Les ions sont très fortement accélérés dans la zone des extracteurs, car sur une distance de 6 mm les ions passent d'un potentiel de 920 V à 0 V. Les lentilles ralentissent les ions, en effet, nous pouvons constater qu'au centre des lentilles les ions franchissent un potentiel de 390 V pour la première lentille et 250 V pour la deuxième, ce qui fait converger le faisceau.

### OPTIQUE IONIQUE ET RÉFLECTRON

Pour une tension du réflectron de 1100 V et pour les mêmes conditions que précédemment nous représentons sur la figure I.21 la trajectoire des ions dans l'ensemble du spectromètre de masse.

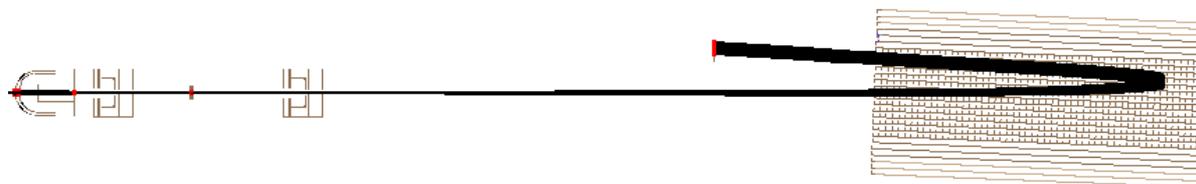


FIG. I.21 Exemple de trajectoires d'ions dans l'instrument

### 2.1.3 Conclusion

Nous avons présenté différentes simulations réalisées avec SIMION ce qui nous a permis de :

- de trouver la position du modulateur qui minimise le diamètre du faisceau dans le celui-ci ;
- de déterminer la position du détecteur : placé à l'endroit où les ions les plus lents rattrapent les plus rapides.

Ces deux données sont essentielles pour la réalisation mécanique de l'instrument. De plus nous avons pu :

- connaître la distribution en énergie cinétique des ions qui quittent la source par un programme additionnel que nous avons créé ;
- visualiser les équipotentielles dans toutes les instances du spectromètre de masse permettant une meilleure compréhension des phénomènes.

## 2.2 Conception mécanique - réalisation

Le spectromètre de masse est essentiellement construit avec des pièces en acier inoxydable, de l'alumine pour les connexions électriques et du téflon pour les bagues d'isolation, ces trois matériaux ont la particularité de dégazer faiblement à la pression à laquelle le spectromètre fonctionne. Il a été entièrement conçu avec du matériel ultra-vide : des brides couteaux qui assurent un bon vide limite.

Nous allons décrire dans un premier temps l'optique ionique puis nous étudierons le réflectron et le système de détection. Rappelons que, en dehors de la source d'ion qui a été achetée, l'ensemble de la réalisation a été faite à l'atelier de mécanique du SPCTS d'abord par Jean-François GOUJAUD puis par Nicolas LORY.

### 2.2.1 Optique ionique

Pour l'optique ionique nous avons choisi des pièces à symétrie cylindrique. L'optique est placée dans un tube de 60 mm de diamètre et 410 mm de longueur, elle est raccordée au spectromètre par une bride 150 mm de diamètre. L'ensemble des éléments de l'optique ionique est maintenu mécaniquement grâce à trois tiges filetées à leurs extrémités. La figure I.22 (page suivante) est une représentation schématique de l'optique ionique réalisée avec le logiciel de Conception Assistée par Ordinateur : SOLIDWORKS.

Nous retrouvons les différentes parties d'un spectromètre de masse (source d'ion, extracteurs, lentilles et modulateur) mais il faut remarquer la présence de trois redresseurs dont la fonction est de compenser les défauts de serrage des joints cuivre, d'alignement mécanique ... Les deux premiers servent à guider le faisceau d'ion avant son entrée dans le modulateur, rappelons que le diamètre de passage est de 800  $\mu\text{m}$ . Le troisième sert à rattraper le faisceau pour le ramener sur le système de détection.

Maintenant nous allons décrire le matériel utilisé.

#### LA SOURCE D'ION

La source, commercialisée par PFEIFFER VACUUM, est à faisceaux croisés dans laquelle l'expulsion des ions en dehors de la source s'effectue perpendiculairement au faisceau d'électron. Elle est équipée de deux filaments permettant ainsi, lorsqu'un filament est hors d'usage, d'avoir recours au deuxième filament sans avoir à démonter l'optique ionique. Les éléments qui la composent sont amagnétiques afin d'éviter des perturbations dans les trajectoires des ions et des électrons.

Le filament est en rhénium car son potentiel d'extraction est faible (voir tableau 1.2), ce qui à densité de courant donnée, réduit la température du filament de quelques centaines de degré, limitant ainsi son usure. De plus, le rhénium est moins sensible à l'oxygène

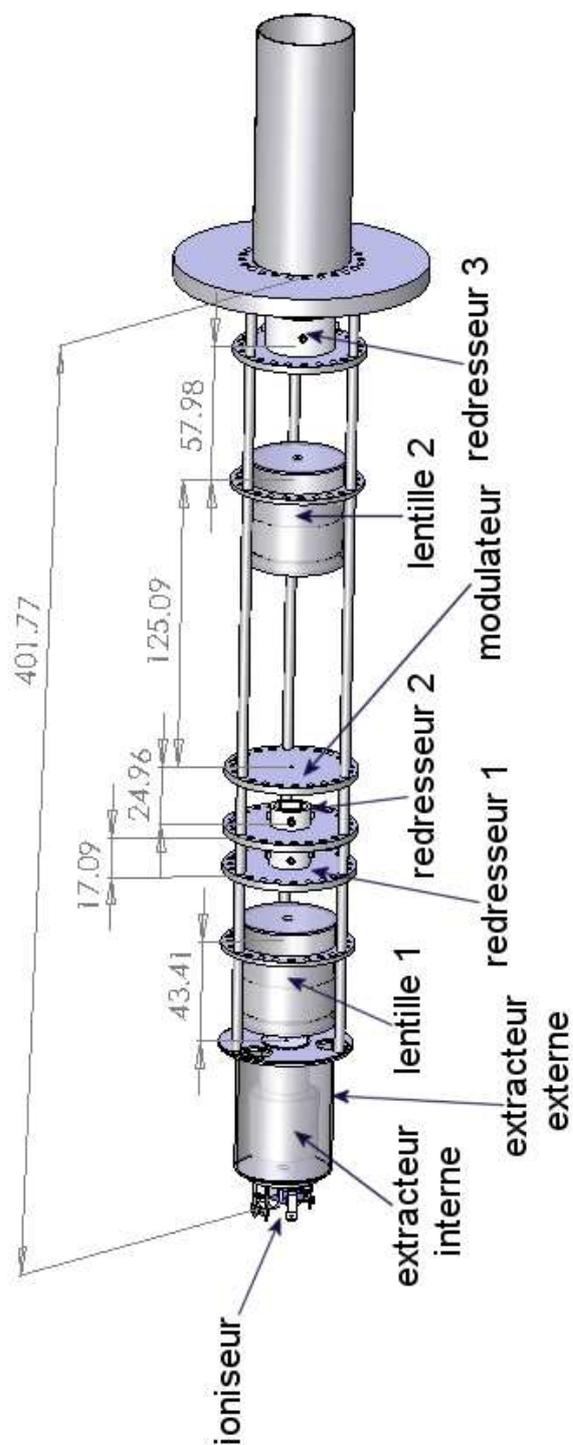


FIG. I.22 Schéma des éléments de l'optique ionique

de l'air, et moins cassant à haute température. La source est constituée des éléments suivants :

Éléments	Fonctions
filament	émètre des électrons
repousseur d'électrons	diriger les électrons
chambre d'ionisation	création des ions
plaque extractrice	extraction des ions

TAB. 2.7 Éléments de la source et leurs fonctions

La figure I.23 présente l'assemblage filament-repousseur d'électrons tel qu'il est commercialisé.

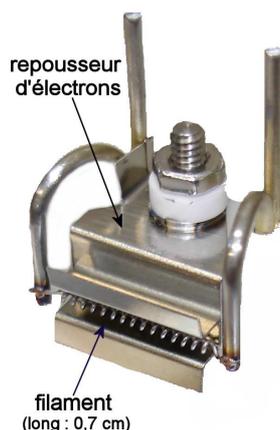


FIG. I.23 Photographie du filament et du repousseur d'électrons

Une fois créés, les électrons entrent dans la cage d'ionisation par l'intermédiaire d'une fente de 2 mm de longueur et 0,5 mm de hauteur. C'est dans cette zone que les électrons collisionnent avec les espèces gazeuses produisant des ions. Il s'agit d'une cavité parallélépipédique percée en son centre à 4 mm et qui forme un volume d'ionisation d'environ 3 mm<sup>3</sup> (voir figure I.24). Les ions sont ensuite extraits de la source grâce à une plaque extractrice rectangulaire polarisée qui dirige les ions vers l'analyseur.

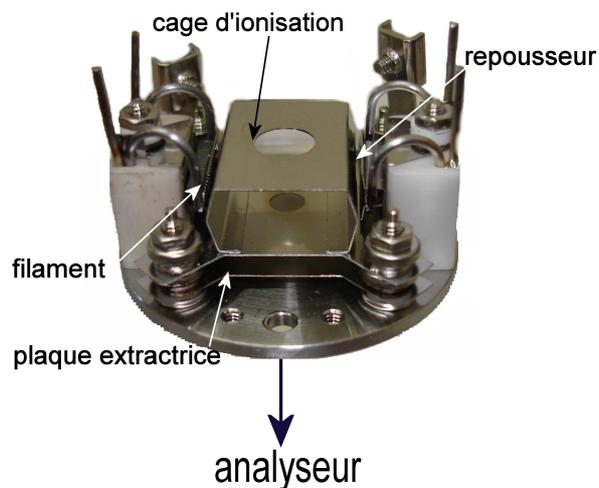


FIG. I.24 Photographie de la source d'ion PFEIFFER

L'ensemble des éléments qui composent la source est assemblé mécaniquement sur les extracteurs grâce à trois vis.

### LES EXTRACTEURS

Notre dispositif comporte deux extracteurs coaxiaux en acier inoxydable axés par une pièce en céramique et ils sont placés juste après la source (voir le schéma général de la figure I.22.) La figure I.25 présente l'ensemble des éléments du dispositif d'extraction.

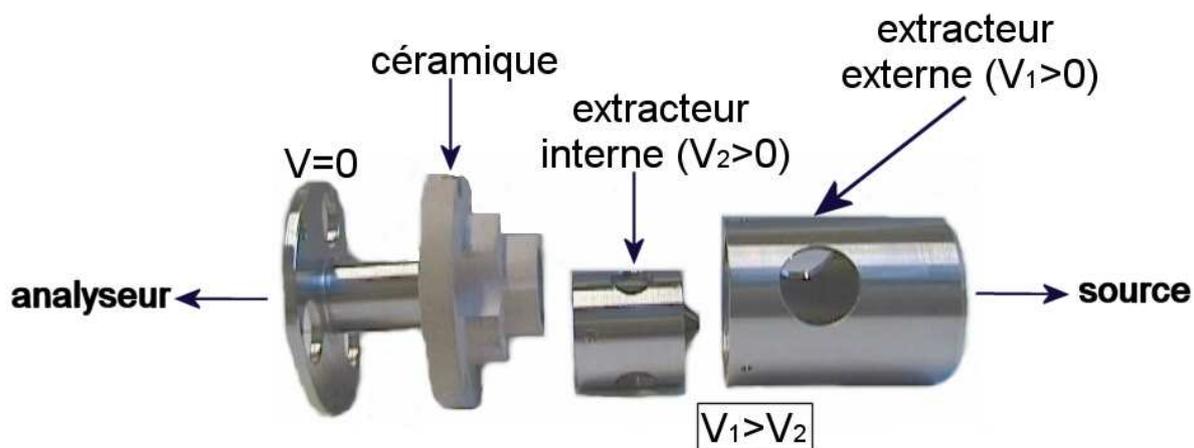


FIG. I.25 Photographie du dispositif d'extraction

Il s'agit de cylindres creux de diamètre 50 mm et 44 mm pour respectivement l'extracteur interne et externe. Ces pièces sont percées sur l'axe de diaphragmes de diamètre 4 mm. L'extracteur externe est placé à 5 mm de la plaque extractrice et l'interne à 2,8 mm de l'extracteur externe. La pièce isolante est en stumatite cuite qui est usinable facilement avant cuisson, cette pièce supporte les extracteurs. Des orifices latéraux sont prévus pour faciliter le pompage. La dernière pièce en acier inoxydable protège le faisceau des champs électriques parasites créés par le deuxième extracteur.

### LES LENTILLES ÉLECTROSTATIQUES

Notre dispositif comporte deux lentilles électrostatiques cylindriques. Chacune d'elles est constituée d'un cylindre de diamètre et de longueur d'environ 40 mm. A l'intérieur de celui-ci on retrouve trois zones séparées les unes des autres par des diaphragmes métalliques de diamètres 12 et 4 mm pour respectivement l'entrée et la sortie du faisceau. L'électrode située entre ces deux parties est polarisée à quelques centaines de volt au moyen d'une alimentation stabilisée FUG. Cette pièce polarisable en forme de coupelle a un diamètre externe et interne de 30 et 23 mm et une longueur de 15 mm, elle est diaphragmée à 4 mm. Cette pièce a été usinée avec précaution et polie miroir afin d'éviter que des phénomènes électrostatiques ne viennent perturber la trajectoire du faisceau. Cet élément a ensuite été inséré dans une bague en téflon pour l'isoler des autres parties mises à la terre. La figure I.26 présente la lentille et ses diaphragmes.



FIG. I.26 Photographie de la lentille électrostatique

### LES PLAQUES DE CENTRAGE

Le dispositif comporte trois plaques de centrage que nous appelons redresseurs positionnés comme le montre le schéma général de la figure I.22. Un redresseur (voir figure I.27) est constitué de quatre plaques métalliques carrées (pour les deux premiers) ou rectangulaires (pour le dernier) polies miroir, placées sur un anneau circulaire en téflon de 26 mm de diamètre.



FIG. I.27 Photographie d'un redresseur

Chaque plot métallique est alimenté en tension par un fil métallique permettant de les polariser différemment les uns des autres.

### LE MODULATEUR

Le modulateur installé sur le spectromètre a pour fonction de dévier électrostatiquement le faisceau, nous le nommons aussi porte électrostatique dans le manuscrit. Il agit comme une porte c'est-à-dire, soit les ions passent et dans ce cas ils peuvent atteindre le détecteur, soit ils sont bloqués dans l'armature de cet élément.

Il se compose de quatre pointes métalliques très fines positionnées perpendiculairement à la direction de propagation des ions et le diamètre du cercle inscrit entre les extrémités des pointes est de  $800 \mu\text{m}$  (voir la figure I.28). Les pointes sont associées deux à deux, ce qui permet de les polariser indépendamment.

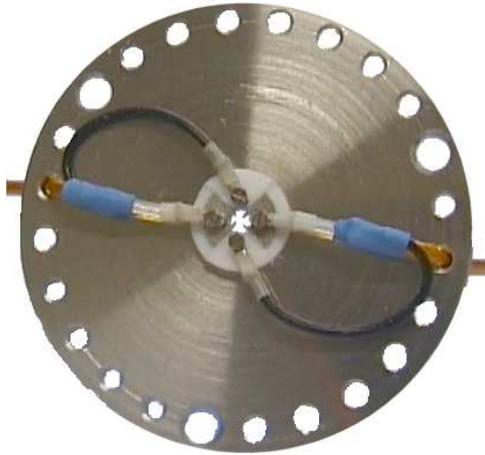


FIG. I.28 Photographie du modulateur

### 2.2.2 Le réflectron et le détecteur

Dans le paragraphe suivant nous allons décrire le réflectron que nous avons conçu et installé en expliquant son principe de fonctionnement, puis nous développerons le système de détection des ions.

#### LE RÉFLECTRON

Notre installation comporte un réflectron simple étage composé d'une série de treize anneaux métalliques concentriques séparés par des bagues isolantes en téflon. Les anneaux ont un diamètre intérieur de 155 mm et sont régulièrement espacés sur une longueur de 352 mm, des résistances de  $10\text{ M}\Omega$  dégazant faiblement ont été soudées entre deux anneaux consécutifs. La longueur du réflectron a été calculée selon le principe énoncé par Cotter [42] : soit  $L$  la longueur de vol, les ions doivent parcourir dans le réflectron une distance égale à  $0,8 \times L$  et de  $0,2 \times L$  en dehors de celui-ci. La figure I.29 montre une vue d'ensemble du réflectron.

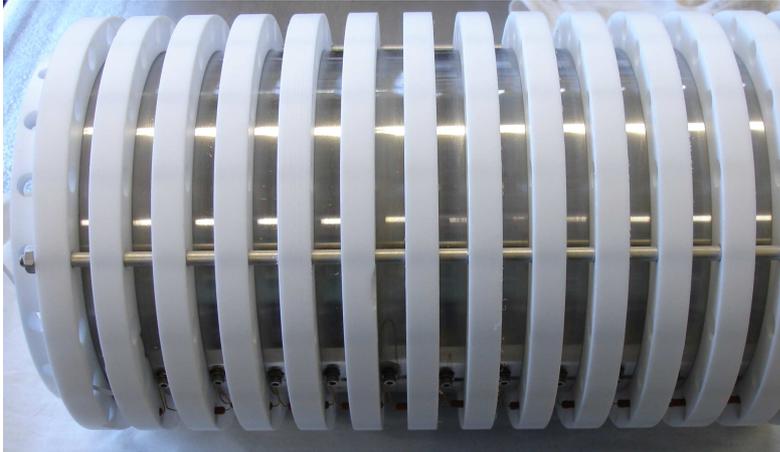


FIG. I.29 Photographie du réflectron

Une grille commercialisée par la société LABELCOMAT a été fixée à l'entrée du réflectron sur le premier anneau. Il s'agit d'une grille en nickel de 90 mm de diamètre, d'une épaisseur de 4  $\mu\text{m}$  comprenant des ouvertures carrées de 400  $\mu\text{m}$  offrant une transparence maximale de 90 %. A l'autre extrémité se trouve une plaque métallique de diamètre 155 mm et 1 mm d'épaisseur, elle est polie miroir afin d'assurer la réflexion totale du paquet d'ions en direction du détecteur.

### LE DÉTECTEUR

Le détecteur est introduit dans le dispositif par l'intermédiaire d'une bride de 40 CF disposant de trois passages isolés électriquement afin de le polariser. Les galettes de micro-canaux montées en chevron ont une dimension de 1 pouce et elles sont fixées sur un système mécanique permettant de régler en hauteur la position afin d'ajuster faisceau d'ion-détection. Dans notre cas, nous avons assemblé deux galettes de micro-canaux circulaires fabriquées par la société HAMAMATSU [43] de 25 mm de diamètre et 0,5 mm d'épaisseur transpercées d'une multitude de canaux de 12  $\mu\text{m}$  de diamètre, la surface couverte est d'environ 60%. La figure I.30 montre une photographie des galettes de micro-canaux.



FIG. I.30 Photographie des galettes de micro-canaux

## 2.3 Schémas électriques

Les fils qui alimentent l'ensemble des électrodes, sont isolés électriquement par des gaines en alumine.

### 2.3.1 Montage électrique de la source et des extracteurs

Le schéma de la figure I.31 présente le montage électrique réalisé entre la source et les deux extracteurs.

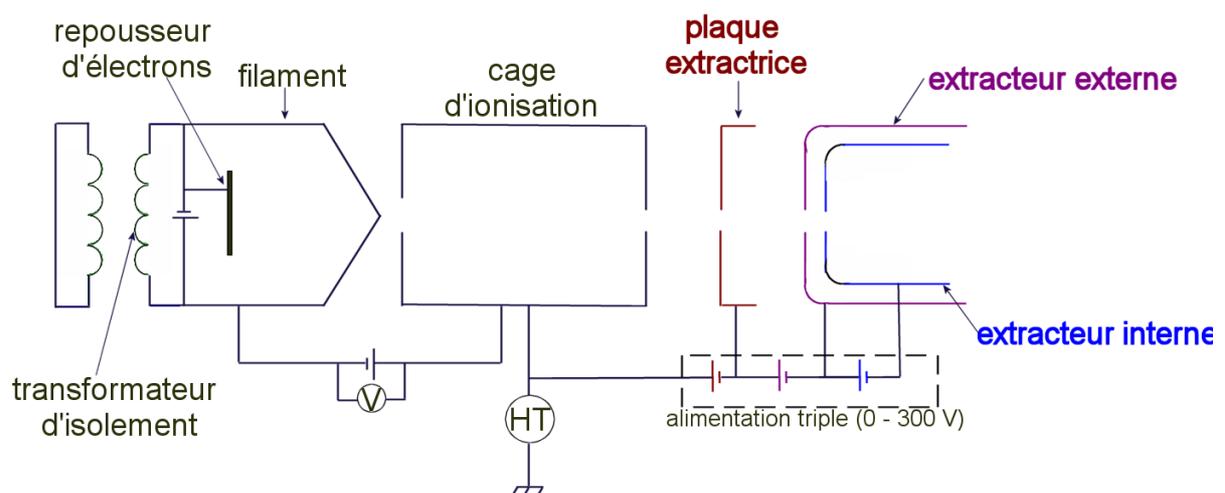


FIG. I.31 Configuration électrique de la source et des extracteurs

Comme la partie source doit être à un potentiel flottant nous utilisons un transformateur d'isolement de tension d'isolement de 4,5 kV. De part l'usage de tensions flottantes certaines précautions de sécurité sont à prendre, pour cela le transformateur, les alimentations qui gèrent la source et le voltmètre sont placés dans un boîtier isolant de plus les potentiomètres sont actionnés par l'intermédiaire de tiges isolées.

Nous avons choisi la tension de cage d'ionisation comme référence c'est-à-dire que sa tension est la plus élevée de toutes les électrodes du dispositif. Elle est directement reliée par un fil ( $Fil_{CI}$ ) à une alimentation stabilisée FUG HCN 14 dont les caractéristiques sont les suivantes : 6,5 kV et 2 mA. Nous avons fait varier sa tension de 1 kV à 3 kV.

Pour les filaments nous utilisons une alimentation de laboratoire stabilisée BLANC MECA délivrant une intensité (0 - 5 A) et une tension (0 - 10 V). La source comportant deux filaments, un pont a été réalisé à l'intérieur du spectromètre entre une des extrémités de chaque filament : il s'agit du *filament commun* ( $Fil_C$  pour filament commun). De l'extrémité restante de chaque filament part un fil :  $Fil_1$  et  $Fil_2$ . En branchant  $Fil_1 - Fil_C$  ou  $Fil_2 - Fil_C$  à l'alimentation nous choisissons l'un ou l'autre des filaments. La borne commune des filaments est reliée à deux plaques qui repoussent les électrons, elles sont situées à l'arrière de chacun d'eux. Le «  $Fil_C$  » est connecté au pôle négatif de l'alimentation ce qui fait que ces plaques (situées à 1 mm du filament) se retrouvent polarisées négativement et repoussent donc les électrons. La résistance du filament est d'environ  $1 \Omega$  et pour une intensité de chauffage du filament de 3 A, nous obtenons un champ répulsif de 3 V.

Les électrons créés par le filament par effet Joule doivent être accélérés pour entrer en collision avec les espèces gazeuses. Le pôle positif de l'alimentation basse tension (FUG : 0 - 200 V) est connecté à la cage ionisation et le pôle négatif est relié à l'alimentation de chauffage du filament. Cette configuration crée un champ accélérateur entre le filament et la cage d'ionisation avec la possibilité de faire varier l'énergie des électrons. Cette énergie

est réglée de manière précise grâce à un potentiomètre connecté à un voltmètre digital. Cette tension est généralement fixée à 70 V car nous avons vu que pour cette tension la section efficace des gaz usuels est maximale.

Pour polariser la plaque extractrice, l'extracteur externe et interne nous disposons d'une alimentation triple CNB ELECTRONIQUE, les trois voies délivrent une tension 0 - 300 V. Pour la plaque extractrice ( $Fil_{PE}$ ), une sortie négative de alimentation triple est connectée à cette plaque ce qui abaisse sa tension d'un maximum de 300 V par rapport à la cage d'ionisation. Pour les extracteurs externe ( $Fil_{EE}$ ) et interne ( $Fil_{EI}$ ) nous utilisons les deux voies restantes de l'alimentation triple : nous branchons  $Fil_{EE}$  et  $Fil_{EI}$  sur les deux sorties négatives.

Les sept fils ( $Fil_{CI}$ ,  $Fil_C$ ,  $Fil_1$ ,  $Fil_2$ ,  $Fil_{PE}$ ,  $Fil_{EE}$  et  $Fil_{EI}$ ) sont branchés sur un connecteur haute tension MÉCA 2000 à bride couteaux (à dix connections électriques).

### 2.3.2 Montage électrique des lentilles

La position des deux lentilles est donnée sur le schéma général de la figure I.22. Elles sont branchées sur deux alimentations stabilisées haute tension FUG HCN 14 ayant les mêmes caractéristiques que précédemment : 0 - 6,5 kV et 0 - 2 mA.

Le rôle de chaque lentille est le suivant :

- *la première lentille* (alimentée par le  $Fil_{LENTILLE\ 1}$ ) placée à la sortie des extracteurs, a une fonction très importante car elle focalise le faisceau à l'intérieur du modulateur. Le point de focalisation du faisceau doit être se trouver au centre du modulateur, afin d'avoir des spectres clairs c'est-à-dire sans trop de bruit de fond. Par conséquent, la tension de cette lentille doit être déterminée au volt près pour éviter que le point de convergence du faisceau soit avant le modulateur (cas d'une tension trop faible) soit après (cas d'une tension trop élevée).

- la deuxième lentille (alimentée par le  $\text{Fil}_{\text{LENTILLE } 2}$ ) placée à 100 mm après le modulateur fait varier le diamètre de la tâche du faisceau sur le détecteur. D'après la simulation, plus la tension de cette lentille est élevée et plus le diamètre du faisceau incident sur le détecteur est faible.

### 2.3.3 Montage électrique des redresseurs de faisceau

Le dispositif comporte trois redresseurs (voir la figure I.22). Ils sont alimentés en tension par deux générateurs fabriqués sur mesure par la société BLANC MÉCA. Les alimentations sont bipolaires doubles symétriques c'est-à-dire qu'elles comportent chacune deux sorties : une qui délivre une tension positive et l'autre négative et un point de masse entre les deux. Leurs caractéristiques sont de  $\pm 0 - 300 \text{ V}$  et  $0 - 1 \text{ mA}$ , sur  $2 \times 2$  voies.

Le branchement électrique des deux premiers redresseurs est représenté sur la figure I.32 et celui du troisième sur la figure I.33.

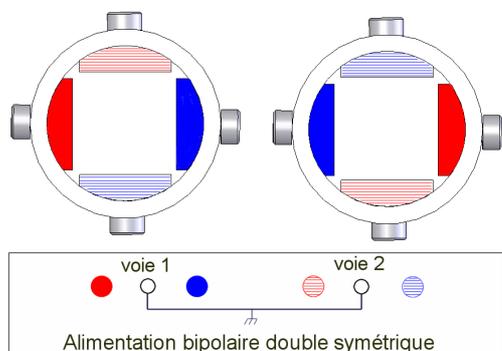


FIG. I.32 Montage électrique des redresseurs 1 et 2 sur l'alimentation

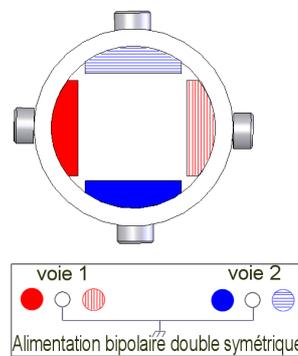


FIG. I.33 Montage électrique du redresseur 3

Les premiers redresseurs permettent d'avoir un balayage vertical et horizontal du faisceau afin qu'il passe au centre du modulateur. Le dernier fait varier le lieu d'impact du faisceau sur le détecteur.

Ces douze fils sont branchés sur un connecteur basse tension MÉCA 2000 (vendu pour tenir 500 V) à bride couteaux (à douze passages).

### 2.3.4 Montage électrique du modulateur

Le schéma électrique du modulateur est présenté sur la figure I.34.

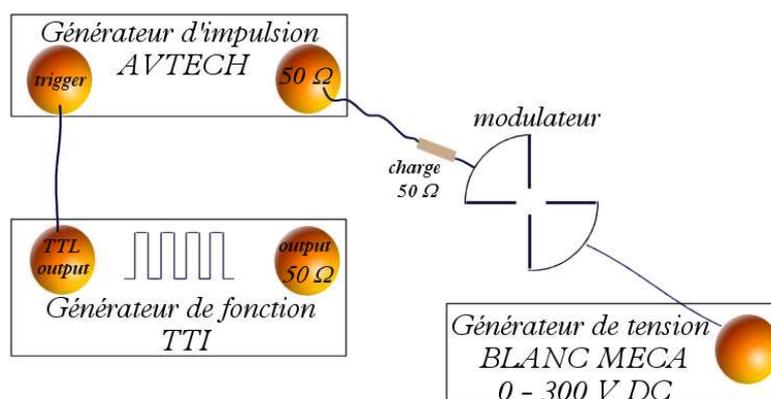


FIG. I.34 Configuration électrique du modulateur

L'alimentation BLANC MECA (0-300 V) permet de polariser deux pointes du modulateur en continu (tensions testées de 20 à 100 V).

Le générateur de fonction (TTI) donne des créneaux de tension au générateur d'impulsion (AVTECH). L'AVTECH envoie ensuite les impulsions aux deux autres pointes. La largeur de celles-ci est comprise entre 5 ns et 100 ns et la tension peut varier de 0 à 300 V. La figure I.35 schématise les tensions qui sont envoyées sur le modulateur.

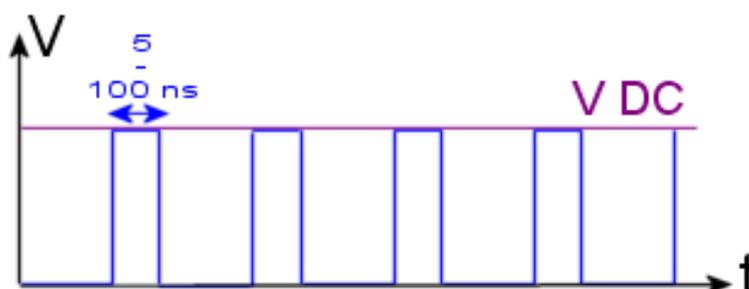


FIG. I.35 Tensions imposées aux pointes du modulateur

En fonction de la polarisation des pointes, le modulateur a deux modes de fonctionnement :

- *situation faisceau passant* : dans ce cas les quatre pointes sont polarisées à la même tension (différente de la masse) ainsi l'intégralité du faisceau traverse le modulateur, c'est à ce moment là que les ions entrent dans le tube de vol : c'est le top de départ pour le vol des ions.
- *situation faisceau bloqué* : dans cette configuration deux pointes sont polarisées à 50 V alors que les autres sont reliées à la masse. Dans ce cas le faisceau est dévié et aucun ion n'arrive au détecteur.

### 2.3.5 Montage électrique du réflectron

Le réflectron comporte treize résistances de  $10\text{ M}\Omega$  montées en série. Le schéma de la figure I.36 présente le montage électrique des résistances et des anneaux.

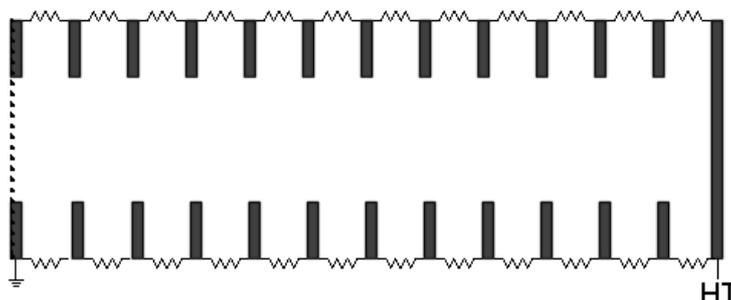


FIG. I.36 Schéma du montage électrique du réflectron

La polarisation se fait à l'aide d'une alimentation haute tension FUG HCN 14 de 6,5 kV branchée sur bride 40 CF portant un connecteur HT. La grille et le premier anneau sont à la masse et la plaque arrière à la haute tension.

### 2.3.6 Montage électrique des galettes de micro-canaux

L'alimentation en tension des galettes est réalisée avec différentes résistances qui permettent de polariser l'entrée et la sortie de ce détecteur. Le schéma de la figure I.37 montre les différentes résistances utilisées et leurs montages électriques.

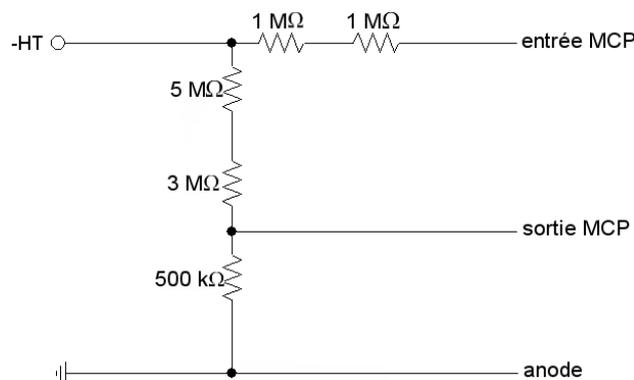


FIG. I.37 Montage électrique des galettes de micro-canaux

Les valeurs recommandées par HAMAMATSU étaient  $2 \text{ M } \Omega$  et  $8 \text{ M } \Omega$  que nous avons décomposé chacune en deux résistances, la première en deux fois  $1 \text{ M } \Omega$  et la deuxième en 3 et  $5 \text{ M } \Omega$  et ceci afin de tenir la tension.

## 2.4 Dispositif de vide

Un spectromètre de masse ne peut fonctionner sans un dispositif de vide. Après avoir rappelé la nécessité d'avoir une basse pression dans le spectromètre, nous présenterons les groupes de pompage que nous avons mis en place.

### 2.4.1 Le vide

Une attention particulière a été apportée à tous les aspects concernant le vide, étant donné que plusieurs éléments du spectromètre ne fonctionnent que sous un vide secondaire. D'une part, il est admis que le filament ne peut opérer que si la pression de travail est inférieure à  $10^{-1} \text{ Pa}$ , car lors de son chauffage sa température est d'environ  $2000 \text{ K}$  et donc sa réactivité vis à vis des gaz est élevée (notamment pour l'oxygène). Une pression supérieure à  $10^{-1} \text{ Pa}$  entraîne son vieillissement prématuré et/ou sa rupture.

D'autre part, le détecteur fonctionne uniquement à une pression inférieure à  $10^{-3} \text{ Pa}$ , sinon l'ionisation du gaz résiduel entraîne un bruit de fond sur le spectre de masse, de

plus sa durée de vie dépend aussi de la pression.

Par ailleurs, le vide résiduel dans le spectromètre doit être suffisamment bas pour que le libre parcours moyen des ions soit grand devant les distances qu'ils parcourent, ceci afin d'éviter que les ions collisionnent entre-eux et que les radicaux se recombinent.

Par conséquent, de part l'utilisation du filament et du détecteur et pour s'affranchir des collisions entre les ions nous avons installé deux groupes de pompage dont le détail sera donné dans le paragraphe suivant.

## 2.4.2 Groupes de pompage

Le système de vide se décompose en deux modules distincts : un pour la partie détection des ions (réflectron et détecteur) et l'autre pour les éléments électrostatiques (optique ionique) de l'instrument.

Dans la partie détection nous utilisons une pompe turbo-moléculaire PFEIFFER VACUUM TMU 260 dont la vitesse de pompage est de 260 l/s pour  $N_2$  (pression limite théorique  $10^{-9}$  Pa). Cette pompe est couplée à une pompe sèche (afin d'éviter une pollution par les huiles) à spirales VARIAN (TRISCROLL 300) dont le débit nominal est de  $12,5 \text{ m}^3/\text{h}$  pour permettre le refoulement à la pression atmosphérique. La pression est mesurée par une jauge LEYBOLD (PENNINGVAC PTR 90) placée sur l'arrière du réflectron et fixée sur une bride 40 CF. Cette jauge combine une jauge à cathode froide et une jauge Pirani, sa gamme de pression est de  $10^5$  Pa à  $10^{-6}$  Pa. Elle est connectée à un boîtier de contrôle LEYBOLD où la lecture de la pression s'effectue directement.

L'optique ionique est composée de nombreuses cavités et d'éléments difficiles à pomper, une pompe secondaire a été installée au niveau de la cage d'ionisation. Un piquage a été réalisé pour y placer un té :

- une sortie est utilisée pour une pompe turbo-moléculaire PFEIFFER VACUUM (TMU 065) dont le débit nominal est 65 l/s (pression limite théorique  $10^{-9}$  Pa) et elle est reliée à une pompe sèche à membranes PFEIFFER VACUUM à double étage (débit nominal de 1,1 m<sup>3</sup>/h et un vide limite de 200 Pa) pour refouler le gaz à la pression atmosphérique. Une vanne tiroir a été installée afin d'isoler ce groupe de pompage et le spectromètre de masse en cours de fonctionnement. Cela permet d'augmenter la pression et donc le courant ionique voir équation 3 du chapitre 1 ;
- la deuxième sortie sert au branchement d'une jauge LEYBOLD (PENNINGVAC PTR 90) identique à la précédente.

## 2.5 Montage du spectromètre de masse

La figure I.38 présente une vue générale du spectromètre de masse que nous avons dessiné avec SOLIDWORKS.

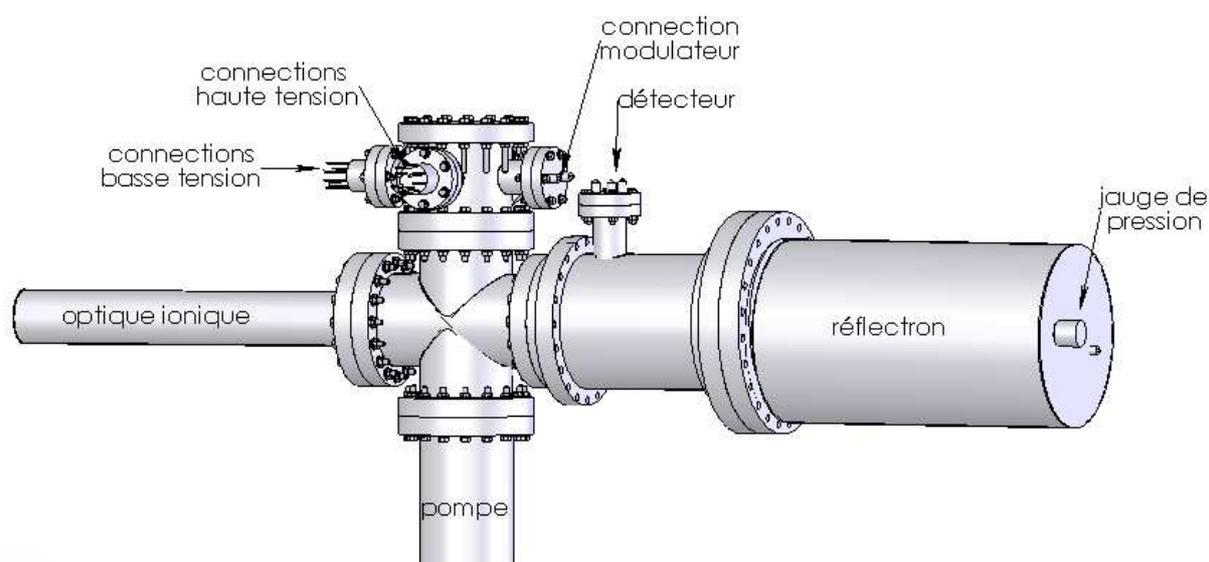


FIG. I.38 Vue générale du spectromètre de masse à temps à vol

### 2.5.1 Position du détecteur

Lors du montage nous devons placer exactement le détecteur en hauteur. D'un point de vue théorique le réflectron est incliné par rapport à l'axe du spectromètre d'un angle  $\alpha$  de  $2,5^\circ$ . Toutefois, un tel degré de précision est difficile à atteindre à cause des imprécisions mécaniques liées au montage de l'instrument et au serrage des différents joints cuivre. Nous avons mesuré l'angle réel lorsque le réflectron a été mis en place sur le reste de l'installation. Nous avons réalisé une visée laser et la figure I.39 schématise la mesure.

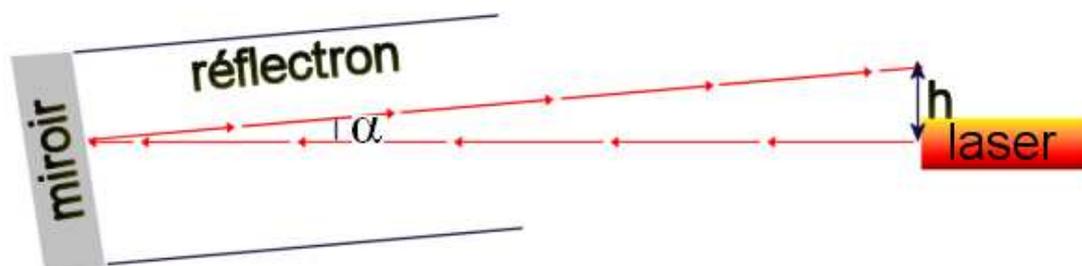


FIG. I.39 Mesure de l'angle du réflectron

La plaque arrière a été remplacée par un miroir afin que le spot laser soit réfléchi. Nous avons mesuré la hauteur du faisceau réfléchi et connaissant la distance entre le laser et le miroir nous en avons déduit l'angle du réflectron. Après calculs, l'angle du réflectron est de  $2,3^\circ$  et non  $2,5^\circ$  prévu initialement, nous avons donc tenu compte de cette correction pour déterminer la position du détecteur en hauteur.

## 2.6 Premiers essais

Lors des premiers essais nous avons dû résoudre un problème de claquage et de focalisation du faisceau d'ion dans le modulateur.

### 2.6.1 Modification du montage mécanique

Nous nous sommes heurtés immédiatement à des problèmes d'isolation électrique du fait de la fragilité des gaines d'alumine : elles se cassaient aux passages dans les supports

métalliques. Nous avons donc des claquages, non détectables l'appareil démonté, dont le nombre augmentait avec le nombre de démontage. Pour résoudre ce problème nous avons décidé d'apporter deux modifications au spectromètre.

Premièrement nous avons remplacé le couple fil - gaine d'alumine par du fil entouré de téflon supportant les hautes tensions (vendu pour tenir à 20 kV). Toutefois, au niveau de la source d'ion, les gaines en alumine ont été conservées à cause des hautes températures engendrées lorsque le filament est en fonctionnement.

Deuxièmement, initialement tous les éléments électrostatiques étaient assemblés mécaniquement de façon solidaire sur trois tiges métalliques qui les maintenaient. Par exemple, pour démonter une lentille toutes les électrodes situées en amont et en aval de celle-ci devaient être détachées du support métallique. Par conséquent pour éviter ces désagréments lors du montage et du démontage, l'optique a été fractionnée en trois parties indépendantes tant au niveau électrique que mécanique. La figure I.40 présente une photographie mettant en évidence le fractionnement de l'optique ionique. Les trois séparations sont les suivantes :

- la source (les deux filaments, la plaque accélératrice et extractrice) ;
- la première lentille et les deux premiers redresseurs ;
- la deuxième lentille et le dernier redresseur.

