



HAL
open science

Decharge nanoseconde dans l'air et en melange air / propane. Application au declenchement de combustion

Nicolas Moreau

► **To cite this version:**

Nicolas Moreau. Decharge nanoseconde dans l'air et en melange air / propane. Application au declenchement de combustion. Autre [cond-mat.other]. Université Paris Sud - Paris XI, 2011. Français. NNT : 2011PA112102 . tel-00633260

HAL Id: tel-00633260

<https://theses.hal.science/tel-00633260>

Submitted on 18 Oct 2011

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

Thèse présentée pour l'obtention du titre de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ PARIS-SUD XI

Spécialité : Physique des Plasmas
Ecole doctorale : Ondes et Matière

par

Nicolas MOREAU

**Décharge nanoseconde dans l'air et en mélange air/propane
Application au déclenchement de combustion**

Directeur de thèse : Stephane PASQUIERS

Soutenue le 01 juillet 2011 devant le jury :

Rapporteurs : M. Pierre VERVISCH
M. Jean-Marc BAUCHIRE
Examineurs : M. Khaled HASSOUNI
M. Tibériu MINEA
M. Stéphane PASQUIERS
Invité : M. Pierre TARDIVEAU

A mon père

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier le directeur de cette thèse, Stephane Pasquiers, ainsi que mon principal encadrant en physique des décharges, Pierre Tardiveau, qui ont tous les deux toujours su être présents et m'aider lorsque j'en avais besoin durant ce travail. Ils m'ont apporté leur expertise, en modélisation physico-chimique et au cours de la réalisation et l'exploitation du générateur nanoseconde. Nos échanges scientifiques ont toujours été constructifs et très enrichissants.

Mes remerciements s'adressent aussi à tout les membres de l'équipe DIREBIO notamment Lionel Magne et Nicole Blin-Simiand, qui m'ont fourni une aide précieuse lors de la mise au point du modèle physico-chimique. Mais aussi François Jorand et Christian Postel sans lesquels la conception du générateur aurait été bien plus laborieuse ainsi que Pascal Jeanney. Bien d'autres ont par ailleurs su gratifier ce travail d'une aide ponctuelle.

Je remercie tout particulièrement Sabrina Bentaleb pour son aide fournie à tous les niveaux et sa présence enjouée en dépit de la situation de travail complexe dans laquelle nous nous sommes retrouvé pendant un an. Le bientôt légendaire poste de musique nous a heureusement réuni autour de journées de travail bien agréables et joyeuses.

Merci à Armelle Cessou qui m'a permis d'utiliser son banc de spectroscopie Raman et aussi à Amath Lo pour notre collaboration durant un mois entier au CORIA sans laquelle cette thèse aurait été amputée d'un chapitre important.

Bien d'autres personnes ont su me soutenir parfois sans le savoir car leur simple présence m'a gratifié d'un équilibre me permettant de mener ce travail au bout. Ainsi, merci à mes amis et à mes formidables neveux. J'envoie une dédicace spéciale aux membres du MIP. Je n'oublierai aussi jamais les pauses cafés et les parties de foot régénératrices.

Table des matières

Remerciements	1
1 Objectifs de cette étude	6
2 Déclenchement de combustion assisté par plasma : Etat des lieux	9
2.1 Réflexions sur l'effet des radicaux et de la température dans le déclenchement de combustion	9
2.2 Mécanismes de claquage des décharges haute-pression	13
2.2.1 Mécanisme de Townsend	14
2.2.2 Décharge streamer	17
2.2.3 Claquage : transition à l'arc, spark	29
2.3 Les différents types de décharges transitoires et leur applicabilité au contrôle et au déclenchement de combustion	30
2.3.1 La bougie et la bobine de Ruhmkorff	31
2.3.2 Décharge à barrière diélectrique (DBD) appliquée à la modification d'un flux d'hydrocarbures	34
2.3.3 Arc entravé	35
2.3.4 Décharges RF	37
2.3.5 Décharges nano-impulsionnelles	39
2.4 Conclusion	48
I Caractérisation de la décharge haute-tension nano-impulsionnelle	51
3 Etude et conception du générateur coaxial nano-impulsionnel	52
3.1 Générateur de Marx	53

3.1.1	Définition	53
3.1.2	Principe de fonctionnement	54
3.1.3	Commande du déclenchement	55
3.2	Améliorations apportées au générateur	55
3.3	Obtenir une impulsion carrée : Les différents types de commutateurs	58
3.3.1	Semi-conducteurs	59
3.3.2	Commutateurs à gaz	60
3.4	Conclusion	63
4	Méthodologie expérimentale	67
4.1	Mesures électriques	69
4.1.1	Sondes de tension coaxiales	69
4.1.2	Sonde de courant coaxiale	72
4.1.3	Gestion des délais de propagation de l'information liés à la position des sondes et aux différences de longueur des câbles de mesure	73
4.2	Imagerie rapide	74
4.3	Conclusion	75
5	La décharge diffuse	76
5.1	Description générale des décharges obtenues	76
5.2	Décharge diffuse et transition vers le régime filamentaire	79
5.2.1	Phase propagative : glow sphérique	79
5.2.2	Phase propagative : jonction au plan	80
5.2.3	Phase de conduction	84
5.3	Sur la physique de la décharge diffuse et la transition vers le régime filamentaire	85
5.3.1	Phase de propagation	86
5.3.2	Champs électriques intenses et génération d'électrons runaway	92
5.3.3	Formation d'électrons germes	94
5.3.4	Jonction avec le plan et transition du régime diffus vers le régime filamentaire	97

6	Sur la nature des décharges à haute pression	101
6.1	La décharge streamer à pression intermédiaire ($2 - 3 \text{ bar}$)	101
6.1.1	Similarité en pression pour la transition du régime diffus vers le régime filamentaire et rayon du streamer	104
6.2	régime de type leader pour les plus hautes pressions ($4 - 8 \text{ bar}$)	107
6.2.1	Régime leader : quelques approfondissements	108
II	Analyse du déclenchement de combustion par décharge nanoseconde	117
7	Etude paramétrique du déclenchement de combustion par plasma	120
7.1	Description du code	120
7.1.1	Le code de départ : BalEqSolver	120
7.1.2	Evolution vers BalEqSolverTh	121
7.1.3	Schéma cinétique	124
7.2	Effet de Op sur le déclenchement de combustion	127
7.2.1	Analyse de la formation des radicaux oxygène $O(^3P)$ et $O(^1D)$ par conversion de O_2	127
7.2.2	Identification et premières caractéristiques de la combustion par injection de radicaux	129
7.2.3	Réduction du délai d'inflammation pour une température donnée en augmentant le taux de conversion de O_2	133
7.2.4	Lien entre la température, la densité du radical $O(^3P)$ et la richesse	135
7.2.5	Ajout du radical oxygène $O(^1D)$ en tant que produit de conversion de O_2	139
7.3	Conclusion	144
8	Combustion	145
8.1	Caractérisation de la décharge en mélange air/propane	145
8.1.1	Phénomène de filamentation de la décharge en présence du propane	146
8.2	Propagation de la flamme	146
8.2.1	Limite en énergie	152

8.3	Conclusion	154
9	Evolution temporelle de la température en post-décharge dans l'air par spectroscopie Raman sur N_2	155
9.1	Présentation de la spectroscopie Raman	156
9.1.1	Principe et caractéristiques de la diffusion Raman spontanée	156
9.1.2	Règles de selection et position des raies	157
9.2	Méthodologie expérimentale	161
9.2.1	Source d'excitation : Laser Nd :YAG	162
9.2.2	Imagerie	163
9.2.3	Zone d'étude	163
9.3	Reconstitution du spectre d'une décharge nanoseconde	164
9.3.1	L'élargissement des raies	164
9.3.2	Intensité des raies et déduction des températures	165
9.4	Résultats	167
9.4.1	Evolution des différentes températures près de la pointe	167
9.5	Conclusion	171
III	Conclusion générale et perspectives	178
	Appendices	182
A	Précisions sur les phases d'arc et de glow	183
A.1	Phase d'arc	183
A.2	Phase glow ou décharge luminescente	186
B	Schéma cinétique de combustion du propane par adjonction du radical oxygène	188
C	Article complémentaire sur la dissociation du propane par plasma hors équilibre en mélange N_2/C_3H_8	204

Chapitre 1

Objectifs de cette étude

Depuis plusieurs années, de nombreuses études sont menées au niveau international pour la compréhension et l'utilisation de plasmas hors équilibre à pression atmosphérique pour des procédés industriels liés à la combustion. Les propriétés de forte réactivité chimique et de faible coût énergétique de ce type de plasmas en font des outils particulièrement attractifs pour des applications telles que le contrôle et la stabilisation de flammes ou la combustion assistée par plasma. Ce travail s'inscrit dans le cadre de cette dernière thématique et propose de mettre en valeur les possibilités offertes par les décharges nanosecondes dans le déclenchement de combustion. Il a été mis en œuvre dans le cadre du programme ANR PLASDECOM dont l'objectif était d'étudier à la fois par l'expérimentation et la modélisation l'application des décharges nanosecondes et des plasmas hors équilibre qu'elles engendrent pour le déclenchement de combustion à des pressions supérieures ou égales à la pression atmosphérique. Ce programme est issu d'un partenariat entre le laboratoire CORIA à Rouen et l'équipe DIREBIO du LPGP.

Les techniques classiques mises en œuvre dans les moteurs à allumage commandé automobiles n'utilisent pas de plasma hors équilibre mais une étincelle d'environ 50 mJ . Ce type de décharge électrique induit de forts courants d'une dizaine d'Ampères et conduit à un plasma thermique très chaud. S'il permet de créer suffisamment de radicaux et d'espèces excitées pour le déclenchement d'une combustion, le caractère localisé de la décharge peut conduire à une augmentation significative des ratés d'allumage dans les nouveaux concepts de combustion tels que la combustion stratifiée en mélange globalement pauvre. En ef-

fet dans ces stratégies, la composition du mélange et l'aérodynamique proche du point d'allumage peuvent varier de façon importante d'un cycle à l'autre et ainsi conduire à des difficultés d'allumage dans cette zone. L'un des intérêts du déclenchement de combustion par décharges nanosecondes est une zone spatiale d'allumage nettement plus étendue qu'avec un allumeur standard à étincelle, avec une réponse qui peut-être plus favorable que ce dernier pour les nouveaux modes de combustion (ex : allumage en mélange pauvre). Avec ce type d'allumage de nombreux radicaux peuvent être créés dans le milieu combustible et ainsi initier directement les cinétiques de combustion en limitant la contribution thermique, souvent impliquées dans les pertes de rendement des allumeurs.

Si de nombreux progrès ont été faits pour l'amélioration de la qualité de la combustion, la diversité et la complexité des phénomènes physico-chimiques mis en jeu au cours de son déclenchement, ainsi que la difficulté de mise en oeuvre de diagnostics expérimentaux fiables et facilement réalisables à haute pression, ne permettent pas, à ce jour, d'obtenir une description physique très précise des mécanismes en question ainsi qu'une compréhension de la cinétique réactionnelle conduisant l'initiation des cinétiques de combustion. Beaucoup d'études ont pour but de comprendre les mécanismes de conversion de l'énergie électrique en énergie d'activation chimique, mais le rôle donné au plasma et aux radicaux dans les processus d'amorçage de la combustion reste trop souvent simplifié voire même absent.

Dans ce contexte, ce travail fut effectué afin d'étudier les caractéristiques physiques des décharges nanosecondes tout en y associant un travail de modélisation cinétique pour déterminer plus précisément l'effet de certains radicaux sur le déclenchement de combustion en mélange air/propane. Nous y abordons, grâce aux techniques d'imagerie rapide et aux mesures électriques précises, la description des décharges couronnes nanosecondes dans l'air pour des pressions égales et supérieures à la pression atmosphérique. Nous étudierons notamment leur phase propagative et présenteront un nouveau type de décharge, la décharge homogène, très distincte des décharges streamer habituellement observées en géométrie pointe-plan. Nous nous attacherons par la suite à caractériser l'évolution temporelle de la température en post-décharge par spectroscopie Raman sur la molécule d'azote grâce à notre partenariat avec le CORIA.

La faisabilité du déclenchement de combustion par décharge nanoseconde en géométrie

pointe-plan est vérifiée. Nous introduisons cette partie orientée sur la combustion par une brève caractérisation des décharges nanosecondes en mélange air/propane afin de les comparer avec celles obtenues dans l'air. Enfin nous étudions aussi l'effet du radical oxygène sur le délai d'inflammation et l'apport thermique minimal à déposer dans le mélange par simulation numérique.

Chapitre 2

Déclenchement de combustion assisté par plasma : Etat des lieux

2.1 Réflexions sur l'effet des radicaux et de la température dans le déclenchement de combustion

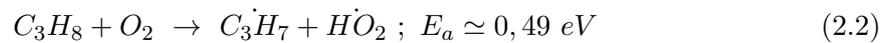
La manière la plus courante de déclencher une combustion est de chauffer le mélange combustible conduisant alors à son inflammation spontanée lorsque la température dite d'autoinflammation ou point d'autoinflammation est dépassée. L'apport d'énergie thermique s'effectue toujours sur un certain volume du mélange combustible qui s'enflammera si la température d'autoinflammation est dépassée. Si le volume de ce « noyau de flamme » est suffisamment important et si la concentration en combustible se situe dans les limites d'inflammabilité, une flamme se propagera brûlant le reste du mélange.

Prenons l'exemple de l'autoinflammation d'un mélange combustible à base de propane C_3H_8 . L'équation bilan de la combustion complète s'écrit :

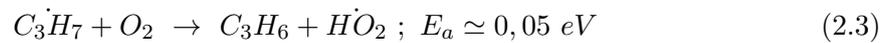


L'enthalpie standard des composés finaux est très inférieure à celle des composés initiaux ce qui rend la réaction très exothermique. La rapidité de la transformation est basée avant tout sur l'action des radicaux, éléments chimiques rendus extrêmement réactifs par le non appariement d'un ou plusieurs électrons de la couche externe. D'autres espèces peuvent de-

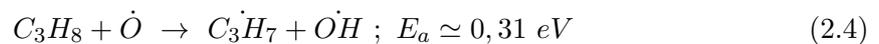
venir très réactives par l'excitation de leurs niveaux électroniques ou vibrationnels, formant ainsi un réservoir d'énergie qu'elles transmettront par collision à d'autres espèces provoquant leur dissociation. De manière générale, plus ils seront présents en grand nombre à un instant donné, plus l'état final sera atteint rapidement. L'ensemble des réactions intervenant au cours d'une combustion peut se subdiviser en plusieurs catégories. Tout d'abord les **réactions d'initiation** qui vont produire les premiers radicaux par dissociation des composés initiaux stables du mélange de manière peu efficace. Par exemple une réaction telle que :



Où E_a est l'énergie d'activation. Cette réaction est à la base de la formation des deux radicaux $C_3\dot{H}_7$ et $\dot{H}O_2$, espèces importantes dans la cinétique de combustion du propane. Puis ces radicaux vont intervenir de 3 manières différentes. Ils peuvent être impliqués dans des **réactions de propagation** pour lesquelles un radical réagissant avec une molécule plus stable en formera un autre. Par exemple la réaction :



Ils interviennent aussi dans les **réactions de ramification** qui en démultiplient la quantité comme :



qui donne deux radicaux à partir d'un seul. Enfin ils finiront par disparaître lorsque toutes les molécules participant aux réactions de ramification seront consommées et les **réactions de terminaison** telles que :



deviendront plus efficace. Les vitesses de toutes ces réactions sont proportionnelles aux taux de réaction k décrits par la loi d'Arrhénius qui s'écrit en première approximation :

$$k \simeq A.T^B . e^{\frac{-E_a}{k_B.T}} \quad (2.6)$$

ou E_a est l'énergie d'activation (exprimée ici en Joules), k_B la constante de Boltzmann, T est la température et B un coefficient parfois égal à 0.