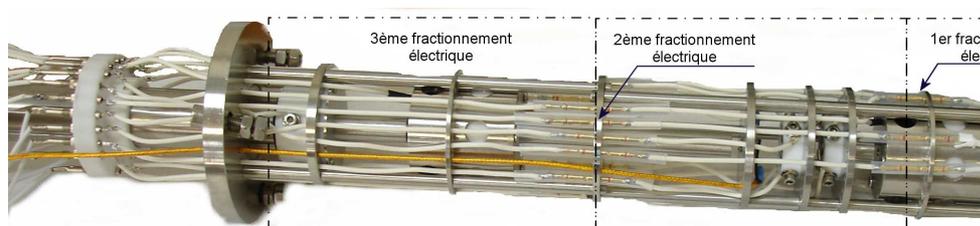


FIG. I.40 Fractionnement électrique et mécanique de l'optique ionique

## LE DIAPHRAGME

Au premiers montages du spectromètre, le diaphragme n'était pas présent mais rapidement, sa présence s'est avérée nécessaire. Les simulations montraient que le diamètre du faisceau était supérieur à celui du modulateur ( $\phi=0,8$  mm) (voir figure I.41), ce qui interdisait toute déviation du faisceau. De plus, nous avons constaté que sans diaphragme, le diamètre du faisceau augmentait avec le volume d'ionisation. Par conséquent, nous avons décidé d'installer un diaphragme de 1,3 mm de diamètre afin d'avoir un point de convergence dans le modulateur le plus faible possible. Ce diaphragme est porté par la dernière électrode (celle qui est à la masse) au niveau des extracteurs.

Des simulations ont été menées pour illustrer l'effet du diaphragme sur le faisceau :

- volume d'ionisation :  $3 \text{ mm}^3$
- nombre d'ions envoyés : 5000
- tension accélératrice des ions : 1 kV

Pour une meilleure visualisation nous présentons sur les figures I.42 et I.41 le rôle du diaphragme sur la focalisation au niveau du modulateur.

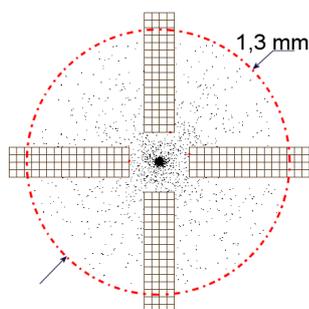


FIG. I.41 Simulation d'un faisceau non diaphragmé

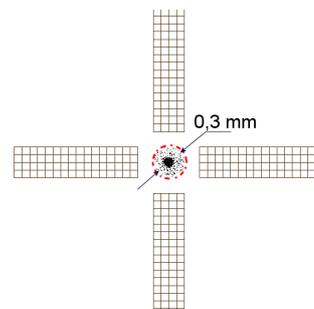


FIG. I.42 Simulation d'un faisceau diaphragmé

D'après la simulation de la figure I.42, le diamètre du faisceau dans le modulateur est de 0,3 mm ce qui est bien inférieur diamètre du modulateur (0,8 mm). En outre, plus le diamètre du faisceau est faible et plus il est dévié fortement quand on est en mode non passant, c'est-à-dire qu'on limite le bruit de fond.

Cependant, de part l'utilisation du diaphragme le nombre d'ions qui atteint le modulateur est très fortement diminué. En effet, environ 30% des ions produits dans la source parviennent jusqu'au modulateur, les autres sont bloqués à l'entrée du diaphragme.

## 2.7 Conclusion

Nous avons dans un deuxième chapitre, présenté le maillage et les équipotentielles des électrodes de l'optique ionique (sauf les plaques de centrage) et du réflectron. Puis, des simulations de trajectoires d'ions ont été présentées permettant de visualiser par exemple, le potentiel électrique subit par les ions dans l'optique ionique. De plus, grâce à SIMION nous avons pu :

- prévoir la géométrie des électrodes à concevoir ;
- connaître les tensions à appliquer aux éléments électrostatiques de l'optique ionique ;
- déterminer la position du modulateur pour que le diamètre du faisceau à l'intérieur de celui-ci soit le plus faible possible ;
- connaître la hauteur à laquelle le détecteur doit être placé pour que les ions les plus rapides rattrapent les plus lents.

Nous avons ensuite détaillé les étapes de conception mécanique et électrique ainsi que la réalisation de l'instrument. Le rôle de chaque élément et les schémas électriques ont été présentés. Puis, nous avons explicité deux difficultés majeures que nous avons rencontrées lors des premiers essais à savoir :

- des problèmes de claquage électrique dans les électrodes de l'optique ionique ;
- une modulation du faisceau ionique inopérante.

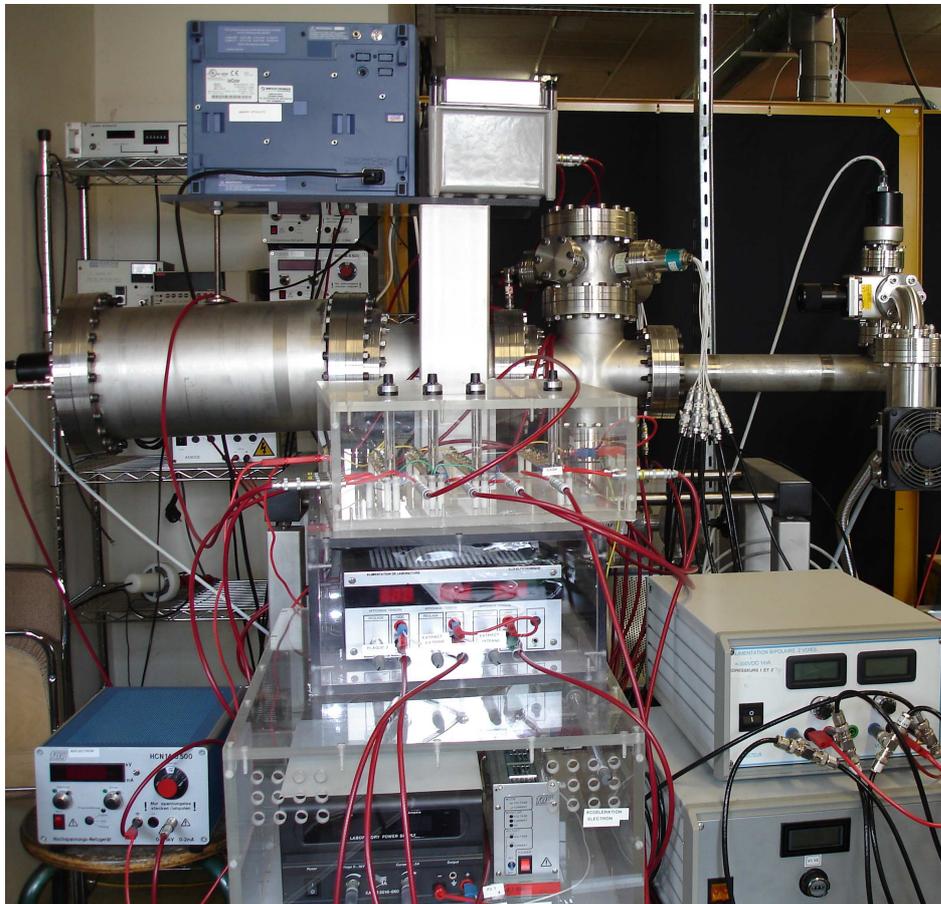
Pour résoudre les problèmes de claquage nous avons remplacé les gaines en alumine (fragiles) pour alimenter les électrodes, par du fil électrique haute tension en téflon. De plus, nous avons fractionné l'optique ionique en trois parties tant au niveau mécanique que électrique.

Pour rendre le modulateur efficace nous avons placé au niveau du dispositif d'extraction des ions, un diaphragme de 1,3 mm de diamètre. Cet élément a permis d'avoir un diamètre du faisceau d'ion faible de 0,3 mm par rapport à celui du modulateur 0,8 mm ce qui permet d'avoir un spectre de masse plus clair.

La longueur de vol des ions a été de 1,3 m afin d'avoir une bonne résolution de l'instrument.

## 62 CHAPITRE 2. CONCEPTION ET RÉALISATION DU SPECTROMÈTRE DE MASSE

La photographie ci-dessous montre le dispositif expérimental que nous avons conçu.



# Chapitre 3

## Mise en fonctionnement du spectromètre

Dans le chapitre précédent nous avons vu les différentes simulations réalisées avec SIMION puis la réalisation mécanique et électrique ainsi que les modifications apportées au spectromètre de masse. Maintenant, nous allons présenter la méthodologie suivie pour mettre en fonctionnement l'instrument.

### 3.1 Méthodologie

L'alignement du faisceau de la source jusqu'au détecteur a été décomposé en deux étapes :

- la première étape a consisté à aligner le faisceau ionique en mode continu. Nous avons déterminé les tensions à appliquer à toutes les électrodes pour que le faisceau arrive jusqu'aux galettes de micro-canaux. Le critère retenu est l'intensité du faisceau qui doit être maximum ;
- dans un deuxième temps, partant des tensions trouvées précédemment, nous avons mis en place le système de pulsation du faisceau d'ion et optimisé les dispositifs électroniques de détection afin d'obtenir un spectre de gaz résiduel.

Dans ces deux étapes nous avons mesuré de très faibles intensités. Par conséquent, les jauges de pression ne sont pas en fonctionnement, car elles produisent un courant très largement supérieur à celui qui est mesuré.

## 3.2 Optimisation du courant d'ions en mode continu

Dans ce paragraphe nous allons détailler les différentes mesures réalisées en mode continu. Pour ce faire, nous présenterons : la détermination du courant électronique, le pico-ampèremètre et le réglage des tensions expérimentales des électrodes pour avoir un signal ionique maximal. Puis, nous verrons l'influence de l'intensité du filament et du courant électronique sur le signal.

### 3.2.1 Détermination du courant électronique

La connaissance du courant d'électrons émis par le filament est une donnée importante pour que l'ionisation des espèces gazeuses soit maximale. La source d'ion utilisée ne donne pas directement cette mesure. Donc, pour avoir une estimation de sa valeur, un ampèremètre a été placé dans le circuit. Le courant mesuré est de 1 mA lorsque l'intensité de chauffage du filament est de 3 A.

### 3.2.2 Appareil de mesure : le pico-ampèremètre et son montage électrique

Les mesures du signal ionique ont été réalisées avec un pico-ampèremètre KEITHLEY MODÈLE 6485 choisi pour sa gamme de mesure étendue : 20 fA et 21 mA. L'optimisation du signal et le réglage des tensions des électrodes se fait avec cet appareil.

Le signal recueilli sur l'anode du détecteur est envoyé dans l'ampèremètre qui est protégé par un montage « spark » constitué de deux diodes et d'une résistance. La figure I.43 présente le montage électrique mis en place.

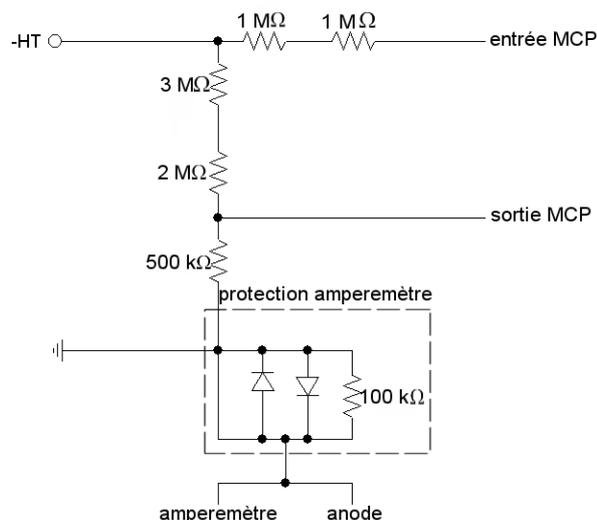


FIG. I.43 Schéma électrique entre les galettes de micro-canaux et l'ampèremètre

### 3.2.3 Tensions expérimentales

La détection du signal ionique nécessite de régler la tension de vingt électrodes. Vu la difficulté pour régler toutes ces tensions (les unes dépendent des autres) nous avons :

- appliquer les tensions données par le logiciel SIMION pour la cage d'ionisation, les extracteurs, les lentilles et le réflectron ;
- fait varier les tensions des redresseurs pour augmenter le signal sur le détecteur ;
- affiner les valeurs de toutes les tensions afin d'optimiser l'intensité ionique.

Certains potentiels électriques restent inchangés car soit ils sont fixés par le constructeur soit parce qu'ils ont été optimisés au cours des expériences. Ainsi, les paramètres invariants sont :

- le courant de chauffage du filament : 3 A ;
- l'énergie des électrons : 70 eV ;
- la tension d'accélération des ions (cage d'ionisation) : 1000 V ;
- le potentiel d'extraction des ions fixé à 60 V par le constructeur : 940 V ;
- la polarisation des galettes de micro-canaux : -2200 V (gain de l'ordre de  $10^7$ ).

Le tableau 3.8 donne un ordre d'idée des tensions qu'il faut appliquer pour obtenir un courant ionique d'environ 200 nA.

Électrodes	Tension (V)
extracteur externe	925
extracteur interne	920
lentille 1	410
redresseurs 1 et 2	voie 1 : $\pm 77$ , voie 2 : $\pm 6$
lentille 2	260
redresseur 3	$\mp 37$ et $\pm 95$
réflectron	1100 V

TAB. 3.8 Tensions des électrodes donnant un courant ionique de 180 nA

Cependant, ces valeurs de tension sont données à titre indicatif car elles varient d'un jour sur l'autre et doivent être réajustées afin de maximiser le signal :

- de l'ordre de la dizaine de volt pour les redresseurs (au maximum de  $\pm 30$  V) ;
- de quelques volts pour les autres électrodes, au maximum de 20 V pour la première lentille ;
- de 3 à 5 V pour le réflectron.

En conclusion, treize tensions ont été trouvées permettant d'obtenir une intensité ionique proche de 200 nA : quatre sont fixées définitivement et neuf varient légèrement. Nous avons étudié le rôle de l'intensité du filament et de l'énergie des électrons sur la valeur du courant ionique.

### 3.2.4 Rôle de l'intensité du filament

Toutes les tensions étant réglées, nous avons diminué progressivement l'intensité de chauffage du filament pour étudier son influence sur le signal ionique. L'évolution du courant ionique est présentée sur la figure I.44 et ce pour une énergie des électrons de 70 eV.

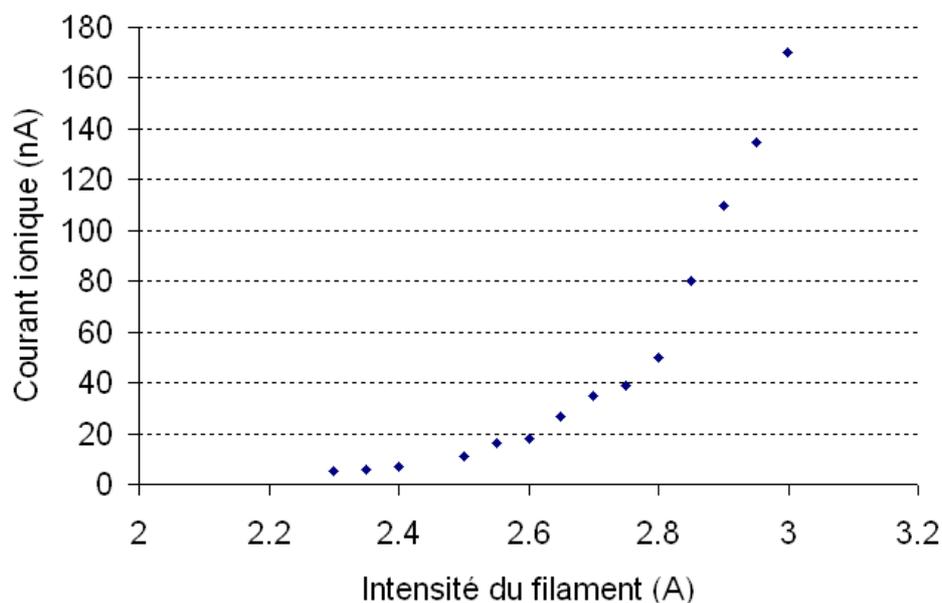


FIG. I.44 Évolution du courant ionique en fonction de l'intensité du filament

Quand l'intensité de chauffage du filament augmente le courant d'électron s'élève, donc le nombre de collisions électron - molécule augmente ce qui entraîne un accroissement du courant ionique ( $i^+$ ).

L'intensité du faisceau est maximale pour un chauffage du filament de 3 A. Cette valeur ne doit pas être dépassée (donnée PFEIFFER) pour que le filament ne soit pas hors d'usage trop rapidement.

### 3.2.5 Rôle de l'énergie des électrons

Dans notre dispositif, la tension d'accélération des électrons est réglable de 0 à 200 V grâce à une alimentation basse tension FUG. La figure I.45 présente l'évolution de l'intensité ionique en fonction de la tension d'accélération des électrons pour un chauffage du filament de 3 A (les autres tensions étant réglées).

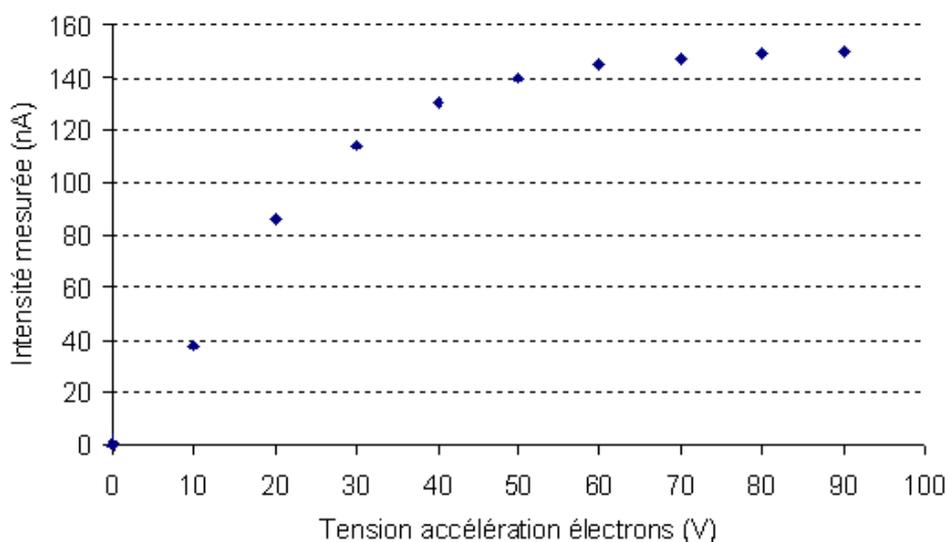


FIG. I.45 Évolution de l'intensité ionique en fonction de la tension des électrons

Nous constatons que l'intensité ionique est maximale lorsque les électrons sont accélérés entre 70 et 90 eV. Cette évolution rappelle l'évolution des sections efficaces présentée sur la figure I.2.

### 3.2.6 Conclusion

Les mesures en mode continu ont permis de :

- fixer les valeurs de quatre tensions : tension d'accélération des électrons, cage d'ionisation, plaque extractrice et la tension des galettes de micro-canaux ;
- déterminer approximativement neuf tensions : les lentilles, les redresseurs et le réflectron.

pour avoir un signal ionique sur le détecteur de l'ordre de 200 nA avec une intensité de chauffage du filament de 3 A.

Le réglage des paramètres étant optimisé nous avons mis en place le système de pulsation du faisceau et qui fait l'objet du paragraphe suivant.

### 3.3 Mesure en mode pulsé : réglages

Un spectre de masse issu d'un analyseur à temps de vol nécessite que le faisceau d'ion soit pulsé. Rappelons que les paquets d'ions sont produits en appliquant des impulsions de tension sur deux pointes du modulateur. Ces impulsions doivent avoir un temps d'ouverture le plus court possible afin d'avoir une bonne résolution. L'objectif est d'appliquer des pulses de tension dont la forme est le plus proche possible d'un créneau positif.

#### 3.3.1 Caractéristiques techniques de l'oscilloscope

Nous avons employé un oscilloscope numérique LECROY WAVESURFER 434 pour l'acquisition et le traitement du signal. L'acquisition consiste à échantillonner et à convertir un signal d'entrée analogique en données numériques. Pour ce faire, le signal d'entrée est prélevé à des intervalles de temps réguliers. Les valeurs sont ensuite échantillonnées et numérisées avant d'être stockées dans les mémoires de l'oscilloscope ou sur un disque externe.

Les caractéristiques techniques de l'oscilloscope sont :

- nombre de voies : 4 ;
- fréquence d'échantillonnage : 2 Géch/s au maximum ou 1 Géch/s par voie ;
- profondeur mémoire : 500 kpt par voie ;
- bande passante : 350 MHz ;
- résolution verticale : 8 bits (soit 256 valeurs) ;
- impédance d'entrée de l'oscilloscope : 50  $\Omega$  ou 1 M $\Omega$ .

La fréquence d'échantillonnage est un paramètre important dans le choix d'un oscilloscope. En effet, elle correspond au nombre d'échantillons que l'appareil peut prélever pendant une seconde d'acquisition. Plus elle est élevée plus l'oscilloscope piège des phénomènes rapides. Une autre donnée importante est la profondeur mémoire qui donne le nombre de points que l'on peut stocker lors la durée d'une acquisition.

### 3.3.2 Schémas électriques : détection et visualisation

Nous allons voir successivement les branchements électriques pour la détection du signal sur les galettes de micro-canaux et la visualisation des créneaux de tension appliqués au modulateur afin de pulser le faisceau.

#### SCHÉMA ÉLECTRIQUE POUR LA DÉTECTION DES IONS

La figure I.46 présente le montage électrique entre l'oscilloscope et les galettes de micro-canaux ainsi que la protection « spark ».

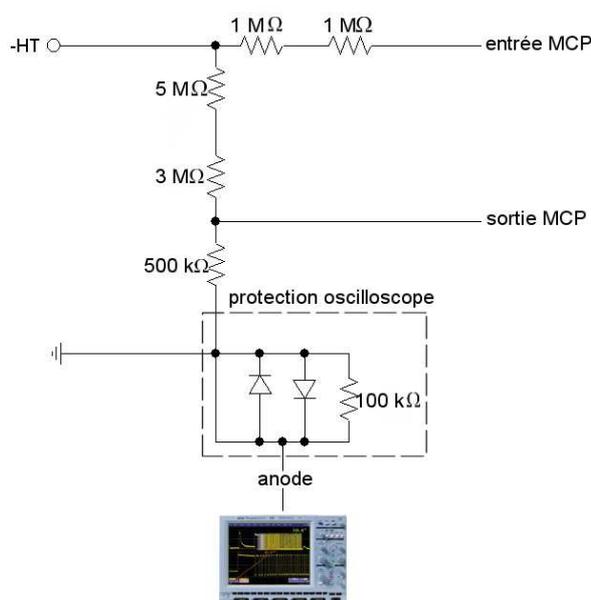


FIG. I.46 Montage électrique avec l'oscilloscope numérique

L'anode des galettes de micro-canaux est connectée directement à une voie d'entrée de l'oscilloscope dont l'impédance d'entrée peut être fixée à 50 Ω ou 1 MΩ.

#### SCHÉMA ÉLECTRIQUE POUR LA VISUALISATION DES CRÉNEAUX

La figure I.47 schématise le montage électrique réalisé entre le générateur d'impulsion AVTECH, le générateur de fonction TTI, le générateur basse tension BLANC MECA, le modulateur et l'oscilloscope.

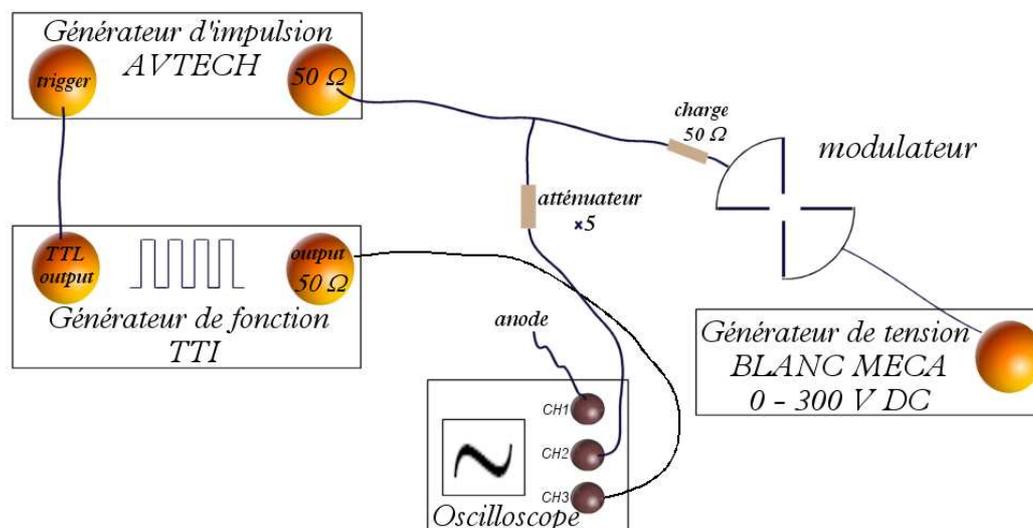


FIG. I.47 Schéma électrique d'alimentation du modulateur et la visualisation des tensions

### 3.3.3 Premiers essais sur la forme de l'impulsion

Plusieurs configurations électriques ont été testées afin d'avoir des impulsions en créneau sur le modulateur. Les premiers essais ont été réalisés en l'absence de l'atténuateur et de la charge de  $50 \Omega$ . La tension en créneau issue du générateur de fonction TTI et qui est envoyée dans générateur AVTECH est visualisée en reliant la sortie  $50 \Omega$  du générateur TTI sur la voie 3 de l'oscilloscope. Cette tension en créneau est visualisée sur la figure I.48.

Nous nous sommes intéressés à la forme des impulsions délivrées par AVTECH et qui sont envoyées sur les deux pointes. Les impulsions sont déclenchées sur le front de montée et elles sont visualisées sur la voie 2 de l'oscilloscope. Le graphique *a)* de la figure I.48 montre les créneaux de tension issus du générateur de fonction.

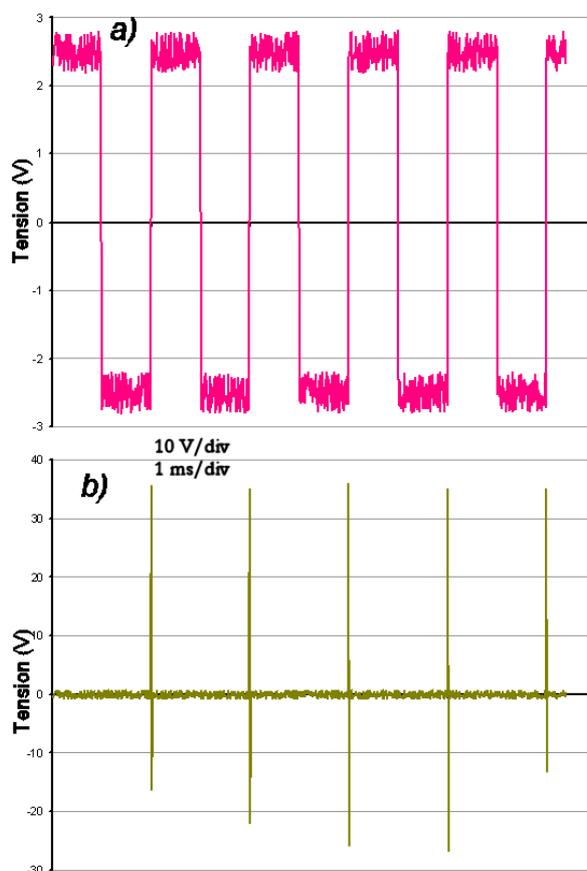


FIG. I.48 *a)* Tension issue du générateur de fonction *b)* Impulsions reçues par les pointes du modulateur

Les impulsions reçues par les pointes du modulateur sont positives (voir graphique *b)* de la figure I.48). Cependant, nous pouvons constater qu'elles sont en partie négatives et qu'elles ne sont pas toutes identiques. Ce phénomène provient des défauts de synchronisation de l'ensemble des dispositifs électroniques et la longueur des fils électriques.

### 3.3.4 Mise en forme de l'impulsion

Comme les impulsions issues de l'AVTECH ont un temps de montée très bref ( $< 120$  ps) et des largeurs étroites (5 à 100 ns), elles sont facilement déformées si toutes les précautions pour le câblage ne sont remplies. Sur les conseils Monsieur Hubert JALLAGEAS du laboratoire Xlim, spécialiste des signaux rapides, nous avons amélioré la forme du signal. Nous avons placé un atténuateur (de rapport de division de 5) au niveau du té BNC.

L'atténuateur permet d'observer sans perturbation une impulsion de tension à un endroit quelconque du circuit et dont l'amplitude peut être mesurée sur l'oscilloscope. La charge de  $50 \Omega$  est positionnée le plus proche possible du modulateur pour une question d'adaptation d'impédance.

Les graphiques de la figure I.49 montre la forme des impulsions pour différents temps d'ouverture.

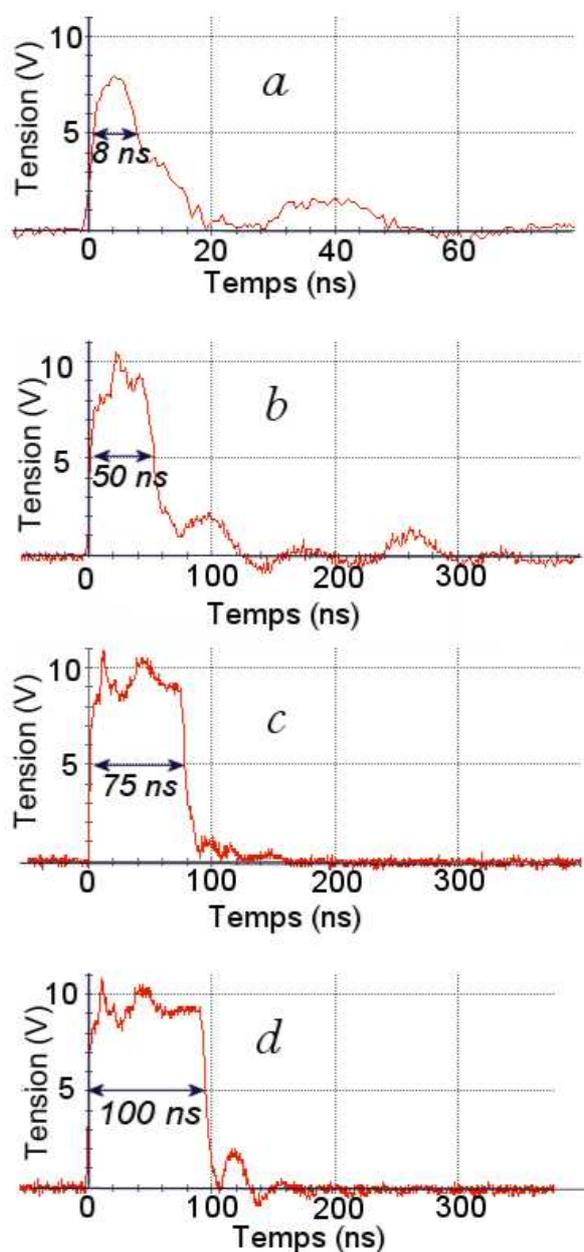


FIG. I.49 Forme de l'impulsion pour plusieurs temps d'ouverture

Remarquons que nous avons par rapport au graphique *b)* de la figure I.48 pratiquement totalement la partie négative de l'impulsion liée à des réflexions des signaux dans les câbles (tension positive de 50 V) et que la présence de l'atténuateur divise la tension visualisée sur l'oscilloscope par cinq.

D'après ces graphiques, nous remarquons que, pour un temps d'ouverture de 8 ns (voir graphique *a)*, l'impulsion est très déformée et possède de nombreux rebonds. Plus l'impulsion est déformée, plus le rôle de la porte électrostatique est altéré. Dans ce cas, les paquets d'ions ne sont plus correctement identifiés et des ions traversent la porte même lorsqu'elle est fermée ce qui entraîne un décalage des pics des ions de même masse dans le spectre. A partir de 50 ns (graphique *b)*, l'impulsion est peu perturbée. Comme nous recherchons un temps d'ouverture le plus court possible, nous avons donc choisi de polariser deux pointes modulateur pendant 50 ns avec une tension de 50 V.

### 3.3.5 Synchronisation

Grâce au montage électrique réalisé sur la figure I.47, le front montant provenant du générateur TTI est synchronisé sur les impulsions envoyées sur deux pointes du modulateur. La visualisation de ces impulsions se fait sur la voie n°2 et celle de la tension en créneau du générateur sur la voie n°3. Toutefois, à cause de la longueur des câbles et du temps de réponse des appareils, il existe un certain retard dans la transmission du signal. La figure I.50 montre le retard entre la tension provenant du générateur TTI et le signal reçu par les pointes.

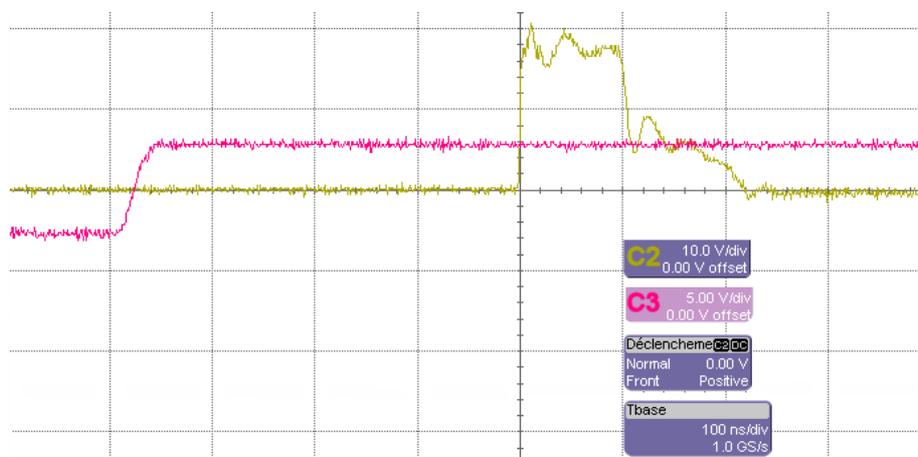


FIG. I.50 Visualisation d'un retard de transmission de tension

En rose, il s'agit de la tension délivrée par le générateur TTI et en vert une impulsion que reçoit deux pointes du modulateur. Nous pouvons remarquer que le temps de retard entre le pic de tension envoyé au modulateur et l'ouverture de la porte électrostatique est d'environ 370 ns.

### 3.3.6 Signal détecté

D'après le constructeur (HAMAMATSU), une impulsion provenant de l'anode est négative (car les ions sont convertit en électrons) et son temps de montée et de descende est rapide (respectivement 250 ps et 750 ps) et sa largeur d'environ 4 ns. Les galettes convertissent l'ion incident en une avalanche d'électrons c'est-à-dire que nous aurons un signal négatif au niveau de l'anode.

La durée réelle des impulsions issues des galettes dépend de la longueur du câble entre l'anode et l'oscilloscope ainsi que de l'impédance d'entrée de l'oscilloscope. La longueur doit être la plus faible possible, dans notre cas elle est de 25 cm.

Nous avons testé les deux impédances d'entrée de l'oscilloscope : 50  $\Omega$  et 1 M $\Omega$ , nous représentons sur la figure I.51 le signal en tension à la sortie des galettes de micro-canaux.

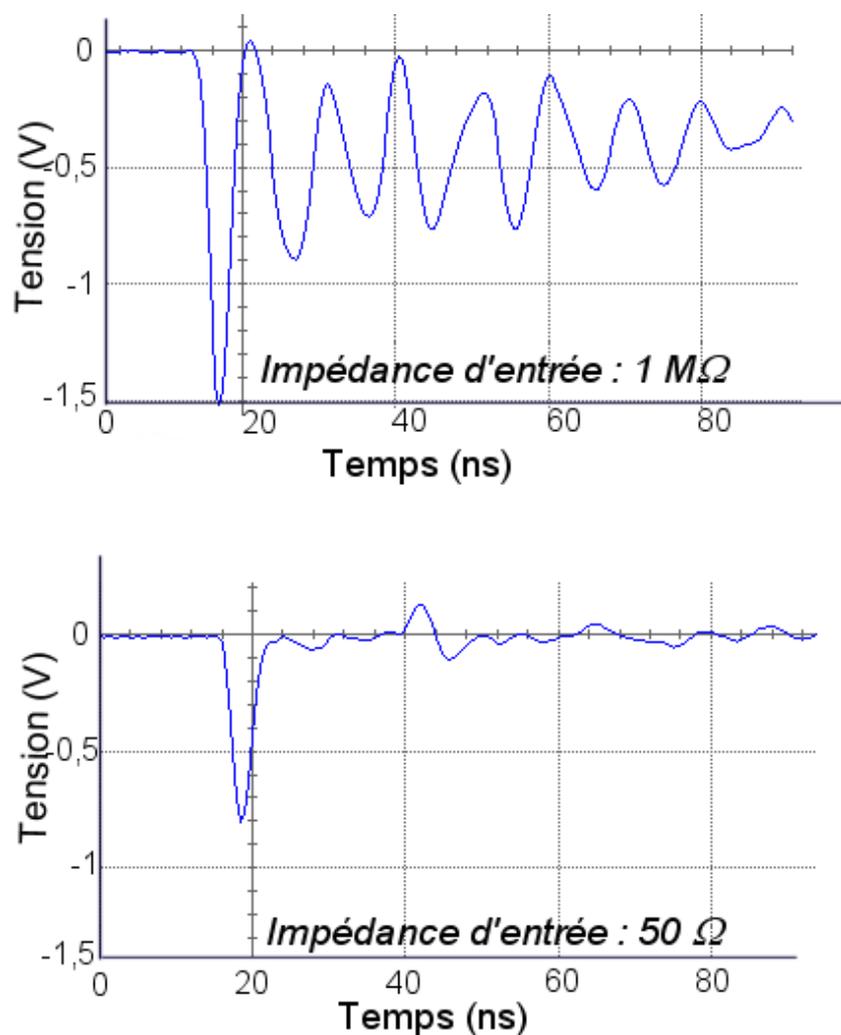


FIG. I.51 Visualisation d'une impulsion pour deux impédances d'entrée de l'oscilloscope

Pour une impédance de  $1\text{ M}\Omega$  (graphique du haut), le signal a une amplitude de  $-1,5\text{ V}$  mais il présente de nombreux rebonds liés à une mauvaise adaptation de la chaîne de détection (réflexion des signaux).

Pour une impédance de  $50\ \Omega$  (graphique du bas), l'amplitude du signal n'est plus que de  $-0,7\text{ V}$  mais les rebonds disparaissent ce qui indique une meilleure adaptation du système d'acquisition. Nous estimons la largeur de l'impulsion à  $6\text{ ns}$  qui est à comparer aux  $4\text{ ns}$  données par le constructeur.

En conclusion, il est évident que nous choisirons une impédance d'entrée de l'oscilloscope de  $50 \Omega$ .

## 3.4 Nombre d'ions détectés

L'amplification des ions avec les galettes de micro-canaux s'élève à  $10^7$  ; par conséquent, un courant ionique de 180 nA correspond à 180000 ions par seconde, avec un temps d'ouverture des portes de 100 ns ; il y a 0,018 ions par impulsion.

## 3.5 Mesure en mode pulsé : acquisition

Après avoir donné les réglages du spectromètre de masse à temps de vol ainsi que ses conditions de fonctionnement, nous détaillerons l'enregistrement d'un spectre.

### 3.5.1 Paramètres de fonctionnement

Nous présentons ci-dessous les conditions expérimentales qui permettent d'obtenir un spectre de masse.

- Les valeurs des tensions, la largeur de la porte ainsi que l'impédance d'entrée de l'oscilloscope sont les suivantes :
  - les tensions à appliquer aux électrodes sont définies dans le paragraphe 3.2.3 ;
  - nous avons choisi une largeur de porte de 50 ns et une tension de 50 V (voir paragraphe 3.3.4) ;
  - la détection du signal se fait sur une impédance d'entrée de  $50 \Omega$ .
- Une fois que les ions ont traversé le modulateur, ils mettent un temps  $t$  avant d'arriver au détecteur qui dépend : de la masse des ions, du temps de réponse du système de détection et de la transmission du signal dans les câbles. SIMION nous a donné le temps de vol théorique et dans le tableau 3.9 nous répertorions ces valeurs

pour les ions que nous pouvons trouver dans l'analyse d'un spectre de gaz résiduel (composé de l'air, d'espèces provenant du dégazage du filament ou de la désorption).

Éléments	Unité de masse atomique (a.m.u.)	Temps de vol théorique ( $\mu\text{s}$ )
$H^+, HO^+, H_2O$	1, 17,18	4,6 ; 18,9 ; 19,4
$H_2^+$	2	6,5
$N^+, N_2^+$	14, 28	17,1 ; 24,2
$O^+, O_2^+$	16, 32	18,3 ; 25,9
$Ar^+$	40	28,2
$C^+, CO_2^+$	12, 44	15,9 ; 30,4

TAB. 3.9 Masse atomique des éléments rencontrés dans l'analyse du gaz résiduel et calcul de leur temps de vol théorique

- Nous avons vu qu'un courant ionique continu de 180 nA, pour une amplification de l'ordre de  $10^7$  par les galettes de micro-canaux, correspond à 180 000 000 ions par seconde. Avec un temps d'ouverture de la porte de 50 ns nous obtenons 0,009 ions par impulsion. Pour être à peu près sûr d'avoir un ion détecté toutes les secondes nous prenons une fréquence de répétition de 1 kHz.
- Nous avons choisi le mode NORMAL pour le déclenchement de l'oscilloscope. Dans ce mode, l'oscilloscope déclenche à chaque fois qu'un signal remplit les conditions que nous avons configurées, par rapport au temps de vol théorique. Les paramètres de réglage du retard sont les suivants :
  - délai de déclenchement :  $-5 \mu\text{s}$  ;
  - seuil de déclenchement :  $-240 \text{ mV}$  (amplitude des impulsion d'ions :  $-700 \text{ mV}$ ).

Dans ce cas, avec une base de temps de  $10 \mu\text{s}/\text{div}$ , nous avons une visualisation sur  $100 \mu\text{s}$  (il y a 10 divisions en horizontal), permettant de voir tous les ions qui nous intéressent. Le niveau de déclenchement a été réglé à  $-240 \text{ mV}$  pour ne pas surcharger le spectre avec le bruit de fond.

### 3.5.2 L'enregistrement

A chaque déclenchement, les données du signal peuvent être enregistrées sous différents formats : MATLAB, EXCEL, MATHCAD. Il est aussi possible de stocker les données d'une voie ou de plusieurs voies vers un emplacement mémoire (l'oscilloscope possède quatre mémoires) ou une mémoire externe (port USB).

L'oscilloscope a un fonctionnement analogique c'est-à-dire qu'il est parfait si le nombre d'ions par impulsion est suffisamment grand (quelques milliers d'ions). Dans notre cas, nous avons en moyenne 0,009 ions par impulsion et nous sommes donc dans le cas d'un comptage d'évènements. Cependant, le LECROY WAVESURFER 434 permet de déclencher l'acquisition si un ion est détecté et de stocker les informations sur le disque dur de l'oscilloscope. Le fichier ainsi créé est constitué d'une première ligne indiquant la date et l'heure de l'acquisition puis d'une matrice ayant deux colonnes (la première pour le temps et l'autre pour l'amplitude du signal). Le nombre de lignes de la matrice est de 500 000 points réparti en temps sur 100  $\mu$ s. Nous avons testé différents types de fichiers : les fichiers EXCEL n'ont pas une taille suffisante pour être traités mais par contre les fichiers MATLAB sont utilisables et nous pouvons les envoyer du disque dur de l'oscilloscope vers un disque externe. Ces fichiers ont une taille de 10 Mo et leur temps de transfert est relativement long. Le temps entre l'acquisition d'un spectre et le stockage vers le disque externe est de l'ordre de 7 s. Nous avons admis que nous pouvions avoir un spectre avec 5000 ions.

Pour les 5000 fichiers MATLAB de 10 Mo nous avons donc 50 Go ce qui était impossible de traiter simultanément. Il est donc nécessaire d'écraser le  $i$ ème fichier pour pouvoir lire le  $(i+1)$ ème fichier qui remplace en mémoire le précédent. L'acquisition étant longue, nous avons cherché à automatiser l'écrasement - lecture des fichiers à partir d'un programme MATLAB dont nous donnons uniquement trois lignes :

```

for i=1:5000
...
a=dlmread(strcat('s',num2str(i),'.txt'), \t',1,0);
...
end

```

Dans ce cas, nous transférons par exemple le fichier 's2246.txt' dans la matrice 'a' qui sert à sommer les résultats des 5000 fichiers. Puis, le fichier 's2246.txt' est écrasé et nous le remplaçons par le fichier 's2247.txt'. L'ordre \t',1,0 permet de supprimer la première ligne qui correspond à l'affichage du temps et de l'heure d'enregistrement du fichier.

### 3.5.3 Spectre de masse obtenu

Nous avons analysé l'atmosphère résiduelle à une pression de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar. Sur la figure I.52 nous présentons « le » spectre obtenu, sous forme d'un graphique en barre en fonction du temps, c'est un spectre brut qui n'a subi aucun traitement.

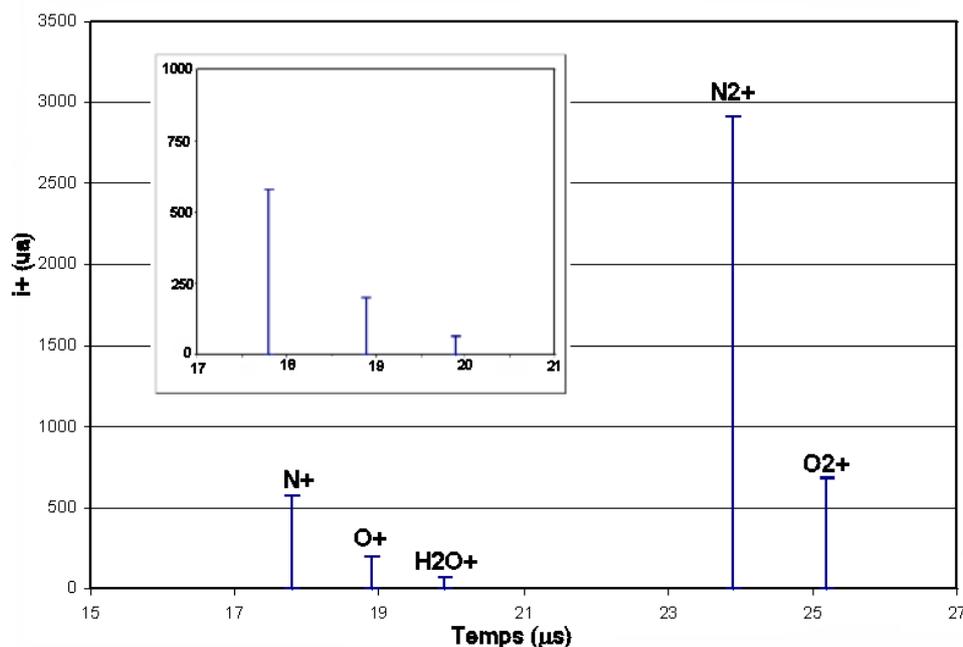


FIG. I.52 Spectre de masse d'un gaz résiduel obtenu par le spectromètre de masse à temps de vol

Les temps de vol réels sont assez proches de ceux calculés par SIMION. Pour obtenir une raie bien définie il faut un nombre suffisant d'ions et nous détectons correctement uniquement cinq espèces :  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $N_2^+$  et  $O_2^+$ . Nous avons des raies mal conformées pour des espèces qui sont présentes sous forme de traces comme  $H_2^+$ ,  $OH^+$  et  $Ar^+$  : le nombre d'ions détectés étant variant de 15 à 25.

Nous avons obtenu ce spectre, pour une journée continue d'acquisition (10 heures) ce qui est prohibitif en temps, et ce à cause d'un matériel mal adapté (un oscilloscope) alors qu'il aurait fallu utiliser un chaîne de comptage.

La résolution estimée à masse 28 est de l'ordre de 250 à 300 c'est-à-dire que nous pouvons séparer un ion de masse 28 d'un de masse 28,1. Ce qui est loin de l'objectif fixé qui était de 2000.

## 3.6 Conclusion

Dans ce dernier chapitre nous avons présenté les deux étapes pour mettre en fonctionnement le spectromètre : en mode continu et en mode pulsé.

Tout d'abord, le faisceau ionique a été aligné de la source jusqu'au détecteur en mode continu et ce en utilisant un pico-ampèremètre KEITHLEY. Ce qui a permis de régler l'intensité de chauffage du filament (choisi à 3 A) et la tension d'accélération des électrons (choisi à 70 V) pour que les sections efficaces d'ionisation de l'atmosphère résiduelle soient maximales. Nous avons montré que certains paramètres ont des valeurs fixes tout au long de la campagne d'expérimentation, tels que : la tension d'accélération des ions, le potentiel d'extraction des ions ou encore la polarisation des galettes de micro-canaux. Alors que la tension d'autres éléments varient quotidiennement de quelques volts à cause des variations de pression, d'humidité, ... c'est le cas pour les redresseurs, les lentilles et le réflectron.

Une intensité ionique maximale de 180 nA a été trouvée pour des valeurs de tension (indicatives) données dans le tableau ci-dessous.

Électrodes	Tension (V)
extracteur externe	925
extracteur interne	920
lentille 1	410
redresseurs 1 et 2	voie 1 : $\pm 77$ , voie 2 : $\pm 6$
lentille 2	260
redresseur 3	$\mp 37$ et $\pm 95$
rélectron	1100 V

Ensuite, pour un signal ionique maximum en continu, nous avons pulsé le faisceau en polarisant le modulateur.

- Pour avoir une bonne résolution le modulateur, polarisé à 50 V en continu et 50 V en pulsé, doit avoir des impulsions de tension les plus courtes possibles et proche de tension en créneau. Pour améliorer la qualité du signal nous avons utilisé un atténuateur de tension ( $\times 5$ ) et une charge de 50  $\Omega$  placée le plus proche possible du modulateur pour éviter la réflexion des signaux. Nous avons choisi un temps d'ouverture de 50 ns, pour des temps plus courts l'impulsion est déformée.
- Pour avoir une bonne détection nous avons limité la longueur des différents câbles électriques afin d'éviter la réflexion des signaux et pour avoir un circuit  $RC$  le plus faible possible. Les deux impédances d'entrée de l'oscilloscope numérique LECROY WAVESURFER : 50  $\Omega$  et 1 M $\Omega$  ont été testées, celle de 50  $\Omega$  donne un signal issue des galettes de micro-canaux pratiquement identique à celui donné par le constructeur.
- Pour un courant ionique de 180 nA, le nombre d'ions qui arrivent au détecteur pour un temps d'ouverture de 50 ns est de 0,009 ions pour un gain de l'ordre de  $10^7$ . Nous avons choisi d'échantillonner à 1 kHz afin d'avoir au moins un ion toutes les secondes. Le temps de vol théorique, pour les espèces qui nous intéressent, est compris entre 5  $\mu s$  et 50  $\mu s$  et la base de temps choisie pour l'oscilloscope est de 10  $\mu s$

par division permettant de visualiser 100  $\mu$ s.

Pour obtenir un spectre de masse nous avons réalisé 5000 acquisitions, ce qui équivaut à stocker et à traiter 5000 fichiers MATLAB de 10 Mo chacun. Un programme d'ouverture et de lecture automatique a été mis au point pour un traitement plus rapide. Nous avons obtenu un spectre de masse de atmosphère résiduelle (pression de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar). Les ions majoritaires étant  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $H_2O^+$ ,  $N_2^+$  et  $O_2^+$  de plus, des ions minoritaires tels que  $H_2^+$ ,  $OH^+$  et  $Ar^+$  ont été détectés.



Deuxième partie

Partie théorique



# Introduction

De nombreuses études expérimentales mettent en évidence le fait que les plasmas présentent des écarts à l'équilibre thermodynamique local, pour lesquels les températures cinétiques des électrons et des espèces lourdes sont différentes. Les modèles se sont donc orientés vers une description hors d'équilibre.

Les plasmas de laboratoire, compte tenu de leurs faibles dimensions et de leurs forts gradients, sont rarement à l'ETLC. D'un point de vue pratique, on est souvent amené à définir un certain nombre de températures correspondantes à des processus collisionnels. Pour un plasma hors équilibre, le retour à l'équilibre de collision s'effectue en deux étapes. Dans un premier temps, les électrons et les particules lourdes relaxent séparément vers deux distributions de Maxwell respectivement à  $T_e$  et  $T_h$  et avec  $T_e \neq T_h$ . Dans un deuxième temps, les deux sous-systèmes tendent, beaucoup plus lentement du fait de la faible masse des électrons (lors d'une collision élastique, l'échange d'énergie est dans le rapport des masses), vers un équilibre commun. Pour que ce déséquilibre puisse intervenir dans les modèles d'écoulement permettant de décrire des décharges micro-onde, il faut que le couplage électrons - ions ne soit pas prépondérant c'est-à-dire que la densité électronique  $n_e$  reste faible par rapport à la densité totale  $n_T$ .

En plus, des deux températures cinétiques ( $T_e$  et  $T_h$  définies précédemment liées aux collisions élastiques), il est parfois nécessaire d'introduire d'autres températures (liées à des processus inélastiques) telles que les températures d'excitation ( $T_{ex}$ ), de vibration ( $T_V$ ) et de rotation ( $T_R$ ).

La température d'excitation est liée au peuplement des niveaux électroniques, c'est pourquoi elle est souvent prise égale à  $T_e$  car il est admis que les niveaux excités des atomes sont peuplés par collision électronique. Cette hypothèse est d'autant plus valable que la différence d'énergie entre les différents niveaux est importante, elle n'est pas obligatoirement réalisée pour les niveaux de Romberg (nombre quantique élevé) c'est-à-dire que le peuplement peut se faire aussi bien par des collisions avec des électrons qu'avec des espèces lourdes : la différence d'énergie entre deux niveaux étant faible.

La température de rotation (déterminée à partir des spectres moléculaires comme la température de vibration) est souvent assimilée à la température cinétique des espèces lourdes. Cela se justifie par le fait que les temps de relaxation entre deux niveaux sont courts ( $\sim 10^{-8}$  s) : le peuplement des niveaux de rotation s'effectue essentiellement par collisions entre lourds, d'une part car la différence d'énergie entre deux niveaux de rotation est faible pour  $J$  petit (de l'ordre de 0,01 EA) et d'autre part quand il y a déséquilibre entre  $T_e$  et  $T_h$  alors  $n_e \ll n_T$ . Quant à la valeur prise par la température de vibration, il n'existe pas d'approche satisfaisante pour l'exprimer en fonction de  $T_e$  et  $T_h$ . En effet, la différence d'énergie entre deux niveaux de vibration est de l'ordre de 0,1 EA et le peuplement des niveaux est souvent réalisé par les électrons et les espèces lourdes.

Pour les plasmas utilisés aussi bien en laboratoire que dans l'industrie, il est pratiquement impossible d'obtenir l'équilibre du rayonnement car le libre parcours moyen des photons est très grand devant la dimension du plasma (sauf pour les photons émis à partir des états résonnants). Cependant, pour un gaz au sein duquel les transferts sont dominés par les collisions, la perturbation créée par le non-équilibre de rayonnement n'empêche pas l'établissement d'un équilibre thermodynamique.

Dans le premier chapitre nous rappellerons comment sont calculées les grandeurs thermodynamiques permettant la détermination de la composition : fonction de partition des espèces gazeuses, entropie et enthalpie pour les phases liquides et solides. La composition

étant obtenue nous nous intéressons aux intégrales de collision qui sont indispensables pour obtenir les propriétés de transport comme la viscosité, la conductivité thermique et électrique, les coefficients de diffusion. Dans le deuxième chapitre nous verrons une application développée pour l'industrie à haute température, sur la base e/C/H/N/O, qui autorise la détermination des propriétés de transport pour des plasmas comme l'eau, le dioxyde de carbone ou bien la combustion totale du méthane dans l'air. Enfin, dans le troisième chapitre sera abordé le rôle des états excités de l'azote atomique dans le calcul de la viscosité et de la conductivité thermique.



# Chapitre 1

## Calcul de la composition et des propriétés de transport

Pour décrire un tel système il est nécessaire de connaître :

- pour la phase gazeuse, la fonction de partition liée à chaque espèce (atomique ou moléculaire) ainsi que les théories de limitation qui seront rapidement évoquées ;
- pour les espèces liquide et solide, les propriétés thermodynamiques (entropie et enthalpie) de chaque corps pur.

Ces grandeurs étant connues, une méthode de détermination de la composition, prenant en compte deux corrections de gaz non parfait (correction de Debye et du Viriel), ainsi que des propriétés thermodynamiques d'un tel système seront exposées. Finalement, nous calculerons les propriétés de transport et présenterons certaines applications aux écoulements.

La détermination des propriétés de transport d'un plasma comprenant e/C/H/N/O a fait l'objet d'une publication présentée dans le deuxième chapitre de cette partie. Dans cet article le formalisme est développé ainsi il ne sera pas redétaillé ici, toutefois nous rappellerons uniquement les points principaux.

## 1.1 Fonction de partition

La fonction de partition d'une molécule est la somme sur tous les facteurs de Boltzmann formés avec les valeurs propres  $e_j$  du spectre discret de l'hamiltonien. Dans le cas général, la résolution de l'équation de Schrödinger est impossible, c'est pourquoi on préfère écrire que l'énergie d'une molécule est la somme de deux termes (dans le cas de l'approximation de Born - Oppenheimer) qui sont associés, respectivement au mouvement des électrons et à celui des noyaux  $e_N$ . De plus, par un choix approprié de repère,  $e_N$  peut s'exprimer rigoureusement comme la somme :

$$e_N = e_T + e_{RV} \quad (1)$$

d'une énergie de translation ( $e_T$ ) et d'une énergie de rotation - vibration ( $e_{RV}$ ).

Finalement, d'un point de vue pratique, compte tenu de l'additivité des énergies, il vient :

$$Z = Z_T \cdot Z_{int} \quad (2)$$

a/- La fonction de partition de translation  $Z_T$  s'écrit :

$$Z_T = \left( \frac{2\pi \cdot m \cdot k T_i}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (3)$$

où  $m$ ,  $k$ ,  $h$  sont respectivement la masse de la particule, la constante de Boltzmann et la constante de Planck. La température  $T_i$  est prise égale, respectivement, à  $T_e$  et  $T_h$  pour la translation des électrons et des particules lourdes.

b/- Pour la fonction de partition interne  $Z_{int}$  qui est le produit de la fonction de partition électronique  $Z_e$  par la fonction de partition rotation - vibration  $Z_{RV}$ , il appert :

$$Z_{int} = Z_e \cdot Z_{RV} \quad (4)$$

En principe, il serait nécessaire d'adjoindre à  $Z_{int}$  la contribution du noyau mais pour les plasmas « froids » que nous étudions dans ce mémoire, les états nucléaires excités ne sont pas peuplés et la fonction de partition nucléaire  $Z_N$  se réduit à la dégénérescence de l'état fondamental.

Pour le calcul des fonctions de partition interne nous admettons que :

- $T_{ex} = T_e$  ;
- $T_R = T_h$ .

$T_V$  prend une valeur comprise entre  $T_e$  et  $T_h$  pouvant être choisie comme étant  $1,5 T_h$  ou  $(T_e.T_h)^{1/2}$  [44].

### 1.1.1 Espèces monoatomiques

La fonction de partition interne se réduit à sa contribution électronique :

$$Z_e = \sum_j g_j \exp\left(-\frac{e_j}{kT_e}\right) \quad (5)$$

où  $g_i$  et  $e_i$  sont respectivement le poids statistique et l'énergie du  $j$ ème niveau.

Rappelons que dans le cas de l'électron  $Z_e = 2$  (dégénérescence de spin). Pour l'atome ou un ion isolé, la somme précédente diverge, par exemple, pour l'atome d'hydrogène,  $Z_e$  s'écrit :

$$Z_e = \sum_{n=1}^{\infty} 2n^2 \exp\left[\frac{-I_H \left(1 - \frac{1}{n^2}\right)}{kT_e}\right] \quad (6)$$

où  $n$  est le nombre quantique principal et  $I_H$  est l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène.

Cette série diverge quand  $n \rightarrow \infty$ , cependant le rayon de l'orbite (corrélé à l'état quantique  $n$ )  $r_n = n^2.a_0$ , où  $a_0$  est le rayon de Bohr, devient lui aussi infini quand  $n \rightarrow \infty$ .

Il y a nécessairement une limitation « physique » à la sommation 6, liée à la présence d'autres particules, d'une paroi . . . L'électron optique, pour rester lié au noyau, ne doit pas

perdre la mémoire de son origine. Ceci est généralement pris en compte dans les théories d'abaissement de la limite du continu (abaissement du potentiel d'ionisation  $\Delta e_i$ ) limitant les sommations précédentes. On montre [45] que les différentes théories de limitation conduisent à des valeurs des fonctions de partition voisines, les écarts devenant importants seulement lorsque l'espèce n'est présente dans le milieu qu'à très faible concentration. Nous utilisons la théorie de limitation de Debye-Hückel pour laquelle l'abaissement du potentiel d'ionisation s'écrit sous la forme suivante :

$$\Delta e_i^{z_i} = \frac{(z_i + 1) e^2}{4\pi\epsilon_0 d} \quad (7)$$

où  $z_i$  est le degré d'ionisation de l'espèce considérée ( $z = 0$  pour un neutre),  $e$  est la charge de l'électron et  $\epsilon_0$  la permittivité du vide. La longueur de Debye  $d$  est définie comme suit :

$$d^{-2} = \frac{e^2}{\epsilon_0 k} \left( \frac{n_e}{T_e} + \frac{\sum z_i^2 n_i}{T_h} \right) \quad (8)$$

où  $n_i$  est la densité de l'espèce  $i$ .

Nous arrêtons la somme par exemple dans le cas simple de l'hydrogène quand :

$$e_n = I_H \left( 1 - \frac{1}{n^2} \right) < I_H - \Delta e_i^0 \quad (9)$$

Pour information, pour une pression  $p$  de l'ordre de la pression atmosphérique et une température  $T$  voisine de 15000 K (l'ionisation est presque complète pour pratiquement tous les gaz plasmagènes à l'exception de l'hélium), la valeur maximale  $n$  est comprise entre 10 et 14. De plus remarquons, que les fonctions de partition pour les espèces atomiques (atomes ou ions) dépendent de la composition au travers de la longueur de Debye, elles devront donc être déterminées à chaque pas de calcul.

### 1.1.2 Espèces diatomiques

Dans le cas des molécules diatomiques, le fonction de partition interne 4 s'écrit comme le produit de la fonction de partition électronique  $Z_e$  qui se calcule comme pour les espèces atomiques à  $T_e$  (le nombre d'états est de l'ordre de la dizaine) et de la fonction de partition rotation - vibration  $Z_{RV}$ . Cependant, certaines grandeurs thermodynamiques (l'enthalpie par exemple) font intervenir  $\frac{\partial \log Z_{int}}{\partial T}$  pour leur détermination. Pour conserver l'additivité de l'entropie il devient nécessaire d'écrire  $Z_{int}$  sous la forme d'un produit :

$$Z_{int} = Z_e(T_e) \cdot Z_V(T_v) \cdot Z_R(T_R) \quad (10)$$

Les détails de cette modification sont rapportés par ailleurs [46] et les hypothèses qui nous ont permis de scinder de façon artificielle la fonction de partition sont les suivantes :

- pour la rotation, les états prépondérants sont ceux correspondant à  $v = 0$  de l'état fondamental électronique ;
- pour la vibration, les états prépondérants sont ceux de l'état fondamental.

### 1.1.3 Espèces polyatomiques

Pour les molécules polyatomiques, le problème de la détermination des valeurs propres de l'hamiltonien devient extrêmement complexe et le calcul de la somme 6 ne peut se faire qu'avec de nombreuses approximations. Cependant, le couplage rotation - vibration peut être résolu de façon simple en faisant l'hypothèse du rotateur rigide et de l'oscillateur harmonique (potentiel d'interaction parabolique) c'est-à-dire qu'il n'y a ni distorsion centrifuge de la molécule durant la rotation, ni interaction entre rotation et vibration. Dans l'approche harmonique, il vient :

- pour la vibration ;

$$Z_V = \prod_{n=1}^m \left[ 1 - \exp\left(-\frac{hc}{kT_V} \nu_n\right) \right]^{-d_n} \quad (11)$$

- pour la rotation (molécule linéaire) ;

$$Z_R = \frac{1}{\sigma_s} \frac{kT_h}{hcB_0} \quad (12)$$

- pour la rotation (molécule non linéaire)

$$Z_R = \frac{1}{\sigma_s} \sqrt{\frac{\pi}{A_0 B_0 C_0} \left( \frac{kT_h}{hc} \right)^3} \quad (13)$$

où  $A_0$ ,  $B_0$ ,  $C_0$  sont les constantes de rotation,  $\nu_n$ ,  $d_n$ ,  $\sigma_s$  et  $c$  respectivement la fréquence et la dégénérescence de l'état de vibration, la symétrie de la molécule (par exemple,  $\sigma_s = 2$  dans le cas de  $\text{CO}_2$ ) et la vitesse de la lumière.

## 1.2 Calcul de la composition

La composition d'un plasma hors équilibre thermodynamique dépend de la théorie choisie. Une méthode peut donner de bons résultats pour la composition dans un plasma en « création » mais fournir une estimation complètement erronée pour un plasma en « extinction ». Ne pouvant pas choisir une méthode « unique » pour déterminer la composition hors équilibre nous réalisons nos calculs à l'équilibre thermique mais :

- la banque de données thermodynamiques autorisant la détermination des fonctions de partition et par la même des coefficients tels que l'enthalpie, l'entropie ;
- la banque de données de transport et les codes de calculs permettent de générer les systèmes linéaires conduisant aux différents coefficients de transport tels que la conductivité thermique, la viscosité, la conductivité électrique, les coefficients de diffusion ordinaire et thermique sont établis dans le cas du hors équilibre.

Nous rappelons maintenant deux méthodes de calcul de la composition d'un plasma hors équilibre thermodynamique.

### 1.2.1 Méthode de minimisation

En supposant que chaque sous-système (caractérisé par les différents degrés de liberté d'une espèce moléculaire, à savoir translation, excitation électronique, vibration et rotation) est indépendant des autres et que les niveaux quantiques de celui-ci suivent une distribution de Boltzmann à température  $T_i$ , André [44] généralise le calcul hors d'équilibre thermique. Cette nouvelle théorie englobe celle développée par Potapov [47].

La composition est alors calculée de manière à minimiser l'enthalpie libre du mélange, avec les contraintes : la neutralité électrique dans le mélange, la conservation du nombre de noyaux et de la pression.

Cette méthode ne nécessite que la connaissance des fonctions de partition de chaque espèce, ce qui la rend très générale et d'application simple : aucune hypothèse n'est faite sur les voies de réaction. Cette méthode a été appliquée avec succès au plasma d'azote [46].

### 1.2.2 Lois d'action de masse

Cette méthode consiste à appliquer des lois d'action de masse aux réactions indépendantes compte tenu des relations de contrainte. Le système de  $N$  équations (rappelons que  $N$  est le nombre d'espèces) est linéarisé par la méthode de Newton-Raphson.

Pour les réactions de dissociation choisies, la loi de Guldberg-Waage s'écrit classiquement, la température retenue dans le terme exponentiel étant  $T_H$  et les fonctions de partition nécessaires sont calculées comme précisé au paragraphe 1.1.

Pour les réactions d'ionisation (loi de Saha généralisée), deux possibilités s'offrent dans le choix de la température à introduire dans le terme exponentiel :

- soit  $T_e$  comme le propose van de Sanden [48] ;
- soit une température d'excitation effective  $T_{ex}$  qui est définie pour chaque espèce lourde du plasma et qui est déterminée à partir des fréquences de collision élastiques. Sa valeur est proche de  $T_e$  pour les fortes densités électroniques et tend vers  $T_h$  quand  $n_e$  diminue [49].

### 1.3 Propriétés thermodynamiques

Quand on effectue des modélisations faisant intervenir des plasmas thermiques, trois propriétés thermodynamiques sont nécessaires : l'enthalpie et l'entropie massiques (établissement des diagrammes de Mollier) et la chaleur spécifique massique à pression constante. L'enthalpie  $\hat{H}$  et l'entropie  $\hat{S}$  massiques d'un mélange sont définies comme suit ( $m_i$  est la masse de la particule  $i$ ) :

$$\hat{H} = \frac{\sum_{q=1}^N n_q h_q^0}{\sum_{q=1}^N n_q m_q} \quad (14)$$

$$\hat{S} = \frac{\sum_{q=1}^N n_q s_q^0}{\sum_{q=1}^N n_q m_q} \quad (15)$$

Par définition, la chaleur spécifique massique à pression constante ( $\hat{c}_p$ ) s'écrit :

$$\hat{c}_p = \left( \frac{\partial \hat{H}}{\partial T} \right)_P \quad (16)$$

Cette grandeur s'obtient directement par une dérivation numérique de l'enthalpie massique.

### 1.4 Propriétés de transport

La détermination des propriétés de transport d'un plasma partiellement ionisé passe, généralement, par la résolution simultanée de  $N$  équations intégro-différentielles de Boltz-

mann (une par espèce chimique) :

$$\frac{\partial f_i}{\partial t} + \vec{v}_i \cdot \vec{\nabla}_r f_i + \frac{X_i}{m_i} \cdot \vec{\nabla}_v f_i = \sum_{j=1}^N \iint [f'_i f'_j - f_i f_j] g_{ij} \cdot \sigma_{ij} \cdot d\Omega \cdot dv_j \quad (17)$$

où  $f_i$  est la fonction de distribution générique, de l'ordre 1, de l'espèce  $i$  ( $f'_i$  est la fonction de distribution après collision),  $\vec{v}_i$  est la vitesse de la particule d'espèce  $i$ ,  $\vec{X}_i$  représente une force due à un champ externe,  $d\Omega$  est l'élément d'angle solide et  $dv = dv_x \cdot dv_y \cdot dv_z$ . Et où, finalement,  $g_{ij} = \|\vec{v}_i - \vec{v}_j\|$  et  $\sigma_{ij}$  sont respectivement, la vitesse initiale relative et la section efficace différentielle de collision élastique entre les particules  $i$  et  $j$ .

Ce système a été résolu par la méthode de Chapman-Enskog, pour un plasma hors équilibre thermodynamique, par notre équipe dans les années 2000-2003 [50–53]. Les propriétés de transport ne sont pas représentées classiquement par les règles de Cramer mais sont obtenues par résolution directe de systèmes linéaires. Par exemple, la viscosité de l'espèce  $i$  s'écrit :

$$\mu_i = \frac{1}{2} n_i \cdot kT_i \cdot b_{i0} \quad (18)$$

où  $b_{i0}$  est donné directement par résolution du système linéaire. Pour des raisons de commodités dans le formalisme l'indice 1 est réservé aux électrons.

Lors du développement mathématique, conduisant à la détermination des coefficients de transport, sont introduites des grandeurs appelées intégrales de collision. Elles sont obtenues par intégration des sections efficaces de transport (dépendant des  $\sigma_{ij}$ )  $Q^{(l)}$  sur une Maxwellienne pour chaque paire d'espèces :

$$\bar{Q}^{l,s} = \frac{2(l+1)}{(s+1)[2l+1-(-1)^l]} \int_0^\infty X^{s+1} \exp(-X) Q^l(X) \cdot dX \quad (19)$$

où  $X = e/kT$ , est une énergie réduite.

Le niveau d'approximation retenu pour le calcul des coefficients de transport (lors du développement des équations de Boltzmann) fixe le nombre de paire  $(l, s)$  à prendre en compte pour un type de collision c'est-à-dire le nombre d'intégrales de collision à calculer. Dans notre cas nous avons  $l_{max}=3$  et  $s_{max}=5$  ce qui conduit à 13 intégrales de collision.

### 1.4.1 Sections efficaces de transport

Ces grandeurs peuvent être obtenues par différentes voies : à partir du potentiel d'interaction interparticulaire, d'approche quantique et directement par intégration des  $\sigma_{ij}$  obtenues expérimentalement.

#### POTENTIEL D'INTERACTION

Pour un choc élastique, dans le repère du centre de masse, il y a conservation de l'énergie initiale  $e$  et du moment orbital  $L$ . Comme la direction de  $L$  est conservée la trajectoire est plane et nous schématisons (figure II.1) une collision, pour un potentiel d'interaction  $\phi(r)$  (hypothèse des forces centrales), afin de préciser les notations.

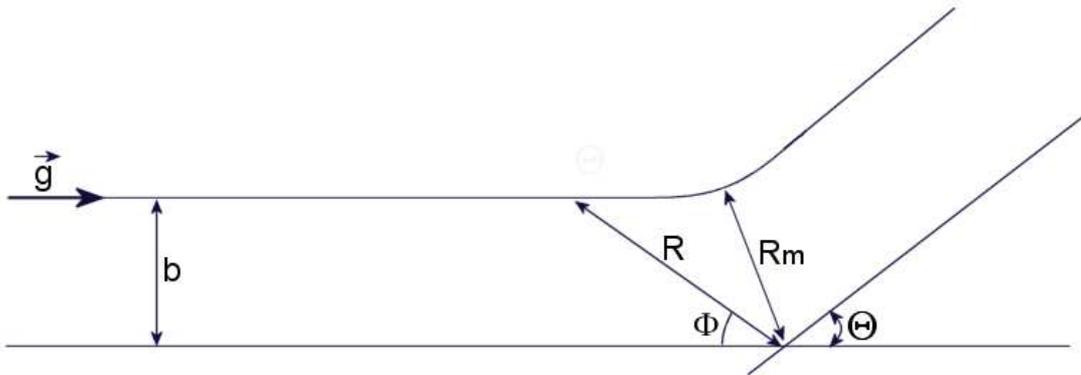


FIG. II.1 Repère du centre de masse et collision répulsive

Rappelons que  $g$  est la vitesse relative,  $b$  le paramètre d'impact et  $r_m$  la distance minimale d'approche. L'angle de déflexion s'écrit :

$$\chi = \pi - 2b \int_{r_m}^{+\infty} \frac{dr}{r^2 \left(1 - \frac{b^2}{r^2} - \frac{\phi(r)}{e}\right)^{1/2}} \quad (20)$$

Connaissant l'angle de déflexion, pour un paramètre d'impact donné, le passage aux intégrales de transfert s'effectue simplement par intégration suivante :

$$Q_{ij}^{(l)} = 2\pi \int_0^{+\infty} (1 - \cos^1 \chi) b.db \quad (21)$$

#### INTÉGRATION DIRECTE DE $\sigma_{ij}$

Rappelons que les sections efficaces de transfert  $Q_{ij}^{(l)}$  peuvent être aussi définies par :

$$Q_{ij}^{(l)} = 2\pi \int_0^\pi \sigma(g, \chi) (1 - \cos^1 \chi) \sin \chi.d\chi \quad (22)$$

D'un point de vue expérimental, les sections efficaces différentielles  $\sigma$  (grandeur observable) sont mesurées dans des dispositifs de jets moléculaires ou atomiques croisés. La diffusion se fait dans toutes les directions, il est impossible de distinguer les angles de déflexion positifs et négatifs. C'est pourquoi l'intégration (équation 22) n'est pas réalisée entre 0 et  $2\pi$  mais entre 0 et  $\pi$ .

#### APPROCHE QUANTIQUE

Cette approche s'applique principalement aux collisions électron - neutre. La particule incidente est décrite par une onde plane qui est décomposée en une série d'ondes sphériques. Après collision, ces dernières ont subi un déphasage  $\eta_l$  qui permettent d'exprimer la section efficace différentielle  $\sigma(g, \chi)$  :

$$\sigma(g\chi) = \frac{1}{k^2} \left| \sum_{l=1}^{\infty} (2l+1) \exp(i\eta_l) \sin \eta_l.P_l(z) \right|^2 \quad (23)$$

où  $k = \frac{2\pi\mu g}{h}$  ( $\mu$  est la masse réduite),  $z = \cos \chi$  et les  $P_l(z)$  les polynômes de Legendre. Les sections efficaces de transport ainsi que la section efficace élastique totale s'expriment alors en fonction du déphasage  $\eta_l$  [54].

## 1.5 Conclusion

La composition étant déterminée ainsi que les intégrales de collision, la détermination des coefficients de transport est alors possible : les différentes étapes sont résumées dans le schéma ci-dessous.

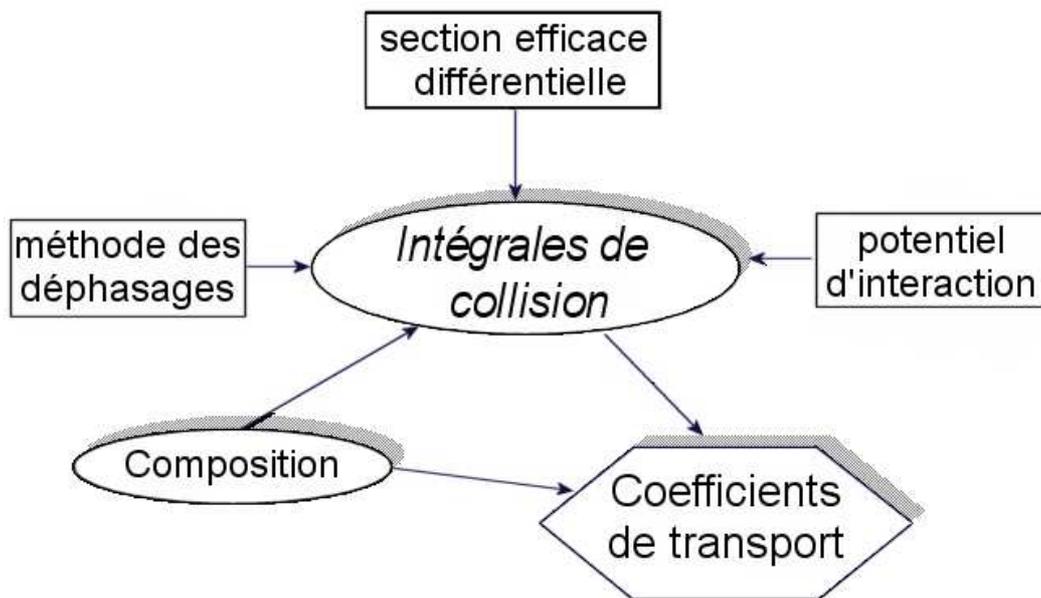


FIG. II.2 Données à fournir pour le calcul des coefficients de transport

## Chapitre 2

# Calcul des coefficients de transport à hautes températures dans des mélanges e/C/H/N/O

Notre équipe du laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements des Surfaces s'intéresse depuis très longtemps aux procédés de projection plasma depuis la formation du jet de plasma, le transport des particules dans l'écoulement, leurs interactions avec le substrat et la réalisation des dépôts, les propriétés de ces derniers étant corrélées aux paramètres d'élaboration. Elle a développé des modélisations mono, bi et tridimensionnelles, ainsi que des techniques de diagnostic permettant d'étudier le comportement statique et dynamique de l'arc électrique et le comportement des particules en vol dans le jet et à l'impact.

Pour décrire ces écoulements plasma ainsi que les transferts plasma - particules, la connaissance des propriétés thermodynamiques et de transport est nécessaire car ces grandeurs interviennent dans le formalisme de résolution des équations de conservation de la masse, de la quantité de mouvement et de l'énergie. Cependant, la fiabilité de ces simulations dépend fortement de la précision de ces données et en particulier des coefficients de transport. Nous développons actuellement une banque de données thermodynamiques et de transport (pour le hors équilibre thermodynamique) pour les mélanges du type e/C/H/N/O.

Nous avons débuté ce travail de « bénédictin » à haute température dans le cadre d'une recherche contractuelle avec l'industrie (EUROPLASMA). Nous ne prenons en compte que les espèces atomiques (ions et neutres).

Dans cette étude les propriétés de transport ont été déterminées à l'équilibre (rappelons que le hors-équilibre peut être introduit à tous moments) pour des mélanges comprenant du carbone, de l'hydrogène, d'azote et d'oxygène. Ces calculs ont été menés dans une gamme de températures allant de 9000 à 20000 K et pour des pressions de 1 - 3 - 6 et 10 bar. Cet article est divisé en trois parties dans lesquelles sont détaillées successivement :

- la détermination des intégrales de collision ;
- les données utilisées pour calculer les intégrales de collision ;
- l'influence de la composition du plasma sur le calcul de la conductivité électrique, de la viscosité et de la conductivité thermique.

L'évolution des propriétés de transport en fonction de la température et de la pression est présentée pour les mélanges plasmas suivants :

- plasma d'eau (e/H/O) ;
- dioxyde de carbone (e/C/O) ;
- mélange équimolaire de CO-H<sub>2</sub>O (e/C/H/O) ;
- combustion totale de CH<sub>4</sub> dans l'air (e/C/H/N/O).

De plus, à partir de ces éléments de base (e/C/H/N/O) toutes les autres compositions et les propriétés de transport, sur cette base là, peuvent être calculées.

# High temperature transport coefficients in e/C/H/N/O mixtures

B Sourd<sup>1</sup>, J Aubreton<sup>1</sup>, M-F Elchinger<sup>1</sup>, M Labrot<sup>2</sup> and U Michon<sup>2</sup>

<sup>1</sup> SPCTS University of Limoges, 123 av. A. Thomas, 87060 Limoges cedex, France

<sup>2</sup> EUROPLASMA, 2 Quai de Brazza, 33100 Bordeaux, France

Received 26 October 2005, in final form 27 January 2006

Published 3 March 2006

Online at [stacks.iop.org/JPhysD/39/1105](http://stacks.iop.org/JPhysD/39/1105)

## Abstract

The knowledge of transport coefficients is of interest in the modelling of flow in plasma processes and heat transfer. Calculations are performed in the temperature range of 9000–20 000 K and for different pressures (1, 3, 6 and 10 bar). The composition of e/C/H/N/O mixture plasmas is determined at equilibrium and four examples are studied: H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, CO–H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>–air plasmas. First, the most recent data of potential interactions or elastic differential cross sections are carefully examined in order to choose the most appropriate ones to determine the collision integrals. Second, in this study devoted to high temperature calculations, we have restricted the species number to 12 (only atoms and atomic ions). Then we have tested the validity of our calculated composition and deduced that our transport properties are available for the temperature range of 9000–20 000 K at  $p = 1$  bar and 11 000–20 000 K at  $p = 10$  bar. Finally, the electrical conductivity, the viscosity and the total thermal conductivity are calculated for the four compositions and different pressures.

(Some figures in this article are in colour only in the electronic version)

## 1. Introduction

The theory of transport properties [1, 2] arises from a kinetic approach to processes of mass, momentum and energy transfers. In this theory, the treatment of diffusion is complex because a large number of diffusion coefficients must be defined: it is why Murphy [3] has introduced the concept of combined diffusion coefficients from the classical transport properties theory. Murphy then may have described diffusion phenomena as the most global way and has shown the importance of these phenomena to explain, for example, the influence of demixing [4] in the ionized gases at atmospheric pressure.

The classical theory of transport properties was modified [5, 6]: Devoto has completely decoupled the electrons from the other species and introduced a third order development for electrons and just a second order for the other species. This simplified theory has been extended to non-equilibrium (the translation temperature of electrons is different from that of heavy species) by Bonnefoi [7]. Starting from those simplified theories, Rat *et al* [8] have defined combined diffusion coefficients (the Stefan–Maxwell relations used [9], based on a hydrodynamic approach, do not

correspond to Murphy's formalism) and have shown that these coefficients do not allow us to describe the diffusion.

Consequently, Rat *et al* [10–15] have developed a new theory which, on the one hand, allows, one to take into account rigorously the diffusion and on the other hand may be extended to the thermodynamic non-equilibrium: electrons, although they are coupled to heavy species, will be treated differently. This new theory is based on the solution of Boltzmann's equation using the Chapman–Enskog method; therefore the transport properties use in the formalism the same grandeurs as those taken into account in previous theories: the collision integrals  $\tilde{Q}^{(l,s)}$ .

The purpose of this paper is to determine transport coefficients in equilibrium carbon, hydrogen, nitrogen and oxygen mixtures. The paper has been divided into three parts:

- the first one is devoted to the determination of the collision integrals;
- the second part concerns the data used to calculate collision integrals: interaction potentials, elastic differential cross sections, quantum phase shifts;
- finally in the third part the influence of plasma composition on electrical conductivity, viscosity and

B Sourd *et al*

thermal conductivity, including the translational, internal and reaction thermal conductivities, is investigated and discussed.

## 2. Collision integrals

Collision integrals are required to calculate transport coefficients [1, 2] and they are defined as follows, assuming that colliding species  $i$  and  $j$  are in their ground state:

$$\bar{Q}_{ij}^{(\ell,s)} = \frac{4(\ell+1)}{(s+1)!(2\ell+1-(-1)^\ell)^\ell} \int_0^{+\infty} e^{-\gamma^2} \gamma^{2s+3} Q_{ij}^\ell d\gamma. \quad (1)$$

To obtain a good approximation, for transport properties, in our new theory, we must have  $\ell_{\max} = 3$  and  $s_{\max} = 5$  which lead to calculating 12 collision integrals for each pair of species. And  $\gamma = \varepsilon/k_B T$ , where  $\varepsilon$  is the relative energy of the particles and  $k_B$  is Boltzmann's constant.

Finally, the difficulty is to determine the transport cross sections:  $Q^\ell(\varepsilon)$ . In this study we have only atom-atom collisions (atom being neutral or ion). Moreover, there are two particular cases: X-X<sup>+</sup> interaction when  $\ell$  is odd (charge transfer) and charged-charged interaction.

### 2.1. Determination of transport cross sections

To determine these cross sections there are three types of methods: from internuclear interaction potential, quantum approach and directly by numerical integration of differential cross sections. We present briefly these three methods.

**2.1.1. Interaction potential.** Knowing the deflection angle  $\theta$  for a given impact parameter  $b$  and after numerical integration, we obtain the transport cross section defined as follows:

$$Q^{(\ell)}(\varepsilon) = 2\pi \int_0^{+\infty} (1 - \cos^\ell \theta) b db \quad \text{with} \quad \theta(\varepsilon, b) = \pi - 2b \int_{R_m}^{\infty} \frac{dr}{r^2 [1 - (b^2/r^2) - (V(r)/\varepsilon)]^{1/2}}, \quad (2)$$

where  $r$  is the distance between the colliding particles. In this work, we have used several analytical forms for the interaction potential  $V(r)$ .

*The first analytical form* is the repulsive exponential potential (denoted as  $E$  in the tables):

$$V = V_0 \exp(-Br), \quad (3)$$

where  $V_0$  and  $B$  are the two adjustable parameters.

*The second analytical form* is the Modified Morse potential (denoted as MM in the tables) of Kuntz [16]:

$$V(r) = De(1 + \exp(-\beta(r - re)))^2 - De \quad \text{with} \quad \beta = \beta_0(1 + \gamma(r - re) + \lambda(r - re)^2), \quad (4)$$

where  $De$  is the depth of the potential wall and  $re$  is the inter-atomic distance to the equilibrium minimum value of the potential and  $\beta_0$ ,  $\gamma$  and  $\lambda$  are adjustable parameters.

*The third analytical form* is the Hulburt-Hirschfelder potential (denoted as HH in tables) defined by Rainwater [17] as follows:

$$V^*(r^*) = \exp\left(-2a\left(\frac{r^*}{d} - 1\right)\right) - 2\exp\left(-a\left(\frac{r^*}{d} - 1\right)\right) + \beta\left(\frac{r^*}{d} - 1\right)^3 \left[1 + \gamma\left(\frac{r^*}{d} - 1\right)\exp\left(-2a\left(\frac{r^*}{d} - 1\right)\right)\right], \quad (5)$$

where  $V^* = V/De$ ,  $r^* = r/\sigma_0$ ,  $\sigma_0$  is the smallest interatomic distance such as  $V(\sigma_0) = 0$ ,  $d = re/\sigma_0$  and  $a$ ,  $\beta$  and  $\gamma$  are adjustable parameters obtained either from spectroscopic constants or by non-linear fitting. Note that for  $\beta = 0$ , we obtain the classical Morse potential.