Elles sont donc d'autant plus grandes que la température est élevée et l'énergie d'activation est faible. Quelques courbes d'évolution de coefficients de réaction en fonction de la température sont illustrés sur la figure 2.1. Ils sont tous liés à la conversion du propane. On peut déjà noter que les coefficients d'attaque de C_3H_8 par les radicaux Op et par OH sont nettement plus grand que ceux liés à sa réactivité avec la molécule O_2 qui ne devient significative qu'à haute température (d'où l'intérêt de chauffer un mélange combustible pour accélérer la formation des premiers radicaux et ainsi diminuer le délai de combustion)

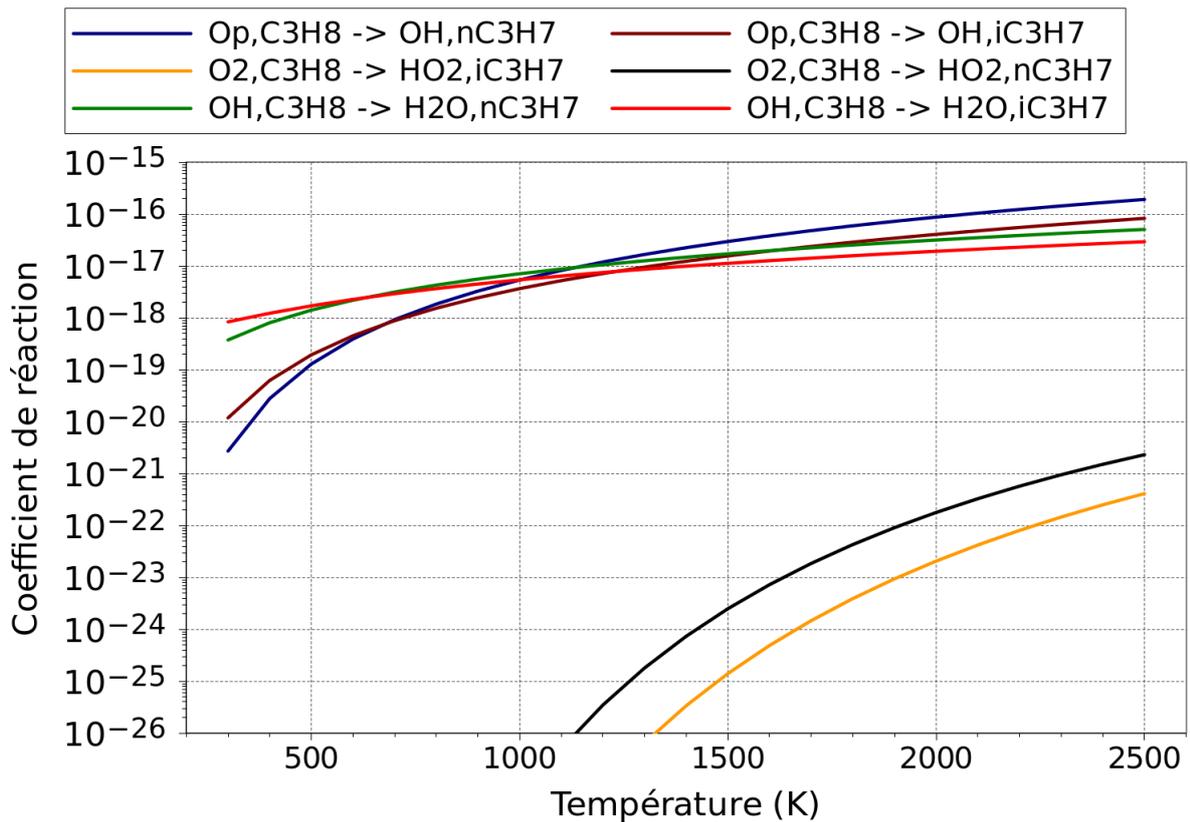
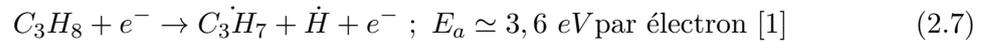


FIGURE 2.1 – Exemples de coefficients de réaction évoluant selon la température

Lorsque la combustion est déclenchée par autoinflammation, la création des radicaux, qui sont le moteur de toute la chaîne de combustion, est donc induite par la hausse de la température du gaz c'est-à-dire les transferts d'énergie cinétique entre molécules. Mais

il est aussi possible d'assister le déclenchement en apportant au mélange des espèces très réactives ou des radicaux. Un apport d'énergie thermique peut rester nécessaire mais il en sera dans tous les cas diminué plus ou moins significativement en fonction de ces espèces produites dans le mélange. Or le meilleur moyen pour produire ces espèces très réactives est d'utiliser un plasma hors équilibre c'est-à-dire un plasma dont les électrons ont une température très élevée et très supérieure à celle du gaz.

En guise d'illustration, quelques réactions impliquant les électrons sont présentées. Par exemple la création du radical C_3H_7 par dissociation de la molécule de propane soumise aux collisions électroniques :



ou la formation de l'oxygène atomique :



l'excitation du diazote :



La figure 2.2 nous montre de quelle manière les électrons interagissent dans un mélange N_2/O_2 en fonction de leur énergie moyenne. Lorsqu'elle ne dépasse pas quelques eV , la majorité sert à exciter vibrationnellement les molécules d'azote mais souvent à un niveau trop faible pour être vraiment utile dans la cinétique de combustion bien qu'il faille souligner que l'azote suffisamment excité est très réactif puisqu'il peut transférer alors à d'autres espèces une quantité significative d'énergie par quenching. En augmentant un peu l'énergie moyenne des électrons, on produira plus de N_2^* fortement excités et la dissociation de O_2 par collisions électroniques deviendra un canal important. L'atome O est extrêmement réactif et aura un rôle conséquent à jouer dans la cinétique de combustion.

La question de la création de radicaux par plasmas hors-équilibres dans le cadre du déclenchement de combustion étant l'objet de ce mémoire, ce préambule nous amène main-

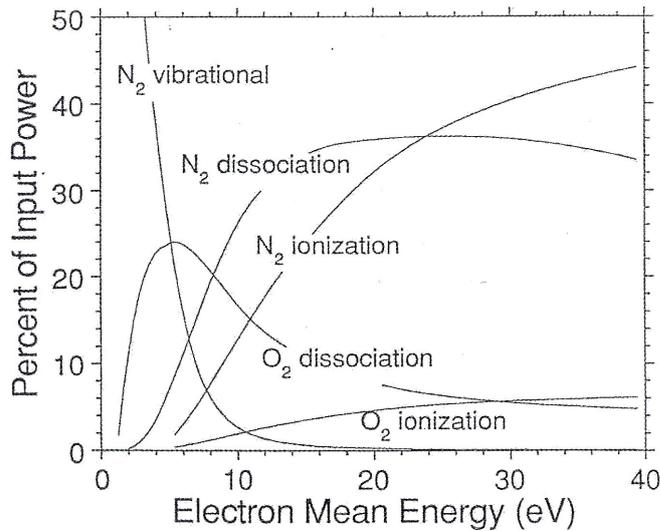


FIGURE 2.2 – Pourcentage de puissance dissipée dans les différents types de collisions avec l’azote et l’oxygène [3]

tenant vers un état des lieux des différentes décharges rencontrées dans les mélanges gazeux à haute pression (de l’ordre du bar). Il est effectivement intéressant d’établir une première réflexion sur l’impact que peuvent avoir les différentes phases de l’établissement et du maintien d’une décharge sur la création de radicaux en analysant en priorité l’effet des électrons. C’est pourquoi dans la suite de ce chapitre, nous effectuerons une description succincte des mécanismes connus en suivant le fil temporel de l’établissement d’une décharge.

2.2 Mécanismes de claquage des décharges haute-pression

L’établissement d’une décharge à haute pression se scinde en plusieurs étapes partant d’une première phase d’ionisation du milieu favorisant l’établissement d’un pont partiellement conducteur entre les deux électrodes. Cette étape se caractérise par des champs qui peuvent être élevés si la propagation est de type streamer, par des faibles densités électroniques et des temps de l’ordre de la nanoseconde à la centaine de *ns*. Le plasma formé est fortement hors équilibre et le gaz reste froid. Par la suite, une phase de transition intervient de durée très variable, allant de la *ns* à la *μs*, au cours de laquelle la densité électronique croît de plusieurs ordres de grandeurs entraînant une chute rapide de la résistance du canal formé associée à celle de la tension, la température du milieu reste encore faible. L’arc s’établit alors et le courant n’est limité que par la résistance externe du circuit et dure tant

que la réserve d'énergie n'est pas épuisée.

2.2.1 Mécanisme de Townsend

Phase propagative

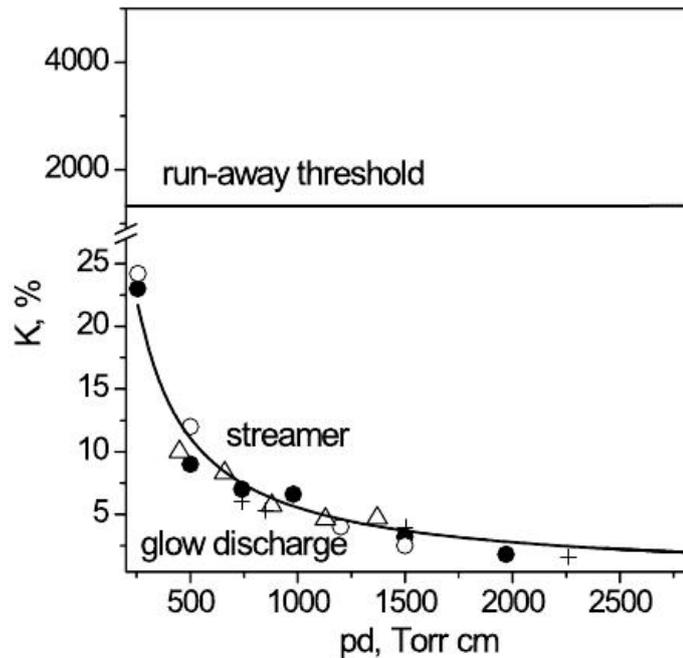


FIGURE 2.3 – Coefficient de surtension K à appliquer par rapport à la tension de claquage afin de transiter du régime de préclaquage par glow (ou par avalanches) à celui de streamer puis à celui d'électrons run-away [4]

Dans les systèmes à géométrie plan-plan en présence d'air à pression atmosphérique, le claquage est initié par un phénomène d'avalanche du moins lorsque la montée de la tension n'est pas trop brusque et que sa valeur maximale n'est pas trop élevée par rapport à la tension de claquage. Dans le cas contraire, le graphique 2.3 montre que l'initiation du claquage s'effectue par streamer lorsqu'on applique une tension dépassant suffisamment la tension de claquage. Le coefficient de surtension est d'autant plus faible que le produit $p.d$ est grand. Dans l'espace inter-électrodes, un certain nombre d'électrons est continuellement présent. Les processus à l'origine de ce background sont très discutés bien qu'il soit communément admis que l'ionisation par les rayons cosmiques constitue le principal apport. On considère que la densité d'électrons moyenne à chaque instant est d'environ 10^3 à 10^6 cm^{-3} ([5]).