Finally, to describe interaction X-Y<sup>++</sup> (these collisions are very unlikely because neutral species have disappeared when appearing as multicharged ions) we use the polarizability potential

$$V_x(r) = -\frac{Ze^2\alpha_x}{8\pi\varepsilon_0 r^4}, \quad (6)$$

where  $Z$ ,  $e$  and  $\alpha_x$  are, respectively, the effective charge of Y<sup>++</sup> ( $Z = 2$ ), the electronic charge and the dipole polarizability of the species X. And we introduce

$$V_{xp} = \frac{e^2\alpha_x}{4\pi\varepsilon_0}. \quad (7)$$

**2.1.2. Direct integration of elastic collision differential cross section.** When the elastic collision differential cross sections  $\sigma(\varepsilon, \theta)$  are known, we obtain the transport cross sections by

$$Q^{(\ell)}(\varepsilon, \theta) = 2\pi \int_0^\pi \sigma(\varepsilon, \theta) (1 - \cos^\ell \theta) \sin \theta d\theta. \quad (8)$$

The values of  $\sigma(\varepsilon, \theta)$  may be determined experimentally or theoretically. This method is principally used for electron-neutral collisions.

**2.1.3. Quantum approach.** As an example, the diffusion cross section  $Q^{(1)}$  is given by

$$Q^{(1)} = \frac{4\pi}{k^2} \sum_{\ell=0}^{\infty} (\ell+1) \sin^2(\eta_\ell - \eta_{\ell+1}), \quad (9)$$

where  $k = 2\pi\mu g/h$  with  $\mu$  as the reduced mass (practically the mass of electron),  $g$  the relative velocity (practically the electron velocity),  $h$  the Planck constant and  $\eta$  the quantum phase shift. The other two transport cross sections ( $Q^{(2)}$  and  $Q^{(3)}$ ) are given elsewhere [18].

Note that the phase shifts (for  $\ell > 3$ ) may be obtained from the following relation [19]:

$$\tan \eta_\ell = \frac{\pi\alpha k^2}{(2\ell-1)(2\ell+1)(2\ell+3)}, \quad (10)$$

where  $\alpha$  is the static electric dipole polarizability in a.u..

This method is principally used for electron-neutral collisions.

## 2.2. Collision integrals for charge transfer interaction

For  $\ell$  even, the collision integrals are calculated the same as for neutral–neutral interaction.

For  $\ell$  odd, the charge transfer process is more important than the other processes and it is necessary to know the charge transfer cross-section which may be written as [20]

$$Q_{tr}^{(n)} = \frac{1}{2}(A_n - B_n \text{Log}(g'))^2, \quad (11)$$

where  $A_n$  and  $B_n$  are coefficients (in angstroms), obtained experimentally or theoretically and  $g'$  is the relative velocity (in  $\text{cm s}^{-1}$ ). And the index  $n$  refers to the potential for theoretical approach. Then we determine  $\bar{Q}^{(\ell,s)}$  as [20]

$$\begin{aligned} \bar{Q}_n^{(\ell,s)} = & A_n^2 - A_n B_n x - \left(\frac{B_n x}{2}\right)^2 + \frac{B_n \xi}{2}(B_n x - 2A_n) \\ & + \frac{B_n^2}{4} \left(\frac{\pi^2}{6} - \sum_{n=1}^{s+1} \frac{1}{n^2} + \xi\right) + \frac{B_n}{2}(B_n(x + \xi) - 2A_n) \\ & \times \text{Log}\left(\frac{T}{M}\right) + \left(\frac{B_n}{2} \text{Log}\left(\frac{T}{M}\right)\right)^2, \end{aligned} \quad (12)$$

where  $x = \log(4R)$  with  $R$  as the perfect gas constant (in CGS),  $\xi = \sum_{n=1}^{s+1} (1/n) - \tilde{\gamma}$  with  $\tilde{\gamma} = 0.577216$  being Euler's constant and  $M$  the molar mass.

For theoretical determination of  $A_n$  and  $B_n$  the difference between the two potentials even (denoted as  $g$  for gerade) and odd (denoted as  $u$  for ungerade), as an example  $|V(^2\Sigma_g) - V(^2\Sigma_u)|$ , is fitted by an exponential form such that [21]

$$|V_g^{(n)} - V_u^{(n)}| = V_0^{(n)} \exp(-\alpha^{(n)} r). \quad (13)$$

So  $V_0^{(n)}$  and  $\alpha^{(n)}$  are obtained and we solve the following equation to determine  $b_e^{(n)}$  and  $g'$  [21]:

$$b_e^{(n)} \exp(-2\alpha^{(n)} b_e^{(n)}) = \frac{2}{\pi^3} \frac{\alpha^{(n)} \hbar^2 g'^2}{V_0^{(n)2}}. \quad (14)$$

Then the transfer cross section is calculated as [21]  $Q_{tr}^{(n)} = (1/2)\pi b_e^{(n)2}$ .

Finally,  $A_n$  and  $B_n$  are obtained by fitting  $Q_{tr}^{(n)1/2}$ ,  $g'$  being the parameter (equation (11)).

## 2.3. Charged–charged collision integral

The charged–charged interactions (electron–electron, electron–ion and ion–ion) are described by a screened Coulomb potential defined for two charged species  $i$  and  $j$  as follows:

$$V_{ij}(r) = V_0 \frac{\lambda_D}{r} \exp\left(-\frac{r}{\lambda_D}\right) \quad \text{with } V_0 = \frac{Z_i Z_j e^2}{4\pi \epsilon_0 \lambda_D}, \quad (15)$$

where the Debye length reduced to electron is given by  $\lambda_D^2 = \epsilon_0 k_B T / e^2 n_e$  ( $\epsilon_0$  and  $n_e$  are, respectively, the vacuum permittivity and electron density), then the Debye length is a function of the plasma composition. The corresponding values of collision integrals have been tabulated elsewhere [12].

## 2.4. Conclusion

Finally, the interactions between the two species can follow many potential curves; in this case, the collision integrals are calculated for each potential and averaged with statistical weights using the following relationship:

$$\bar{Q}^{(\ell,s)} = \frac{\sum_n \rho_n \bar{Q}_n^{(\ell,s)}}{\sum_n \rho_n}, \quad (16)$$

where  $\bar{Q}_n^{(\ell,s)}$  and  $\rho_n$ , respectively, are the collision integrals calculated with the interaction potential associated with the  $n$ th state and the corresponding statistical weight.

## 3. Applications

The aim of this work is to determine the transport properties of e/C/H/N/O mixtures at a high temperature (in the temperature range 9000–20 000 K) and for different pressures ( $p = 1, 3, 6$  and 10 bar). Only the following 12 gaseous species are considered: e, C, H, N, O,  $C^+$ ,  $H^+$ ,  $N^+$ ,  $O^+$ ,  $C^{++}$ ,  $N^{++}$  and  $O^{++}$  to calculate the composition of the plasma. This choice will be justified later.

In the following part the neutral–neutral, neutral–charged and electron–neutral interactions are presented successively.

### 3.1. Neutral–neutral interactions

The following ten interactions are studied: C–C, C–H, C–N, C–O, H–H, H–N, H–O, N–N, N–O and O–O.

**3.1.1. Interactions  $C(^3P)–C(^3P)$ ,  $C(^3P)–N(^4S)$  and  $H(^2S)–H(^2S)$ .** To treat interaction  $C(^3P)–C(^3P)$ , 18 potential energy curves must be taken into account:  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $B^1\Sigma_g^+$ ,  $c^3\Sigma_u^+$ ,  $2^3\Sigma_u^+$ ,  $1^5\Sigma_g^+$ ,  $2^3\Sigma_g^+$ ,  $1^1\Sigma_u^-$ ,  $b^3\Sigma_g^-$ ,  $5^1\Sigma_u^-$ ,  $A^1\Pi_u$ ,  $C^1\Pi_g$ ,  $a^3\Pi_u$ ,  $d^3\Pi_g$ ,  $5^1\Pi_u$ ,  $3^1\Pi_g$ ,  $B^1\Delta_g$ ,  $3^1\Delta_u$  and  $5^1\Delta_g$ . Transport cross sections  $Q^{(1)}$  (diffusion),  $Q^{(2)}$  (viscosity) and  $Q^{(3)}$  have been determined by Stallcop *et al* [22] in the energy range 0.003–21 eV, and we have integrated them numerically over the temperature to obtain the collision integrals.

Interaction  $C(^3P)–N(^4S)$  is described by six potential energy curves:  $X^2\Sigma^+$ ,  $4^2\Sigma^+$ ,  $6^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$ ,  $4^2\Pi$  and  $6^2\Pi$ . The collision integrals are determined the same as for interaction C–C [22].

Interaction  $H(^2S)–H(^2S)$  follows two potential energy curves, corresponding to the  $X^1\Sigma_g^+$  and  $b^3\Sigma_u^+$  states of molecule  $H_2$ : the transport cross sections have been determined by Stallcop *et al* [23] in the energy range 0.2–16 eV. These tables have been extended for high and low energies.

**3.1.2. Interactions  $H(^2S)–N(^4S)$ ,  $N(^4S)–N(^4S)$ ,  $N(^4S)–O(^3P)$  and  $O(^3P)–O(^3P)$ .** For these four interactions we have calculated our own integral collisions and have compared our results with those of other authors.

Interaction  $H(^2S)–N(^4S)$  follows two potential energy curves, corresponding to the  $X^3\Sigma^-$  and  $5^3\Sigma^-$  states of molecule HN. The data for these potentials are listed in table 1.

Stallcop *et al* [26] provide integral collision values of  $\bar{Q}^{(\ell,s)}/\pi$  (except  $\bar{Q}^{(2,5)}$ ,  $\bar{Q}^{(3,4)}$  and  $\bar{Q}^{(3,5)}$ ). Our values are higher than those of Stallcop *et al* at low temperature ( $T < 10000$  K). The maximum relative difference is obtained in a range of temperature where collision N–H is very unlikely; therefore, for  $T = 1000$  K, we have discrepancies of 13%

B Sourd *et al***Table 1.** Parameter values of interaction potentials to collision H–N.

Interaction	State	Type	Parameter values	References
H–N	$X^3\Sigma^-$	HH	De = 3.5731 eV, re = 1.036 21 Å a = 2.365 70, $\beta$ = 0.518 079, $\gamma$ = 5.448 25	[24, 25]
	$^3\Sigma^-$	E	$V_0 = 73.788$ eV, $B = 2.379$ Å <sup>-1</sup>	

**Table 2.** Parameter values of interaction potentials to collision N–N.

Interaction	States	Type	Parameter values	References
N–N	$X^1\Sigma_g^+$	HH	De = 9.905 17 eV, re = 1.097 69 Å a = 2.951 54, $\beta$ = 2.148 62, $\gamma$ = 3.004 07	[24, 27–33]
	$A^3\Sigma_u^+$	HH	De = 3.680 66 eV, re = 1.286 60 Å a = 3.514 50, $\beta$ = 5.478 20, $\gamma$ = 3.028 59	
	$A'^5\Sigma_g^+$	HH	De = 0.42291 eV, re = 1.618 23 Å a = 6.953 67, $\beta$ = 1.647 08, $\gamma$ = 4.158 871	
	$^7\Sigma_u^+$	HH	De = 5.265 meV, re = 3.714 83 Å a = 5.863 80, $\beta$ = -4.851 21, $\gamma$ = 0.898 288	

**Table 3.** Parameter values of interaction potentials to collision N–O.

Interaction	States	Type	Parameter values	References
N–O	$X^2\Pi$	HH	De = 6.6144 eV, re = 1.150 77 Å a = 3.165 13, $\beta$ = 2.126 62, $\gamma$ = 4.053 47	[24, 36, 37]
	$a^4\Pi$	HH	De = 1.8485 eV, re = 1.417 Å a = 3.918 64, $\beta$ = 9.925 62, $\gamma$ = 5.060 10	
	$^6\Pi$	E	$V_0 = 1109.6$ eV, $B = 3.5581$ Å <sup>-1</sup>	
	$^2\Sigma$	E	$V_0 = 65.02$ eV, $B = 2.4178$ Å <sup>-1</sup>	
	$^4\Sigma$	E	$V_0 = 802.9$ eV, $B = 3.4679$ Å <sup>-1</sup>	
	$^6\Sigma$	E	$V_0 = 983.4$ eV, $B = 3.5096$ Å <sup>-1</sup>	

for  $\bar{Q}^{(1,1)}$  and 12% for  $\bar{Q}^{(2,2)}$ . For  $T > 4000$  K, the relative difference is lower than 3%.

For interaction N(<sup>4</sup>S)–N(<sup>4</sup>S), four potential energy curves are taken into account:  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ ,  $A'^5\Sigma_g^+$  and  $^7\Sigma_u^+$ . The potentials of the two strongly bound states of N<sub>2</sub> are obtained from spectroscopic and experimental data [24, 27, 28]. Complementary data for these states have been obtained from configuration interaction studies of Ermler *et al* [29]. The last two potentials have very small dissociation energies (particularly the  $^7\Sigma_u^+$  state). The potential for the  $^3\Sigma_g^+$  state has been studied by Krauss and Neumann [30] and Partridge *et al* [31] and their results are in good agreement, but we have preferred those of Partridge *et al* which are more recent. The potential for the  $^7\Sigma_u^+$  state has been extended to low values of internuclear distance with the obtained results of Ferrante and Stwalley [32]. The data for these potentials are listed in table 2.

We have compared our results with those obtained by Levin *et al* [34] and Biolsi and Holland [35]. Our data are in very good agreement with those of Levin *et al* [34] (particularly at high temperature) and Biolsi and Holland [35]. For  $T = 1000$  K our result is included between those of Levin and Biolsi.

Interaction N(<sup>4</sup>S)–O(<sup>3</sup>P) follows six potential energy curves:  $X^2\Pi$ ,  $a^4\Pi$ ,  $^6\Pi$ ,  $^2\Sigma$ ,  $^4\Sigma$  and  $^6\Sigma$ . The data are listed in table 3.

Our results are in good agreement with those of Levin *et al* [34] (particularly at high temperature): the relative difference, negligible above 10 000 K, is equal, respectively, to 3.8% and 2.7% for  $\bar{Q}^{(1,1)}$  and  $\bar{Q}^{(2,2)}$  at  $T = 6000$  K. This difference increases when the temperature decreases: it can reach 6%.

Interaction O(<sup>3</sup>P)–O(<sup>3</sup>P) follows 18 potential energy curves: see interaction C(<sup>3</sup>P)–C(<sup>3</sup>P). The data are listed in table 4.

In this case, we have compared the values of our collision integrals with those of Levin *et al* [34]. In the range temperature (3000 <  $T$  < 7000 K) for which the collision O(<sup>3</sup>P)–O(<sup>3</sup>P) is important, our results are in very good agreement with those of Levin: the maximum relative difference is below 2.5%.

**3.1.3. Interactions C(<sup>3</sup>P)–H(<sup>2</sup>S), C(<sup>3</sup>P)–O(<sup>3</sup>P) and H(<sup>2</sup>S)–O(<sup>3</sup>P).** For interaction C(<sup>3</sup>P)–H(<sup>2</sup>S) four potential energy curves are taken into account:  $X^2\Pi$ ,  $B^2\Sigma^-$ ,  $a^4\Sigma^-$  and  $b^4\Pi$ ; interaction C(<sup>3</sup>P)–O(<sup>3</sup>P) is described by 18 potential energy curves (see interaction C(<sup>3</sup>P)–C(<sup>3</sup>P)) and for interaction H(<sup>2</sup>S)–O(<sup>3</sup>P) there are also four potential energy curves as for C(<sup>3</sup>P)–H(<sup>2</sup>S) interaction. The data for these potentials are listed in table 5.

### 3.2. Neutral–charged interactions

The following 16 interactions are studied: C–C<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>–H, C–H<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>–N, C–N<sup>+</sup>, C<sup>+</sup>–O, C–O<sup>+</sup>, H–H<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>–N, H–N<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>–O, H–O<sup>+</sup>, N–N<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>–O, N–O<sup>+</sup> and O–O<sup>+</sup>.

**3.2.1. Interactions N(<sup>4</sup>S)–N<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P), N(<sup>4</sup>S)–O<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S), O(<sup>3</sup>P)–N<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P) and O(<sup>3</sup>P)–O<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S).** These four interactions are described using

- 12 potential energy curves  $X^2\Sigma_g^+$ ,  $A^2\Sigma_u^+$ ,  $^4\Sigma_g^+$ ,  $^4\Sigma_u^+$ ,  $^6\Sigma_g^+$ ,  $^6\Sigma_u^+$ ,  $D^2\Pi_g$ ,  $B^2\Pi_u$ ,  $^4\Pi_g$ ,  $^4\Pi_u$ ,  $^6\Pi_g$  and  $^6\Pi_u$  for N(<sup>4</sup>S)–N<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P),

**Table 4.** Parameter values of interaction potentials to collision O–O.

Interaction	States	Type	Parameter values	References
O–O	$b^1\Sigma_g^+$	HH	De = 3.5772 eV, re = 1.2269 Å $a = 3.75996$ , $\beta = 4.21172$ , $\gamma = 0.932099$	[38–44]
	$2^1\Sigma_g^+$	E	$V_0 = 948.13$ eV, $B = 3.2421 \text{ Å}^{-1}$	
	$A'^3\Sigma_u^+$	HH	De = 0.83049 eV, re = 1.52106 Å $a = 5.58325$ , $\beta = 52.0591$ , $\gamma = 2.47077$	
	$2^3\Sigma_u^+$	E	$V_0 = 978.88$ eV, $B = 3.2519 \text{ Å}^{-1}$	
	$1^5\Sigma_g^+$	E	$V_0 = 2010.2$ eV, $B = 3.8993 \text{ Å}^{-1}$	
	$2^5\Sigma_g^+$	E	$V_0 = 1689.7$ eV, $B = 3.453 \text{ Å}^{-1}$	
	$c^1\Sigma_u^-$	HH	De = 1.1121 eV, re = 1.5184 Å $a = 4.44766$ , $\beta = 14.2768$ , $\gamma = 1.97906$	
	$X^3\Sigma_g^-$	HH	De = 5.2141 eV, re = 1.2075 Å $a = 3.39788$ , $\beta = 4.23436$ , $\gamma = 3.07850$	
	$5^-\Sigma_u^-$	HH	De = 7.401 meV, re = 3.035 Å $a = 6.7048$ , $\beta = 9.2833$ , $\gamma = 1.2181$	
	$^1\Pi_g$	HH	De = 17.08 meV, re = 3.2226 Å $a = 5.39018$ , $\beta = 8.83439$ , $\gamma = 2.07834$	
	$^1\Pi_u$	HH	De = 2.585 meV, re = 3.639 Å $a = 6.4861$ , $\beta = 8.0082$ , $\gamma = 1.0946$	
	$^3\Pi_u$	HH	De = 27.73 meV, re = 2.91 Å $a = 4.80766$ , $\beta = 19.9624$ , $\gamma = 1.6192$	
	$^3\Pi_g$	E	$V_0 = 733.3$ eV, $B = 3.5882 \text{ Å}^{-1}$	
	$^3\Pi_g$	HH	De = 0.16 eV, re = 2.1167 Å $a = 5.50248$ , $\beta = 14.2535$ , $\gamma = 1.93411$	
	$^3\Pi_u$	HH	De = 4.35 meV, re = 3.264 Å $a = 7.4819$ , $\beta = 11.283$ , $\gamma = 1.2576$	
	$a^1\Delta_g$	HH	De = 4.2315 eV, re = 1.2156 Å $a = 3.51336$ , $\beta = 1.46520$ , $\gamma = 3.24691$	
	$A'^3\Delta_u$	HH	De = 0.9059 eV, re = 1.5135 Å $a = 5.34885$ , $\beta = 44.3777$ , $\gamma = 2.43003$	
	$^5\Delta_g$	E	$V_0 = 2190.0$ eV, $B = 3.264 \text{ Å}^{-1}$	

- 4 potential energy curves  $X^1\Sigma^+$ ,  $a^3\Sigma^+$ ,  $5\Sigma^+$  and  $7\Sigma^+$  for  $N(^4S)-O(^4S)$ ,
- 18 potential energy curves (see interaction C–C) for  $O(^3P)-N(^3P)$ ,
- 12 potential energy curves  $2^2\Sigma_g^+$ ,  $B^2\Sigma_u^+$ ,  $4\Sigma_g^+$ ,  $4\Sigma_u^+$ ,  $6\Sigma_g^+$ ,  $6\Sigma_u^+$ ,  $X^2\Pi_g$ ,  $A^2\Pi_u$ ,  $4\Pi_g$ ,  $4\Pi_u$ ,  $6\Pi_g$  and  $6\Pi_u$  for  $O(^3P)-O(^4S)$ .

The transport cross sections have been determined by Stallcop *et al.* [50] (for  $N-N^+$  and  $O-O^+$ ) and by Partridge *et al.* [51] (for  $N-O^+$  and  $N^+-O$ ) in the energy range 0.03–52 eV; then they are numerically integrated over the temperature to obtain the collision integrals.

3.2.2. *Interaction  $C(^3P)-C^+(^2P)$ .* For this interaction, we should have to take 24 potential energy curves:

- 12 doublets:  $2^2\Sigma_u^-$ ,  $2^2\Sigma_u^-$ ,  $2^2\Sigma_g^-$ ,  $2^2\Sigma_g^-$ ,  $2^2\Sigma_u^+$ ,  $2^2\Sigma_g^+$ ,  $2^2\Pi_u$ ,  $2^2\Pi_u$ ,  $2^2\Pi_g$ ,  $2^2\Pi_g$ ,  $2^2\Delta_u$ ,  $2^2\Delta_g$ ,
- 12 quartets:  $4^2\Sigma_u^-$ ,  $4^2\Sigma_u^-$ ,  $4^2\Sigma_g^-$ ,  $4^2\Sigma_g^-$ ,  $4^2\Sigma_u^+$ ,  $4^2\Sigma_g^+$ ,  $4^2\Pi_u$ ,  $4^2\Pi_u$ ,  $4^2\Pi_g$ ,  $4^2\Pi_g$ ,  $4^2\Delta_u$ ,  $4^2\Delta_g$ .

leading to a total statistical weight of 108. Moreover, for this charge transfer collision, we have to treat the odd and even values of  $\ell$  differently.

For  $\ell$  even, collision integrals are calculated classically, but to our knowledge only 16 potential energy curves are available in the literature leading to a statistical weight of 68 compared with 108 (total statistical weight). The data for these 16 potentials are listed in table 6.

To describe this collision, we have used 16 HH potentials and the other potentials (8) are repulsive leading to smaller collision integrals than HH potentials. That is why our values for collision integrals, for this interaction, are certainly overestimated.

For  $\ell$  odd, we have to take into account the charge transfer and the collision integrals are expressed with the two coefficients  $A_n$  and  $B_n$  defined previously. For these calculations, only three pairs of potentials may be used and the two parameters  $A_n$  and  $B_n$  are listed in table 7.

3.2.3. *Interactions  $C(^3P)-H(^1S)$  and  $H(^2S)-C^+(^2P)$ .* For these two interactions, two and four potential energy curves are taken into account:  $b^3\Sigma^-$  and  $3^3\Pi$  (for  $C-H^+$ ) and  $X^1\Sigma^+$ ,  $3^3\Sigma^+$ ,  $A^1\Pi$  and  $a^3\Pi$  (for  $H-C^+$ ). The data for these six potentials are listed in table 8.

3.2.4. *Interactions  $C(^3P)-N^+(^3P)$  and  $N(^4S)-C^+(^2P)$ .* For these interactions, we should take 18 potential energy curves (see interaction  $C(^3P)-C(^3P)$ ) for  $C-N^+$  and four potential energy curves ( $3^3\Sigma$ ,  $5^3\Sigma$ ,  $3^3\Pi$  and  $5^3\Pi$ ) for  $N-C^+$ . The total respective statistical weights are, respectively, 81 and 24. In spite of an intensive bibliographical research, we have not obtained significant data and we have kept only four potentials (two by interaction):  $1^3\Sigma$  and  $3^3\Sigma$  (for  $C-N^+$ ) with a statistical weight of 4 to compare with 81 and  $3^3\Sigma^-$  and  $3^3\Pi$  (for  $N-C^+$ ) with a statistical weight of 9 to compare with 24. The data for these four potentials are listed in table 9.

B Sourd *et al***Table 5.** Parameter values of interaction potentials to the collisions C–H, C–O and H–O.

Interaction	States	Type	Parameter values	References
C–H	$X^2\Pi$	HH	$De = 3.64$ eV, $re = 1.11979$ Å $a = 2.19555$ , $\beta = -0.136605$ , $\gamma = -9.67479$	[45]
	$B^2\Sigma^-$	HH	$De = 0.409$ eV, $re = 1.164$ Å $a = 5.34640$ , $\beta = 35.6209$ , $\gamma = 5.15168$	
	$a^4\Sigma^-$	HH	$De = 2.863$ eV, $re = 1.0892$ Å $a = 2.60173$ , $\beta = 0.04436$ , $\gamma = 7.10999$	
	$b^4\Pi$	E	$V_0 = 51.0$ eV, $B = 2.0604$ Å <sup>-1</sup>	
C–O	$X^1\Sigma_g^+$	HH	$De = 11.2421$ eV, $re = 1.1283$ Å $a = 2.59256$ , $\beta = -0.703103$ , $\gamma = -0.412251$	[24, 46, 47]
	$2^1\Sigma_g^+$	HH	$De = 0.486271$ eV, $re = 1.12821$ Å $a = 10.0638$ , $\beta = 180.904$ , $\gamma = 3.00513$	
	$a^3\Sigma_u^+$	HH	$De = 4.3206$ eV, $re = 1.3523$ Å $a = 2.83790$ , $\beta = -2.45705$ , $\gamma = -2.38773$	
	$2^3\Sigma_u^+$	E	$V_0 = 2300.9$ eV, $B = 4.3859$ Å <sup>-1</sup>	
	$1^5\Sigma_g^+$	HH	$De = 0.37008$ eV, $re = 2.0109$ Å $a = 4.66163$ , $\beta = 5.98837$ , $\gamma = 1.20608$	
	$2^5\Sigma_g^+$	E	$V_0 = 976.41$ eV, $B = 3.3131$ Å <sup>-1</sup>	
	$I^1\Sigma_u^-$	HH	$De = 3.17266$ eV, $re = 1.3911$ Å $a = 3.02875$ , $\beta = -0.507385$ , $\gamma = -10.6001$	
	$e^3\Sigma_g^-$	HH	$De = 3.27856$ eV, $re = 1.3839$ Å $a = 3.03340$ , $\beta = 0.475024$ , $\gamma = 9.86674$	
	$5\Sigma_u^-$	E	$V_0 = 1413.8$ eV, $B = 3.4625$ Å <sup>-1</sup>	
	$A^1\Pi$	HH	$De = 3.17373$ eV, $re = 1.2353$ Å $a = 3.73761$ , $\beta = 6.59476$ , $\gamma = 1.44859$	
	$2^1\Pi$	E	$V_0 = 286.28$ eV, $B = 2.8427$ Å <sup>-1</sup>	
	$a^3\Pi$	HH	$De = 5.2057$ eV, $re = 1.20574$ Å $a = 3.27123$ , $\beta = 3.60632$ , $\gamma = 3.15763$	
	$2^3\Pi$	E	$V_0 = 103.57$ eV, $B = 2.4885$ Å <sup>-1</sup>	
	$1^5\Pi$	HH	$De = 0.42477$ eV, $re = 1.651$ Å $a = 5.51056$ , $\beta = 12.7907$ , $\gamma = 1.38582$	
	$2^5\Pi$	E	$V_0 = 641.06$ eV, $B = 3.1759$ Å <sup>-1</sup>	
	$D^1\Delta_g$	HH	$De = 3.0681$ eV, $re = 1.3985$ Å $a = 3.10149$ , $\beta = 1.34418$ , $\gamma = 5.80254$	
$d^3\Delta_u$	HH	$De = 3.6637$ eV, $re = 1.3696$ Å $a = 2.97736$ , $\beta = -0.429133$ , $\gamma = -11.8953$		
$5\Delta_g$	E	$V_0 = 968.09$ eV, $B = 3.2431$ Å <sup>-1</sup>		
H–O	$X^2\Pi$	HH	$De = 4.621$ eV, $re = 0.96966$ Å $a = 2.22609$ , $\beta = -0.175663$ , $\gamma = -9.93909$	[24, 48, 49]
	$2\Sigma^-$	E	$V_0 = 57.988$ eV, $B = 2.6077$ Å <sup>-1</sup>	
	$4\Sigma^-$	E	$V_0 = 72.109$ eV, $B = 3.0049$ Å <sup>-1</sup>	
	$4\Pi$	E	$V_0 = 64.443$ eV, $B = 2.4063$ Å <sup>-1</sup>	

Note that the ground state of CN<sup>+</sup> molecule dissociates on N(<sup>2</sup>D)–C<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P).

**3.2.5. Interactions C(<sup>3</sup>P)–O<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S) and O(<sup>3</sup>P)–C<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P).** For the C(<sup>3</sup>P)–O<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S) interaction, six potential energy curves are taken into account (see interaction C(<sup>3</sup>P)–N(<sup>4</sup>S)).

To describe this interaction (O(<sup>3</sup>P)–C<sup>+</sup>(<sup>2</sup>P)), we should take 12 potential energy curves (six doublets: <sup>2</sup>Σ<sup>-</sup>(2), <sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>2</sup>Π(2), <sup>2</sup>Δ and six quartets: <sup>4</sup>Σ<sup>-</sup>(2), <sup>4</sup>Σ<sup>+</sup>, <sup>4</sup>Π(2), <sup>4</sup>Δ). But to our knowledge, we cannot find any data for the two potentials, <sup>2</sup>Σ<sup>-</sup> and <sup>2</sup>Π, in the literature, therefore, the statistical weight for the other ten states is equal to 42 instead of 54. The data for these 16 potentials are listed in table 10.

**3.2.6. Interaction H(<sup>2</sup>S)–H<sup>+</sup>(<sup>1</sup>S).** As for interaction C–C<sup>+</sup> (charge transfer), we have to treat the odd values of  $l$  differently from the even values.

For  $l$  even, we use two energy potential curves: <sup>2</sup>Σ<sub>u</sub> and <sup>2</sup>Σ<sub>g</sub>. The data for these two potentials are listed in table 11.

For  $l$  odd, we have retained the charge exchange cross sections of Krstic and Schultz [63] which lead to the following values, for the parameters allowing the determination of collision integrals:

$$A_n = 28.72 \text{ Å} \quad \text{and} \quad B_n = 1.302 \text{ Å}.$$

These results are in good agreement with those of the literature [20, 64].

**3.2.7. Interactions H(<sup>2</sup>S)–N<sup>+</sup>(<sup>3</sup>P) and N(<sup>4</sup>S)–H<sup>+</sup>(<sup>1</sup>S).** For these two interactions, four potential energy curves ( $a^2\Sigma$ , <sup>4</sup>Σ,  $X^2\Pi$  and <sup>4</sup>Π) for H–N<sup>+</sup> and one ( $a^4\Sigma$ ) for N–H<sup>+</sup> are taken into account. The data for these five potentials are listed in table 12.

**3.2.8. Interactions H(<sup>2</sup>S)–O<sup>+</sup>(<sup>4</sup>S) and O(<sup>3</sup>P)–H<sup>+</sup>(<sup>1</sup>S).** For these two interactions, two potential energy curves (<sup>3</sup>Σ and

**Table 6.** Parameters values of interaction potentials to collision C–C<sup>+</sup>.

Interaction	States	Type	Parameters values	References
C–C <sup>+</sup>	$1^2\Sigma_u^-$	HH	De = 1.951 eV, re = 1.963 Å a = 3.857 76, $\beta$ = 26.9788, $\gamma$ = 1.702 66	[52–54]
	$1^2\Sigma_g^-$	HH	De = 4.038 eV, re = 1.434 Å a = 3.030 98, $\beta$ = 0.682 042, $\gamma$ = 6.692 96	
	$2^2\Sigma_u^+$	HH	De = 1.9619 eV, re = 1.227 Å a = 5.778 26, $\beta$ = 74.2892, $\gamma$ = 2.461 20	
	$2^2\Sigma_g^+$	HH	De = 4.020 eV, re = 1.455 Å a = 2.658 77, $\beta$ = –3.033 65, $\gamma$ = 0.029 9367	
	$1^2\Pi_u$	HH	De = 4.990 eV, re = 1.303 Å a = 3.147 18, $\beta$ = 2.648 06, $\gamma$ = 2.352 36	
	$2^2\Pi_u$	HH	De = 4.038 eV, re = 1.503 Å a = 3.291 18, $\beta$ = 14.3428, $\gamma$ = 1.794 04	
	$1^2\Pi_g$	HH	De = 2.713 eV, re = 1.275 Å a = 5.253 66, $\beta$ = 59.2901, $\gamma$ = 2.165 48	
	$2^2\Pi_g$	HH	De = 0.5387 eV, re = 1.6139 Å a = 6.445 99, $\beta$ = 73.9363, $\gamma$ = 2.310 61	
	$2^2\Delta_u$	HH	De = 1.295 eV, re = 1.371 Å a = 5.688 22, $\beta$ = 41.6123, $\gamma$ = 2.364 44	
	$2^2\Delta_g$	HH	De = 4.324 eV, re = 1.439 Å a = 2.805 81, $\beta$ = –0.252 642, $\gamma$ = –37.7484	
	$1^4\Sigma_u^-$	HH	De = 3.2848 eV, re = 1.354 Å a = 3.969 15, $\beta$ = 22.4014, $\gamma$ = 2.317 63	
	$X^4\Sigma_g^-$	HH	De = 5.780 eV, re = 1.4129 Å a = 2.541 71, $\beta$ = –2.467 78, $\gamma$ = 0.889 564	
	$4^2\Sigma_u^+$	HH	De = 2.272 eV, re = 1.974 Å a = 2.077 34, $\beta$ = –4.447 73, $\gamma$ = –1.177 64	
	$1^4\Pi_g$	HH	De = 4.408 eV, re = 1.270 Å a = 3.863 18, $\beta$ = 17.6604, $\gamma$ = 1.474 41	
	$2^4\Pi_g$	HH	De = 0.642 eV, re = 1.535 Å a = 6.092 39, $\beta$ = 32.0301, $\gamma$ = 1.702 90	
	$1^4\Delta_u$	HH	De = 2.307 eV, re = 1.947 Å a = 2.188 41, $\beta$ = –2.882 54, $\gamma$ = –1.746 61	

**Table 7.** Parameter values of interaction potentials to collision C–C<sup>+</sup> (charge transfer).

States	$A_n$	$B_n$	References
$1^2\Pi$	15.7180	0.669 948	[52, 53]
$2^2\Pi$	19.7495	0.886 696	
$2^2\Delta$	21.8457	0.972 327	

$5\Sigma$ ) for H–O<sup>+</sup> and two ( $X^3\Sigma$  and  $3\Pi$ ) for O–H<sup>+</sup> are taken into account. The data for these four potentials are listed in table 13.

3.2.9. *Interactions C<sup>++</sup>, N<sup>++</sup>, O<sup>++</sup> - C, H, N and O.* To describe these interactions we use polarizability potential defined previously. Table 14 gives the dipolar polarizability values of species C, H, N and O and the corresponding coefficient  $V_{xp}$ .

### 3.3. Electron–neutral interactions

The following four interactions are successively studied: e–C, e–H, e–N and e–O.

3.3.1. *Interaction e–C.* For this interaction, only scanty data exist in the literature. Between 0.14 and 6.7 eV, the differential cross sections of Thomas and Nesbet [70] are numerically integrated to obtain the transport cross sections  $Q^{(\ell)}$ . For lower and higher energies, the cross sections are extrapolated.

The value of the total elastic cross section that we obtain,  $Q_T = 15.0 \text{ \AA}^2$  at 7 eV, must be compared with that of Joshipura and Patel [71],  $Q_T = 15.0 \text{ \AA}^2$  (elastic and inelastic) at 10 eV.

3.3.2. *Interaction e–H.* For high energies (from 10 to 700 eV), the differential cross sections of Williams [72] have been used and they have been complemented by those of van de Ree [73].

For energies between 0.1 and 10 eV, Williams [74] still provides the differential cross sections allowing one to calculate transport cross section  $Q^{(\ell)}$ . These values are in good agreement with those of Burke *et al* [75] who have calculated the singlet and triplet partial wave elastic phase shifts  $\eta_\ell$  for  $\ell = 0, 1, 2$  and 3 for electron–hydrogen atom. If  $S$  is the total spin of two electrons (incident electron and electron of hydrogen atom),  $S = 0$  for the singlet states and  $S = 1$  for the triplet states, the multiplicity of states being  $2S+1$ . From these phase shifts,  $Q_{\text{singlet}}^{(\ell)}$  and  $Q_{\text{triplet}}^{(\ell)}$  have been calculated and the resulting transport cross section  $Q^{(\ell)}$  is obtained taking into account the multiplicity of states:

$$Q^{(\ell)} = \frac{Q_{\text{singlet}}^{(\ell)} + 3Q_{\text{triplet}}^{(\ell)}}{4}. \quad (17)$$

For  $\ell > 3$ , we have obtained  $\eta_\ell$  using relation (10) and the static electric dipole polarizability is in a.u.:  $\alpha = 4.5a_0^3$  where  $a_0$  is Bohr radius [69].

B Sourd *et al***Table 8.** Parameter values of interaction potentials to collisions C-H<sup>+</sup> and H-C<sup>+</sup>.

Interactions	States	Type	Parameter value	References
C-H <sup>+</sup>	$b^3\Sigma^-$	HH	De = 1.80 eV, re = 1.2446 Å $a = 3.50723, \beta = 16.6471, \gamma = 1.57579$	[24, 55, 56]
	$^3\Pi$	E	$V_0 = 27.00$ eV, $B = 1.814$ Å <sup>-1</sup> (low energy) $V_0 = 90.20$ eV, $B = 2.834$ Å <sup>-1</sup> (high energy)	
	H-C <sup>+</sup>	$X^1\Sigma^+$	HH	
$^3\Sigma^+$		E	$V_0 = 70.54$ eV, $B = 2.042$ Å <sup>-1</sup>	
$A^1\Pi$		HH	De = 1.040 eV, re = 1.2425 Å $a = 3.59104, \beta = 10.1122, \gamma = 1.37510$	
$a^3\Pi$		HH	De = 3.0735 eV, re = 1.1361 Å $a = 2.24192, \beta = -0.530615, \gamma = -1.52644$	

**Table 9.** Parameter values of interaction potentials to the collisions C-N<sup>+</sup> and N-C<sup>+</sup>.

Interactions	States	Type	Parameter values	References
C-N <sup>+</sup>	$^1\Sigma$	HH	De = 4.4127 eV, re = 1.364 Å $a = 2.83049, \beta = 0.248869, \gamma = 2.30015$	[24, 57-59]
	$^3\Sigma$	HH	De = 7.0519 eV, re = 1.160 Å $a = 3.72674, \beta = 3.85771, \gamma = 7.531129$	
N-C <sup>+</sup>	$^3\Sigma$	HH	De = 4.168 eV, re = 1.360 Å $a = 3.02339, \beta = 2.28222, \gamma = 1.76258$	
	$a^3\Pi$	HH	De = 5.078 eV, re = 1.241 Å $a = 2.93887, \beta = 6.46459, \gamma = 1.62572$	

**Table 10.** Parameter values of interaction potentials to collisions C-O<sup>+</sup> and O-C<sup>+</sup>.

Interactions	States	Type	Parameter values	References
C-O <sup>+</sup>	$^2\Sigma$	E	$V_0 = 9954.6$ eV, $B = 5.108$ Å <sup>-1</sup>	[60-62]
	$^4\Sigma$	HH	De = 6.30 eV, re = 1.528 Å $a = 6.22530, \beta = 31.6082, \gamma = 1.67408$	
	$^6\Sigma$	HH	De = 2.13 eV, re = 1.457 Å $a = 4.55333, \beta = 12.7445, \gamma = 1.65312$	
	$^2\Pi$	E	Confused with $^2\Sigma$ state (low energy) $V_0 = 131.51$ eV, $B = 2.6244$ Å <sup>-1</sup> (high energy)	
	$^4\Pi$	E	$V_0 = 15.537$ eV, $B = 1.5766$ Å <sup>-1</sup> (low energy) $V_0 = 1562.8$ eV, $B = 4.8739$ Å <sup>-1</sup> (high energy)	
O-C <sup>+</sup>	$^6\Pi$	E	$V_0 = 11411.9$ eV, $B = 4.8264$ Å <sup>-1</sup>	
	$1^2\Sigma^-$	HH	De = 0.663 eV, re = 1.370 Å $a = 7.18321, \beta = 134.931, \gamma = 2.97335$	
	$2^2\Sigma^-$	E	$V_0 = 1353.0$ eV, $B = 3.7015$ Å <sup>-1</sup>	
	$X^2\Sigma^+$	HH	De = 8.5101 eV, re = 1.11514 Å $a = 3.00738, \beta = 2.05741, \gamma = 2.63885$	
	$A^2\Pi$	HH	De = 5.9401 eV, re = 1.246 Å $a = 2.85073, \beta = 0.00197691, \gamma = 2.37575$	
	$D^2\Pi$	HH	De = 0.40074 eV, re = 1.936 Å $a = 4.53811, \beta = 9.94848, \gamma = 4.06354$	
	$C^2\Delta$	HH	De = 0.69763 eV, re = 1.34 Å $a = 6.51857, \beta = 68.3219, \gamma = 6.37007$	
	$1^4\Sigma_g^-$	HH	De = 1.1499 eV, re = 1.367 Å $a = 3.84716, \beta = -16.4196, \gamma = -1.94271$	
	$a^4\Sigma_g^+$	HH	De = 5.936 eV, re = 1.315 Å $a = 4.31917, \beta = 26.4320, \gamma = 2.24395$	
	$b^4\Pi$	HH	De = 1.4342 eV, re = 1.842 Å $a = 2.70469, \beta = 0.525701, \gamma = 2.29583$	
	$1^4\Delta$	HH	De = 1.7209 eV, re = 1.336 Å $a = 4.18899, \beta = 6.10003, \gamma = 1.71112$	

Below 0.1 eV, the data of Burke *et al* [75] have been extrapolated. At low energy, only the first quantum phase shift  $\eta_o$  contributes to the calculation of the elastic differential cross section. For the triplet state of the e-H system, according

to the quantum phase shifts given by Burke *et al* [75],  $\eta_o$  has almost reached convergence at 0.1 eV. Consequently, the  $Q_{\text{triplet}}^{(\ell)}$  curves are directly extrapolated. However, for the singlet state of the e-H system,  $\eta_o$  being far from

**Table 11.** Parameter values of interaction potential to collision C–C<sup>+</sup>.

Interaction	States	Type	Parameter values	References
H–H <sup>+</sup>	<sup>2</sup> Σ <sub>u</sub>	MM	De = 3.018 eV, re = 1.058 Å β <sub>o</sub> = 1.3870 Å <sup>-1</sup> , γ = 0.0135, λ = 0.0117	[16, 24]
	<sup>2</sup> Σ <sub>g</sub>	HH	De = 2.791 eV, re = 1.060 Å A = 1.57399, β = -4.79012, γ = -0.205318	

**Table 12.** Parameter values of interaction potentials to collisions H–N<sup>+</sup> and N–H<sup>+</sup>.

Interactions	States	Type	Parameter values	References
H–N <sup>+</sup>	<i>a</i> <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup>	HH	De = 1.7408 eV, re = 1.251 Å a = 2.12808, β = -1.66254, γ = -1.24471	[24, 65]
	<sup>4</sup> Σ <sup>-</sup>	E	V <sub>0</sub> = 280.00 eV, B = 2.7005 Å <sup>-1</sup>	
	<i>X</i> <sup>2</sup> Π	HH	De = 4.7038 eV, re = 1.073 Å a = 1.97248, β = 0.455280, γ = 1.37107	
N–H <sup>+</sup>	<sup>4</sup> Π	E	V <sub>0</sub> = 696.38 eV, B = 3.7413 Å <sup>-1</sup>	
	<i>a</i> <sup>4</sup> Σ	HH	De = 3.6736 eV, re = 1.096 Å a = 1.97234, β = 0.567707, γ = 1.63760	

**Table 13.** Parameter values of interaction potentials to collisions H–O<sup>+</sup> and O–H<sup>+</sup>.

Interactions	States	Type	Parameter values	References
H–O <sup>+</sup>	<sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	E	V <sub>0</sub> = 49.764 eV, B = 1.7162 Å <sup>-1</sup> (low energy) V <sub>0</sub> = 77.047 eV, B = 1.9863 Å <sup>-1</sup> (high energy)	[24, 66–68]
	<sup>5</sup> Σ <sup>-</sup>	HH	De = 0.011 eV, re = 4.47 Å a = 6.37226, β = 14.7738, γ = 1.21230	
O–H <sup>+</sup>	<i>X</i> <sup>3</sup> Σ <sup>-</sup>	HH	De = 5.2806 eV, re = 1.0289 Å a = 1.84060, β = -1.82296, γ = 0.00192700	
	<i>A</i> <sup>3</sup> Π	HH	De = 1.7543 eV, re = 1.1354 Å a = 2.41502, β = -1.43969, γ = -1.68972	

**Table 14.** Dipolar polarizability values of species C, H, N and O and the corresponding coefficient  $V_{xp}$ .

Species	$\alpha_x$ (Å <sup>3</sup> ) [69]	$V_{xp}$ (eV Å <sup>4</sup> )
C	1.7831	25.68
H	0.6668	9.602
N	1.0904	15.70
O	0.7014	10.10

convergence, it is extrapolated using linear dependence on energy.