Lorsque le champ électrique imposé entre deux électrodes devient suffisamment fort,

ces électrons vont accélérer vers l'anode et acquérir suffisamment d'énergie pour ioniser le milieu. En fonction de l'électronégativité du gaz le processus dominant de disparition des électrons, l'attachement électronique, va pouvoir empêcher leur multiplication jusqu'à ce que le champ électrique atteigne une valeur limite appelée champ critique. En effet si ce seuil est dépassé, l'ionisation commencera à dominer l'attachement et le nombre d'électrons augmentera alors de manière exponentielle selon la loi empirique définie par Townsend : $N(x) = \exp(\alpha_{eff} x)$, x étant la distance parcourue vers l'anode depuis la position de l'électron primaire et $\alpha_{eff} = \alpha - \eta$ où α est le coefficient d'ionisation du gaz et η le coefficient d'attachement.

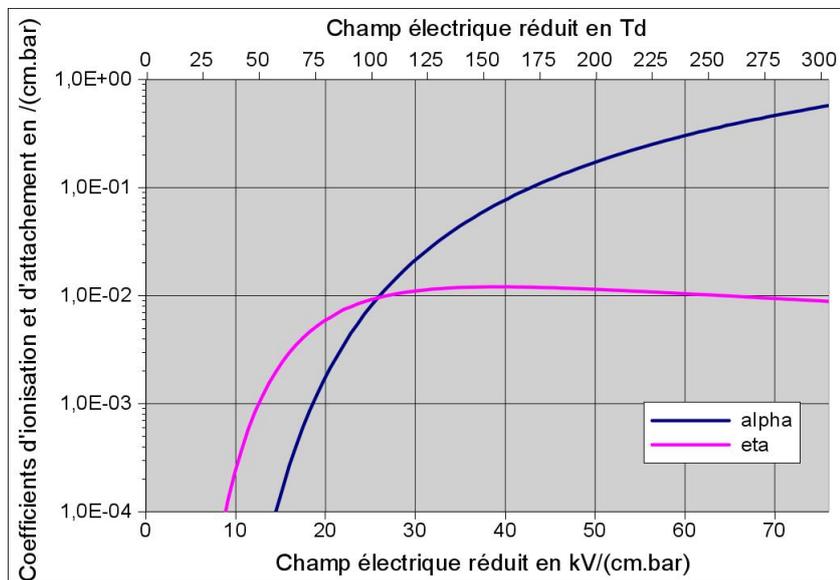


FIGURE 2.4 – Coefficients d'ionisation α/P et d'attachement η/P en fonction du champ électrique réduit [2]

La figure 2.4 nous montre que dans l'air, il se situe à $\simeq 26 \text{ kV.cm}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. Du fait de la masse des ions très supérieure à celle des électrons, ces derniers vont se déplacer beaucoup plus rapidement laissant derrière eux une traînée d'ions positifs quasiment fixes. Les électrons vont former une tête dont la densité va augmenter ainsi que la taille de part leur diffusion. Elle peut alors être assimilée à une sphère dont le rayon est donné par la formule :

$$R = \sqrt{\frac{D_e x}{\mu_e E_0}} = \sqrt{\frac{8\bar{\epsilon}}{3eE_0}} \quad (2.10)$$

où D_e est le coefficient de diffusion, μ_e la mobilité électronique et $\bar{\varepsilon}$ l'énergie moyenne des électrons. Typiquement, dans les cas où le champ induit par l'avalanche est négligeable devant le champ appliqué, R est de l'ordre de quelques μm à quelques dizaines de μm . Ce nuage électronique se déplace à la vitesse de dérive des électrons. Le graphique 2.5 nous montre que cette vitesse varie presque linéairement en fonction du champ réduit pour des valeurs de l'ordre de 10^7 cm.s^{-1} correspondant à des champs proches du champ de claquage dans l'air à $P \sim 1 \text{ atm}$.

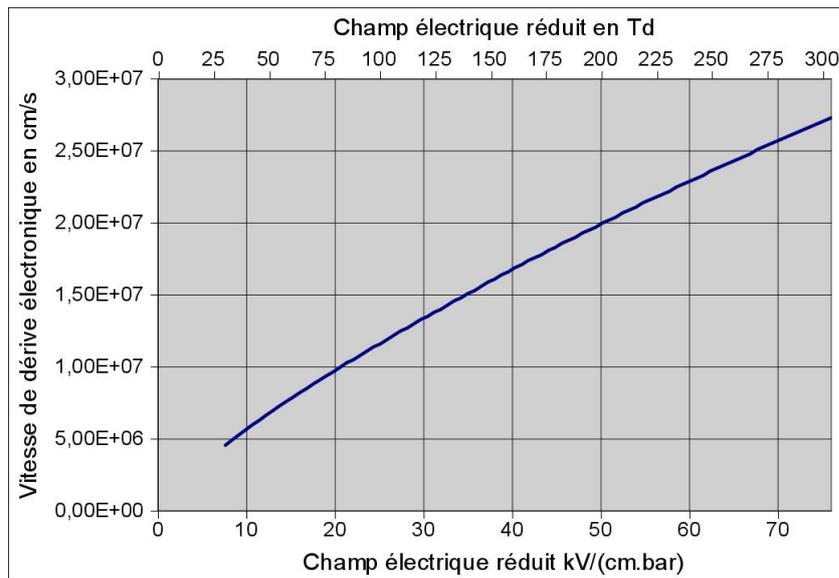


FIGURE 2.5 – Vitesse de dérive électronique en fonction du champ électrique réduit [2]

Claquage : Emission secondaire, avalanches successives et ondes d'ionisation

Lorsque les électrons arrivent sur l'anode, ils sont absorbés et les ions positifs se déplacent bien plus lentement à une vitesse de l'ordre de 10^5 cm.s^{-1} vers la cathode. En se rapprochant de sa surface, ils iront arracher des électrons (bombardement ionique) appelés électrons secondaires. Deux autres phénomènes participent à l'émission d'électrons depuis la cathode mais de manière minoritaire : les photons émis dans le volume du gaz ainsi que les atomes neutres excités se désexcitant à la surface de la cathode. Pour modéliser ces processus, Townsend introduit le coefficient γ représentant l'inverse du nombre d'ionisations nécessaires pour arracher un électron de la cathode. Ce coefficient varie énormément en fonction du matériau de la cathode et de la nature du gaz. On peut en déduire que lorsque tous les ions de la première avalanche ont atteint la cathode, le nombre d'électrons secon-

dares émis sera d'environ $\mu = \gamma e^{[\alpha_{eff} \cdot d]^{-1}}$ et ils iront à leur tour former des avalanches. Si $\mu < 1$, la première avalanche ne pourra pas en engendrer d'autres très longtemps voir aucune et l'apport d'électrons germes deviendra une condition nécessaire pour en observer des nouvelles. Mais si $\mu > 1$, les ions ont une probabilité importante d'arracher un électron ou plus démultipliant rapidement le nombre d'avalanches présentes à chaque instant dans le gap. C'est le processus d'avalanches successives qui provoquera une augmentation de forme exponentielle du courant (plus ou moins rapide en fonction de la valeur de μ). La limite $\mu = 1$ définit le champ disruptif et sa valeur dépend uniquement du produit pd .

2.2.2 Décharge streamer

Les décharges streamer sont souvent naturellement observées près des surfaces anguleuses portées à très haute tension dans l'air à pression atmosphérique. Elles sont aussi souvent obtenues avec des géométries planes en régime impulsionnel (avec un coefficient de surtension suffisant). Nous allons effectuer ici un rapide rappel de l'état de l'art en matière de décharge streamer.