**3.3.3. Interaction e–N.** The elastic collision differential cross sections of Stepanek [76] for energies between 20 and 500 eV and those of Blaha and Davis [77] for energies between 5 and 20 eV are numerically integrated. For 20 eV, our results calculated from the data of these two authors are very close:  $Q^{(1)} = 6.5 \text{ Å}^2$  [76] compared with  $Q^{(1)} = 6.2 \text{ Å}^2$  [77].

For 0.01 eV, we have assumed that only the first quantum phase shift ( $\eta_o$ ) is different from zero, therefore the following relationships are used:

$$Q_T = Q^{(1)} = Q^{(3)}, Q^{(2)} = 2Q^{(1)}/3.$$

For these values of energies, the data of Stepanek [76] for  $Q_T$  are taken into account. Then for low energies (from 0.01 to 5 eV), the cross sections are interpolated.

**3.3.4. Interaction e–O.** For energies between 8.7 and 100 eV, the differential cross sections of Joshipura are used [78].

For energies between 0.54 and 8.7 eV, the phase shifts of Williams and Allen [79] are used and extrapolated down to 0.14 eV.

As for interaction e–N, for 0.01 eV, we have assumed that only the first quantum phase shift ( $\eta_o$ ) is different from zero. For these values of energies, the data of Itikawa [80] for  $Q^{(l)}$  are taken into account. Then for low energies (from 0.01 to 0.14 eV), the cross sections are interpolated.

## 4. Results

The mixture elements considered in the calculation are the following: e, C, H, N and O. The method used, to calculate the plasma composition, consists of minimizing the Gibbs free energy with mass conservation and electrical neutrality equations. The minimization is achieved using Lagrange's multipliers and the solution of the corresponding set of equations is based on the steepest descent method [81]. The developed computer code takes into account the Debye corrections related to the high densities of the charged particles.

We give some examples of transport properties for the following plasma mixtures:

- mixture 1: water plasma H<sub>2</sub>O (e/H/O),
- mixture 2: carbon dioxide CO<sub>2</sub> (e/C/O),
- mixture 3: equimolar mixture of CO–H<sub>2</sub>O (e/C/H/O),
- mixture 4: total combustion of CH<sub>4</sub> in air (e/C/H/N/O).

From these basic elements (e/C/H/N/O) all other composition mixtures and transport properties can be calculated.

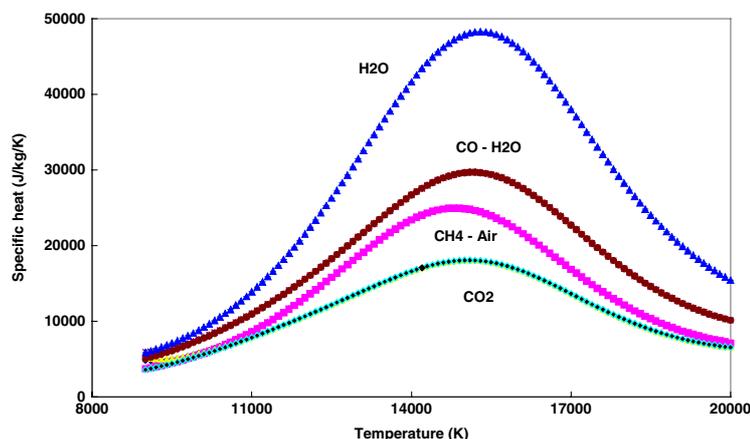
B Sourd *et al*

Figure 1. Temperature dependence of the specific heat at constant pressure ( $p = 1$  bar).

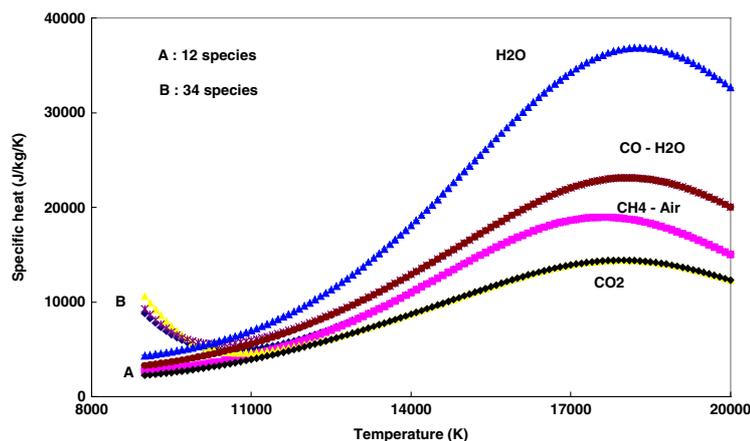


Figure 2. Temperature dependence of the specific heat at constant pressure ( $p = 10$  bar).

#### 4.1. Composition validity

We must know the plasma composition to calculate the transport properties. In this study devoted to high temperature calculations we have restricted the species number to 12: e, C, H, N, O, C<sup>+</sup>, H<sup>+</sup>, N<sup>+</sup>, O<sup>+</sup>, C<sup>++</sup>, N<sup>++</sup> and O<sup>++</sup> (we have neglected negative ions as O<sup>-</sup> and C<sup>-</sup>). But at low temperatures twenty diatomic molecules such as H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, OH, NH, C<sub>2</sub>, CO, CH, CN, N<sub>2</sub><sup>+</sup>, O<sub>2</sub><sup>+</sup>, NO<sup>+</sup>, H<sub>2</sub><sup>+</sup>, OH<sup>+</sup>, NH<sup>+</sup>, C<sub>2</sub><sup>+</sup>, CO<sup>+</sup>, CH<sup>+</sup> and CN<sup>+</sup> may appear. To test the validity of our composition, we compare the values of the specific heat at constant pressure  $C_p$  obtained with 12 species at those values determined taking into account 34 species.

Figures 1 and 2 show the evolution of  $C_p$  versus temperature for the four mixtures, respectively, for  $p = 1$  bar and  $p = 10$  bar.

For  $p = 1$  bar, as shown in figure 1, the  $C_p$  values are quite the same whatever the species number retained to determine the composition (12 or 34 species). However, for

$p = 10$  bar, discrepancies appear for  $T < 11\,000$  K due to recombination reactions (e.g.  $C + O \rightarrow CO$ ) and the diatomic molecule densities are not insignificant. Then the molecule-atom interactions must be taken into account for the calculated transport properties. In conclusion, the temperature ranges for our transport properties are 9000–20 000 K for  $p = 1$  bar and 11 000–20 000 K for  $p = 10$  bar. For intermediate pressure, the lower temperature is bounded by 9000 and 11 000 K.

#### 4.2. Transport properties

The thermal conductivity, viscosity and electrical conductivity have been calculated versus temperature and for several pressures.

**4.2.1. Thermal conductivity.** The total thermal conductivity ( $\kappa_{\text{tot}}$ ) is the sum of four components: the translational thermal conductivity of the electron ( $\kappa_{\text{te}}$ ) and of the heavy particles

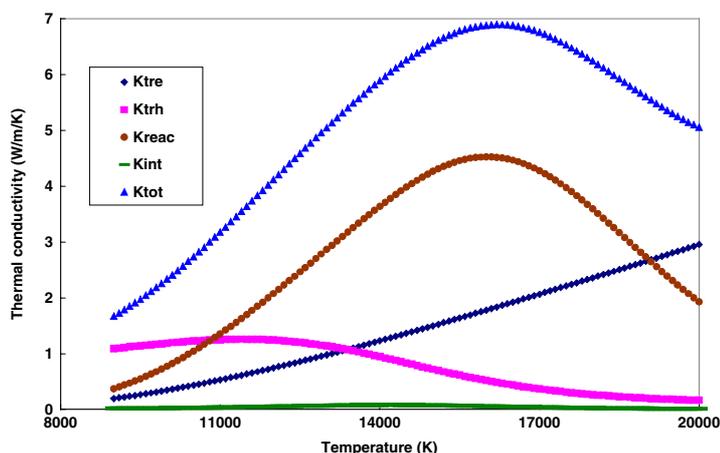


Figure 3. Dependence on temperature of thermal conductivities for mixture 3 and  $p = 3$  bar.

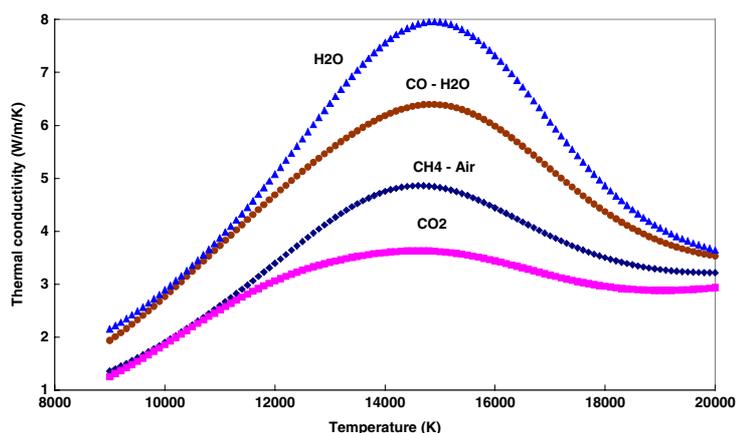


Figure 4. Dependence on temperature of thermal conductivities for  $p = 1$  bar.

( $\kappa_{\text{trh}}$ ), the reaction thermal conductivity ( $\kappa_{\text{react}}$ ) due to chemical reactions (dissociation, ionization, . . .) and the internal thermal conductivity ( $\kappa_{\text{int}}$ ) due to internal energy of particles. Figure 3 depicts the dependence on temperature, for mixture 3 and  $p = 3$  bar, of the thermal conductivity and of these four components.

At low temperatures, the translational contribution of heavy species is dominant. At high temperatures, the translational contribution of electrons seems to dominate the behaviour of thermal conductivity. At intermediate temperatures, the reaction thermal conductivity, due to the ionization reactions, is more important than other conductivities. Finally, the contribution of the internal thermal conductivity is always negligible whatever may be the temperature (only few energies are stored by atomic species: neutral and ions).

Figure 4 shows the thermal conductivity of four mixtures versus temperature for  $p = 1$  bar.

The shape of the curves is imposed by the reaction thermal conductivity. The peaks (at about 15 000 K) may be attributed to the first ionization reaction:  $X \rightarrow X^+ + e$ . At 20 000 K and for  $\text{CO}_2$ , it may be noted that the thermal conductivity increases mainly due to  $\text{C}^+ \rightarrow \text{C}^{++} + e$ . Recall that for pure gas  $\kappa = f(T/m)$  where  $m$  is the mass of the species. We have  $m_{\text{H}} \ll m_{\text{C}}, m_{\text{N}}$  and  $m_{\text{O}}$ , under the assumption that all collision integrals are of the same order of magnitude; the position of the four curves may be given by the value of the ratio of stoichiometric number  $R = s_{\text{H}}/(s_{\text{C}} + s_{\text{N}} + s_{\text{O}})$ . For the four mixtures we have, respectively,  $R_1 = 2$  (for  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $s_{\text{H}} = 2$ ,  $s_{\text{O}} = 1$  and  $s_{\text{C}} = s_{\text{N}} = 0$  leading to  $R_1 = 2$ ),  $R_2 = 0$  ( $\text{CO}_2$ ),  $R_3 = 2/3$  ( $\text{CO-H}_2\text{O}$ ) and  $R_4 = 0.2$  ( $\text{CH}_4\text{-Air}$ ): the thermal conductivity increases as  $R$  increases.

4.2.2. Viscosity. Figure 5 depicts the viscosity dependence on temperature for mixture 4 and for the four values of pressure.

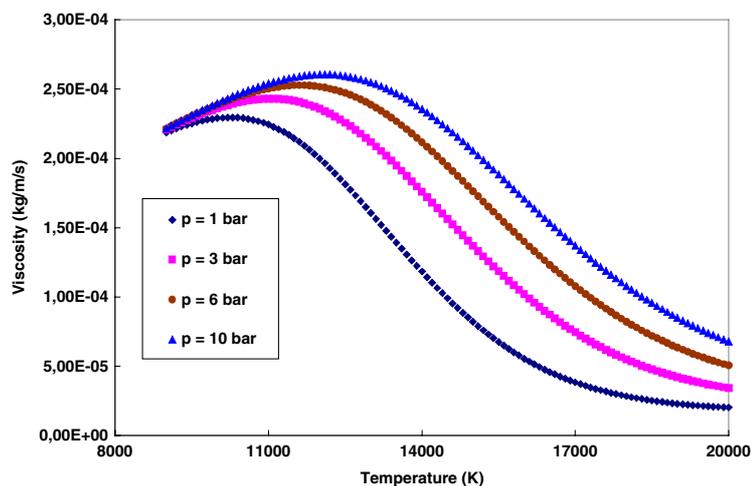
B Sourd *et al*

Figure 5. Dependence on temperature of the viscosity for mixture 4.

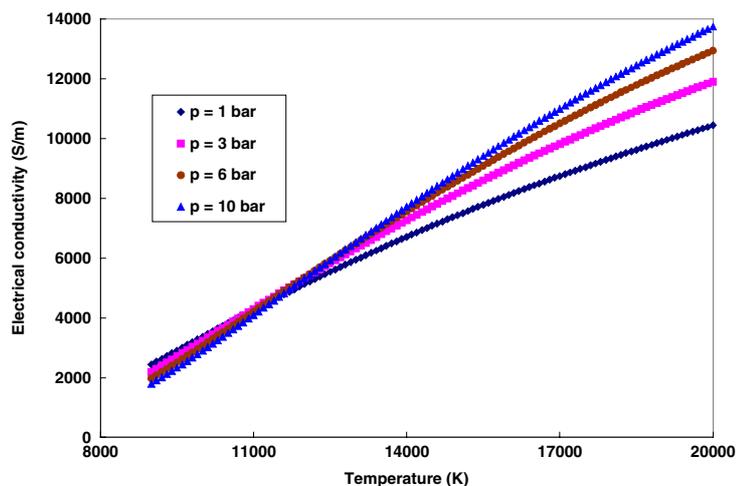


Figure 6. Dependence on temperature of the electrical conductivities for mixture 2 and for the four values of pressure.

The temperature position of the maxima ( $T_{\max}$ ) shows the boundary between a gas weakly ionized and plasma controlled by ion–ion collisions. As shown in figure 5,  $T_{\max} = 10\,500$  K for  $p = 1$  bar up to  $T_{\max} = 12\,000$  K for  $p = 10$  bar: ionization reaction is delayed by pressure. At low temperature, the values of viscosity depend principally on neutral–neutral collisions for which the average collision integrals vary smoothly with temperature. So in this region the viscosity increases with  $T^{1/2}$  [2]. At higher temperatures ( $T > T_{\max}$ ) ionization occurs and the ion–ion collision integrals are very large leading to the decrease in viscosity.

**4.2.3. Electrical conductivity.** In figure 6, we show the electrical conductivity versus temperature for mixture 2 and for the four values of pressure.

Since this transport coefficient is directly linked to the degree of ionization, it increases with temperature (for a given pressure) as the electron density  $n_e$ . It may be observed that, for  $T = 20\,000$  K, the electrical conductivity increases as pressure increases: the degree of ionization is quite the same for the two pressures (the electron molar fraction is, respectively, 0.48 and 0.42 for  $p = 1$  and 10 bar leading to  $n_e(10\text{ bar}) \gg n_e(1\text{ bar})$ ). In contrast, at low temperatures, the electrical conductivity decreases as pressure increases: the ionization reaction is delayed.

## 5. Conclusion

This paper is devoted to the calculation of transport coefficients in several mixtures ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO-H}_2\text{O}$  and  $\text{CH}_4\text{-air}$

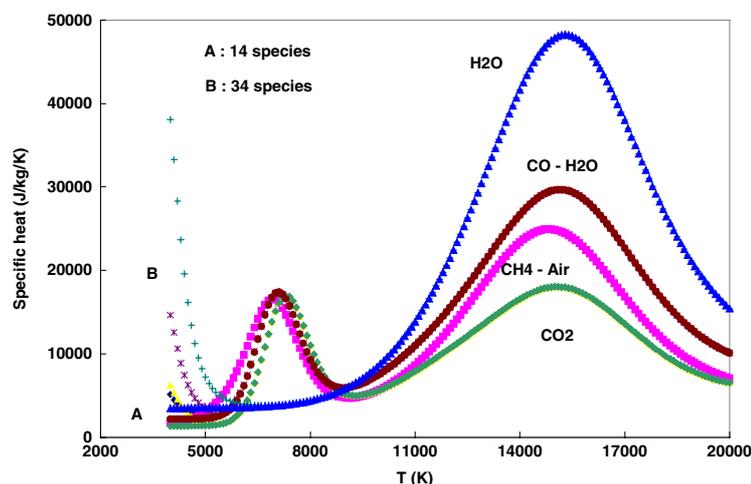


Figure 7. Temperature dependence of the specific heat at constant pressure ( $p = 1$  bar).

plasmas) in the temperature range from 9000 to 20 000 K and for four pressures ( $p = 1, 3, 6$  and 10 bar). The plasma composition is obtained by the minimization of the Gibbs free energy. For this study, we have determined the transfer cross sections (leading to the integral collisions) for ten neutral–neutral interactions, 16 ion–neutral interactions and four electron–neutral interactions. Moreover multicharged ions–neutral interactions are described using the polarizability potential and the charged–charged interactions which depend on temperature and electron density are calculated in the computer code.

Then the influence of plasma composition on the transport properties has been investigated, particularly for thermal conductivity including the reactional contribution. In a mixture consisting of only atomic species, an ion-dominated regime occurs all the more quickly as pressure is low and strongly influences the transport coefficients, particularly through the Coulomb collision integrals. The change in the collision integrals from neutral–neutral interactions to charged–charged interactions drastically reduces the transport coefficients since the Coulomb integral collisions are two to three orders of magnitude higher than the collision integrals of neutral species. Moreover, the electrical conductivity was observed to be weakly pressure dependent.

For  $T < 9000$  K ( $p = 1$  bar) and  $T < 11000$  K ( $p = 10$  bar), associated reactions occur leading to diatomic molecules. For the four considered mixtures, among the ten neutral molecules which may be created, CO and N<sub>2</sub> are the most chemically stable molecules: their dissociation energies are, respectively, 11.1 eV and 9.8 eV. The other relatively stable molecules are C<sub>2</sub> (6.2 eV), CN (7.8 eV) and NO (6.5 eV) but they are hardly challenged by CO and N<sub>2</sub> (C or/and N atoms appear in their chemical composition). The other five molecules have dissociation energies, less than 5 eV. Therefore, for the lower temperatures, to describe the chemical composition, we have introduced only two more species, CO and N<sub>2</sub>, of the twelve species taken into account in this study.

This assumption is justified in figure 7 which depicts the specific heat dependence on temperature for  $p = 1$  bar and for the four mixtures.

As shown in figure 7, the temperature range may be extended down to 5000 K for the three mixtures (CO<sub>2</sub>, CO–H<sub>2</sub>O and CH<sub>4</sub>–air) and 6500 K for H<sub>2</sub>O plasma. For this extension, we will have to calculate two electron–neutral interactions, 11 neutral–neutral interactions and the CO–charged and N<sub>2</sub>–charged interactions will be described using the polarizability potential.

So we dispose of a database for thermodynamic properties and transport coefficients (at equilibrium and non-equilibrium) such as viscosity, electrical conductivity and thermal conductivity, ordinary diffusion coefficients ( $D_{ij}$  where  $i$  and  $j$  are, respectively, the indexes of the  $i$ th and  $j$ th species, and by definition  $D_{ii} = 0$ ) and thermal diffusion coefficients ( $D_i^T$  where  $i$  is the index of  $i$ th species). Tabulations of these properties, for e/C/H/N/O plasma mixtures and for  $9000 < T < 20000$  K, are available on request from J. A.

#### Acknowledgment

This work has been partly supported by EUROPLASMA.

#### References

- [1] Chapman S and Cowling T G 1970 *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases* 3rd edn (Cambridge: Cambridge University Press)
- [2] Hirschfelder J O, Curtiss C F and Bird R B 1964 *Molecular Theory Of Gases And Liquids* 2nd edn (New York: Wiley)
- [3] Murphy A B 1993 Diffusion in equilibrium mixtures of ionized gases *Phys. Rev. E* **48** 3594–603
- [4] Murphy A B 1997 Demixing in free-burning arcs *Phys. Rev. E* **55** 7473–94
- [5] Devoto R S 1966 Transport properties of ionized monoatomic gases *Phys. Fluids* **9** 1230–40

B Sourd *et al*

- [6] Devoto R S 1967 Simplified expressions for the transport properties of ionized monoatomic gases *Phys. Fluids* **10** 2105–12
- [7] Bonnefoi C 1983 Contribution to the study of methods to solve the Boltzmann's equation in a two-temperature plasma: example Ar-H<sub>2</sub> mixture *State Thesis* University of Limoges, France (in French)
- [8] Rat V, Aubreton J, Elchinger M F and Fauchais P 2001 Calculation of combined diffusion coefficients from the simplified theory of transport properties *Plasma Chem. Plasma Process.* **21** 355–64
- [9] Ramshaw J D 1993 Hydrodynamic theory of multicomponent diffusion and thermal diffusion in multi-temperature gas mixtures *J. Non-Equil. Thermodyn.* **18** 121–34
- [10] Rat V 2001 Contribution to the calculation of transport properties in non-equilibrium thermal plasmas taking into account a coupling between electrons and heavy species: applications to argon and argon-hydrogen mixture *PhD Thesis* University of Limoges, France (in French)
- [11] Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger M F, Fauchais P and Lefort A 2001 Transport properties in a two temperature plasma: theory and application *Phys. Rev. E* **64** 026409
- [12] Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger M F, Fauchais P and Vacher D 2002 Transport coefficients including diffusion in a two-temperature argon plasma *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35** 981–91
- [13] Rat V, Aubreton J, Elchinger M F, Fauchais P and Murphy A B 2002 Diffusion in two-temperature thermal plasmas *Phys. Rev. E* **66** 056407
- [14] Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger M F, Fauchais P and Lefort A 2002 Two-temperature transport coefficients in argon-hydrogen plasmas. Part I Elastic processes and collision integrals *Plasma Chem. Plasma Process.* **22** 453–74
- [15] Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger M F, Fauchais P and Lefort A 2002 Two-temperature transport coefficients in argon-hydrogen plasmas. Part II Inelastic processes and influence of composition *Plasma Chem. Plasma Process.* **22** 475–93
- [16] Kuntz P J and Roach A C 1972 Ion molecule reactions of the rare gases with hydrogen. Part 1. Diatomics in molecules potential energy surfaces for ArH<sub>2</sub><sup>+</sup> *J. Chem. Soc., Faraday Trans. II* **68** 259–80
- [17] Rainwater J C, Holland P M and Biolsi L 1982 Binary collisions dynamics and numerical evaluation of dilute gas transport properties for potentials with multiple extrema *J. Chem. Phys.* **77** 434–47
- [18] Meeks F R, Cleland T J, Hutchinson K E and Taylor W L 1994 On the quantum cross sections in dilute gases *J. Chem. Phys.* **100** 3813–20
- [19] Dasgupta A and Bhatia A K 1985 Scattering of electrons from argon atoms *Phys. Rev. A* **32** 3335–43
- [20] Aubreton J and Fauchais P 1983 Influence des potentiels d'interaction sur les propriétés de transport des plasmas thermiques: exemples d'application le plasma argon hydrogène à la pression atmosphérique *Rev. Phys. Appl.* **18** 51–66
- [21] Devoto R S 1967 Transport coefficients of partially ionized argon *Phys. Fluids* **10** 354–64
- [22] Stallcop J R, Partridge H, Pradham A and Levin E 2000 Potential energies and collision integrals for interactions of carbon and nitrogen atoms *J. Thermophys. Heat Transfer* **14** 480–8
- [23] Stallcop J R, Levin E and Partridge H 1998 Transport properties of hydrogen *J. Thermophys. Heat Transfer* **12** 514–9
- [24] Huber K P and Herzberg G 1979 *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants of Diatomic Molecules* (New York: Van Nostrand Reinhold)
- [25] Godfield E M and Kirby K P 1987 Ab initio studies of low-lying <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup>, <sup>3</sup>Π, and <sup>3</sup>Σ<sup>-</sup> states of NH. I. Potential curves and dipole moment functions *J. Chem. Phys.* **87** 3986–94
- [26] Stallcop J R, Bauschlicher C W, Partridge Jr H, Langhoff S R and Levin E 1992 Theoretical study of hydrogen and nitrogen interactions: N-H transport cross sections and collision integrals *J. Chem. Phys.* **97** 5578–85
- [27] Loftus A and Krupenie P H 1977 The spectrum of molecular nitrogen *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** 113–307
- [28] Roux F, Michaud F and Verges J 1983 High-resolution Fourier spectrometry of <sup>14</sup>N<sub>2</sub> infrared emission spectrum: extensive analysis of the B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub>-A<sup>3</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> system *J. Mol. Spectrosc.* **97** 253–65
- [29] Ermiler W C, McLean A D and Mulliken R S 1982 Ab initio study of valence state potential energy curves of N<sub>2</sub> *J. Phys. Chem.* **86** 1305–14
- [30] Krauss M and Neumann D B 1976 The <sup>5</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> states of N<sub>2</sub> *Mol. Phys.* **32** 101–12
- [31] Partridge H, Langhoff S R, Bauschlicher C W Jr and Schwenke D W 1988 Theoretical study of the A<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> and C<sup>3</sup>Π<sub>u</sub> states of N<sub>2</sub>: implications for the N<sub>2</sub> afterglow *J. Chem. Phys.* **88** 3174–86
- [32] Ferrante R F and Stwalley W C 1983 Spin-polarized atomic nitrogen and the <sup>7</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state of N<sub>2</sub> *J. Chem. Phys.* **78** 3107–11
- [33] Partridge H, Langhoff S R and Bauschlicher C W Jr 1986 Theoretical study of the <sup>7</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> state of N<sub>2</sub> *J. Chem. Phys.* **84** 6901–6
- [34] Levin E, Partridge H and Stallcop J R 1990 Collision integrals and high temperature transport properties for N–N, O–O and N–O *J. Thermophys.* **4** 469–77
- [35] Biolsi L and Holland P M 2004 High temperature transport properties of dilute nitrogen atoms *Int. J. Thermophys.* **25** 1063–73
- [36] de Vivie R and Peyerimhoff S D 1988 Theoretical spectroscopy of the NO radical. I. Potential curves and lifetimes of excited states *J. Chem. Phys.* **89** 3028–43
- [37] Michels H H 1981 (Chapitre III) Electronic structure of excited states of selected atmospheric systems *Advances in Chemical Physics vol 45: The Excited State In Chemical Physics (second part)* ed J Wm Mac Gowan (New York: Wiley)
- [38] Saxon R P and Liu B 1977 Ab initio configuration interaction study of the valence states of O<sub>2</sub> *J. Chem. Phys.* **67** 5432–41
- [39] Van Vroonhoven M C G N and Groenenboom G C 2002 Photodissociation of O<sub>2</sub> in the Herzberg continuum. I. Ab initio calculation of potential energy curve and properties *J. Chem. Phys.* **116** 1954–1964
- [40] Li Y, Liebermann H P and Buenker J R 2001 Ab initio calculation of predissociation linewidths in the Schumann–Runge bands of the oxygen molecule *J. Chem. Phys.* **114** 10396–401
- [41] Minaev B F and Minaeva V A 2001 MCSCF response calculations of the excited states properties of the O<sub>2</sub> molecule and a part of its spectrum *Phys. Chem. Chem. Phys.* **3** 720–9
- [42] Jenouvrier A, Mérienne M F, Coquart B, Carleer M, Fally S, Vandaele A C, Hermans C and Colin R 1999 Fourier transform spectroscopy of the O<sub>2</sub> Herzberg bands *J. Mol. Spectrosc.* **198** 136–62
- [43] Slinger T G and Cosby P C 1988 O<sub>2</sub> spectroscopy below 1.5 eV *J. Phys. Chem.* **92** 267–82
- [44] Partridge H, Bauschlicher C W Jr, Langhoff S R and Taylor P R 1991 Theoretical study of the low-lying bound states of O<sub>2</sub> *J. Chem. Phys.* **95** 8292–300
- [45] Kalemou A, Mavridis A and Metropoulos A 1999 An accurate description of the ground and excited states of CH *J. Chem. Phys.* **111** 9536–48
- [46] O'Neil S V and Schaefer J 1970 Valence-excited states of carbon monoxide *J. Chem. Phys.* **53** 3904–4004
- [47] Cooper D L and Kirby K 1987 Theoretical study of low-lying <sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> and <sup>1</sup>Π states of CO. I. Potential energy curves and dipole moments *J. Chem. Phys.* **87** 424–32
- [48] Easson I and Pryce M H L 1973 Calculated potential energy curves of OH *Can. J. Phys.* **51** 518–29

- [49] Van Dishoeck E F, Langhoff S R and Dalgarno A 1983 The low-lying  $^2\Sigma^-$  states of OH *J. Chem. Phys.* **78** 4552–61
- [50] Stallcop J R, Partridge H and Levin E 1991 Resonance charge transfer, transport cross sections, and collision integrals for  $N^+(^3P)-N(^4S^0)$  and  $O^+(^4S^0)-O(^3P)$  interactions *J. Chem. Phys.* **95** 6429–39
- [51] Partridge H, Stallcop J R and Levin E 1991 Transport cross sections and collision integrals for  $N(^4S^0)-O^+(^4S^0)$  and  $N^+(^3P)-O(^3P)$  interactions *Chem. Phys. Lett.* **184** 505–12
- [52] Rosmus P, Werner H-J and Reinsch E-A 1986 Multireference CI calculations of radiative transition probabilities between low lying quartet states of the  $C_2^+$  ion *J. Electron. Spectron. Relat. Phenom.* **41** 289–96
- [53] Petrongolo C, Bruna P J and Peyerimhoff S D 1981 Theoretical prediction of the potential curves for the lowest-lying states of the  $C_2^+$  molecular ion *J. Chem. Phys.* **74** 4594–602
- [54] Ballance C and McLaughlin M, 2001 Valence configuration interaction study of the  $C_2^+$  cation *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34** 1201–12
- [55] Saxon R P, Kirby K and Liu B 1980 Excited states of  $CH^+$ : potential curves and transition moments *J. Chem. Phys.* **73** 1873–9
- [56] Stancil P C *et al* 1998 Electron capture in collisions of  $C^+$  with H and  $H^+$  with C *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **31** 3647–63
- [57] Peterson K A 1995 Accurate multireference configuration interaction calculations on the lowest  $^1\Sigma^+$  and  $^3\Pi$  electronic states of  $C_2$ ,  $CN^+$ ,  $BN$ , and  $BO^+$  *J. Chem. Phys.* **102** 262–77
- [58] Wu A A 1978 SCF potential energy curves of  $CN^+$ . The identity of the ground state *Chem. Phys. Lett.* **59** 457–60
- [59] Bruna P J, Peyerimhoff S D and Buenker R J 1980 Theoretical prediction of the potential curves for the lowest-lying states of the isovalent diatomics  $CN^+$ ,  $Si_2$ ,  $SiC$ ,  $CP^+$ , and  $SiN^+$  using the ab initio MRD-CI method *J. Chem. Phys.* **72** 5437–45
- [60] Honjou N and Sasaki F 1979 Ab initio potential energy curves for the  $CO^+$  ion and a study of the photoelectron spectra of CO *Mol. Phys.* **37** 1593–604
- [61] Okada K and Iwata S 2000 Accurate potential energy and transition dipole moment curves for several electronic states of  $CO^+$  *J. Chem. Phys.* **112** 1804–8
- [62] Evans M and Ng C Y 1999 Rotationally resolved pulsed field ionization photoelectron study of  $CO^+$  ( $X^2\Sigma^+$ ,  $v^+ = 0-42$ ) in the energy range of 13.98–21.92 eV *J. Chem. Phys.* **111** 8879–92
- [63] Krstic P S and Schultz D R 1999 Elastic scattering and charge transfer in slow collisions: isotopes of H and  $H^+$  colliding with isotopes of H and with He *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **32** 3485–509
- [64] Murphy A B 2000 Transport coefficients of hydrogen and argon-hydrogen plasmas *Plasma Chem. Plasma Process.* **20** 279–97
- [65] Liu H P D and Verhaegen G 1970 Electronic states of CH and  $NH^{*+}$  *J. Chem. Phys.* **53** 735–45
- [66] Hirst D M and Guest M F 1983 An ab initio study of the excited states of  $OH^+$  *Mol. Phys.* **49** 1461–9
- [67] Helm H, Cosby P C and Huestis D L 1984 Photofragment spectroscopy of shape resonances in  $OH^+$  *Phys. Rev. A* **30** 851–7
- [68] Saxon R P and Liu B 1986 Theoretical study of  $OH^+$ : potential curves, transition moments, and photodissociation cross sections *J. Chem. Phys.* **85** 2099–104
- [69] Stiehler J and Hinze J 1995 Calculation of static polarizabilities and hyperpolarizabilities for the atoms He through Kr with a numerical RHF method *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **28** 4055–71
- [70] Thomas L D and Nesbet R K 1975 Low-energy electron scattering by atomic carbon *Phys. Rev. A* **12** 2378–82
- [71] Joshipura K N and Patel P M 1994 Electron impact total (elastic + inelastic) cross-sections of C, N & O atoms and their simple molecules *Z. Phys. D* **29** 269–73
- [72] Williams J F 1975 Electron scattering from atomic hydrogen III. Absolute differential cross sections for elastic scattering of electrons of energies from 20 to 680 eV *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8** 2191–9
- [73] van de Ree J 1982 Electron-hydrogen scattering calculations at energies between 13.6 and 60 eV including  $n = 3$  levels *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **15** 2245–67
- [74] Williams J F 1975 Electron scattering from hydrogen atoms II. Elastic scattering at low energies from 0.5 to 8.7 eV *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **8** 1683–92
- [75] Burke P G, Gallaher D F and Geltman S 1969 Electron scattering by atomic hydrogen using a pseudo-state expansion I. Elastic scattering *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **2** 1142–54
- [76] Stepanek J 2003 Electron and positron atomic elastic scattering cross sections *Radiat. Phys. Chem.* **66** 99–106
- [77] Blaha M and Davis J 1975 Elastic scattering of electrons by oxygen and nitrogen at intermediate energies *Phys. Rev. A* **12** 2319–24
- [78] Joshipura K N and Patel P M 1993 Cross sections of  $e^- - O$  scattering at intermediate and high energies ( $E_i = 8.7-1000$  eV) *Phys. Rev. A* **48** 2464–7
- [79] Williams J F and Allen L J 1989 Low-energy elastic scattering of electrons from atomic oxygen *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **22** 3529–39
- [80] Itikawa Y 1978 Electron-beam momentum transfer cross sections *At. Data Nucl. Data Tables* **21** 70–5
- [81] White W B, Johnson S M and Dantzig G B 1958 Chemical equilibrium in complex mixtures *J. Chem. Phys.* **28** 751–5

La composition du plasma est obtenue par minimisation de l'enthalpie libre. Pour cette étude, nous avons déterminé les sections efficaces de transfert  $Q^l$  (conduisant aux intégrales de collision) pour dix interactions neutre-neutre, seize interactions ion-neutre et quatre interactions électron-neutre. De plus, les interactions neutre-ion multichargé sont décrites à partir d'un potentiel de polarisabilité et les interactions chargé-chargé qui dépendent de la température et de la densité électronique sont calculées dans le code de calcul.

Puis, l'influence de la composition du plasma sur les propriétés de transport est étudiée en particulier pour la conductivité thermique. Cette étude est valable uniquement à haute température : pour  $T > 9000$  K ( $p = 1$  bar) et  $T > 11000$  K ( $p = 10$  bar). Pour des températures plus faibles, des réactions associatives interviennent conduisant à la formation de molécules diatomiques et polyatomiques.

Nous avons complété les banques de données thermodynamiques et de transport pour un plasma d'eau pour une plage de température allant de 400 K à 20000 K. La molécule d'eau étant fortement polaire nous avons dû introduire les corrections du Viriel à basse température et tenir compte de l'eau sous forme liquide. Nous avons introduit quatre espèces supplémentaires : OH, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O pour lesquelles nous avons déterminé les propriétés thermodynamiques et les intégrales de collision. Ce travail en cours d'achèvement fait l'objet d'une recherche contractuelle avec le CEA de Cadarache.

## Chapitre 3

# Influence des états excités de l'azote atomique $N(^2D)$ et $N(^2P)$ sur les propriétés de transport de l'azote

Les propriétés de transport sont établies dans l'hypothèse suivante : pour traiter les collisions atome - atome, les potentiels des molécules diatomiques prises en compte sont uniquement celles conduisant à une dissociation sur l'état fondamental de deux atomes. Par exemple, pour la collision  $N - N$  seulement quatre potentiels de  $N_2$  sont retenus : ceux conduisant à  $N(^4S) - N(^4S)$ . Cependant, il est montré que les états excités de l'azote atomique (états métastables), malgré une faible densité, jouent un rôle important dans les procédés de traitements de surface (nitruration des métaux) par plasmas micro-onde. Ce même phénomène se rencontre dans les plasmas thermiques quand la température augmente ces états métastables ( $N(^2D)$  et  $N(^2P)$ ) ayant les plus bas niveaux d'excitation se peuplent. Le but de ces articles est de montrer l'influence de ces états excités sur les propriétés de transport de l'azote.

Dans le premier article, nous avons calculé les valeurs de la viscosité et de la conductivité thermique pour l'atome d'azote en prenant en compte trois espèces : l'état fondamental

et deux états excités. Nous avons admis que la probabilité d'occupation des états suit une loi de Boltzmann ce qui nous a permis de calculer la composition pour une température variant de 1000 à 20000 K. Après avoir écrit que la conductivité de réaction et la conductivité interne dérivait des mêmes équations, nous avons déterminé six jeux d'intégrales de collision :  $N(^4S) - N(^4S)$ ,  $N(^4S) - N(^2D)$  . . .  $N(^2P) - N(^2P)$  (un jeu est constitué de douze intégrales pour un développement à l'ordre 2 de la méthode de Chapman). Nous avons fait le calcul pour :

- la méthode classique qui ne prend en compte que la collision  $N(^4S) - N(^4S)$  ;
- une méthode complète dans laquelle nous introduisons l'état fondamental et les deux états excités ;
- une méthode classique où nous calculons une intégrale de collision moyenne.

## Influence of the Excited States of Atomic Nitrogen $N(^2D)$ and $N(^2P)$ on the Transport Properties of Nitrogen. Part I: Atomic Nitrogen Properties

B. Sourd · P. André · J. Aubreton · M.-F. Elchinger

Received: 10 April 2006 / Accepted: 19 September 2006 /  
Published online: 15 December 2006  
© Springer Science+Business Media, LLC 2006

**Abstract** In this paper, calculated values of the viscosity and thermal conductivity of atomic nitrogen, taking into account three species (the ground and two excited states), are presented. The calculations, which assume that the temperature dependent probability of occupation of the states is given by the Boltzmann factor, are performed for atmospheric-pressure in the temperature range from 1,000 to 20,000 K. Six collision integrals are used in calculating the transport coefficients and we have introduced new averaged collision integrals where the weight associated at each interacting species pair is the probable collision frequency. The influence of the collision integral values and energy transfer between two different species is studied. These results are compared with those of published theoretical studies.

**Keywords** Transport coefficients · Transport properties · Viscosity · Thermal conductivity · Nitrogen · Plasma

### 1 Introduction

The knowledge of transport properties of atomic nitrogen (N) at high temperatures in air is important for creation of spacecrafts (upper atmosphere) [1] and for many applications [2, 3]. However results corresponding to this type of data are sparse and their values are scattered [4–6].

The theoretical prediction of transport properties requires the knowledge of potential energy curves which describe the interaction of different species. However many tables giving these coefficients are based on either incomplete data or their credibility is questionable. For example, some unknown potentials are often estimated with the help of crude physical models.

---

B. Sourd · J. Aubreton · M.-F. Elchinger (✉)  
SPCTS University of Limoges, 123 Av. A. Thomas, 87060 Limoges Cedex, France  
e-mail: marie.elchinger@unilim.fr

P. André  
LAEPT Blaise Pascal University, 24 Av. des Landais, 63177 Aubière Cedex, France

Moreover, transport properties tables are established under the following assumption: to treat an atom–atom collision, the potentials of diatomic molecules taken into account are only those leading to a dissociation on the ground state of two atoms. For example, for the N–N collision, only four interaction potentials, for  $N_2$ , are generally retained: those leading to  $N(^4S) + N(^4S)$ . However, when the temperature increases, the excited states of atomic nitrogen ( $N(^2D)$  and  $N(^2P)$ ) having lowest energies populate. The aim of this paper is to relate the transport properties of atomic nitrogen within these excited states present.

In the first part of the paper, the composition is calculated and then the different potentials permitting to describe collisions between excited (or not) atoms of nitrogen are determined. The second part is devoted to transport properties, on one hand those obtained by taking into account only the collision  $N(^4S)$ – $N(^4S)$  and on the other hand those calculated by considering the three species of atomic nitrogen ( $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$  and  $N(^2P)$ ). Finally, we highlight the influence of energy transfers during a collision  $N + N^*$  and we test the influence of transfer cross sections on the transport properties.

## 2 Composition

Our chemical system is composed of only three atomic species:  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$  and  $N(^2P)$ . The composition is calculated assuming that the probability of occupation of these states is given by Boltzmann factor. For a perfect gas, the total density  $n_t$  is given by  $p = n_t \cdot k \cdot T$  with  $p$ ,  $k$  and  $T$  are the pressure, the Boltzmann's constant and the temperature respectively. Moreover we have introduced, to determine the number density of the three species, a reduced partition function given by

$$Q(T) = \sum_{i=1}^3 g_i \exp\left(-\frac{E_i}{T}\right) \quad (1)$$

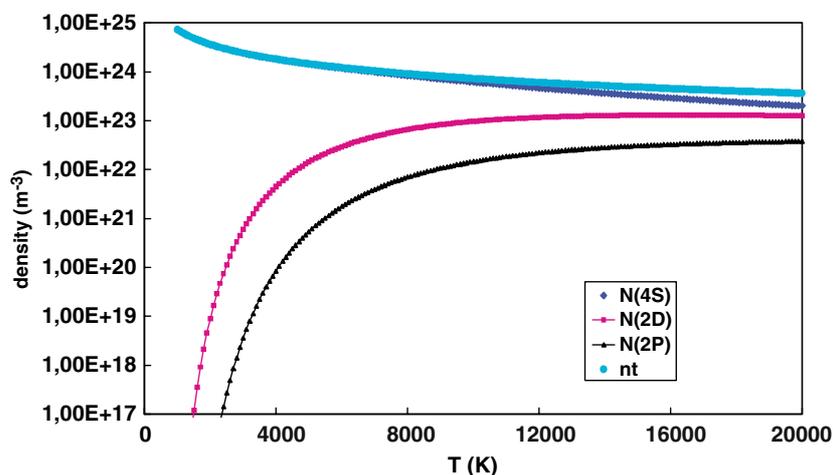
where  $g_i$  and  $E_i$  are respectively the statistical weight and the energy of the  $i$ th state (see Table 1).

Figure 1 shows the evolution with temperature, at  $p = 1$  atm, of the density of the three states noted  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$  and  $N(^2P)$  but also the total density.

For  $p = 1$  atm, the dissociation reaction of  $N_2$  occurs for  $T_D \# 8,000$  K. At this temperature, for the number density of these three species ( $n(^4S)$ ,  $n(^2D)$  and  $n(^2P)$ ) we have  $n(^4S) \# 13 n(^2D) \# 120 n(^2P)$ . Moreover the interaction N–N is significant up to 11,000 K, for this temperature we have  $n(^4S) \# 4.9 n(^2D) \# 28 n(^2P)$ . But by increasing the pressure, we shift the dissociation reaction towards high temperatures. For  $p = 10$  atm and  $T \# 13,000$  K ( $T_D \# 10,000$  K) we have  $n(^4S) \# 3.4 n(^2D) \# 16 n(^2P)$ .

**Table 1** Values of statistical weight and energy level for different states of N

States	$N(^4S)$	$N(^2D)$	$N(^2P)$
Statistical weight	4	10	6
Energy level	0	2.3839	3.5756



**Fig. 1** Evolution of density versus temperature

### 3 Method to Calculate Transport Properties

From the Chapman–Enskog theory established [7] to determine transport properties of dilute gases, we have calculated the translational  $\kappa_{tr}$ , internal  $\kappa_{int}$  and reaction  $\kappa_{reac}$  thermal conductivities and the viscosity (noted vis or  $\mu$ ). Two cases have been studied:

- three species have been retained to determine the transport coefficients and in this first approach the total thermal conductivity must be written as  $\kappa_t = \kappa + \kappa_{reac}$  with  $\kappa_{int} = 0$ .
- only one specie is taken into account with number density of  $n_t$ . In this second approach the transport properties are calculated as for a pure gas and the thermal conductivity must be written as  $\kappa_t = \kappa_{tr} + \kappa_{int}$  with  $\kappa_{reac} = 0$ . Note that the basic formalism to determine the internal and reaction thermal conductivities is the same; the heat flux vector is written as:

$$\vec{q}_1 = \sum n_i h_i \vec{V}_i = -\lambda_{reac} \nabla T = -\lambda_{int} \nabla T, \quad (2)$$

where  $h_i$  is the enthalpy associated to the specie  $i$  (for the reaction thermal conductivity) or at a particular quantum state (i) of the specie (for the internal thermal conductivity) and  $\vec{V}_i$  is the diffusion velocity defined by

$$\vec{V}_i = \frac{n_t}{n_i \rho k T} \sum_j m_j D_{ij} \vec{d}_j - \frac{D_i^T}{n_i m_i} \nabla (\ln T) \quad (3)$$

where  $T$  and  $\rho$  are respectively temperature and mass density of the mixture;  $n_j$  and  $m_j$  are respectively the number density and mass of the  $j$ th specie;  $D_{ij}$  and  $D_i^T$  are respectively ordinary and thermal diffusion coefficients. The term in  $\vec{d}_j$  describes the diffusion forces due to gradients in concentration and pressure. When there are no gradients in pressure and external force,  $\vec{d}_j = n_j k T \nabla x_j$ ; moreover by neglecting the

thermal diffusion coefficient in comparison with ordinary coefficient, relation (3) can be written as:

$$\bar{V}_i = \frac{n_i^2}{n_i \rho} \sum_{j \neq i} m_i D_{ij} \nabla x_j \quad (D_{ii} = 0 \text{ by definition}) \quad (4)$$

By assuming that the molar fractions are function only of the temperature, we may write:

$$\nabla x_j = \frac{dx_j}{dT} \nabla T \quad (5)$$

and then to determine the internal or reaction thermal conductivities by solving the system (2).

But to obtain the actually proposed formalism for  $\kappa_{\text{int}}$ , another assumption is done: the diffusion coefficient is the same for all the quantum states and we introduce the binary diffusion coefficient  $D_{ii}$  which is nonzero (it is obtained by written for a single component the coefficient of diffusion of a binary mixture developed in the first approximation).

All these transport coefficients may be expressed with collision integrals given by

$$Q_{ij}^{(\ell,s)} = \frac{4(\ell+1)}{(s+1)!(2\ell+1-(-1)^\ell)} \int_0^{+\infty} e^{-\gamma^2} \gamma^{2s+3} Q_{ij}^{(\ell)} d\gamma \quad (6)$$

where  $\gamma^2$  is a reduced energy,  $i$  and  $j$  represent the nature of interacting species, the values of the two superscripts  $\ell$  and  $s$  depend of the approximation order retained, in our case we have  $\ell_{\text{max}} = 3$  and  $s_{\text{max}} = 5$ . Finally,  $Q_{ij}^{(\ell)}$  is the transport cross section (as an example  $\ell = 1$  for the diffusion cross section) depending on the interaction potential between two colliding particles.

At first the collision  $\text{N}(^4\text{S})\text{--}\text{N}(^4\text{S})$  and then five other collisions ( $\text{N}(^4\text{S})\text{--}\text{N}(^2\text{D})$ ) as an example) have been studied.

### 3.1 Collision $\text{N}(^4\text{S})\text{--}\text{N}(^4\text{S})$

When two ground state ( $^4\text{S}$ ) N atoms encounter, the interaction may follow four potential curves corresponding to four electronic states of  $\text{N}_2$ : the ground  $X^1\Sigma_g^+$  state and the three excited  $A^3\Sigma_u^+$ , and  ${}^7\Sigma_u^+$  states. We have studied this collision previously [8] and we have determined averaged collision integrals for these four potentials:

$$\bar{Q}_{\text{SS}}^{(\ell,s)} = \sum_i \alpha_{\text{SS},i} \bar{Q}_{\text{SS},i}^{(\ell,s)} \quad (7)$$

where  $i$  represents the sum over the electronic states. The symbol  $\alpha_{\text{SS},i}$  represents the probability associated with each electronic state  $X^1\Sigma_g^+$ ,  $A^3\Sigma_u^+$ , and  $({}^7\Sigma_u^+)$  which is the degeneracy of each state (1, 3, 5 and 7 respectively) divided by the total degeneracy (16) of the electronic states.

Starting from these average collision integrals (Eq. 7), we may calculate the transport properties (second approach):  $\kappa_{\text{tr}}$  (SS),  $\kappa_{\text{int}}$  (SS),  $\kappa_{\text{t}}$ (SS) and vis(SS), in this case atomic nitrogen is considered as a pure gas.

In Fig. 2, we compare our values of collision integral  $\overline{Q}_{\text{SS}}^{(1,1)}$ , versus temperature, with those obtained by Levin et al. [9] and Rainwater et al. [10].

Our results are in good agreement with those obtained by these two authors and our values are between theirs. The largest discrepancy is obtained at 1,000 K: the collision integral values are respectively  $20.29 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  for Rainwater et al. [10],  $19.64 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  for us and  $18.73 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  for Levin et al. [9]. For  $T > 4,000 \text{ K}$ , the relative difference is lower than 1%.

### 3.2 Others Collisions

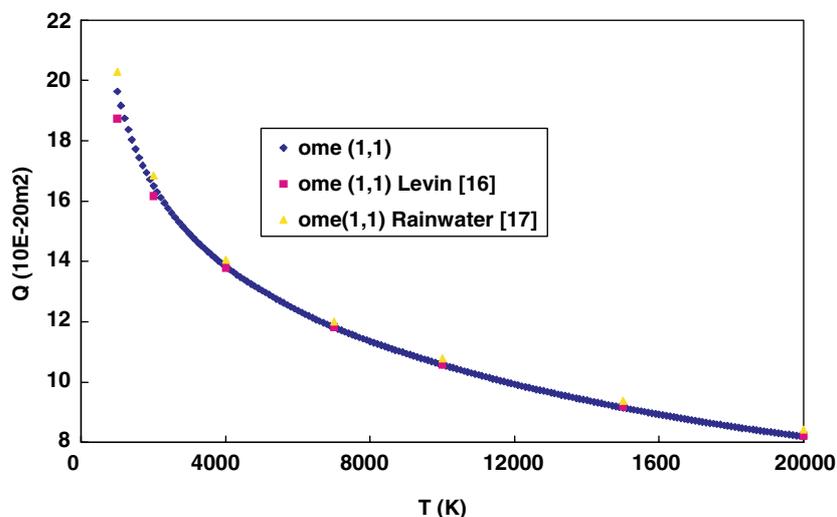
Now we have to study five collisions:  $\text{N}(^4\text{S})\text{--N}(^2\text{D})$ ,  $\text{N}(^4\text{S})\text{--N}(^2\text{P})$ ,  $\text{N}(^2\text{D})\text{--N}(^2\text{D})$ ,  $\text{N}(^2\text{D})\text{--N}(^2\text{P})$  and  $\text{N}(^2\text{P})\text{--N}(^2\text{P})$ . The Table 2 shows all interaction potentials for these collisions, those for which we have data but also those for which we have no data.

For  $B^3\Pi_g$ ,  $B^3\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Sigma_u^-$ ,  $a^1\Pi_g$ ,  $w^1\Delta_u$ ,  $H^3\Phi_u$  and  $yE^3\Sigma_g^+$  states of  $\text{N}_2$ , we have retained the spectroscopic data of Hubert and Herzberg [11] and Loftus and Krupenie [12].

For  $b^1\Sigma_u^+$  state, same references are used however we have to homogenize the dissociation energies of  $\text{N}_2$ : the value reported by Loftus is overestimated approximately by  $700 \text{ cm}^{-1}$ .

For  $W^3\Delta_u$  and  $G^3\Delta_g$  states whose spectroscopic data are also available [11], for the first we have preferred the results of Cerny et al. [13] and for the second we have taken into account the dissociation energy of Phair et al. [14].

In theory,  $C^3\Pi_u$  and  $C'^3\Pi_u$  states should dissociate in  $\text{N}(^4\text{S})\text{--N}(^2\text{P})$  and  $\text{N}(^4\text{S})\text{--N}(^2\text{D})$  respectively. However, it is assumed that these two states dissociate to  $\text{N}(^4\text{S})\text{--N}(^2\text{D})$  due to interactions between them [15]. This assumption leads to a total



**Fig. 2** Comparison of collision integrals versus temperature

**Table 2** Interaction potentials and respective weights

Collisions	Known potentials	Weights	Unknown potentials	Weights
N( <sup>4</sup> S)–N( <sup>2</sup> D)	$B^3\Pi_g, W^3\Delta_u, G^3\Delta_g$	6, 6, 6	$^3\Sigma_u, ^5\Sigma_{u,g}, ^5\Pi_{u,g}, ^5\Delta_{u,g}$	3, 10, 20, 20
N( <sup>4</sup> S)–N( <sup>2</sup> P)	$C^3\Pi_u, C'^3\Pi_u, yE^3\Sigma_g^+$	6, 6, 3	$^3\Sigma_g, ^5\Sigma_{u,g}, ^3\Pi_g, ^5\Pi_{u,g}$	3, 10, 6, 20
N( <sup>2</sup> D)–N( <sup>2</sup> D)	$a^1\Sigma_u, a^1\Pi_g, w^1\Delta_u$	1, 2, 2	$^1\Sigma_u, ^1\Sigma_g^+(3), ^3\Sigma_g^-(2), ^3\Sigma_u^+(3)$	1, 3, 6, 9
	$H^3\Phi_u$	6	$^1\Pi_u, ^3\Pi_g(2), ^1\Pi_u(2), ^3\Pi_u(2)$	2, 12, 4, 12
			$^1\Delta_g(2), ^3\Delta_g, ^3\Delta_u(2)$	4, 6, 12
			$^1\Phi_{u,g}, ^3\Phi_g, ^1\Gamma_g, ^3\Gamma_u$	4, 6, 2, 6
N( <sup>2</sup> D)–N( <sup>2</sup> P)	$b^1\Sigma_u^+$	1	$^1\Sigma_g^+, ^3\Sigma_u^+, ^1\Sigma_{u,g}^-(2), ^3\Sigma_{u,g}^-(2)$	1, 6, 4, 12
			$^1\Pi_{u,g}(3), ^3\Pi_{u,g}(3), ^1\Delta_{u,g}(2)$	12, 36, 8
			$^3\Delta_{u,g}(2), ^1\Phi_{u,g}, ^3\Phi_{u,g}$	24, 4, 12
N( <sup>2</sup> P)–N( <sup>2</sup> P)			$^1\Sigma_g(2), ^3\Sigma_g, ^3\Sigma_u(2), ^1\Sigma_u$	2, 3, 6, 1
			$^1\Pi_g, ^3\Pi_g, ^1\Pi_u, ^3\Pi_u, ^1\Delta_g, ^3\Delta_u$	2, 6, 2, 6, 2, 6

weight of 86 for the dissociation on N(<sup>4</sup>S)–N(<sup>2</sup>D) (instead of 80 allowed by the theory) and of 42 for the dissociation on N(<sup>4</sup>S)–N(<sup>2</sup>P) (instead of 48 allowed by the theory). For these two states, we have used the data of Huber and Herzberg [11] and Loftus and Krupenie [12] completed by those of Ledbetter [15].

The averaged collision integrals have been calculated, as for N(<sup>4</sup>S)–N(<sup>4</sup>S) collision (Eq. 7), taking into account only the known potentials:  $\overline{Q}_{SD}^{(\ell,s)}, \overline{Q}_{SP}^{(\ell,s)}, \overline{Q}_{DD}^{(\ell,s)}$  and  $\overline{Q}_{DP}^{(\ell,s)}$ .

For the N(<sup>2</sup>P)–N(<sup>2</sup>P) collision, no data in the literature is found to best of our knowledge and hence we used the data of the N(<sup>2</sup>D)–N(<sup>2</sup>D) collision:  $\overline{Q}_{PP}^{(\ell,s)} = \overline{Q}_{DD}^{(\ell,s)}$ . This assumption is realistic due to the low density of N(<sup>2</sup>P) independent of temperature as shown on Fig. 1.

With the help of six known average integral collisions  $\overline{Q}_{SS}^{(\ell,s)}, \overline{Q}_{SD}^{(\ell,s)}, \overline{Q}_{SP}^{(\ell,s)}, \overline{Q}_{DD}^{(\ell,s)}, \overline{Q}_{DP}^{(\ell,s)}$  and  $\overline{Q}_{PP}^{(\ell,s)}$  we may determine the transport properties (first approach)  $\kappa_{tr}(SDP), \kappa_{reac}(SDP), \kappa_t(SDP)$  and  $vis(SDP)$  taking into account three species N(<sup>4</sup>S), N(<sup>2</sup>D) and N(<sup>2</sup>P).

### 3.3 New Averaged Collision Integrals

At high temperature, collisions between excited electronic states or between the ground state and an excited electronic state may occur. Starting from the work of Biolsi and Holland [16], we have introduced new averaged collision integrals. We introduce the probability  $\alpha_{ij}$  associated with two interacting species  $i$  and  $j$  ( $i, j = S, D$  or  $P$  for N(<sup>4</sup>S), N(<sup>2</sup>D) or N(<sup>2</sup>P) respectively) as  $\alpha = \frac{n(i)}{n_t} \times \frac{n(j)}{n_t}$  (independent

**Table 3** Probability associated to interacting atoms

Interacting atoms	Probability associated
N( <sup>4</sup> S)–N( <sup>2</sup> D)	$\alpha_{SD} = 2g_1g_2\exp(-E_2/T)/Q^2$
N( <sup>4</sup> S)–N( <sup>2</sup> P)	$\alpha_{SP} = 2g_1g_3\exp(-E_3/T)/Q^2$
N( <sup>2</sup> D)–N( <sup>2</sup> D)	$\alpha_{DD} = g_2g_2\exp(-(E_2 + E_2)/T)/Q^2$
N( <sup>2</sup> D)–N( <sup>2</sup> P)	$\alpha_{DP} = 2g_2g_3\exp(-(E_2 + E_3)/T)/Q^2$
N( <sup>2</sup> P)–N( <sup>2</sup> P)	$\alpha_{PP} = g_3g_3\exp(-(E_3 + E_3)/T)/Q^2$

probability hypothesis). Under this assumption  $\alpha_{ij}$ , for  $N(^4S)-N(^4S)$  collision, may be written as  $\alpha_{SS} = \frac{g_i^2}{Q^2}$ . The other probabilities are given in Table 3.

Finally, we have determined an averaged collision integral as:

$$\overline{Q}_f^{(\ell,s)} = \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^3 \alpha_{ij} \overline{Q}_{ij}^{(\ell,s)} \quad (8)$$

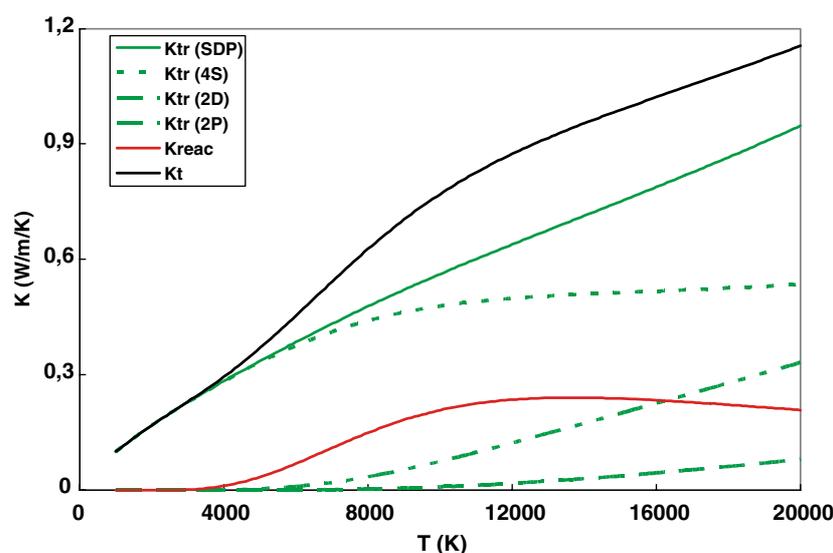
Then the transport properties are calculated using the second approach for the transport properties:  $\kappa_{tr}(wgh)$ ,  $\kappa_{int}(wgh)$ ,  $\kappa_t(wgh)$  and  $vis(wgh)$ .

#### 4 Results

At first, to test the validity of the two approaches, we introduce the same value for all averaged collision integrals  $\overline{Q}_{SS}^{(\ell,s)} = \overline{Q}_{SD}^{(\ell,s)} = \overline{Q}_{SP}^{(\ell,s)} = \overline{Q}_{DD}^{(\ell,s)} = \overline{Q}_{DP}^{(\ell,s)} = \overline{Q}_{PP}^{(\ell,s)}$  in the computer code. And we verify, as previous by theory, that  $\kappa_{tr}(SS) = \kappa_{tr}(SPD) = \kappa_{tr}(wgh)$  (we have the same results for viscosity) which are quite reasonable but more important than  $\kappa_{reac}(SPD) = \kappa_{int}(SS) = \kappa_{int}(wgh)$ . We explain the small discrepancy (few per cent) by the approximation order retained: second order for  $\kappa_{reac}$  and first order for  $\kappa_{int}$ .

For the first approach, Fig. 3 depicts the dependence on temperature of the total thermal conductivity, but also these two components: reaction and total translational ( $\kappa_{tr}(SDP)$ ) and finally the translational thermal conductivity associated with each specie ( $\kappa_{tr}(^4S)$ ,  $\kappa_{tr}(^2D)$  and  $\kappa_{tr}(^2P)$  with  $\kappa_{tr}(SDP) = \kappa(^4S) + \kappa_{tr}(^2D) + \kappa_{tr}(^2P)$ ) of N.

The maximum of the reaction thermal conductivity is observed at 13,600 K and its relative contribution to total thermal conductivity is then around 25%. The contribution of each state at the general translational thermal conductivity may be



**Fig. 3** Dependence on temperature of thermal conductivities

determined. For  $T < 8,000$  K we have  $\kappa_{tr}(\text{SDP}) \neq \kappa_{tr}({}^4\text{S})$  but with temperature increasing the two other species are more and more involved and at  $T = 20,000$  K the relative contributions to  $\kappa_{tr}(\text{SDP})$  are  $\kappa({}^4\text{S}) = 56$  %,  $\kappa_{tr}({}^2\text{D}) = 35$  % and  $\kappa_{tr}({}^2\text{P}) = 9$  %.

Classically, transport properties take into account only the  ${}^4\text{S}$ – ${}^4\text{S}$  collision. This assumption becomes less and less realistic when the temperature increases but is it really important? Then we have compared these results with those obtained under pure gas assumption. These calculations are performed using averaged collision integrals given respectively by relations (7) and (8). Figure 4 shows the evolution, versus temperature, of thermal conductivities. For the first approach we have the same notation than in the Fig. 1. For the second approach, we represent the total, translational and internal conductivities noted  $\kappa_t(\text{SS})$ ,  $\kappa_{tr}(\text{SS})$  and  $\kappa_{int}(\text{SS})$  (in this case the collision integrals are calculated from relation (7)) and  $\kappa_t(\text{wgh})$ ,  $\kappa_{tr}(\text{wgh})$  and  $\kappa_{int}(\text{wgh})$  (in this case the collision integrals are calculated from relation (8)).

Up to 10,000 K, there is good agreement between the different components of the thermal conductivity and the total thermal conductivity independent of the approach applied.

However, with temperature increasing, discrepancy appears between  $\kappa_t(\text{SS})$  and the two others total thermal conductivities : the collision integrals for only  ${}^4\text{S}$ – ${}^4\text{S}$  interaction are lower than those obtained for N–N\* interaction (ground–excited state) leading to an increasing of  $\overline{Q}_i^{(l,s)}$  (Eq. 8). At 20,000 K, we have  $\kappa_t(\text{SS}) = 1.249$  W/m/K to compare with  $\kappa_t(\text{SDP}) = 1.155$  W/m/K and  $\kappa_t(\text{wgh}) = 1.157$  W/m/K: the relative discrepancy between the first thermal conductivity and the two others is around 9%. Moreover the total thermal conductivity is calculated by taking into account three species or with the second approach by introducing averaged collision integrals (Eq. 8) leads to the same results (relative discrepancy is around 0.1% at 20,000 K). This agreement is possible only due to the fact that  $\kappa_{\text{reac}} \neq \kappa_{\text{int}}(\text{wgh})$ , the difference is introduced by collision integrals.

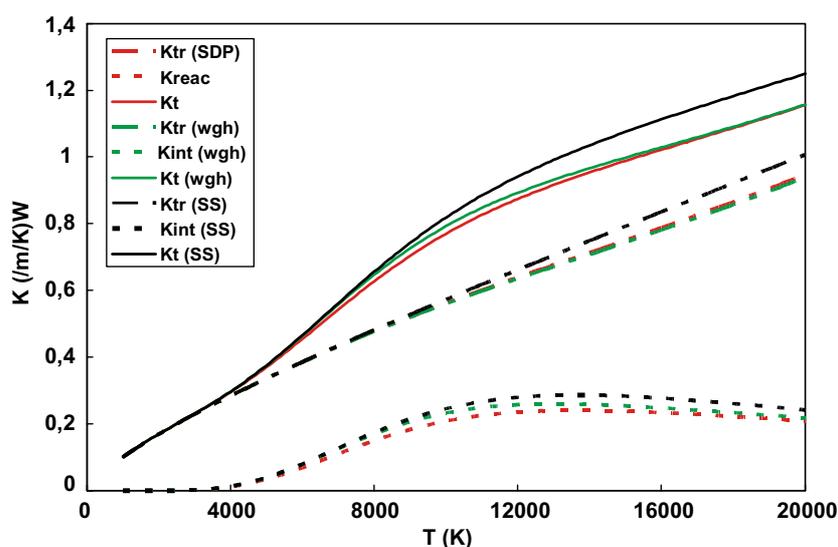
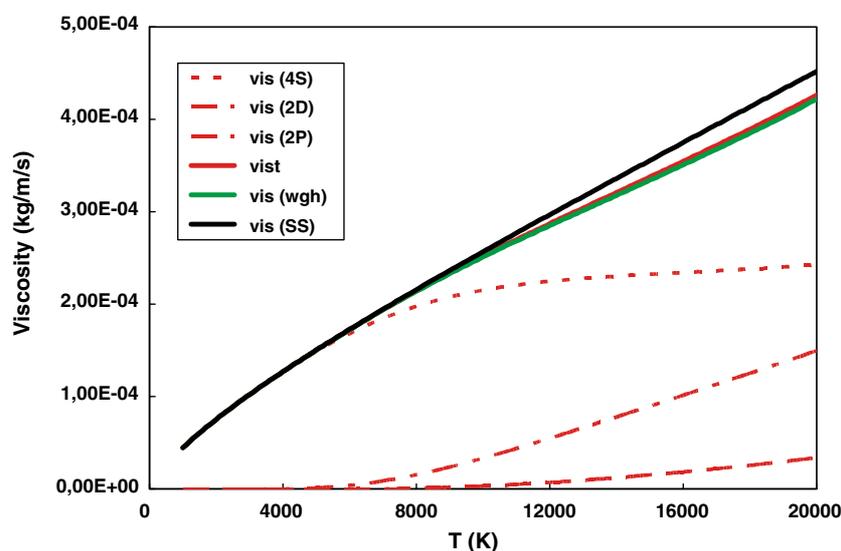


Fig. 4 Dependence on temperature of thermal conductivities



**Fig. 5** Dependence on temperature of viscosities

Figure 5 shows the evolution versus temperature of the viscosities obtained with the second approach:  $\mu(\text{SS})$  and  $\mu(\text{wgh})$  (collision integrals obtained respectively with Eqs. 7 and 8) and with the first approach:  $\mu_t$  (noted *vist* on Fig. 5). In this last case we represent also the contribution of the three states respectively:  $\mu(\text{S})$ ,  $\mu(\text{D})$  and  $\mu(\text{P})$  with  $\mu_t = \mu(\text{S}) + \mu(\text{D}) + \mu(\text{P})$ .

The same comments as for Figs. 3 and 4 may be done. At  $T = 20,000$  K, the relative contributions, for the three states, to the total viscosity are respectively  $\mu(\text{S}) = 57\%$ ,  $\mu(\text{D}) = 35\%$  and  $\mu(\text{P}) = 8\%$ . Moreover we have  $\mu_t \neq \mu(\text{wgh})$  whatever the temperature and at  $T = 20,000$  K we have  $\mu(\text{SS})/\mu_t = 1.06$ .

To conclude, at atmospheric pressure and in pure nitrogen, the dissociation of nitrogen occurs at  $T \approx 8,000$  K. When the difference between the values of the transport properties calculated with the two approaches becomes significant (for  $T \geq 10,000$  K), ionization reaction occurs and the more significant interaction is  $\text{N}-\text{N}^+$ . In this case the assumption of a single collision ( $^4\text{S}-^4\text{S}$ ) remains realistic if our collision integrals for the others interactions are accurate.

However it is well known that the dissociation and ionization reactions are shifted to higher temperatures as the pressure increases that may in firm the previous conclusion. Moreover, the collision integrals are calculated:

- for the five interactions between ground state–excited state and excited state–excited state, from a few number of interaction potentials (see Table 2). Therefore, we have only an estimation of their values.
- without taking into account energy transfer during the  $\text{N}(^4\text{S})-\text{N}(^2\text{D})$  collision as an example.

And then we tested the influence on one hand of values of the collision integrals and an other hand of energy transfer between the different species.

#### 4.1 Influence of the Collision Integral Values

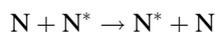
To test the influence of the collision integral values, we have multiplied by 1.3 or 0.7  $\overline{Q}_{SD}^{(\ell,s)}$ ,  $\overline{Q}_{SP}^{(\ell,s)}$ ,  $\overline{Q}_{DD}^{(\ell,s)}$ ,  $\overline{Q}_{DP}^{(\ell,s)}$  and  $\overline{Q}_{PP}^{(\ell,s)}$  to underestimate or overestimate the values of transport properties.

The Figs. 6 and 7 represent respectively the translational thermal conductivity and viscosity as a function of temperature. In Fig. 6, the notation 1.0 indicates that the calculations are done without modified collision integrals,  $\kappa_{tr}(1.3)$  and  $\kappa_{tr}(0.7)$  are obtained with the first approach with modified collision integrals (multiplied by 1.3 or 0.7 respectively) and  $\kappa_{tr}(\text{Biolsi})$  represents Biolsi data [16]. In Fig. 7, same kinds of notation are used.

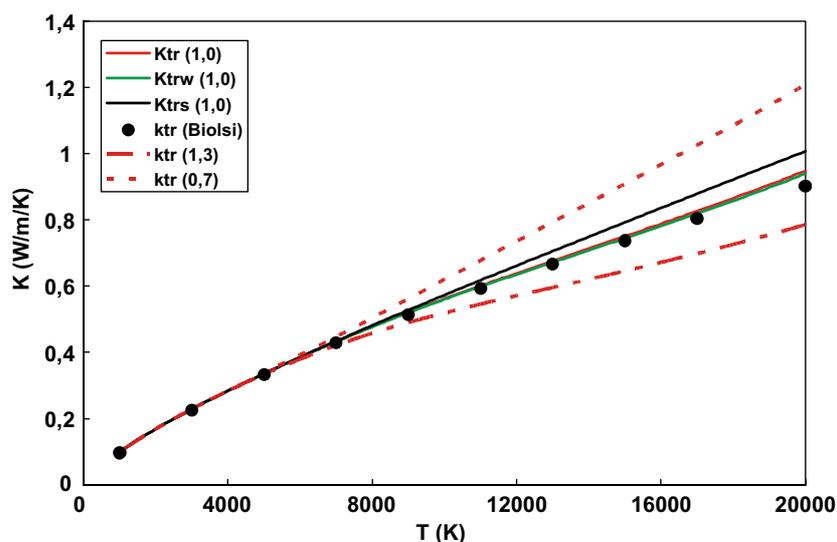
We find that our results are in good agreement with those of Biolsi and Holland [16] for the thermal conductivity as for the viscosity. For the translational thermal conductivity we have, for  $T = 20,000$  K,  $\kappa_{tr}(1.3) = 0.785$  W/m/K and  $\kappa_{tr}(1.0) = 0.947$  W/m/K that leads to a relative discrepancy of 21% compared to an increase of 30% in the values of the collision integrals. The same kind of results is obtained for viscosity.

#### 4.2 Influence of Energy Transfer

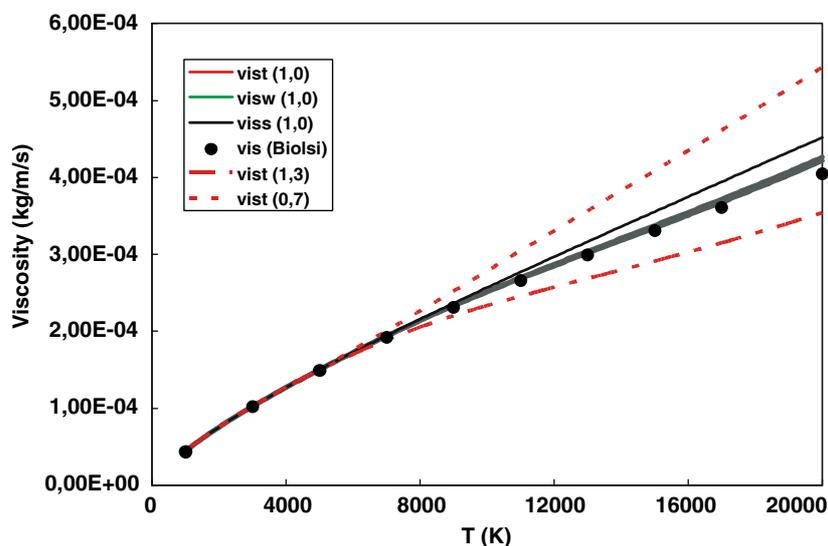
As shown in Fig. 1, at low temperatures only the ground state is significantly populated but with temperature increasing, the two lowest excited states populate also. Then the excitation exchange process may occur as the following reaction:



As for charge transfer, the collision integrals for this interaction are much greater than those obtained classically with the interaction potentials (for  $\ell$  odd). In this



**Fig. 6** Evolution of the translational thermal conductivity with temperature (notation given in the text)



**Fig. 7** Evolution of the viscosity with temperature (notation given in the text)

case, the atom–atom cross sections, when the atoms are in different electronic states, may be computed with a good approximation from the total cross sections for excitation exchange by the set of equations given elsewhere [17, 18] (as for charge transfer).

First, we have to fit the difference between each pair of gerade ( $V_g^{(n)}$ )–ungerade ( $V_u^{(n)}$ ) potential energy curves to obtain two parameters  $V_o^{(n)}$  and  $\alpha^{(n)}$  (where  $n$  is relative to the  $n$ th pair of gerade–ungerade molecular state) through the following relation:

$$\left| V_g^{(n)} - V_u^{(n)} \right| = V_o^{(n)} \exp(-\alpha^{(n)} r) \quad (9)$$

Secondly, solving a transcendental equation, the dependence of the excitation transfer cross sections on the relative speed  $g$  is given by

$$Q_{\text{ex}}^{(n)} = \frac{1}{2} (A_n - B_n \ln g)^2 \quad (10)$$

where the constants  $A_n$  and  $B_n$ , characteristic of the  $n$ th gerade–ungerade pair, have been determined by least squares technique.

Finally  $\overline{Q}_{\text{tr}}^{(\ell,s)}$  is obtained by the expression given by Devoto [19].

In our case, there are two possibilities to determine the energy transfers to the  $N(^4S)$ – $N(^2D)$  collision:  ${}^3\pi_{u,g}$  and  ${}^3\Delta_{u,g}$  (for the potentials  ${}^3\Sigma$ ,  ${}^6\Sigma$ ,  ${}^5\pi$  and  ${}^5\Delta$  we have not one or two potential curves). We have suppressed  ${}^3\pi_{u,g}$  states because of crossing of potentials for  ${}^3\pi_u$  states [12, 15]. Then we have retained only  ${}^3\Delta$  molecular state.  $V_o$  and  $\alpha$  coefficients are determined for  $r \in [1, 3; 3, 2]$  Å, and we have obtained:  $V_o = 283$  eV and  $\alpha = 3.13$  Å $^{-1}$  that leads to  $A = 13.75$  Å and  $B = 0.597$  Å.

Several years ago, Nyeland and Mason [17] calculated the excitation transfer cross sections for the  $N(^4S)$ – $N(^2D)$  and  $N(^4S)$ – $N(^2P)$  collisions. The necessary potential

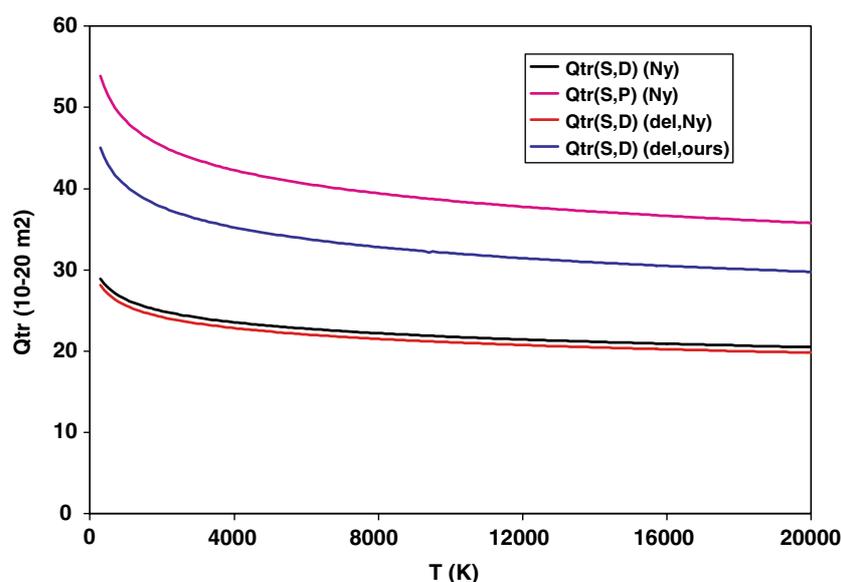
curves are determined partly from spectroscopic data and partly from Heitler–London approximations. These values of  $V_0^{(n)}$  and  $\alpha^{(n)}$  are given for  $N(^4S)–N(^2D)$  interaction (six pairs of gerade–ungerade potential curves) and for  $N(^4S)–N(^2P)$  collision (four pairs) respectively in Tables 2 and 3 of their paper. Then we have calculated, for each pair, the excitation transfer cross sections  $Q_{ex}^{(n)}$  but also  $\overline{Q}_{tr}^{(\ell,s)}$ , the averaged excitation transfer integral collisions are finally obtained with relation (7 or 8).

Figure 8 depicts the dependence on temperature of the different collision integrals for  $\ell = 1$  and  $s = 1$ :

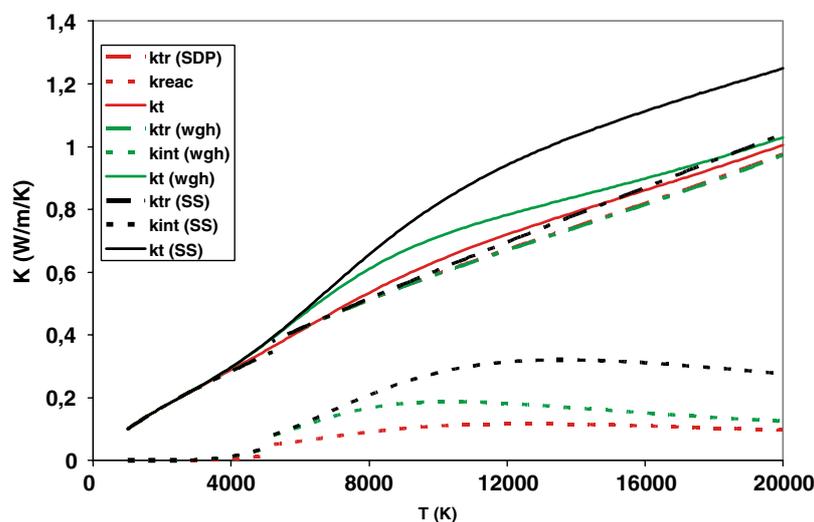
- $Q_{tr}(S,D)$  (Ny),  $Q_{tr}(S,P)$  (Ny) and  $Q_{tr}(S,D)$  (del,Ny) are calculated with Nyeland data and represent respectively the averaged collision integrals for  $N(^4S)–N(^2D)$  and  $N(^4S)–N(^2P)$  interactions and the last is obtained for  $\Delta_{g,u}$  potential pair ( $N(^4S)–N(^2D)$  collision),
- $Q_{tr}(S,D)$  (del,ours) represents our results obtained for  $\Delta_{g,u}$  potential pair ( $N(^4S)–N(^2D)$  collision).

The shapes of the four curves are the same. At  $T = 10,000$  K and for  $\ell = 1$  and  $s = 1$ , we have obtained  $Q_{tr}(S,D)$  (del,ours) =  $32.1 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  compared to  $Q_{tr}(S,D)$  (Ny) =  $21.8 \times 10^{-20} \text{ m}^2$  and  $Q_{tr}(S,P)$  (Ny) =  $38.5 \times 10^{-20} \text{ m}^2$ .

Our values being between those obtained by Nyeland and Mason [17] for  $N(^4S)–N(^2D)$  and  $N(^4S)–N(^2P)$ , to test the influence of the excitation transfer, we have used our data and admit that  $\overline{Q}_{tr}^{(\ell,s)}(S,D) = \overline{Q}_{tr}^{(\ell,s)}(S,P) = \overline{Q}_{tr}^{(\ell,s)}(D,P) = Q_{tr}(S,D)$ (del,ours) for the three averaged collision integrals for  $\ell$  odd. For  $\ell$  even, we have maintained the values calculated previously. With these modifications on the values of the collision integrals, the Fig. 9 depicts the different components of the thermal conductivity versus temperature (the same notations that those in the Figs.3 and 4 are used).



**Fig. 8** Evolution of the integral collisions with temperature (notation given in the text)



**Fig. 9** Evolution of the different components of thermal conductivity with temperature

First, the introduction of excitation transfer collision integrals in the computer codes induces a small modification of the translational thermal conductivity and viscosity. We obtained, for those two transport properties, the same relative discrepancy. As an example we obtained, between  $\kappa_{tr}(\text{SDP})$  calculated with and without excitation transfer, the maximum value at  $T = 20,000$  K: 0.5%.

Second we have to compare  $\kappa_{react}$ ,  $\kappa_{int}(\text{SS})$  and  $\kappa_{int}(\text{wgh})$ .

For a better understanding, we have taken into account, for the first approach (determination of  $\kappa_{react}$ ), only two states: the ground state ( $\text{N}(^4\text{S})$ ) and the first excited state ( $\text{N}(^2\text{D})$ ). In this particular case the composition reduces to a binary mixture (species are quoted respectively S and D for  $\text{N}(^4\text{S})$  and  $\text{N}(^2\text{D})$ ). Then from Eqs. 4 and 5 it is easy to deduce, for the first approximation order:  $\kappa_{react} = f(\overline{Q}_{SD}^{(1,1)})$  where  $\overline{Q}_{SD}^{(1,1)}$  are the transfer excitation collision integrals. Moreover we have  $\kappa_{int}(\text{SS}) = f(\overline{Q}_{SS}^{(1,1)})$  where  $\overline{Q}_{SS}^{(1,1)}$  is given by the relation (7).

In table 4, we have summarized our results for different values of temperature. We give the values of  $\kappa_{react}$  and  $\kappa_{int}(\text{SS})$  in W/m/K,  $\overline{Q}_{SD}^{(1,1)}$  and  $\overline{Q}_{SS}^{(1,1)}$  in  $10^{-20}$  m<sup>2</sup> and the products  $\kappa_{react} \times \overline{Q}_{SD}^{(1,1)}$  and  $\kappa_{int}(\text{SS}) \times \overline{Q}_{SS}^{(1,1)}$ .

Note that  $\kappa_{react} \times \overline{Q}_{SD}^{(1,1)} \approx \kappa_{int}(\text{SS}) \times \overline{Q}_{SS}^{(1,1)}$  are similar as previous by theory at all temperatures. The discrepancy (the relative values are approximately of 1%) is

**Table 4** Influence of the collision integrals on the thermal conductivity

$T$ (K)	8,000	12,000	16,000	20,000
$\kappa_{react}$	0.04998	0.06703	0.05983	0.04881
$\overline{Q}_{SD}^{(1,1)}$	32.82	31.45	30.50	29.77
$\kappa_{react} \times \overline{Q}_{SD}^{(1,1)}$	1.64	2.11	1.82	1.45
$\kappa_{int}(\text{SS})$	0.1425	0.2093	0.2015	0.1748
$\overline{Q}_{SS}^{(1,1)}$	11.35	9.929	8.930	8.197
$\kappa_{int}(\text{SS}) \times \overline{Q}_{SS}^{(1,1)}$	1.62	2.08	1.80	1.43

explained by the difference between the upper approximation order retained for the determination of  $\kappa_{\text{reac}}$  as previously remarks at the beginning of results part.

Then we worked with three states (including  $\text{N}(^2\text{P})$ ) and in Table 5 we present our results as in Table 4 but now we give also  $\kappa_{\text{int}}(\text{wgh})$  in W/m/K,  $\overline{Q}_{\text{f}}^{(1,1)}$  in  $10^{-20} \text{ m}^2$  (relation (8)) and the products  $\kappa_{\text{int}}(\text{wgh}) \times \overline{Q}_{\text{f}}^{(1,1)}$ .