Transition avalanche-streamer

Dans une avalanche, le barycentre des charges positives et négatives est séparé d'une distance environ égale à α^{-1} [3], les 2 centres se déplaçant vers l'anode à la vitesse de dérive électronique v_e . Le champ créé par l'avalanche est donc équivalent à celui d'un dipôle (fig 2.6).

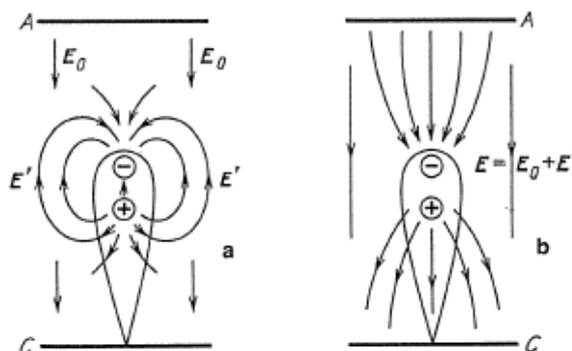


FIGURE 2.6 – Champs électriques dans un gap contenant une avalanche électronique. A gauche : Champ extérieur \mathbf{E}_0 et champ induit par l'avalanche \mathbf{E}' ; A droite : Lignes du champ résultant \mathbf{E} [3]

Sur l'axe de l'avalanche, le champ à la tête et à la queue vont renforcer le champ externe alors qu'entre les barycentres, le champ du dipôle va avoir tendance à le faire diminuer. Le modèle de développement d'une avalanche décrit par Townsend suppose que le champ induit par ce dipôle reste en valeur absolue très inférieure au champ laplacien. Plusieurs phénomènes vont venir s'ajouter à son évolution classique à mesure que le champ induit augmente. Le rayon du nuage électronique de l'avalanche est normalement décrit par la diffusion des électrons mais avec l'accroissement de la densité de charges négatives, la répulsion entre les électrons entre en compétition avec ce phénomène. Pour avoir un ordre de grandeur de cet effet, on peut calculer le rayon d'une sphère d'électrons soumise à la répulsion. On obtient :

$$\frac{dR}{dt} = \mu_e E' = \mu_e \frac{e \cdot \exp(\alpha x)}{R^2} \quad (2.11)$$

où E' est le champ créé par le nuage électronique à sa surface et la solution à cette équation s'écrit :

$$R = \left(\frac{3e}{\alpha E_0} \right) \exp(\ln N_e / 3) = \frac{3E'}{\alpha E_0} \quad (2.12)$$

On peut en déduire que la répulsion domine la diffusion à partir du moment où la quantité d'électrons est de $N_e \simeq 10^6$ et lorsque le champ induit par le nuage électronique à sa surface dépasse environ 2–3% du champ initial. Ce résultat a été confirmé par des observations montrant un accroissement brutal du rayon de la tête d'avalanche après un parcours d'une distance correspondant à une multiplication du nombre d'électrons jusqu'à environ 10^6 [6]. Lorsque l'avalanche continue son développement, le rayon du nuage électronique R finit par s'approcher de α^{-1} et la séparation entre les charges positives et négatives n'est plus aussi prononcée. La force de répulsion entre les électrons va alors être contrebalancée par l'attraction des ions positifs et l'accroissement du rayon de la tête d'avalanche s'équilibrera à $R_{max} \approx \alpha^{-1}$ tout au moins pour la partie transverse du nuage. Dans l'air à la pression atmosphérique, on aura donc $R_{max} \simeq 1 \text{ mm}$ si la tension appliquée est proche de la tension de claquage dans ces conditions et la formule 2.12 nous montre que cette limite est atteinte pour $E' \approx E_0/3$. Si le champ vaut $E_0 \simeq 26 \text{ kV.cm}^{-1}$, le champ de claquage (ou disruptif) dans l'air à 1 bar, alors, avec $\alpha_{eff} \simeq 10 \text{ cm}^{-1}$, on trouve $N_e \approx 2 \cdot 10^6$. Le front anodique de l'avalanche étant soumis à un renforcement de champ allant jusqu'à $E_0 + E'$

sur le bord du nuage électronique, le coefficient d'ionisation augmente en parallèle rapidement dans cette zone ainsi que la vitesse de dérive. La courbe (fig. 2.4) nous montre en effet qu'à une variation de E/P d'environ 1% lorsque $E/P \simeq 40 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ correspond une variation sur α_{eff} de 4% dans l'air. Inversement, les électrons présents entre les 2 barycentres voient un champ affaibli jusqu'à $E_0 - 2E'$ puisque non seulement le champ induit par les électrons se soustrait au champ E_0 mais il en est de même pour celui des ions positifs. Le coefficient α et la vitesse de dérive V_e chuteront alors fortement et une zone de plasma neutralisé aura tendance à se former. L'énergie moyenne des électrons présents sur le front de l'avalanche a aussi tendance à croître bien qu'elle n'augmente que lentement avec le champ E/P .

Critère et mécanisme de formation des streamers anodiques et cathodiques en géométrie plan-plan

L'une des problématiques principales du streamer tient au mécanisme de propagation sous-jacent qui permet à la tête d'atteindre des vitesses très supérieures à la vitesse de dérive électronique. De nombreuses hypothèses ont été formulées mais celle qui reste la plus efficace à expliquer la propagation à la fois du streamer anodique et cathodique reste celle de la photo-ionisation UV à l'avant du streamer par les photons qui en sont issus.

Le seuil d'ionisation du dioxygène O_2 se situe à $12,07 \text{ eV}$. Cette valeur est très élevée en comparaison de l'énergie moyenne des électrons de la tête de streamer mais avec l'intensification du champ réduit et par conséquent de l'énergie moyenne, les électrons de la queue de la fonction de distribution seront de plus en plus nombreux en proportion à dépasser ce seuil (voir fig. 2.7). Ceux-là vont pouvoir exciter les molécules de diazote N_2 au dessus de $12,07 \text{ eV}$ (Etats singulets $b^1\Pi$, $b'^1\Sigma_u^+$, $c'_4^1\Sigma_u^+$ [7]). Par désexcitation vers le fondamental, le nombre de photons capables d'ioniser le dioxygène augmente entraînant l'accroissement de la densité d'électrons du milieu à l'avant des têtes d'avalanches. La probabilité que de nouvelles avalanches se développent en amont des 2 extrémités de l'avalanche principale devient importante d'autant plus que le coefficient α est renforcé dans ces zones [8] (voir figure 2.8).

Le mécanisme de photo-ionisation UV décrit ici n'est pas le seul invoqué pour expliquer

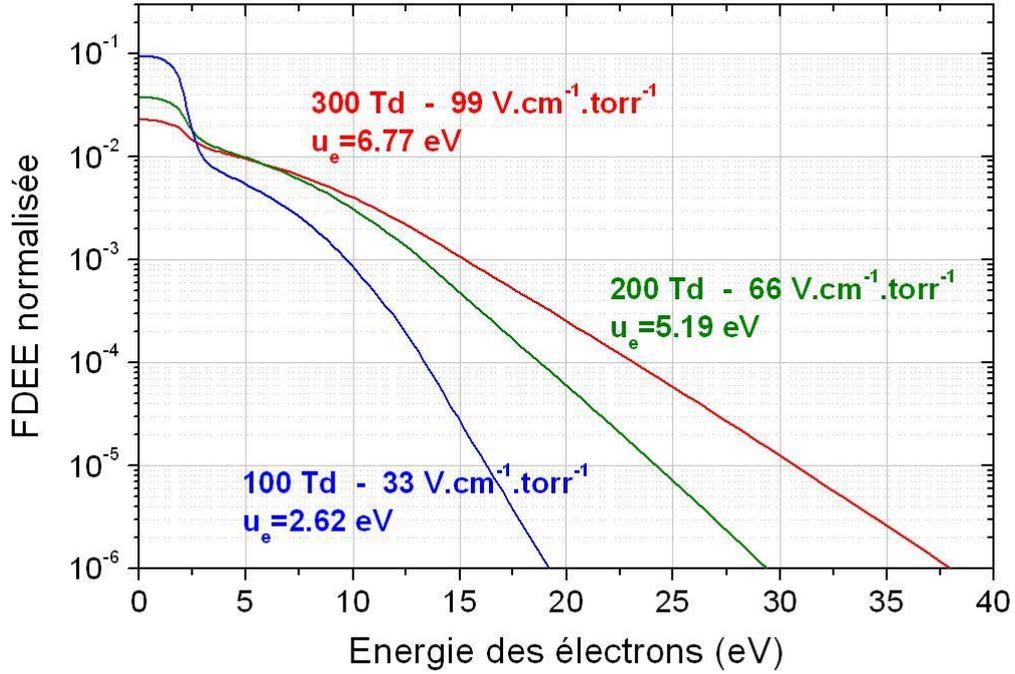


FIGURE 2.7 – Fonctions de distribution en énergie des électrons [2]. u_e est l'énergie moyenne des électrons (équivalent à $\bar{\epsilon}$).

l'ionisation secondaire dans l'air mais est probablement l'un des plus actifs. D'autres mécanismes sont encore discutés ainsi que leur influence. Un processus alternatif très différent de la photo-ionisation a été proposé par Kunhardt et Byszewsky [9]. Il s'agit de l'échappement d'électrons runaway (soit des électrons continuellement accélérés) à partir du nuage électronique se dirigeant vers l'anode à une vitesse très supérieure à l'avalanche et ionisant le milieu sur leurs trajets. La vitesse de certains serait suffisante pour aller ioniser le milieu à l'avant du streamer. Nous verrons plus en détail dans la partie 2 qu'un autre processus d'ionisation du milieu est envisageable par l'intermédiaire du rayonnement X émis lorsqu'un électron runaway est décéléré dans un matériau (rayonnement de freinage).