Remark that:

- as  $\kappa_{\text{int}}(\text{wgh})$  and  $\kappa_{\text{int}}(\text{SS})$ , are calculated alike, the products are  $\kappa_{\text{int}}(\text{wgh}) \times \overline{Q}_{\text{f}}^{(1,1)}$  and  $\kappa_{\text{int}}(\text{SS}) \times \overline{Q}^{(1,1)}$  almost exactly the same. But now  $\kappa_{\text{reac}} \times \overline{Q}_{\text{SD}}^{(1,1)}$  is quite different (the relative discrepancy is around 5%):  $\kappa_{\text{reac}}$  is calculated at different approximation order but also its determination takes into account a lot of averaged collision integrals.
- for  $12,000 < T < 20,000 \text{ K}$ , we have  $\kappa_{\text{int}}(\text{SS}) - \kappa_{\text{reac}} \approx 0.2 \text{ W/m/K}$ . The use of  $\overline{Q}_{\text{f}}^{(1,1)}$  to calculate  $\kappa_{\text{int}}$  improves the results,  $\kappa_{\text{int}}(\text{wgh}) - \kappa_{\text{reac}} \approx 0.079 \text{ W/m/K}$  (for  $T = 8,000 \text{ K}$ ) and goes down to  $0.032 \text{ W/m/K}$  at  $T = 20,000 \text{ K}$ .
- from Tables 4 and 5, we may show the influence of  $\text{N}(^2\text{P})$  states on  $\kappa_{\text{int}}$ : the relative contribution is around 18% at  $T = 8,000 \text{ K}$  and reach 28% at  $T = 20,000 \text{ K}$ ; it is only of 12% at  $T = 6,000 \text{ K}$  (out of tables).
- the ratio  $R = \frac{\kappa_{\text{int}}(\text{SS}) - \kappa_{\text{int}}}{\kappa_{\text{int}}(\text{SS})}$  is maximum at  $T \approx 13,000 \text{ K}$  ( $R = 24\%$ ) moreover  $R = 19\%$  at  $T = 8,000$  and  $20,000 \text{ K}$ .

## 5 Conclusions

To calculate transport properties we have to know the mixture composition and the collision integrals. In this paper we have only three species ( $\text{N}(^4\text{S})$  the ground state,  $\text{N}(^2\text{D})$  and  $\text{N}(^2\text{P})$  the two first excited states) and their densities are obtained assuming that the temperature dependent probability of occupation of the states is given by the Boltzmann factor.

After we have determined collision integrals:

- the  $\text{N}(^4\text{S}) - \text{N}(^4\text{S})$  collision has been studied previously [8] and our results for  $\overline{Q}_{\text{SS}}$  are in good agreement with those of Levin et al. [9] and Rainwater et al. [10],
- for the five others collisions, we take into account the same interaction potentials as Biolsi and Holland [16] but a lot of them are unknown ( $\overline{Q}_{\text{SD}}, \overline{Q}_{\text{SP}}, \overline{Q}_{\text{DD}}, \overline{Q}_{\text{DP}}$  and  $\overline{Q}_{\text{PP}}$ ).

**Table 5** Influence of the collision integrals on the thermal conductivity

$T \text{ (K)}$	8,000	12,000	16,000	20,000
$\kappa_{\text{reac}}$	0.05711	0.08364	0.07688	0.06313
$\overline{Q}_{\text{SD}}^{(1,1)}$	32.82	31.45	30.50	29.77
$\kappa_{\text{reac}} \times \overline{Q}_{\text{SD}}^{(1,1)}$	1.87	2.63	2.34	1.88
$\kappa_{\text{int}}(\text{wgh})$	0.1357	0.1540	0.1234	0.09545
$\overline{Q}_{\text{f}}^{(1,1)}$	14.58	18.03	20.06	20.78
$\kappa_{\text{int}}(\text{wgh}) \times \overline{Q}_{\text{f}}^{(1,1)}$	1.98	2.78	2.48	1.98
$\kappa_{\text{int}}(\text{SS})$	0.1742	0.2795	0.2771	0.2420
$\overline{Q}_{\text{SS}}^{(1,1)}$	11.35	9.929	8.930	8.197
$\kappa_{\text{int}}(\text{SS}) \times \overline{Q}_{\text{SS}}^{(1,1)}$	1.98	2.78	2.47	1.98

Finally, we have introduced new averaged collision integrals  $\overline{Q}_f$  where the weight, associated at each interacting species pair, is probable collision frequency.

We have determined two transport properties: the viscosity and the thermal conductivity

- on one hand considering only one specie (the thermal conductivity reduce to its translational and internal parts) and we use  $\overline{Q}_{SS}$  or  $\overline{Q}$ ,
- on the other hand introducing three species and in the case we retain  $\overline{Q}_{SS}, \dots, \overline{Q}_{PP}$  (the thermal conductivity takes into account the translational and reaction parts).

With this set of collision integrals, the transport properties values are quite the same for all the temperatures. The maximum relative discrepancy is less than 1% (at 20,000 K) for thermal conductivity. Moreover, our results are in good agreement with those of Biolsi and Holland [16] for viscosity and translational thermal conductivity.

Finally we have tested the influence of the collision integral values and the excitation transfer during an interaction between two different species. These collision integrals are calculated as for charge transfer. We have used  $\Delta_{u,g}$  potential pair and compared our results with those obtained starting from Nyeland works [17]. In this last case, we have shown that the translational thermal conductivity (but also the viscosity) are poorly modified by introducing excitation transfer collisions. Moreover, we have shown that  $\kappa_{\text{int}}(\text{SS})$  is, at least, three times larger than  $\kappa_{\text{reac}}$  whatever be the temperature between 8,000 and 20,000 K. However the use of  $\overline{Q}_f$  to determine  $\kappa_{\text{int}}(\text{wgh})$  improves the results:  $\kappa_{\text{int}}(\text{wgh})/\kappa_{\text{reac}} = 2.4$  and 1.5, respectively at 8,000 and 20,000 K.

The part II of this paper is devoted to the determination of transport properties of nitrogen plasma. We shall calculate the composition taking into account:

- five species (e, N<sub>2</sub>, N, N<sup>+</sup> and N<sub>2</sub><sup>+</sup>),
- eight species (e, N<sub>2</sub>, N(<sup>4</sup>S), N(<sup>2</sup>D), N(<sup>2</sup>P), N(R), N<sup>+</sup> and N<sub>2</sub><sup>+</sup>) where N(R) is fictitious specie constituted of all the others excited states of N.

**Acknowledgment** This work has been partly supported by GIS Matériaux du Massif Central (France).

## References

1. Wallace JM, Hobbs PV (1977) Atmospheric science. Academic Press, New-York, Chap. 9
2. Shinn JL, Moss JN, Simmonds AL (1983) In: Bauer PE and Collicott HE (eds) Progress in astronautics and aeronautics: entry vehicle heating and thermal protection systems; Space Shuttle, Solar Starprobe, Jupiter Galileo Probe, vol 85. AIAA, New-York, p 149
3. Fauchais P, Vardelle A, Dussoubs B (2001) J Thermal Spray Technol 10:44
4. Morris JC, Rudis RP, Yos JM (1970) Phys Fluids 13:608
5. Schreiber PW, Hunter AM, Benedetto KR (1971) Phys Fluids 14:2696
6. Asinovsky EI, Kirillin EI, Pakhomov EP, Shabashov VI (1971) Proc IEEE 59:592
7. Hirschfelder JO, Curtiss JO, Bird RB (1954) Molecular theory of gases and liquids. Wiley, New-York
8. Sourd B, Aubreton J, Elchinger M-F, Labrot M, Michon U. (2006) J Phys D 39:1105
9. Levin E, Partridge H, Stallcop JR (1990) J Thermophys 4:469
10. Rainwater JC, Biolsi L, Biolsi KJ, Holland PM (1983) J Chem Phys 79:1462

11. Huber KP, Herzberg G (1979) *Molecular spectra and molecular structure; IV Constants of diatomic molecules*. Van Nostrand Reinhold, New-York
12. Loftus A, Krupenie PH (1977) *J Phys Chem Reference Data* 6:113
13. Cerny D, Roux F, Effantin C, D'Incan J (1980) *J Mol Spectros* 81:216
14. Phair R, Biolsi L, Holland PM (1990) *Int J Thermophys* 11:201
15. Ledbetter JW Jr, Dressler K (1976) *J Mol Spectros* 63:370
16. Biolsi L, Holland PM (2004) *Int J Thermophys* 25:1063
17. Nyeland C, Mason EA (1967) *Phys Fluids* 10:985
18. Capitelli M, Ficocelli EV (1972) *J Phys B: Atom Mol Phys* 5:2066
19. Devoto RS (1967) *Phys Fluids* 10:354

Nous avons déterminé deux propriétés de transport : la viscosité et la conductivité thermique

- d'une part en considérant uniquement une espèce, la conductivité thermique se réduit alors à sa contribution interne et translationnelle ;
- d'autre part en introduisant trois espèces et dans ce cas nous retenons six jeux d'intégrales de collision, la conductivité thermique prend en compte la partie réactionnelle et translationnelle.

Nous avons comparé nos résultats avec ceux de la littérature et constaté qu'ils sont en bon accord. Nous avons testé l'influence du jeu d'intégrales de collision : rôle du transfert d'excitation lors d'interaction entre deux états électroniques différents. Nous avons montré que  $k_{int}$  (SS) (conductivité thermique interne) est au moins trois fois supérieure que  $k_{reac}$  (conductivité thermique de réaction) quelque soit la température comprise entre 8000 et 20000 K.

Dans le deuxième article, nous avons déterminé la composition d'un plasma d'azote en tenant compte de :

- cinq espèces ( $e$ ,  $N_2$ ,  $N^+$  et  $N_2^+$ ) ;
- huit espèces ( $e$ ,  $N_2$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N(^2P)$ ,  $N(R)$ ,  $N^+$  et  $N_2^+$ ) où  $N(R)$  est une espèce fictive constituée de tous les autres états excités de  $N$ .

Les calculs sont réalisés pour des pressions comprises entre 1 et 10 bar et une température comprise entre 5000 et 15000 K. Nous avons complété la banque de données de transport : calcul de jeux d'intégrales de collision qui sont nécessaires.

Plasma Chem Plasma Process (2007) 27:225–240  
DOI 10.1007/s11090-007-9057-3

ORIGINAL PAPER

## Influence of the Excited States of Atomic Nitrogen $N(^2D)$ , $N(^2P)$ and $N(R)$ on the Transport Properties of Nitrogen. Part II: Nitrogen Plasma Properties

B. Sourd · P. André · J. Aubreton · M.-F. Elchinger

Received: 11 December 2006 / Accepted: 25 January 2007 / Published online: 16 March 2007  
© Springer Science+Business Media, LLC 2007

**Abstract** In this paper, the calculated values of the viscosity and thermal conductivity of nitrogen plasma are presented taking into account five ( $e$ ,  $N$ ,  $N^+$ ,  $N_2$  and  $N_2^+$ ) or eight ( $e$ ,  $N(^4S)$ ,  $N(^2P)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N(R)$ ,  $N^+$ ,  $N_2$  and  $N_2^+$ ) species. The calculations are based on the supposition that the temperature dependent probability of occupation of the states is given by the Boltzmann factor. The domain for which the calculations are performed, is for  $p = 1$  and 10 atm in the temperature range from 5,000 K to 15,000 K. Classical collision integrals are used in calculating the transport coefficients and we have introduced new averaged collision integrals where the weight associated at each interacting species pair is the probable collision frequency. The influence of the collision integral values and energy transfer between two different species is studied. These results are compared with those of published theoretical studies.

**Keywords** Transport coefficients · Transport properties · Viscosity · Thermal conductivity · Nitrogen · Plasma

### Introduction

Transport properties of thermal plasmas have been calculated by many authors due to their importance in many technological applications [1, 2]. But recently, Capitelli et al. [3, 4] have studied the dependence of transport coefficients (thermal conductivity, viscosity, electrical conductivity), on the presence of electronically atomic excited states  $H(n)$ , in LTE  $H_2$  plasmas. They deduce that excited states with their “abnormal” cross sections strongly influence the transport coefficient especially at high pressure. They also showed

---

B. Sourd · J. Aubreton · M.-F. Elchinger (✉)  
SPCTS University of Limoges, 123 Av. A. Thomas, 87060 Limoges cedex, France  
e-mail: marie.elchinger@unilim.fr

P. André  
LAEPT Blaise Pascal University, 24 av. des Landais, 63177 Aubiere cedex, France

the effect of excited states on the transport of ionization energy in thermal plasmas in the temperature range of 10,000–25,000 K, taking into account the dependence of diffusion cross sections on principal quantum number [5]. Their results show a strong effect due to excited states at high pressure while compensation effects reduce their role at atmospheric pressure. These authors [6] also calculated resonant charge—exchange cross sections and the relevant transport (diffusion) cross sections for excited states of nitrogen and oxygen atoms.

The aim of our work is to study the influence of the excited states of atomic nitrogen on the transport properties of two e/N mixtures in the temperature range of 5,000–15,000 K and at two pressure values ( $p = 1$  and 10 atm). The first mixture takes into account five gaseous species : e, N,  $N^+$ ,  $N_2$  and  $N_2^+$ , the second system eight species : e,  $N(^4S)$ ,  $N(^2P)$ ,  $N(^2D)$ ,  $N(R)$ ,  $N^+$ ,  $N_2$  and  $N_2^+$  where ‘‘R’’ represents the excited states of monoatomic nitrogen different of ( $^2P$ ) and ( $^2D$ ). In the first part of the paper, the plasma composition and the different potentials, permitting to describe all collisions are calculated. The second part is devoted to calculation of transport properties in two cases, with and without consideration of energy transfer between the excited states of N.

### Calculation of the Plasma Composition

To determine the composition of the plasma, the classical method consists of minimizing the Gibbs free energy under mass and charge conservation constraints. The minimization is achieved by using Lagrange’s multipliers and the solution of the corresponding set of equations is based on the steepest descent method according to White and Dantzig [7]. For (e,  $N^+$ ,  $N_2$  and  $N_2^+$ ) species we have used the same thermodynamic data but the data used for N is summarized in Table 1:

In Table 1  $Q_{\text{int}}$  is the internal partition function,  $\Delta H_{f0}^0$  is the enthalpy of the chemical species related to an absolute reference state ( $T = 0$  K) and the energy attributed to a state X is obtained as:

$$E_X = \sum_i g_{x,i} \times E_{x,i}$$

where  $g_{x,i}$  is the statistical weight (as an example for state  $^2D$  we have  $g_{D,1} = 6$  and  $g_{D,2} = 4$ ) and  $E_{x,i}$  is energy (as an example for state  $^2D$  we have  $E_{D,1} = 19224.46 \text{ cm}^{-1}$  and  $E_{D,2} = 19233.18 \text{ cm}^{-1}$ ). For calculation of the partition function the summation is limited due to the lowering of ionization energy  $\Delta E_i$  (Debye Hückel approach) which depends on electronic density.

The Fig. 1 shows the evolution with temperature of the density of species at  $p = 1$  atm for a nitrogen plasma calculated for the two different retained species (five or eight).

**Table 1** Data used for N

	N	$N(^4S)$	$N(^2D)$	$N(^2P)$	$N(R)$
$Q_{\text{int}}$	$\sum_{i=1} g_i \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$	4	10	6	$\sum_{i=4} g_i \exp\left(-\frac{E_i - E_i^+}{kT}\right)$
$E_i$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	0	0	19,228	28,839	83,336
$\Delta H_{f0}^0$ ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ )	470.82	470.82	700.84	815.81	1467.74

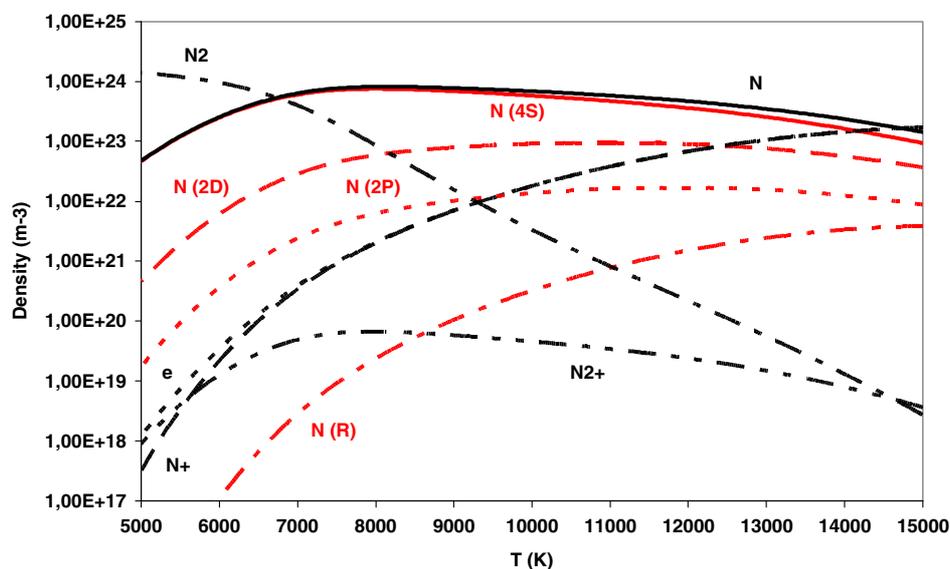


Fig. 1 Evolution of density versus temperature ( $p = 1$  atm)

We have obtained the same values for the densities, at a given temperature, independent of the number of species taken into account. Moreover we have  $n(N) = n(N(^4S)) + n(N(^2D)) + n(N(^2P)) + n(N(R))$ . The relative discrepancy is always less than 0.001% of the absolute values for all the densities. In Fig. 2 the same kind of calculation is done with  $p = 10$  atm.

At 15,000 K, the values of the ratio  $n(R)/n(N) \equiv Q(R)/Q(N)$  are respectively 0.027 and 0.012 for  $p = 1$  atm and 10 atm. In this case the contribution of the R states is greater than (for the same temperature) for  $p = 1$  atm. The result may be explained by the fact that:

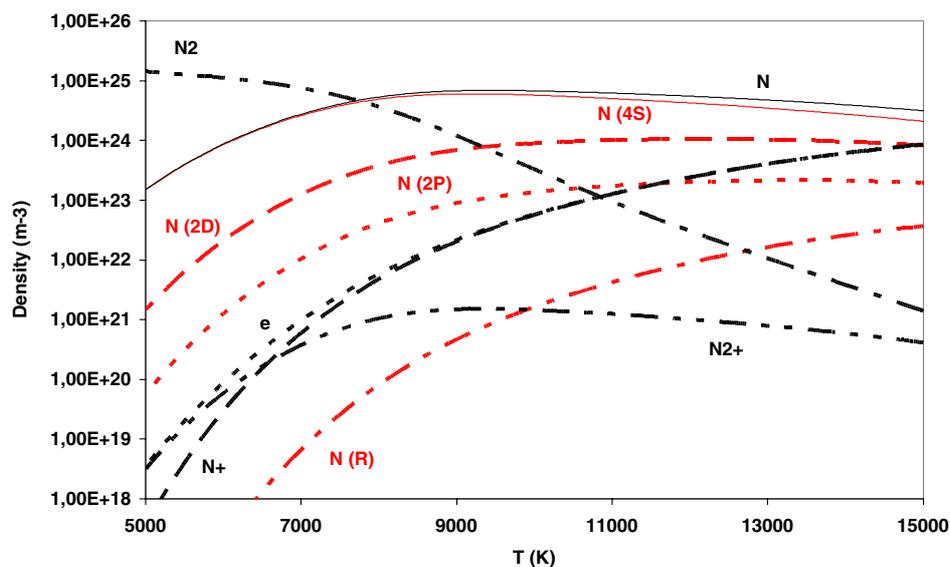


Fig. 2 Evolution of density versus temperature ( $p = 10$  atm)

- Q(R) is more influenced than Q(N) by the limitation theory (lowering ionization energy),
- The electronic density is higher for  $p = 10$  atm (respectively  $n_e = 1.724 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  and  $8.581 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$  for  $p = 1$  and 10 atm) leading to  $\Delta E_i$  (10 atm)  $>$   $\Delta E_i$  (1 atm).

### Collision Integrals

Collision integrals (noted  $\bar{Q}_{ij}^{(\ell,s)}$ ) are required to calculate transport coefficients and account for the interaction between colliding species  $i$  and  $j$ : in our conditions of pressure only binary collisions between all the species are considered. The indices  $(\ell, s)$  are directly related to the order of the approximation used for the transport coefficients: viscosity, electrical conductivity, translational and reactional thermal conductivities are calculated at the third approximation and internal thermal conductivity is obtained at the first approximation [8–10]. A previous study [9] has shown that all combinations of numbers  $(\ell, s)$  have to be calculated for  $\bar{Q}_{ij}^{(\ell,s)}$  up to  $\ell_{\max} = 3$  and  $s_{\max} = 5$ , provided  $\ell \leq s$ .

The transport cross sections  $Q_{ij}^{(\ell)}$  are determined from internuclear interaction potential, quantum approach and directly by numerical integration of differential cross sections. All these different methods are presented elsewhere: section 2 [11]. In Table 2 we give all the binary interactions taken into account for the five species mixture.

In Table 2 the data is taken from one of our previous papers [9, 11, 12] where the collision integrals are calculated, P and • refer to a polarizability potential (the dipolar polarizability of  $N_2$  is  $1.7301 \text{ \AA}^3$  [13] leading to  $V_{N_2p} = 12.456 \text{ eV \AA}^4$ , same notations as [11]) and to unknown interactions respectively, which are to be determined in this study. Now, the three following interactions are studied:  $N_2$ – $N_2$  and  $N$ – $N_2$  and  $e$ – $N_2$ .

#### $N_2$ – $N_2$ Interaction

Accurate collision integrals are available in Stallcop et al. [14] but our formalism needs three more integrals ( $\bar{Q}^{(2,5)}$ ,  $\bar{Q}^{(3,4)}$  and  $\bar{Q}^{(3,5)}$ ) and also for  $T > 10,000$  K. Therefore we had to determine a new set of collision integrals and for that we used the data given by Stallcop et al. [14, 15] to create an effective potential. The obtained values are fitted by non-linear regression to calculate the three Hulbert–Hirschfelder potential parameters [11]:

$$D_e = 0.0117 \text{ eV and } r_m = 3.995 \text{ \AA}$$

$$\alpha = 6.6842, \beta = 2.0202 \text{ and } \gamma = 0.5705.$$

**Table 2** Interactions taken into account

	e	N	N <sup>+</sup>	N <sub>2</sub>	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>
e	(9)	(11)	(9)	•	(9)
N		(11, 12)	(11)	•	(11)
N <sup>+</sup>			(9)	P	(9)
N <sub>2</sub>				•	P
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>					(9)

where  $D_e$  and  $r_e$  are respectively the depth of the potential well and the position of the minimum of the potential well.

Finally, our results are in very good agreement with those of Stallcop et al. [14] (the relative discrepancy is less than 3% on all the temperature range for  $T \geq 300$  K and independent of the collision integrals). As an example, we obtain  $\bar{Q}^{(2,2)} = 43.10$  and  $22.45 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ , for  $T = 300$  and  $10,000$  K, to be compare to  $43.08$  and  $22.98 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$  [14].

#### N–N<sub>2</sub> Interaction

For this interaction, we have the same problem that for the N<sub>2</sub> – N<sub>2</sub> collision [16]. Therefore we used the effective potential energy of Stallcop et al. [16] determined from the  $\theta_0$  orientation which yields accurate transport data with a little computational effort (the angle  $\theta_0$  satisfies  $P_2(\cos \theta_0) = 0$  where  $P_2$  is a zero-order Legendre polynomial of degree 2, i.e.,  $\theta_0 = 54.73561^\circ$ ). The Hulburt–Hirschfelder potential parameters are the following:

$$D_e = 0.00776 \text{ eV and } r_m = 3.742 \text{ \AA.}$$

$$\alpha = 7.0095, \beta = 12.6825 \text{ and } \gamma = 1.1696.$$

As for N<sub>2</sub>–N<sub>2</sub> interaction our results are in very good agreement with those of Stallcop et al. [16] (the relative discrepancy is less than 2% on all the temperature range for  $T \geq 300$  K independent of the collision integrals).

#### e–N<sub>2</sub> Interaction

For e–N<sub>2</sub> interaction we split up the energy range into three parts:  $\varepsilon < 1.5$  eV,  $1.5 \text{ eV} \leq \varepsilon \leq 4$  eV and  $\varepsilon > 4$  eV

##### *Energy below Resonance Region ( $\varepsilon < 1.5$ eV)*

Theoretical and experimental analysis of low-energy electron-N<sub>2</sub> scattering has been done by Sun et al. [17]

- We have used their experimental results, for three energy values:  $\varepsilon = 0.55, 1.0$  and  $1.5$  eV, for the differential elastic cross-sections at scattering angles from  $20^\circ$  to  $130^\circ$  completed for the small and large angles.
- For lower energies ( $\varepsilon < 0.55$  eV) we have no experimental or theoretical data for differential elastic cross-sections but we have only the values of the total elastic cross sections  $Q_T(\varepsilon)$  down to  $\varepsilon = 0.08$  eV and  $0.02$  eV (respectively for experimental and theoretical approaches). For our calculations we started from  $Q_T(\varepsilon)$  and we retained:
  - For  $0.08 < \varepsilon < 0.35$  eV the experimental values
  - For  $0.02 < \varepsilon < 0.08$  eV the theoretical values and we assume that experimental are the same (Sun et al. [17]: Table 9).

Then we calculated the transfer cross sections  $Q^{(\ell)}$ . For that, we started from general formalism of the elastic scattering cross sections which may be written as [18]:

$$Q_j^k(\varepsilon) = 2\pi \int_0^\pi \sigma^k(\varepsilon, \theta) P_j(\cos \theta) \sin \theta d\theta \quad (1)$$

where  $\sigma^k(\varepsilon, \theta)$  is a differential cross section for electron scattering through an angle  $\theta$  for process  $k$ . Therefore,  $Q_0^0(\varepsilon)$ , the total elastic cross section, is written as:

$$Q_T(\varepsilon) = Q_0^0(\varepsilon) = 2\pi \int_0^\pi \sigma^0(\varepsilon, \theta) \sin \theta d\theta \quad (P_0 = 1) \quad (2)$$

By using the relation (1) and the expressions of Legendre polynomial we obtained the following equations for the transfer cross sections:

$$Q^{(1)}(\varepsilon) = Q_0^0(\varepsilon)(1 - R_0^1(\varepsilon)) \quad \text{with} \quad R_0^1(\varepsilon) = \frac{Q_1^0(\varepsilon)}{Q_0^0(\varepsilon)} \quad (3)$$

$$Q^{(2)}(\varepsilon) = \frac{2}{3} Q_0^0(\varepsilon)(1 - R_0^2(\varepsilon)) \quad \text{with} \quad R_0^2(\varepsilon) = \frac{Q_2^0(\varepsilon)}{Q_0^0(\varepsilon)} \quad (4)$$

$$Q^{(3)}(\varepsilon) = Q_0^0(\varepsilon)(1 - \frac{3}{5} R_0^1(\varepsilon) - \frac{2}{5} R_0^3(\varepsilon)) \quad \text{with} \quad R_0^3(\varepsilon) = \frac{Q_3^0(\varepsilon)}{Q_0^0(\varepsilon)} \quad (5)$$

We know  $Q_0^0(\varepsilon)$  but it is necessary to determine  $R_0^i(\varepsilon)$ ,  $i \in [1, 3]$ , leading to  $Q^{(1)}(\varepsilon), \dots, Q^{(3)}(\varepsilon)$ , by extrapolation.

To calculate  $R_0^i(\varepsilon)$ ,  $i \in [1, 3]$ , we have used obtained results at 0.55 eV, 1.0 eV and 1.5 eV. For these energy values, we have  $Q_0^0(\varepsilon)$  and  $Q^{(i)}(\varepsilon)$ ,  $i \in [1, 3]$  that leads to:

$$R_0^1 = 1 - \frac{Q^{(1)}}{Q_0^0}; \quad R_0^2 = 1 - \frac{3Q^{(2)}}{2Q_0^0} \quad \text{and} \quad R_0^3 = \frac{5}{2} \left( 1 - \frac{3}{5} R_0^1 - \frac{Q^{(3)}}{Q_0^0} \right)$$

and the values calculated from above are tabulated in Table 3:

For this extrapolation at low energy we used a simple polynomial (three coefficients) form expressed as:

$$R_0^i(\varepsilon) = a\varepsilon + b\varepsilon^2 + c\varepsilon^3$$

This choice is justified by the fact that  $R_0^i(0) = 0$ : when  $\varepsilon$  is closed to zero i.e., the series of quantum phase shifts is reduced to its first term and we have  $Q^{(1)} = Q^{(3)} = Q_T$  and  $Q^{(2)} = \frac{2}{3} Q_T$ . This approach leads to realistic results for  $R_0^2$  and  $R_0^3$  but not for  $R_0^1$  further we noticed that the contribution of  $R_0^3$  is low in the given energy range. Then according to the works of Phelps [18], we have improved the analytic form for  $R_0^1$ :

**Table 3** Values of the parameters  $R_0^i(\varepsilon)$  of Legendre polynomial for the considered energies ( $\varepsilon$ )

$\varepsilon$ (eV)	$R_0^1$	$R_0^2$	$R_0^3$
0.55	-0.1537	-0.0587	-0.0013
1.0	-0.0975	-0.1006	-0.0095
1.5	-0.0307	-0.1403	-0.0078

$$R_0^1 = \frac{\varepsilon(a + b\varepsilon)}{1 + c\varepsilon + d\varepsilon^2}$$

To determine the fourth coefficient we have imposed, by a graphical study,  $R_0^1 = 0$  for  $\varepsilon = 1.80$  eV.

To conclude, using known  $Q_T(\varepsilon)$  and  $R_0^i$  for  $i \in [1, 3]$ , we have determined  $Q^{(\ell)}(\varepsilon)$  for  $\ell \in [1, 3]$  in the energy range 0.02–0.55 eV.

*For Resonant Energies ( $1.5 \text{ eV} \leq \varepsilon \leq 4.0 \text{ eV}$ )*

In this energy range, resonant diffusions (for example, the  $\pi_g$  resonance for  $\varepsilon \sim 2.4$  eV) appear that introduce oscillations in the vibrationally elastic ( $0 \rightarrow 0$ ) and inelastic ( $0 \rightarrow v$ ) cross sections. First, we calculated the elastic cross sections ( $Q^{(i)}(\varepsilon)$ ,  $i \in [1, 3]$ ) for the four following values of energy:  $\varepsilon = 1.92, 1.98, 2.46$  and  $2.605$  eV [17]. And then we determined the resonant shape based on the works of Sun et al. [17] (experimental energy dependence of differential cross sections at a scattering angle of  $60^\circ$ ) and Shyn et al. [19], the values of  $Q^{(i)}$  were obtained in this energy range using proportionality's rules.

*Energy above the Resonant Region ( $\varepsilon > 4.0 \text{ eV}$ )*

- For  $4 \text{ eV} \leq \varepsilon \leq 10 \text{ eV}$ : we used the experimental results of Sun et al. [17] and applied it further for low energies, small angles and large angles.
- For  $\varepsilon = 24.5$  eV, we retained the experimental results of Mi et al. [20]
- For higher energy (up to 400 eV) we have used the results of Shyn et al. [19] that allowed us to complement the previous data.

Conclusion. Collision integrals

So we have all collision integrals for the first (five species) system while for (eight species) system had to do some assumptions.

- Firstly we consider that the following collisions  $X - N(^4S)$ ,  $X - N(^2D)$ ,  $X - N(^2P)$  and  $X - N(R)$  with  $X = e, N^+, N_2$  and  $N_2^+$ , are equivalent to  $X-N$  (see Table 2). For the three collisions  $N(^4S, ^2D, ^2P) - N^+(^3P)$ , Eletsii et al. [6] showed that they are quite similar. In addition to the ones mentioned they took into account high electronically excited states of  $N(ns(^2P, ^4P))$  and the ground state of  $N^+(^3P)$  while completely neglected the other states:  $^2S^\circ, ^2D^\circ \dots$  for  $N$  and  $^1D, ^1S, \dots$  for  $N^+$ .
- Secondly in Table 4 we give only the binary interactions between the different atomic nitrogen species. The number gives the reference number of the first paper and as the potential interactions of some collisions are unknown we also present the equivalent collision integrals taken into account.

**Table 4** Interactions taking into account

	$N(^4S)$	$N(^2D)$	$N(^2P)$	$N(R)$
$N(^4S)$	(12)	(12)	(12)	$^4S-^2D$
$N(^2D)$		(12)	(12)	$^4S-^2D$
$N(^2P)$			$^2D-^2D$	$^4S-^2D$
$N(R)$				$^2D-^2D$

For the interactions  $N(^4S)-N(^2P)$  and  $N(^2D)-N(^2P)$ :

- For  $\ell = 2$  the integral collisions are calculated starting from the known interaction potentials,
- For  $\ell = 1, 3$  we introduce the transfer integral collisions of the interactions  $N(^4S)-N(^2D)$ .

## Results

We have done three types of calculations for the transport properties (as in part I), for the first two were for five species chemical system and the last dealt with eight species chemical system:

- (a) It is the usual case, the collision integrals are determined only with the  $N(^4S)-N(^4S)$  interaction and we write down our results in ‘‘SS’’,
- (b) As in part I (section ‘e- $N_2$  interaction’), we have generalized the weighted collision integrals by introducing the probability  $\alpha$  associated with two interacting species  $i$  and  $j$  ( $i, j = S, D, P$  or  $R$  for  $N(^4S), N(^2D), N(^2P)$  or  $N(R)$  respectively) as  $\alpha_{ij} = \frac{n(i)}{n(N)} \times \frac{n(j)}{n(N)}$  (independent probability hypothesis) and we have verified that  $\sum_{i,j} \alpha_{ij} = 1$ . But as  $N(R)$  is dependent on composition and we have to calculate  $\bar{Q}_f^{(\ell,s)}$  directly in the computer code and we denoted our results ‘‘wgh’’.
- (c) In this case (eight species),  $N(^4S), N(^2D), N(^2P)$  and  $N(R)$  are considered as independent chemical species, then the transport properties are determined classically and our results are noted ‘‘SDPR’’.

To calculate the transport properties classical Cramer’s rule can be used i.e., the solution of a set of linear equations can be expressed as the ratio of determinants. Another way is to solve directly the set of linear equations. The viscosity can be expressed as:

$$\eta(\xi) = \frac{1}{2}kT \sum_j n_j b_{jo}(\xi) = \sum_j \eta_j(\xi) \quad (6)$$

where  $\eta_j(\xi) = \frac{1}{2}kT n_j b_{jo}(\xi)$  is the viscosity of  $j$  specie at  $\xi$  order of approximation (in this paper  $\xi = 3$ ): equation 7.4–20 [21]. We have the same kind of results for translational thermal conductivity:  $k_{tr}(\xi) = \sum_j k_{tr}^j$ . Now we present some results of thermal conductivity and viscosity for the two values of the pressure ( $p = 1$  and 10 atm).

## Thermal Conductivity

Figure 3 shows the evolution of translational thermal conductivity versus temperature at  $p = 1$  atm obtained by the three calculation methods. Here  $k_{tr}(\text{SDPR}) = k(^4S) + k(^2D) + k(^2P) + k(R)$  where  $k_{tr}(X)$  is the translational thermal conductivity associated at the specie  $X$ .

The shape of  $k_{tr}(\text{SDPR})$ ,  $k_{tr}(\text{SS})$  and  $k_{tr}(\text{wgh})$  follows the temperature evolution of  $n(N)$  and  $n(N(^4S))$  i.e., the numerical densities of these species are smaller than  $n(N_2)$  at

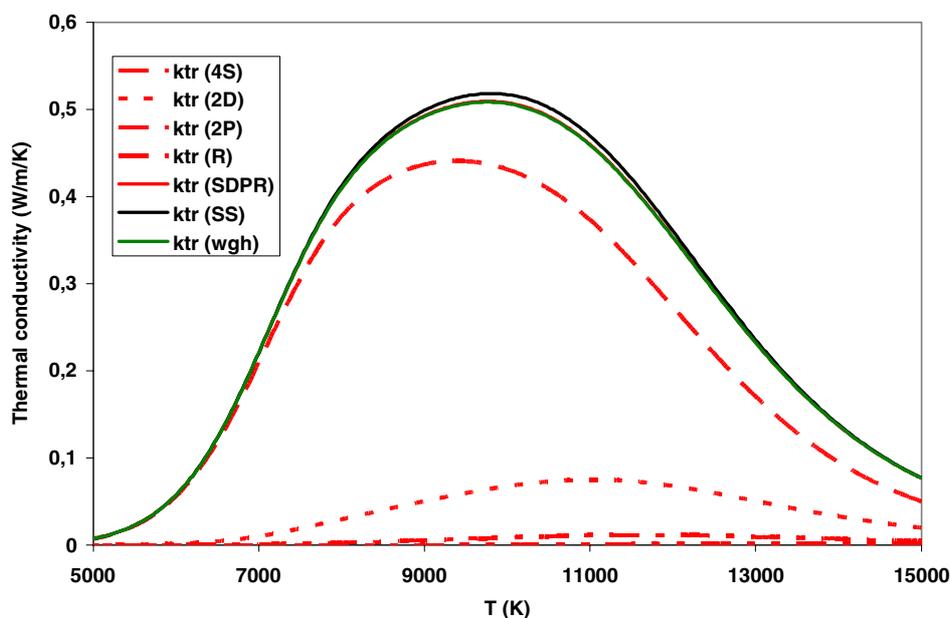


Fig. 3 Evolution of the translational thermal conductivity as function of temperature ( $p = 1$  atm)

$T = 5,000$  K and  $n(N^+)$  at  $T = 15,000$  K, the molar fractions  $x(N)$  and  $x(N(^4S))$  are maximum at around  $T = 9,500$  K. As shown in part I, the contribution of each state to the total translational thermal conductivity has been determined, for  $T < 7,000$  K, we have  $k(\text{SDPR}) = k_{\text{tr}}(^4S) = k(\text{SS}) = k_{\text{tr}}(\text{wgh})$ . With the increase temperature the excited states play a more important role but  $k_{\text{tr}}(^2P)$  and  $k_{\text{tr}}(\text{R})$  remain negligible (their numerical densities are small in the temperature range) and only  $k_{\text{tr}}(^2D)$  contributed notably to  $k_{\text{tr}}(\text{SDPR})$ . For  $T = 11,000$  K we have  $k_{\text{tr}}(^2D) = 0.075 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  and  $k_{\text{tr}}(\text{SDPR}) = 0.459 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , leading to relative contribution of 16% (82% for  $k_{\text{tr}}(^4S)$  and 2% for the two other states).

As previously remarked the transfer of energy between the different states of N leads to small variations on the values of the translational thermal conductivity. We have  $k(\text{SDPR}) \approx k_{\text{tr}}(\text{wgh})$ , and the maximum relative discrepancy between  $k_{\text{tr}}(\text{SDPR})$  and  $k_{\text{tr}}(\text{SS})$  is obtained around 10,000 K and which, for all the temperature values in the range, the discrepancy is even less 3%. Finally, at  $T = 15,000$  K we have  $k_{\text{tr}}(\text{SDPR}) \approx k_{\text{tr}}(\text{wgh}) \approx k(\text{SS})$ , for this temperature  $N-N^+$  and  $N^+-N^+$  interactions (the integral collisions are the same whatever the calculation method) play an important role on transport properties.

For  $p = 1$  atm, the temperature where the two different approaches lead to discrepancies between transport properties, is around 10,000 K. Figure 4 depicts the dependence on temperature,  $p = 1$  atm, of internal ( $k_{\text{int}}$ ) and reaction ( $k_{\text{reac}}$ ) thermal conductivities. The total thermal conductivity  $k_t$  is the sum of the internal and reaction conductivities.

In this temperature range we have:

- $k_{\text{int}}(\text{SDPR}) \approx 0$  then  $k_{\text{reac}}(\text{SDPR}) \approx k_t(\text{SDPR})$ ,
- $k_{\text{reac}}(\text{SS}) \approx k_{\text{reac}}(\text{wgh})$ , these two transport properties take into account the dissociation ( $N_2 \rightarrow 2N$  at low temperature) and ionization ( $N \rightarrow N^+ + e$  at high temperature) reactions. Thence, on Fig. 4, we have omitted  $k_{\text{int}}(\text{SDPR})$  and  $k_{\text{reac}}(\text{wgh})$ .

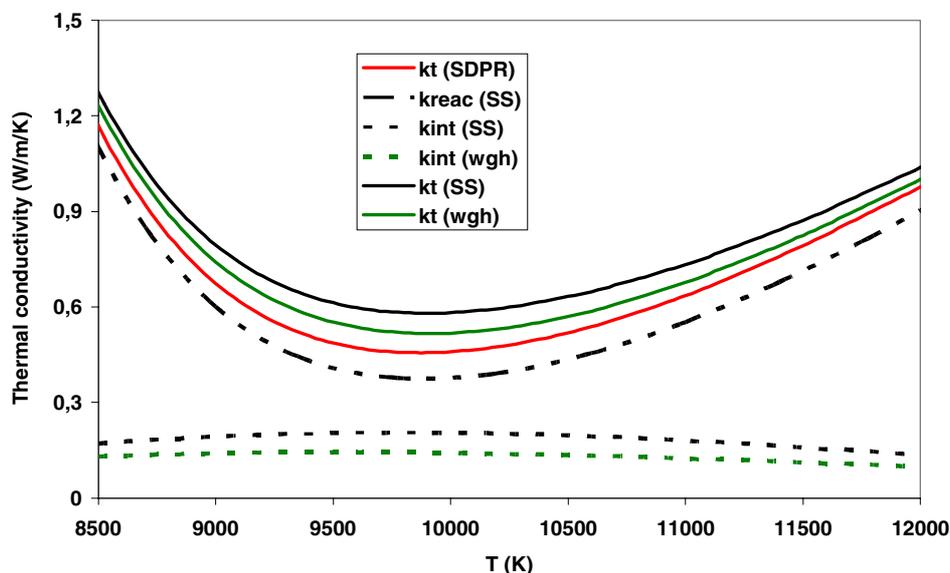


Fig. 4 Evolution of the thermal conductivities ( $p = 1$  atm)

As usual, for  $p = 1$  atm, the minimum values for  $k_t$  is around 10,000 K. For this temperature value we have  $k_t(\text{SDPR}) = 0.459$ ,  $k_t(\text{SS}) = 0.582$  and  $k_t(\text{wgh}) = 0.518 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ , leading to relative discrepancies ( $k_t(\text{SS})$  is taken as the reference) of 21% (SDPR) and 11% (wgh). It should be noted that  $k_t(\text{wgh}) \approx k_t(\text{SS})$  at low temperature ( $T = 8,500$  K) and  $k_t(\text{wgh}) \approx k_t(\text{SDPR})$  at high temperature ( $T = 12,000$  K): the excited states influence on the determination of the averaged collision integrals  $\bar{Q}_f^{(l,s)}$ .

On Figs. 5 and 6, we show the evolution of the total thermal conductivity versus temperature ( $8,500 < T < 12,000$  K for  $p = 1$  atm and  $9,500 < T < 13,000$  K for  $p = 10$  atm).

The introduction of the translational thermal conductivity shifts the minimum of  $k_{\text{tot}}$  to a lower temperature: 9,500 K against 10,000 K. Now for this temperature we have  $k(\text{SDPR}) = 1.271$ ,  $k_{\text{tot}}(\text{SS}) = 1.406$  and  $k_{\text{tot}}(\text{wgh}) = 1.336 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Remark that  $k_{\text{tot}}(\text{SDPR}) - k_{\text{tot}}(\text{SS}) = 0.135 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  compared to  $0.123 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  obtained previously for  $k_t(\text{SDPR}) - k_t(\text{SS})$  at 10000 K. This is due to the small influence of transfer collision integrals on translational thermal conductivity. The relative discrepancies ( $k_t(\text{SS})$  is always taken as the reference) are of 10% for (SDPR) and 5% for (wgh). The same explanation for the relative position of  $k_{\text{tot}}(\text{wgh})$  is valid in this case as well.

To emphasize the influence of the excited states on the transport properties we have increased the pressure up to 10 atm. As expected the minimum of the total thermal conductivity is shifted at higher temperature: 11,000 K against 9,500 K. Now for this temperature we have  $k_{\text{tot}}(\text{SDPR}) = 1.631$ ,  $k_{\text{tot}}(\text{SS}) = 1.789$  and  $k_{\text{tot}}(\text{wgh}) = 1.688 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$ . Remark that  $k_{\text{tot}}(\text{SDPR}) - k_{\text{tot}}(\text{SS}) = 0.158 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  compared to  $0.135 \text{ Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$  obtained previously for  $k_{\text{tot}}(\text{SDPR}) - k(\text{SS})$  at 9,500 K, this increase is due to the influence of excited states of N. However, the relative discrepancies ( $k_t(\text{SS})$  is always taken as the reference) are quite the same and we have 9% and 3% for (SDPR) and (wgh) respectively. The same explanation is valid for the relative position of  $k(\text{wgh})$  as well.