Leur présence est supposée en constatant la forte valeur des champs électriques près des têtes de streamer et sachant que la force décélétratrice appliquée à un électron d'énergie ϵ s'écrit sous la forme ([10], [11]) pour $\epsilon \geq I/2$:

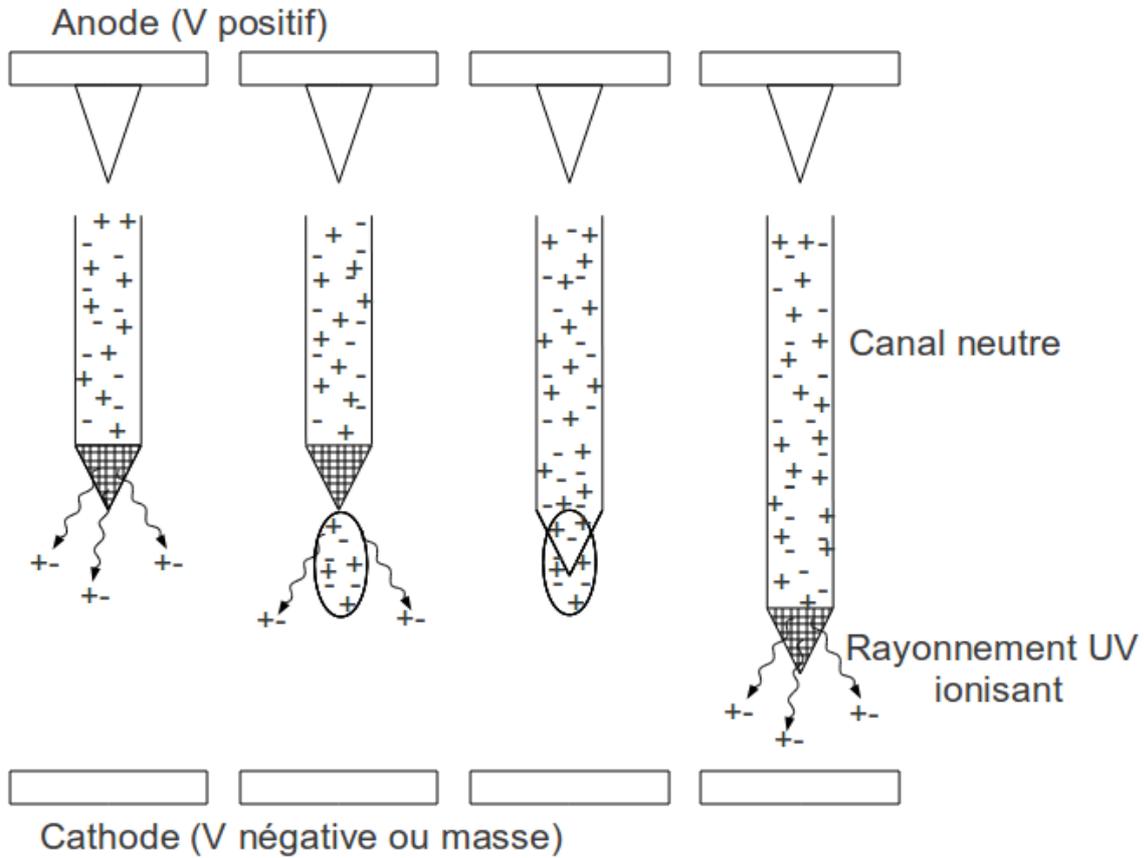


FIGURE 2.8 – Propagation d'un streamer cathodique en géométrie pointe-plan

$$F(\epsilon) = \frac{2\pi e^4 n_0 Z}{\epsilon} \ln \frac{2\epsilon}{I} \quad (2.13)$$

où e est la charge de l'électron, n_0 la densité du gaz, Z le nombre d'électrons moyen dans une molécule, $\epsilon = mv^2/2$ et I est l'énergie d'excitation moyenne d'une espèce interagissant avec un électron ou, par équivalence, l'énergie perdue dans une collision inélastique par un électron. Son tracé a la forme présentée sur la figure 2.9 pour N_2 à 1 bar ($Z = 14$ et $I = 80$ eV). Cette force est ainsi maximale lorsque l'énergie des électrons atteint ϵ_m ($E_e \simeq 109$ eV dans N_2 à 1 bar) mais décroît par la suite.

Puisque l'énergie des électrons varie selon la relation :

$$\frac{d\epsilon}{dx} = eE - F(\epsilon) \quad (2.14)$$

on voit que si la force accélératrice proportionnelle au champ électrique ne dépasse pas

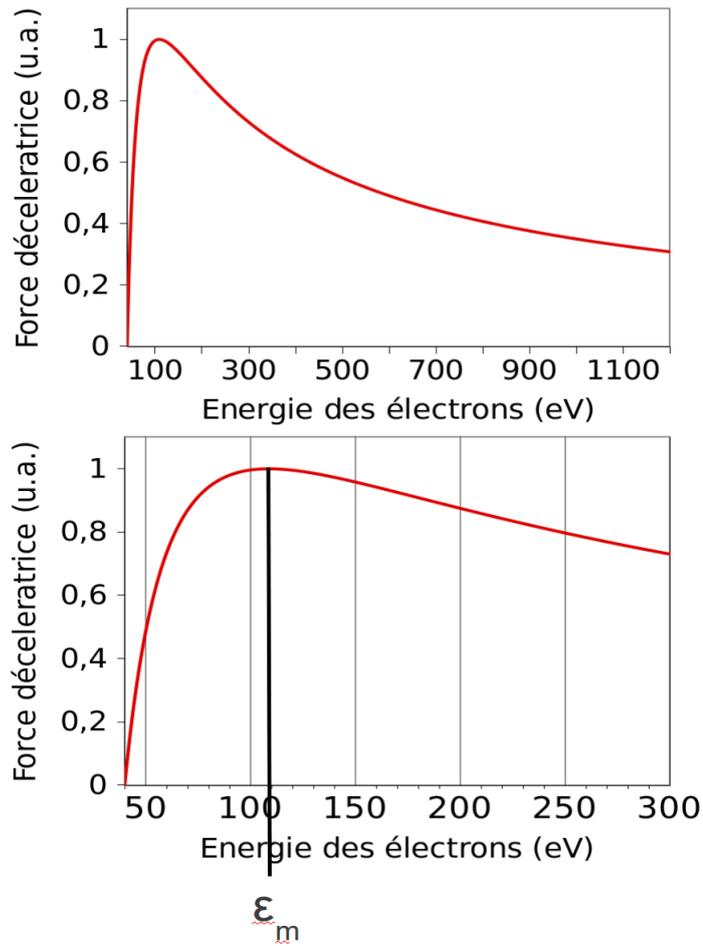


FIGURE 2.9 – Forme de la force déceleratrice agissant sur un électron en fonction de son énergie dans un mélange de N_2 à 1 bar

$F_m(\epsilon)$, les électrons ne pourront pas dépasser une énergie limite maximale alors que dans le cas inverse, les électrons pourront potentiellement être continuellement accélérés et le seront d'autant plus que leur énergie sera élevée.

Kunhardt et Byszewsky, constatant que l'énergie de certains électrons peut-être très supérieure à l'énergie moyenne $\bar{\epsilon}$ émettent l'hypothèse que certains d'entre eux ont une énergie suffisante pour être continuellement accélérés vers l'anode tandis que les autres sont décélérés. Estimant que le champ en tête de streamer peut-être quatre fois plus élevé que le champ E_0 , ils en concluent, en rapprochant ce résultat avec leurs travaux numériques sur l'énergie minimum requise pour qu'un électron soit en situation d'accélération continue dans un champ donné (fig. 2.10), qu'il peut suffire d'un champ appliqué E_0 de 35 à 40 $kV.cm^{-1}$ pour que les électrons runaway apparaissent dans l'azote à 1bar. Nous

verrons dans la partie suivante consacrée aux décharges couronnes que certains auteurs montrent, par modélisation, que le champs électrique dépasse 160 kV.cm^{-1} . L'émission de rayonnement X à pression atmosphérique est effectivement confirmée dans les décharges spark [12] [13].

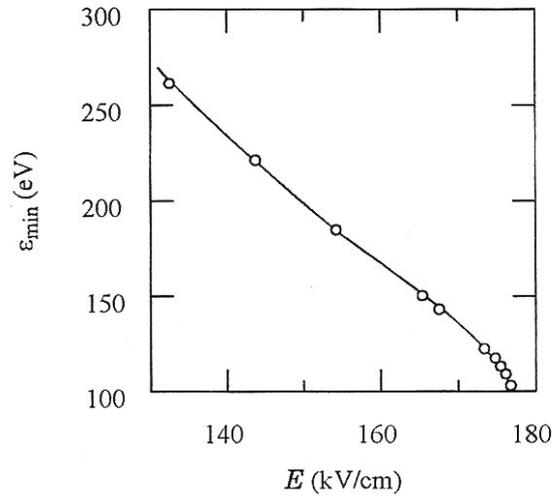


FIGURE 2.10 – Calcul numérique de l'énergie minimale requise pour qu'un électron soumis à un champ donné en front d'avalanche dans l'azote à 1 bar soit en phase d'accélération continue [9]

Sans l'action de la photoionisation UV ou des électrons runaway, la vitesse de propagation du streamer, de quelques 10^8 cm.s^{-1} , ne pourrait pas être expliquée. Bien que la vitesse de dérive des électrons augmente sous l'effet du renforcement du champ, celui-ci n'est pas suffisant pour permettre au front anodique de l'avalanche d'atteindre de telles vitesses. Par exemple, sur la figure 2.5, on peut voir que pour un champ de $76 \text{ kV.cm}^{-1}.\text{bar}^{-1}$, soit une valeur presque 2,5 fois supérieure au champ de claquage de l'air à $pd = 1 \text{ bar.cm}$, la vitesse de dérive électronique est inférieure à $2,75.10^7 \text{ cm.s}^{-1}$. De plus, le streamer cathodique, allant dans le sens inverse des électrons soumis au champ électrique, ne devrait pas apparaître.

J.M. Meek et H. Raether ont empiriquement déterminé un critère de formation du streamer. Leurs observations ont montré que c'est communément lorsque le champ de charge d'espace induit par le nuage électronique à sa surface atteint une valeur comparable à celle du champ appliqué que le streamer apparaît soit :

$$E' \simeq e_0 \frac{\exp(\alpha_{eff}(E_0).x)}{R^2} \simeq E_0 \quad (2.15)$$

où R est le rayon du nuage électronique considéré comme étant de forme sphérique. Sachant que $R \simeq \alpha^{-1} \simeq \alpha_{eff}^{-1} \sim 10 \text{ cm}^{-1}$, on en déduit pour les gaps de l'ordre du cm à la pression atmosphérique qu'il faut environ $N_{cr} \sim 10^9$ électrons avec $\alpha d \simeq 20$ pour observer le développement du streamer. Après avoir analysé plusieurs expériences, Loeb rajouta qu'il est aussi nécessaire d'avoir une densité électronique d'au moins $0,7 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ pour que la photo-ionisation UV devienne conséquente.

Décharges couronnes

Cette appellation provient à l'origine de l'observation de décharges enveloppant des conducteurs anguleux (le champ y est renforcé par effet de pointe) portés sous haute tension en conditions atmosphériques. Elles paraissaient continues à l'oeil nu et ne transitaient pas à l'arc. Le terme de décharge couronne est maintenant étendu à toutes les techniques permettant d'obtenir des décharges type streamer à partir de géométries fortement asymétriques où le rayon de courbure de l'une des électrodes est très inférieur au rayon de courbure de l'autre. Les streamers sont facilement générés par ce type de structure et ils sont souvent obtenus de cette manière en laboratoire. Avec cette géométrie, il existe une zone limite, contigue à la pointe, dans laquelle le champ réduit E/p est suffisamment élevé pour que le processus d'avalanche électronique démarre lorsque le coefficient d'ionisation surpasse le coefficient d'attachement ($E/p \gtrsim 34 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$). De plus, le champ électrique croissant en $1/r^2$ lorsqu'on se rapproche de la pointe, les valeurs de α_{eff} vont aussi croître très rapidement permettant à un streamer de démarrer facilement.

Considérons par exemple une sphère de rayon $R_0 = 200 \mu\text{m}$ portée à une tension de $V = 30 \text{ kV}$ dans l'air à $P = 760 \text{ torr}$. Le champ produit sur son axe de symétrie radiale est de l'ordre de grandeur du champ produit par une sphère qui s'écrit : $E(r) = V \cdot \frac{R_0}{r^2}$. On calcule facilement que la valeur limite du champ pour déclencher une avalanche se situe à la distance $r_{io} \simeq 1,5 \text{ mm}$ de la sphère. Tout électron entrant dans la zone délimitée par $r \lesssim r_{io}$ est susceptible de déclencher une avalanche. De plus, la valeur du champ réduit à la pointe est de $2000 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$. Connaissant la valeur maximum du champ, on peut s'intéresser à

celle du coefficient α_{eff} pour une valeur intermédiaire du champ réduit par exemple $E/P = 700 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ pour laquelle $\alpha_{eff}/P \simeq 3,15 \text{ cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$. Bien que le champ ne soit pas uniforme, l'utilisation du critère de Meek nous permet de déterminer la longueur critique de l'avalanche afin qu'elle déclenche un streamer par distorsion du champ laplacien soit $x_{cr} \simeq 80 \mu\text{m}$ seulement. Hors ce champ réduit de $700 \text{ V.cm}^{-1}.\text{torr}^{-1}$ se trouve à $135 \mu\text{m}$ de la pointe soit une distance supérieure à x_{cr} . Il est donc possible que l'avalanche se développe suffisamment pour obtenir une distorsion efficace du champ laplacien et qu'un streamer cathodique soit engendré. Et ce d'autant plus que α_{eff} augmente encore considérablement en s'approchant de la pointe et donc que la valeur de x_{cr} calculée est surévaluée. Ce streamer pourra alors se propager bien au-delà de la zone limite d'ionisation et peut-être atteindre un conducteur porté à un potentiel différent de la pointe avant que le streamer ne s'évanouisse, si celui-ci est suffisamment proche.

Beaucoup d'auteurs ont modélisé la propagation d'un streamer en géométrie pointe-plan. Par exemple dans [14], la pointe est assimilée à une sphère de rayon 1 mm tandis qu'elle est portée à une tension de $6,5 \text{ kV}$ soit un champ à la pointe relativement faible de $\simeq 100 \text{ kV.cm}^{-1}$. La distance pointe-plan est de 1 cm et l'air à 1 bar est choisi comme mélange gazeux. Leurs simulations montrent que le champ en tête de streamer est en moyenne de $\simeq 120 \text{ kV.cm}^{-1}$ tout au long du gap et atteint même un maximum de 160 kV.cm^{-1} à 1 mm de la pointe. La densité électronique est en moyenne de $5 \times 10^{13} \text{ cm}^{-3}$.

Pour un champ de 10 kV appliqué à une pointe d'un rayon de $50 \mu\text{m}$ séparée d'un plan à 1 cm et dans l'air à pression atmosphérique, E. Marode et col. ([15]) obtiennent par simulation un champ dépassant 160 kV.cm^{-1} .

Kundhardt et col. ([16] [17]) trouvaient déjà des valeurs de champ maximum équivalents en 1988 dans des mélanges de N_2 et $N_2 : SF_6 = 0,7 : 0,3$ à 1 bar (entre 110 et 140 kV.cm^{-1}).

Expérimentalement, Veldhuizen ([18]) trouve un champ maximum de $\simeq 150-170 \text{ kV.cm}^{-1}$ dans l'air et ce quelle que soit la forme de l'anode. Il constate aussi que les streamers se ramifient beaucoup plus dans une configuration de type couronne qu'en configuration plan-plan. L'énergie moyenne des électrons se situe entre 5 et 10 eV .