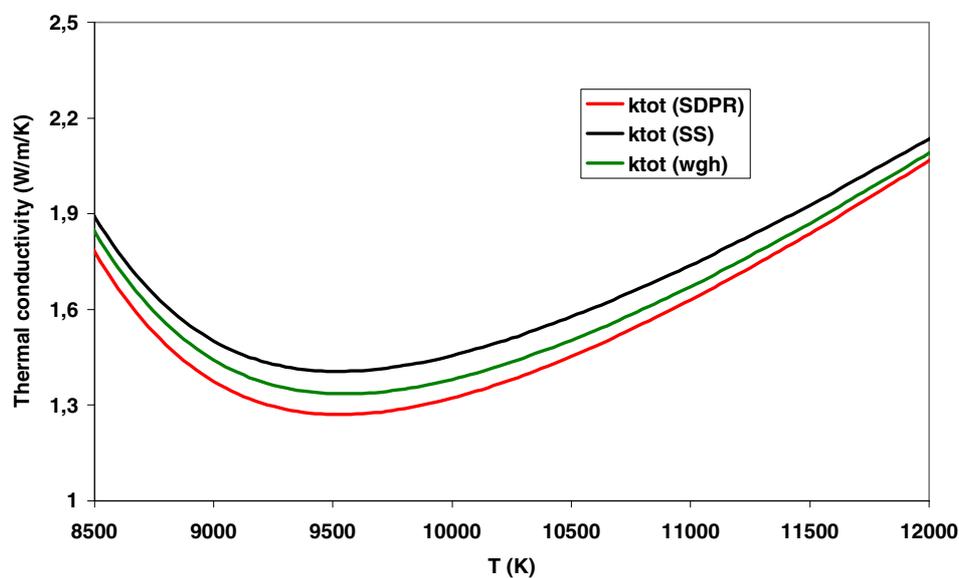


Fig. 5 Evolution of the total thermal conductivities ( $p = 1$  atm)

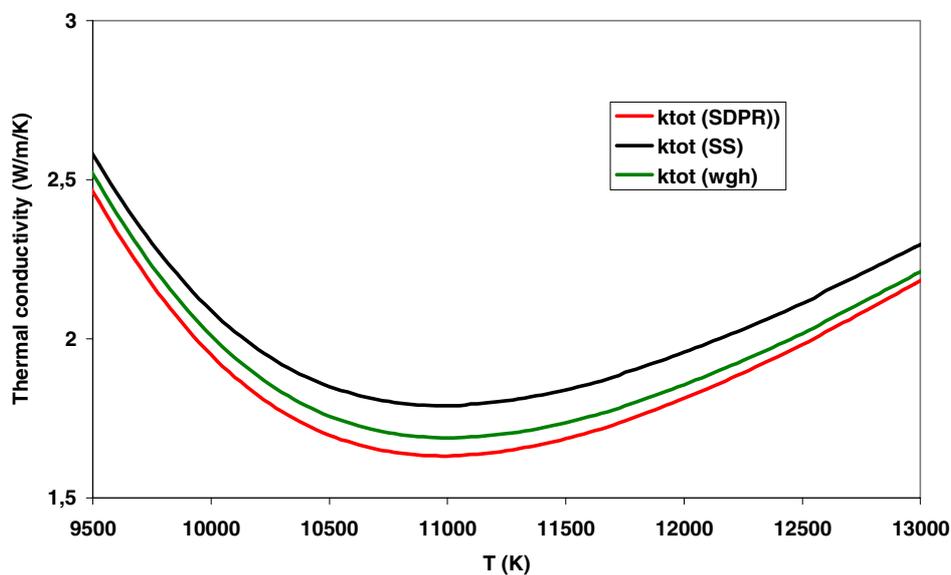


Fig. 6 Evolution of the total thermal conductivities ( $p = 10$  atm)

### Viscosity

Figures 7 and 8 show the evolution of the total viscosity versus temperature ( $7,500 < T < 12,000$  K for  $p = 1$  atm and  $9,000 < T < 14,000$  K for  $p = 10$  atm). As remarked in part I we have  $\mu(\text{wgh}) \approx \mu(\text{SDPR})$  independent temperature and pressure values. The collision

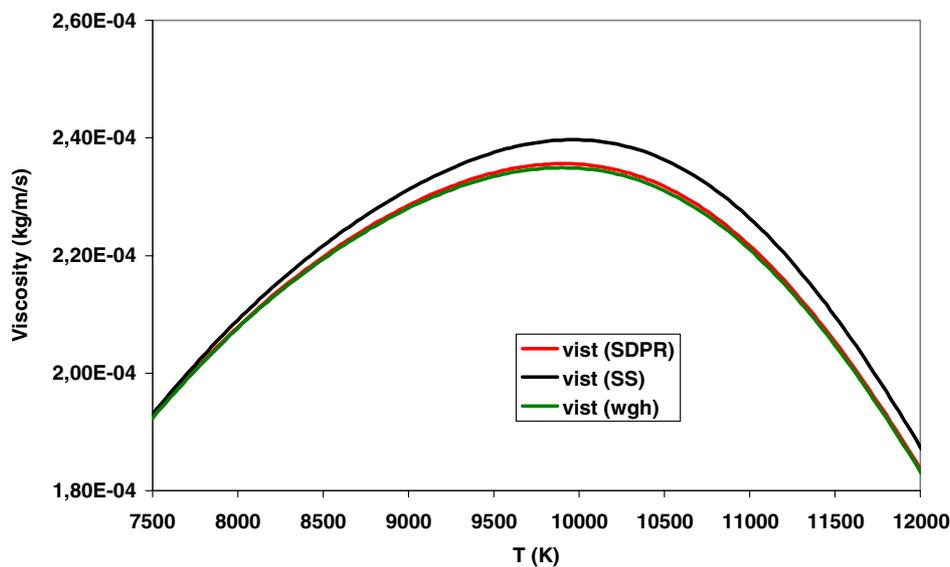


Fig. 7 Evolution of the total viscosity ( $p = 1$  atm)

integrals ( $\ell = 1$  and 3) are strongly influenced by energy transfer between excited species involved only in the viscosity correction i.e., for a pure gas we have  $\mu = f(\bar{Q}^{(2,2)})$ .

The maximum discrepancy (corresponding to the maximum values of the viscosity), obtained at  $T \approx 10,000$  K, between  $\mu(\text{SS}) = 2.397 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$  and  $\mu(\text{SDPR}) = 2.355 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$  is  $\Delta\mu = 0.042 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ , that is a relative discrepancy of 2%. In Table 5 we report the total viscosity along with the viscosity contributions (in  $10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$ ) of  $\text{N}^{(4\text{S})}$ ,  $\text{N}^{(2\text{D})}$ ,  $\text{N}^+$  and  $\text{N}_2$  for different temperatures.

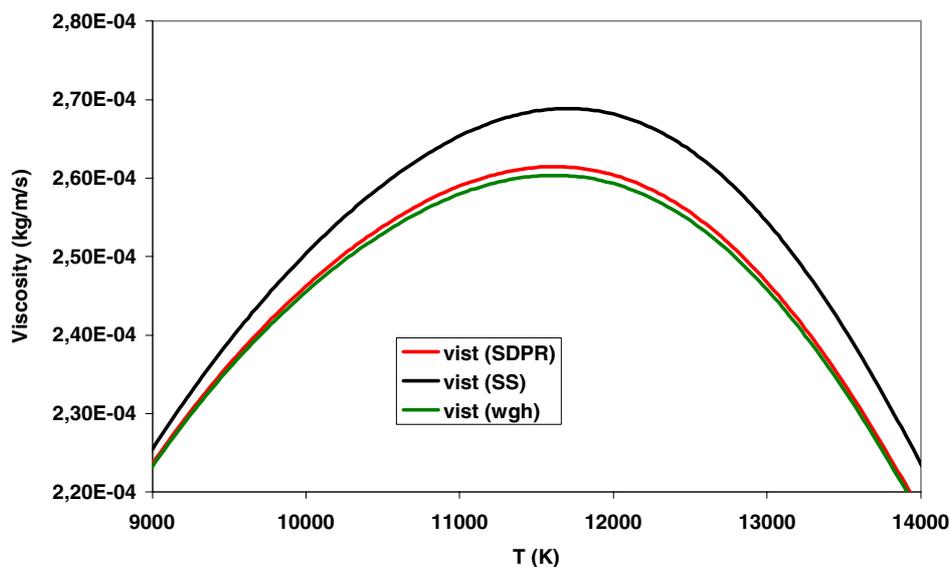


Fig. 8 Evolution of the total viscosity ( $p = 10$  atm)

**Table 5** Viscosity values for  $p = 1$  atm

T (K)	N( <sup>4</sup> S)	N( <sup>2</sup> D)	N <sup>+</sup>	N <sub>2</sub>	N( <sup>4</sup> S)...N <sub>2</sub>	Total
8,000	1.694	0.133	0.004	0.237	2.068	2.079
10,000	1.960	0.307	0.037	0.015	2.319	2.355
12,000	1.349	0.334	0.094	0.001	1.778	1.837

In Table 5 N(<sup>4</sup>S)...N<sub>2</sub> represents the sum of the four contributions. The difference between the values of these sums and  $\mu_T$  is principally due to N(<sup>2</sup>P) contribution which is  $0.054 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$  at 12,000 K. In temperature range (8,000–12,000 K) the main contribution to  $\mu_T$  is  $\mu$  (N(<sup>4</sup>S)): between 70 and 80%.

For Fig. 8 ( $p = 10$  atm) can be explained in the same way as Fig. 7 ( $p = 1$  atm). In this case the maximum value of viscosity is obtained for  $T \approx 11,700$  K and for this temperature value we have  $\mu(\text{SS}) = 2.689 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$  and  $\mu(\text{SDPR}) = 2.614 \times 10^{-4} \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$  leading to  $\Delta\mu = 0.075 \text{ kgm}^{-1}\text{s}^{-1}$  and a relative discrepancy of 3%.

### Discussion and Conclusion

In these two papers we have tested the influence of the excited states of N on the transport properties (thermal conductivity and viscosity). In the first part we have taken into account only three species (N(<sup>4</sup>S), N(<sup>2</sup>D) and N(<sup>2</sup>P)) and introduced new averaged collision integral  $\bar{Q}_f$ . In the second part we have taken into account five (e, N, N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub><sup>+</sup>) or eight (e, N(<sup>4</sup>S), N(<sup>2</sup>P), N(<sup>2</sup>D), N(R), N<sup>+</sup>, N<sub>2</sub> and N<sub>2</sub><sup>+</sup>) species and we have generalized the weighted collision integrals.

#### Without Energy Transfer between Excited States of N

In these two papers we have shown that without taking into account the energy transfer between the excited states, the values of the collision integrals obtained through the known interaction potential are quite the same. The values of averaged collision integrals  $\bar{Q}_{\text{SD}}^{(\ell,s)}$ ,  $\bar{Q}_{\text{SP}}^{(\ell,s)}$ ,  $\bar{Q}_{\text{DD}}^{(\ell,s)}$ ,  $\bar{Q}_{\text{DP}}^{(\ell,s)}$  and  $\bar{Q}_{\text{PP}}^{(\ell,s)}$  are slightly greater than  $\bar{Q}_{\text{SS}}^{(\ell,s)}$ . It can be noted that the collision integrals of two nitrogen atoms in the excited <sup>2</sup>D–<sup>2</sup>D states ( $\text{H}^3\Phi_u$ ) or <sup>2</sup>D–<sup>4</sup>S states ( $\text{C}^3\pi_u$ ) are lower than the corresponding interaction of two nitrogen atoms in the ground state ( $\text{X}^1\Sigma_g^+$ ). This behaviour can be considered as unusual, because atoms in the excited states are commonly regarded as having collision integral with values greater those in the ground state [22]. In this case, independent of chosen transport property, the values obtained classically ( $\bar{Q}_{\text{SS}}^{(\ell,s)}$ ) are overestimated of only few percents (at most 3%) in comparison to those obtained by taking into account the excited states.

Generally:

- The number of repulsive potentials is larger than that of attractive potentials and their total statistical weights are always larger (as example for the interaction C–O we have eight attractive potentials (total statistical weight 24) and 10 repulsive potentials (total statistical weight 56)) [11],
- The data is more easily available for attractive potential, as these corresponding states can be studied by optic spectroscopy. This remark is confirmed by the previous table.

Therefore the collision integrals that we used in our calculation are overestimated (except for the  $N(^4S)-N(^4S)$  interaction), principally for the  $N(^2D)-N(^2D)$  collision, leading to an underestimation of the different transport properties.

From above it can be concluded that in given case the classical approach is applicable.

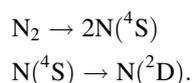
#### With Energy Transfer between Excited States of N

The introduction of the energy transfer between the different states of N has only a small influence on the values of viscosity and translational thermal conductivity (see Figs. 4 and 5 part I) but also on electrical conductivity (this transport property is strongly related to electronic density). The maximum relative discrepancy  $D_M(\%)$  between the total thermal conductivities determined with the first (five species) and the second (eight species) approaches is around 10% for all pressure values. It is due to the fact that calculation method of  $k_{\text{int}}$  depends only on  $\bar{Q}_{\text{SS}}^{(\ell,s)}$  and  $k_{\text{reac}}$  depends on energy transfer (the values of the collision integrals are large for  $\ell = 1$  or 3) for atomic nitrogen and as shown in Table 5 of part I. This discrepancy is obtained for  $T = 9,500$  K and  $11,000$  K at  $p = 1$  and  $10$  atm when the values of  $k_{\text{tot}}$  are minimum.

To minimize  $D_M(\%)$  we have replaced  $\bar{Q}^{(\ell,s)}$  by weighted mean cross sections  $\bar{Q}_f^{(\ell,s)}$  (relation [8] of part I) which is function of  $\bar{Q}^{(\ell,s)} \dots \bar{Q}^{(\ell,s)}$ . The introduction of these cross sections reduces  $D_M(\%)$  from 10% to 5%.

It should be kept in mind that there are two approaches for taking into account the excited N states:

- Classically using  $k_{\text{int}}$
- By determining  $k_{\text{reac}}$  using following successive reactions (the densities of  $N(^2P)$  and  $N(R)$  are always negligible: Figs. 1 and 2):



If  $\bar{Q}_{\text{SS}}^{(\ell,s)} = \bar{Q}_{\text{SD}}^{(\ell,s)}$  then  $k = k_{\text{reac}}$ . In our case, the ‘‘exact’’ value of the thermal conductivity (taking into account energy transfer) is between  $k_{\text{tot}} = k_{\text{tr}} + k_{\text{reac}} + k_{\text{int}}$  and  $k_1 = k_{\text{tr}} + k_{\text{reac}}$ . This remark can be generalized for all the plasma chemical mixtures used in the study. However, we have  $\bar{Q}^{(\ell,s)}$  and this relation  $\bar{Q}_{ij}^{1,1}(T) \gg \bar{Q}_{ii}^{(1,1)}$  is also always true. The ratio  $A = \bar{Q}_{ij}^{(1,1)}(T)/\bar{Q}_{ii}^{(1,1)}$  and the values of A are generally between 2 and 4. For atomic nitrogen we have  $A = 3$  and for atomic oxygen we have at  $10,000$  K  $[22]\bar{Q}^{(1,1)} = 9.7 \text{ \AA}^2$ ,  $\bar{Q}_{\text{PD}}^{(1,1)}(T) = 21.9 \text{ \AA}^2$  and  $\bar{Q}_{\text{PS}}^{(1,1)}(T) = 19.5 \text{ \AA}^2$  leading to  $A = 2.3$  and  $2.0$  respectively.

In Fig. 9 we represent the evolution of the total conductivity versus temperature at  $p = 1$  atm. The total conductivity is calculated classically ( $k_{\text{tot}}(\text{SS})$ ) or taking excited states ( $k_{\text{tot}}(\text{SDPR})$ ) into account along with  $k_1(\text{SS}) = k_{\text{tot}}(\text{SS}) - k_{\text{int}}$  and  $k_2(\text{SS}) = k_{\text{tot}}(\text{SS}) - 2 k_{\text{int}} / 3$ . For  $k_2$  we used a weight of  $2 / 3$  for  $k_{\text{int}}$  based on the values of two collision integrals  $\bar{Q}_{\text{SD}}^{(1,1)}(T) \approx 3\bar{Q}_{\text{SS}}^{(1,1)}$  in this temperature range.

It should be noted that  $k_{\text{tot}}(\text{SDPR}) \approx k_2(\text{SS})$  but this result may be obtained only after calculation of  $\bar{Q}_{\text{SD}}^{(\ell,s)} \dots$

In our opinion we have two methods to determine the transport properties in plasma.

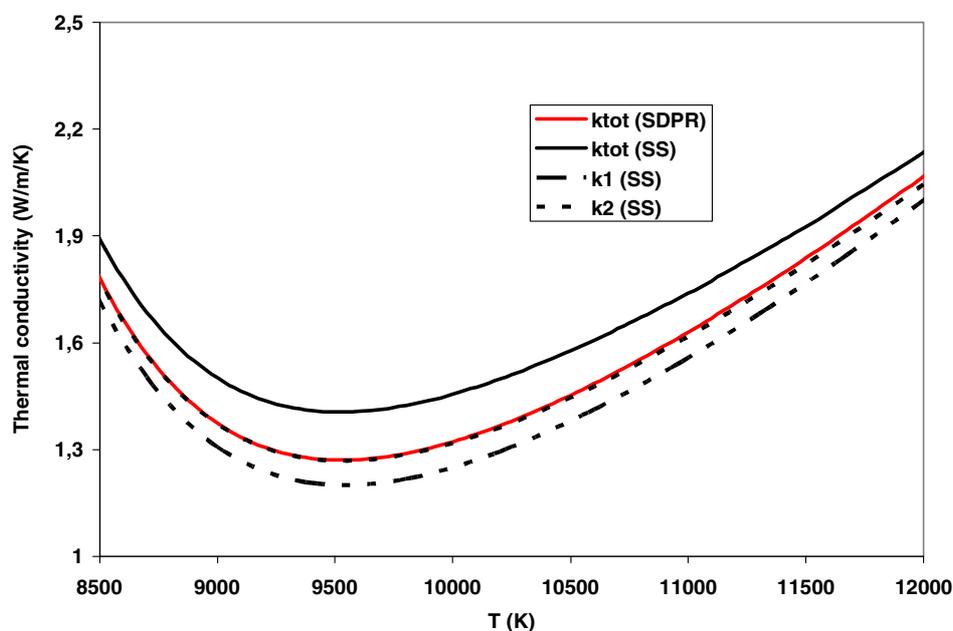
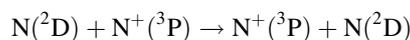


Fig. 9 Evolution of thermal conductivities for  $p = 1$  atm

- The first one is the classical well known approach in which some elementary approximation (see previous remark) may be done to increase the accuracy of the transport properties. While we take into account the energy transfer in molecules or atoms, the values of these transport coefficients become smaller. For  $p \approx 1$  atm, the classical approach is sufficient.
- In this study, we have introduced energy transfer only between the excited states of N but we have not taken into account the charge transfer as, for example, in the following reaction:



The composition may be determined by a state-to-state approach. In the simple case of hydrogen plasma ( $\text{H}^+$  can be only in a ground state) Capitelli et al. [3, 5] calculated the composition taking into account the different states of H (up to  $n = 12$ ). Then they estimated the charge transfer ( $\text{H}(n)-\text{H}^+$ ) and excitation transfer ( $\text{H}(n)-\text{H}(m)$ ) cross sections and they showed that this kind of reaction leads to a non-negligible difference between transport properties calculated with “usual” and “abnormal” cross sections (Capitelli notations). This kind of approach may be essential at high pressure: at 100 atm, Capitelli [3] obtained discrepancies between the values of “usual” and “abnormal” transport properties up to 70%. Even if it is possible to apply a state-to-state theory on hydrogen plasmas, for other cases the greatest problem of this method is the number of electronic states and lack of available data (unknown potentials). However works are developed to take into account excited and charge transfers involving excited states of atoms and ions. As an example and in the nitrogen case, Kosarim et al. [23] study the resonant charge transfer between the  $\text{N}(^4\text{S}, ^2\text{D}, ^2\text{P})$  and  $\text{N}^+(^3\text{P}, ^1\text{D}, ^1\text{S})$ .

## References

1. Boulos MI, Fauchais P, Pfender E (1994) Thermal plasmas fundamentals and applications. Plenum Press, New York
2. Murphy AB, Arundell CJ (1994) *Plasma Chem Plasma Process* 14(4):451
3. Capitelli M, Celiberto R, Gorse C, Laricchiuta A, Pagano D, Traversa P (2004) *Phys Rev E* 69:026412
4. Capitelli M, Laricchiuta A, Pagano D, Traversa P (2003) *Chem Phys Lett* 379:490
5. Capitelli M, Celiberto R, Gorse C, Laricchiuta A, Minelli P, Pagano D (2002) *Phys Rev E* 66:016403
6. Eletsii AV, Capitelli M, Celiberto R, Laricchiuta A (2004) *Phys Rev A* 69:042718
7. White WB, Dantzig GB, Johnson SM (1958) *J Chem Phys* 28:751
8. Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger MF, Fauchais P, Lefort A (2001) *Phys Rev E* 64:026409
9. Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger MF, Fauchais P, Vacher D (2002) *J Phys D* 35:981
10. Rat V, André P, Aubreton J, Elchinger MF, Fauchais P, Lefort A (2002) *Plasma Chem Plasma Process* 22:475
11. Sourd B, Aubreton J, Elchinger MF, Labrot M, Michon U (2006) *J Phys D* 39:1105
12. Sourd B, André P, Aubreton J, Elchinger M-F (2007) *PCPP* 27(1):35
13. Champagne HH, Li X, Hunt KLC (2000) *J Chem Phys* 112(4):2893
14. Stallcop JR, Partridge H, Levin E (2000) *Phys Rev A* 62, 062709(1–15)
15. Stallcop JR, Partridge H, (1997) *Chem Phys Lett* 281:212
16. Stallcop JR, Partridge H, Levin E (2001) *Phys Rev A* 64(4), 042722(12)
17. Sun W, Morrison MA, Isaacs WA, Trail WK, Alle DT, Gulley RJ, Brennan MJ, Buckman SJ (1995) *Phys Rev A* 52(2):1229
18. Phelps AV, Pitchford LC (1985) *Phys Rev A* 31(5):2932
19. Shyn TW, Carignan GR (1980) *Phys Rev A* 22(3):923
20. Mi L, Bonham RA (1998) *J Chem Phys* 108(5):1904
21. Hirschfelder JO, Curtiss CF, Bryon R (1954) *Molecular theory of gases and liquids*. John Wiley Sons, Inc.
22. Capitelli M, Ficocelli EV (1972) *J Phys B* 5:2066
23. Kosarim AV, Smirnov BM, Capitelli M, Celiberto R, Laricchiuta A (2006) *Phys Rev A* 74:062707

Nous avons montré que les propriétés de transport sont, dans la gamme de pression 1 à 10 bar, assez peu influencées par les états excités de l'azote atomique. Pour tenir compte de ces états excités il faudrait :

- connaître tous les potentiels d'interaction des différents états (pour la collision  $N - N$ ) ce qui n'est généralement pas le cas ;
- fonctionner à beaucoup plus haute pression (100 bar), l'élévation de la pression favorise le peuplement des états excités. Cependant, pour de telles pressions la théorie de Chapman-Enskog qui est faite pour des gaz dilués est-elle réellement applicable : les collisions à trois corps ne sont pas prises en compte par cette théorie ? ;
- prendre en compte les états excités d'autres espèces telles que  $N^+$ ,  $N_2$  ...

Ce travail n'est envisageable que pour des cas particuliers et non pour un cas général. Les erreurs que nous faisons en ne tenant pas en compte ces états sont compatibles avec l'erreur qui est commise lors du calcul sur les jeux d'intégrales de collision.

## Conclusion générale et perspectives

Cette thèse réalisée au laboratoire Sciences des Procédés Céramiques et Traitements de Surface de Limoges s'est inscrite dans le thème de recherche « Réactivité de Surface » et à porter plus spécifiquement sur l'étude de la phase gazeuse. Mes travaux de recherche ont été divisés en deux parties :

- une étude expérimentale qui avait pour objectif de concevoir et de mettre en fonctionnement un spectromètre de masse à temps de vol. Cette technique d'analyse étant bien adaptée à l'étude des processus transitoires rencontrés dans les sources à plasma pulsé ;
- une étude théorique portant sur le calcul des propriétés de transport dans deux cas. Le premier a consisté à établir une base de données sur des mélanges e/C/H/N/O. Le deuxième avait pour objectif d'étudier l'influence des états excités de l'azote sur les propriétés de transport.

### Sur la partie expérimentale ...

Après avoir précisé des généralités concernant la spectrométrie de masse et les particularités d'un analyseur à temps de vol nous avons présenté les simulations obtenues par un code d'aide à la conception SIMION. Il nous a permis de prévoir la géométrie des électrodes (une géométrie cylindrique a été choisie), de déterminer les tensions à appliquer aux éléments électrostatiques de l'optique ionique afin d'avoir un diamètre du faisceau d'ion dans le modulateur le plus faible possible. Nous avons conçu un dispositif avec réflectron car

il permet de compenser les distributions en énergie cinétique des ions. Puis, nous avons présenté la réalisation mécanique et les différents montages électriques d'alimentation des électrodes. Au total, le dispositif comporte :

- cinq générateurs haute tension (0 - 6,5 kV) pour polariser la cage d'ionisation, les lentilles 1 et 2, le réflectron et le détecteur ;
- une alimentation triple permettant de polariser la plaque extractrice, l'extracteur externe et interne ;
- deux alimentations bipolaires symétriques doubles pour alimenter les trois redresseurs ;
- une alimentation basse tension (0 - 300 V) continue et un générateur d'impulsion (0 - 300V) pour polariser la porte électrostatique et créer des impulsions d'ion.

Puis, nous nous sommes consacrés à la mise en fonctionnement et à l'optimisation de l'instrument.

Tout d'abord, nous avons déterminé les tensions des vingt électrodes, que comporte notre dispositif, afin de détecter un maximum de signal ionique en continu, sur les galettes de micro-canaux. Dans le tableau ci-dessous nous rappelons les tensions exactes ou des estimations de polarisation

<b>Électrodes</b>	<b>Tension (V)</b>
extracteur externe	925
extracteur interne	920
lentille 1	410
redresseurs 1 et 2	voie 1 : $\pm 77$ , voie 2 : $\pm 6$
lentille 2	260
redresseur 3	$\mp 37$ et $\pm 95$
réflectron	1100 V

Pour ces tensions, nous mesurons une intensité en continu du faisceau d'ion de 180 nA au maximum, avec un pico-ampèremètre KEITHLEY.

Puis, pour cette intensité et compte tenu du gain des galettes de micro-canaux (environ  $10^7$ ), le nombre d'ions détectés pour une impulsion de 50 ns est de 0,009. Donc, nous

avons choisi une fréquence d'échantillonnage de 1 kHz pour être sûr d'avoir un ion par seconde. Nous avons ensuite optimisé :

- la porte électrostatique : pour cela une charge de 50  $\Omega$  a été placée le plus près possible de celle-ci ainsi qu'un atténuateur de tension. Nous avons choisi une tension de 50 V et une largeur de porte de 50 ns ce qui a permis d'avoir une forme d'impulsion proche d'un créneau de tension ;
- pour la détection du signal délivré par les galettes de micro-canaux, l'impédance d'entrée de 50  $\Omega$  de l'oscilloscope a été choisie.

Finalement, un spectre de masse de l'atmosphère résiduelle, a été obtenu pour une pression de l'ordre de  $10^{-5}$  mbar, grâce à une acquisition de 5000 spectres avec un oscilloscope numérique LECROY.

En conclusion, **les objectifs qui ont été fixés** lors de mon arrivée en thèse :

- conception ;
- réalisation ;
- mise en fonctionnement d'un spectromètre de masse à temps de vol ont été **atteints**.

Cependant, une résolution de 2000 à la masse 30 était souhaitée mais nous avons obtenu que 250 ...

Ce travail a conduit deux contributions dans des congrès nationaux.

## Sur la partie théorique ...

Les codes de calcul de la composition d'un plasma, des coefficients thermodynamiques et des propriétés de transport étaient disponibles dans notre équipe depuis 2003. Ma contribution à cette étude portait principalement sur la détermination :

- des fonctions de partition ainsi que leurs dérivées pour des espèces atomiques, diatomiques et poly-atomiques ce qui a permis de calculer l'enthalpie, l'entropie ..., grandeurs thermodynamiques qui sont nécessaires au calcul de la composition ;

- de potentiels d'interaction interparticulaire, les sections efficaces différentielles élastiques obtenues expérimentalement ou théoriquement (méthode de déphasage) qui sont nécessaires au calcul des sections efficaces de transfert ( $Q^l$ ) qui une fois intégrées sur une Maxwellienne conduisent aux intégrales de collision.

Cette étude essentiellement bibliographique a été faite avec la participation de J. Aubreton et M. F. Elchinger. Cela a conduit à deux types de travaux :

- le premier a trait à une application industrielle (en collaboration avec EUROPLASMA et le CEA Cadarache). Pour EUROPLASMA, cette recherche porte sur la détermination de la composition, des propriétés thermodynamiques et de transport de plasmas à haute température (9000 à 20000 K) et pour différentes pressions. Les espèces retenues sont atomiques (ions ou neutres) et les électrons, les applications portent sur l'eau, le dioxyde de carbone, le mélange équimolaire CO-H<sub>2</sub>O et la combustion totale de CH<sub>4</sub> dans l'air. Dans le cadre du CEA Cadarache, nous avons déterminé les mêmes propriétés pour un plasma d'eau (la molécule d'eau est très polaire et nous avons donc introduit le coefficient du Viriel) pour les mêmes conditions de pression et une température allant de 400 à 20000 K : nous introduisons de nouvelles espèces telles que OH, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> et H<sub>2</sub>O ;
- le deuxième est beaucoup plus fondamental et porte sur le rôle des états excités de l'azote atomique sur les propriétés de transport : ces états minoritaires peuvent contribuer notablement aux processus de nitruration des métaux dans des plasmas micro-onde. Rappelons simplement que nous avons vérifié que ces états excités affectent peu les propriétés de transport dans nos conditions de fonctionnement.

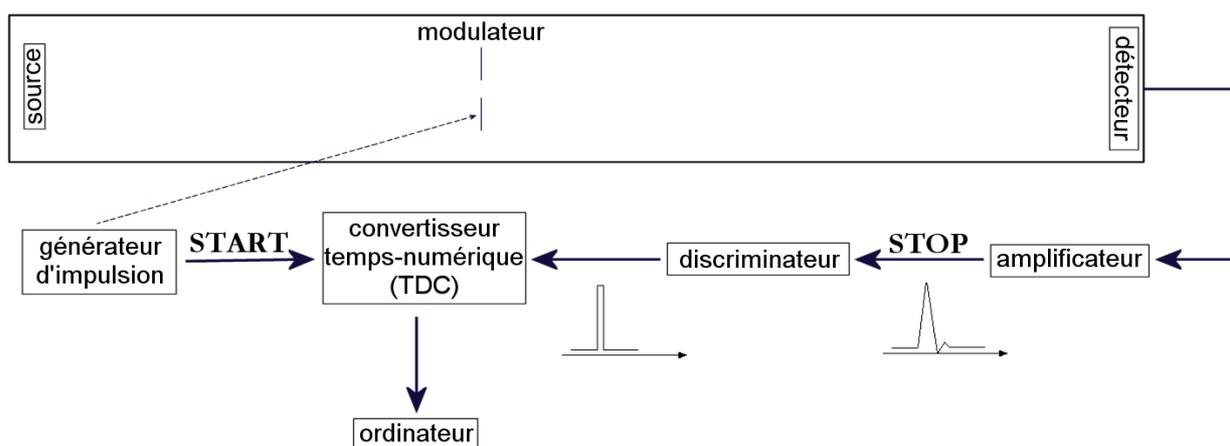
Ce travail a fait l'objet de **trois publications dans des revues internationales** : une à J. PHYS. D et deux à PLASMA CHEM. AND PLASMA PROC., ainsi qu'à cinq contributions dans des congrès (EUROCVD, ESCAMPIG) ...

## Perspectives ...

Pour la résolution qui est le seul objectif que nous n'avons pas atteint, son amélioration passe par une meilleure adaptation des circuits électriques : celui qui alimente le modulateur à partir du générateur d'impulsion. Il faudrait diminuer la largeur de l'impulsion à 5 ns qui est la limite du générateur AVTECH tout en gardant une forme proche d'une tension crête : si la résolution est directement proportionnelle au temps d'ouverture nous pourrions espérer qu'elle atteigne 2500, valeur qui correspond à mon cahier des charges.

Cependant, avec nos valeurs de tension et pour un temps d'ouverture de 5 ns, le nombre d'ions par impulsion est de 0,001. Une autre voie d'amélioration du dispositif serait de trouver d'autres valeurs de tension qui augmenteraient sensiblement le courant ionique.

Vu que le nombre d'ions qui arrivent au détecteur est faible et que l'acquisition d'un spectre de masse avec l'oscilloscope numérique est fastidieuse, il serait préférable d'utiliser une chaîne de comptage des ions. Son principe est schématisé sur la figure ci-dessous :



Les dispositifs électroniques à utiliser et leurs fonctions sont :

- un pré-amplificateur de temps rapide qui a pour fonction de prélever et d'intégrer

le courant issu des galette de micro-canaux puis de le convertir en tension sans le dégrader ;

- le discriminateur qui transforme les signaux analogiques provenant des galettes de micro-canaux en une impulsion logique exploitable par l'électronique numérique ;
- un convertisseur temps-numérique (TDC : Time-to-Digital Converter) dont sa fonction est de compter le nombre d'évènements qui se produisent durant un intervalle de temps compris entre  $t$  et  $t + \Delta t$  ;
- un logiciel d'acquisition et de traitement des spectres incorporé dans une ordinateur.

Pour nos réglages actuels si le temps d'ouverture de la porte est de 5 ns et que 5000 ions arrivent au détecteur alors, un temps de 1h30 suffit et ce pour une résolution de 2500. Rappelons que nous avons réalisé un essai identique pour 10 heures d'acquisition et pour une résolution de 250.

Enfin, la finalité de ce dispositif expérimental que nous avons mis au point, est d'être utiliser pour analyser des sources pulsées de plasmas micro-onde ce qui nécessiterait l'installation d'un diaphragme de prélèvement au niveau du réacteur de dépôts. Cet appareil monté sur un translateur permettrait une étude spatiale du jet plasma, il donnerait des informations sur les espèces dans leur état fondamental. De plus, si le spectromètre est couplé à de la spectroscopie optique d'émission on pourrait avoir des informations sur les espèces dans leur état excité.

# Bibliographie

- [1] J. Thomson, *Rays of positive electricity*, Proceedings of the Royal Society **90** (1913) 645.
- [2] A. Dempster, *A new method of positive ray analysis*, Phys. Rev. **11** (1918) 316.
- [3] F. W. Aston, *A positive ray spectrograph*, Philos. Mag. **38** (1919) 707.
- [4] J. R. Chapman, *Computers in Mass Spectrometry*, London, 1978.
- [5] W. Stephens, *A pulsed mass spectrometer with time dispersion*, Phys. Rev. **69** (1946) 691.
- [6] A. E. Cameron, D. F. Eggers, *An ion "velocitron"*, Rev. Sci. Instrum. **19** (9) (1948) 605–607.
- [7] S. A. Goudsmit, *A time of flight mass spectrometer*, Phys. Rev. **74** (1948) 622–623.
- [8] L. G. Smith, *A new magnetic period mass spectrometer*, Rev. Sci. Instrum. **22** (2) (1950) 115–116.
- [9] E. E. Hays, P. I. Richards, S. A. Goudsmit, *Mass measurements with a magnetic time-of-flight mass spectrometer*, Phys. Rev. **84** (1951) 824–829.
- [10] M. M. Wolff, W. E. Stephens, *A pulsed mass spectrometer with time dispersion*, Rev. Sci. Instrum. **24** (8) (1953) 616–617.
- [11] H. S. Katzenstein, S. Friedland, *New time-of-flight mass spectrometer*, Rev. Sci. Instrum. **26** (4) (1954) 324–327.
- [12] W. Wiley, I. M. Laren, *Time of flight mass spectrometer with improved resolution*, Rev. Sci. Instrum. **26** (1955) 1150.
- [13] D. B. Harrington, *Bedix TOFMS*, booktitle = *Adv. Mass. Spectrom.*, pages = 249-265, year = 1959, editor = J. D. Walron Ed, New York, volume = 1.
- [14] W. Bleakney, *A new method of positive ray analysis and its applications to the measurement of ionization potentials in mercury vapor*, Phys. Rev. **34** (157) (1929) 160.
- [15] A. Nier, *A mass spectrometer for routine abundance measurements*, Rev. Sci. Instrum. **11** (1940) 212.
- [16] O. W. Richardson, *Electron theory of matter*, Philips Mag **23** (1912) 594–627.
- [17] H. Kawano, T. Takahashi, Tagashira, H. Mine, M. Moriyama, *Work function of refractory metals and its dependance upon working conditions*, App. Surf. Science **146** (1-4) (1999) 105–108.
- [18] E. de Hoffmann, J. Charette, V. Stroobant, *Spectrométrie de masse*, Dunod, 1999.

- [19] J. Roboz, *Introduction to mass spectrometry instrumentation and techniques*, Interscience publishers, 1968.
- [20] B. Mamyrin, *Laser assisted reflectron time-of-flight mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **131** (1994) 1.
- [21] C. S. Su, *Multiple reflection type time-of-flight mass spectrometer with two sets of parallel-plate electrostatic fields*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **88** (1) (1989) 21–28.
- [22] S. Scherer, K. Altwegg, H. Balsiger, J. Fischer, A. Jäckel, A. Korth, M. Mildner, D. Piazza, H. Remec, P. Wurz, *A novel principle for an ion mirror design in time-of-flight mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. **251** (2006) 73–81.
- [23] J. Bakker, *The time-focusing principle : A double-focusing design for time-of-flight mass spectrometers*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **6** (3-4) (1971) 291.
- [24] W. Poschenrieder, *Multiple focusing time of flight mass spectrometer. part I : TOFMS with equal emomentum acceleration*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **6** (5-6) (1971) 413–426.
- [25] W. Poschenrieder, *Multiple focusing time of flight mass spectrometer. part II : TOFMS with equal energy acceleration*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Phys. **9** (1972) 357–373.
- [26] T. Sakurai, T. Matsuo, H. Matsuda, *A new time-of-flight mass spectrometer*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Proc. **66** (3) (1985) 283–290.
- [27] V. Karataev, B. Mamyrin, D. Shmikk, *A new principle of focusing of ion packets with time-of-flight mass-spectrometers*, Zhurnal Tekhnicheskoi Fiziki **41** (1971) 1498.
- [28] W. Brinckerhoff, T. Cornish, R. McEntire, A. Cheng, R. Benson, *Miniature time-of-flight mass spectrometers for in situ composition studies*, Acta astronautica **52** (2003) 397–404.
- [29] T. Bergmann, T. P. Martin, H. Schaber, *High resolution time-of-flight mass spectrometers. part iii. reflector design.*, Rev. Sci. Instrum. **61** (10) (1990) 2592–2600.
- [30] D. S. Selby, V. Mlynski, M. Guilhaus, *Reducing grid dispersion of ions in orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry : advantage of grids with rectangular cells*, Int. J. Mass Spectrom. **206** (201-210) .
- [31] K. Walter, T. Boesl, W. Schlag, *Mass resolution of 10 000 in a laser ionization time-of-flight mass spectrometer*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **3** (1986) 309–313.
- [32] R. Grix, R. Kutscher, G. Li, U. Grüner, H. Wollnik, *A time-of-flight mass analyzer with high resolving power*, Rapid Comm. Mass Spectrom. **2** (5) (1988) 83–85.
- [33] R. Kutscher, R. Grix, G. Li, H. Wollnik, *A transversally and longitudinally focusing time-of-flight mass spectrometer*, Int. J. Mass Spectrom. Ion Process. **103** (2-3) (1991) 117–128.
- [34] I. Gilmore, M. Seah, *Ion detection efficiency in SIMS : dependencies on energy, mass and composition for microchannel plates used in mass spectrometry*, Int. J. Mass Spectrom. **202** (2000) 217–229.
- [35] J. L. Wiza, *Microchannel plate detectors*, Nucl. Instr. and Meth. **162** (1979) 587–601.

- [36] M. Galanti, R. Gott, J. F. Renaud, *A high resolution, high sensitivity channel plate image intensifier for use in particle spectrographs*, Rev. Sci. Instrum. **42** (12) (1971) 1818–1822.
- [37] D. A. Dahl, *SIMION for the personal computer in reflection*, Int. J. Mass Spectrom. **200** (2000) 3–25.
- [38] G. A. Salazar, T. Masujima, *Computer simulations of a new three rods ion optic (TRIPOLE) with high focusing and mass filtering capabilities*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **18** (3) (2007) 413–421.
- [39] A. D. Appelhans, D. A. Dahl, *Measurement of external ion injection and trapping efficiency in the ion trap mass spectrometer and comparison with a predictive model*, Int. J. Mass Spectrom. **216** (3) (2002) 269–284.
- [40] C. R. Arkin, D. A. Laude, *Collision induced ion ejection in an FTICR trapped-ion cell*, J. Am. Soc. Mass Spectrom. **16** (3) (2005) 422–430.
- [41] I. V. Veryovkin, C. Y. Chen, W. F. Calaway, M. J. Pellina, T. Leeb, *Computer simulation of time-of-flight mass spectrometers : calculations of mass spectra and spatial distributions of ions*, Nucl. Instru. and Meth. A **519** (2004) 345–352.
- [42] R. Cotter, *Time-of-flight mass spectrometry : instrumentation and applications in biological reasearch*, Washington, 1997, Ch. 2, pp. 19–45.
- [43] *Characteristics and applications of microchannel plates*, Hamamatsu (1994).
- [44] P. André, *Etude de la composition et des propriétés thermodynamiques des plasmas thermiques à l'équilibre et hors d'équilibre thermodynamique*, Ph.D. thesis, Université Blaise Pascal Clermont-Ferrand (1995).
- [45] M. Capitelli, E. Molinari, *Equilibrium composition and thermodynamic properties of mixed plasmas*, J. Plas. Phys. **4** (1970) 335–344.
- [46] J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, *New method to calculate thermodynamic and transport properties of a multi-temperature plasma : application to  $N_2$  plasma*, Plasma Chem. Plasma Proc. **18** (1) (1998) 1–25.
- [47] A. V. Potapov, *Chemical equilibrium of multi-temperature systems*, High tempearture **4** (1966) 55–59.
- [48] M. C. M. van de Sanden, P. P. J. M. Schram, A. Peeters, J. van der Mullen, G. Kroesen, *Thermodynamic generalization of the saha equation for two-temperature plasma*, Phys. Rev. A **40** (1989) 5273–5276.
- [49] V. Rat, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, A. Lefort, *A modified pseudo-equilibrium model competing with kinetic models to determine the composition of a two-temperature  $SF_6$  atmosphere plasma*, J. Phys. D **34** (2001) 2191–2204.
- [50] V. Rat, A. André, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, A. Lefort, *Transport properties in a two-temperature plasma : theory and application*, Phys. Rev. E **64** (2001) 026409–1–20.
- [51] V. Rat, A. André, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, A. Lefort, *Two-temperature transport coefficients in argon-hydrogen plasmas - I : elastic processes and collision integrals*, Plasma Chem. Plasma Proc. **22** (4) (2002) 453–474.

- [52] V. Rat, A. André, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, A. Lefort, *Two-temperature transport coefficients in argon-hydrogen plasmas - II : Inelastic processes and influence of composition*, Plasma Chem. Plasma Proc. **22** (4) (2002) 475–493.
- [53] V. Rat, A. André, J. Aubreton, M. F. Elchinger, P. Fauchais, D. Vacher, *Transport coefficients including diffusion in a two argon plasma*, J. Phys. D **35** (2002) 981–991.
- [54] F. R. Meeks, T. J. Cleland, K. Hutchinson, W. L. Taylor, *On the quantum cross sections in diluta gases*, J. Chem. Phys. **100** (1994) 3813–3820.