De telles valeurs de champs, entre $4,5$ et 7 fois supérieures au champ de claquage de l'air à pression atmosphérique pour des énergies moyennes électroniques atteignant 10 eV , sont

particulièrement adaptées à la formation d'espèces très réactives par collisions électroniques et évitent les pertes d'énergie en excitation vibrationnelle qui ne sera convertie qu'en énergie thermique (voir figure 2.2, page 13). Cela explique l'intérêt que porte le monde scientifique aux applications basées sur les décharges couronnes.

Onde de retour A l'arrière de la tête de streamer se forme un canal de plasma faiblement ionisé. Ses caractéristiques dépendent d'une grande quantité de paramètres tels que la taille du gap, la pression, le coefficient de surtension. Pour les gaps courts dans l'air à la pression atmosphérique de l'ordre du cm , l'ordre de grandeur du rayon du canal est de $10 - 100 \mu m$ pour des courants mesurés de l'ordre de $100 mA$. Les résistivités et les densités électroniques trouvées sont typiquement de l'ordre de $10^6 \Omega.m^{-1}$ et $10^{14} cm^{-3}$ pour un champ dans le canal de l'ordre de $500 V/mm$ dans l'air à la pression atmosphérique. Notons que ces valeurs peuvent être très différentes lorsque les conditions de pression ne sont pas les mêmes comme c'est le cas pour les sprites atmosphériques. La longueur de ces streamers est de plusieurs dizaines de km dans des conditions de pression de l'ordre du millibar. Leur rayon est aussi de plusieurs dizaines de mètres et ils se propagent à des vitesses de l'ordre de $10^9 cm.s^{-1}$ [19], [20].

Lorsque le streamer touche presque la cathode, celle-ci est soumise à l'irradiation UV ainsi qu'à un champ très élevé généré par la proximité des charges et renforcé près des microprotusions. Ce renforcement du champ va induire une diminution de l'énergie seuil d'extraction des électrons qui seront alors plus facilement arrachés de la cathode par les photons de plus basse énergie.

La différence de potentiel entre la cathode et le streamer chute violemment lorsqu'il l'atteint. Prenons l'exemple d'un gap de $1 cm$ dans l'air à la pression atmosphérique soumis à une tension de $20 kV$. Sachant que le champ dans le canal de streamer est d'environ $500 V/mm$ ($20 Td$), la chute de tension de la tête s'approchant de la cathode sera d'environ $5 kV$ (par rapport à l'anode) et cette dernière subira donc une chute de potentiel de $15 kV$ lors du contact et ce en moins d'une nanoseconde. La tête du streamer agit finalement comme un prolongement de la pointe bien qu'ayant une tension légèrement atténuée et un rayon différent. Avec une telle différence de potentiel associée à une distance très faible,

les électrons sont arrachés par le processus d'émission par effet de champ. Par la suite, une réorganisation du champ dans le canal va intervenir à partir de la cathode à vitesse finie environ égale à celle de la propagation du streamer. Cette onde de retour s'accompagne parfois d'une nouvelle ionisation du canal observée par son illumination depuis l'anode.

Streamer secondaire Avant et même après la jonction du streamer avec la cathode, le champ électrique dans le canal n'est pas suffisamment fort pour que l'ionisation prenne le pas sur l'attachement. Le courant va diminuer de manière exponentielle (selon une constante de temps en $1/k$) de part l'accroissement de la résistance du canal qui est inversement proportionnelle à la densité électronique. Pourtant, lorsque la tête du streamer s'approche et atteint la cathode, il se produit parfois une illumination près de la pointe qui, soit n'évolue pas puis s'éteint, soit se propage après un certain temps à une vitesse moindre de celle du streamer principal. Bien qu'encore partiellement incomprise, cette phase a été globalement expliquée par E. Marode ([21], [15]) et R. S. Sigmond ([22]). Elle correspond à une élévation du champ électrique selon un front d'onde se propageant de l'anode vers la cathode causée par l'instabilité dite d'attachement (car liée au coefficient d'attachement du milieu). Ce phénomène provient de l'amplification d'une légère inhomogénéité du champ électrique du canal. Deux phases sont distinguées. Au cours de la première, un fort déséquilibre du champ E intervient, ce champ décroissant fortement près de la cathode tandis que le phénomène inverse intervient près de l'anode. Un front se forme au cours de cette première phase. Au cours de la seconde (qui n'a pas toujours lieu), le front se déplace vers la cathode égalisant ainsi le champ dans tout le canal.

Expliquons brièvement le phénomène physique en amont de la première phase. Marode montre expérimentalement que les courants à l'anode et à la cathode sont égaux durant cette phase de décroissance du courant. Dans le filament, le courant s'écrit $I = S.e.\mu(x,t).n_e(x,t).E(x,t)$ où S est la section du canal et elle est donc constante sur toute sa longueur. On a donc :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -\nu(E(x,t))n_e(x,t) \quad (2.16)$$

puisque :

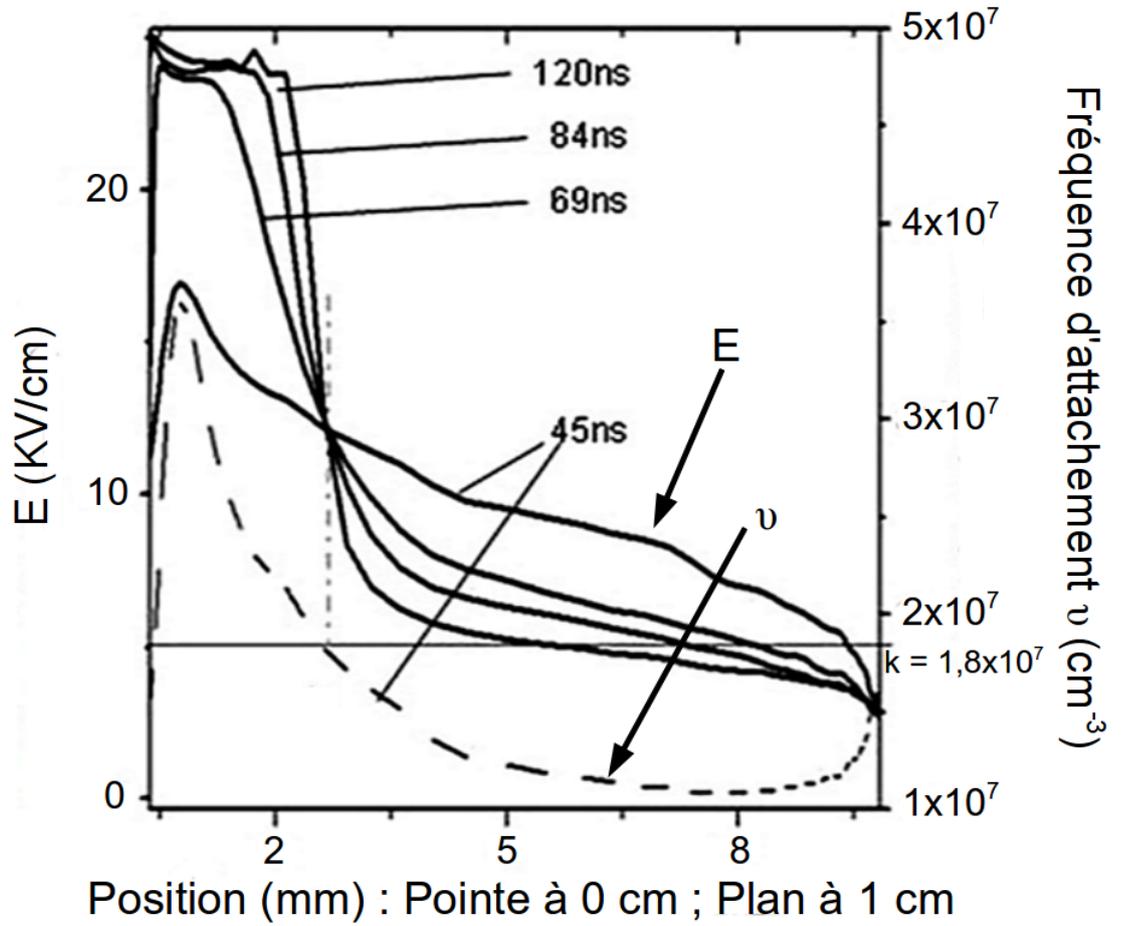


FIGURE 2.11 – Simulation de l'évolution du champ E et du coefficient d'attachement ν dans le canal d'un streamer au cours de la phase de streamer secondaire [15]

$$\text{div}I = \frac{\partial I}{\partial x} = 0 \quad (2.17)$$

$\nu(E(x, t))$ est la fréquence d'attachement. Sachant aussi que :

$$\frac{\partial I}{\partial t} = -kI \quad (2.18)$$

On peut rapidement déduire de ces 2 relations (voir [15]) l'équation :

$$\frac{1}{E(x, t)} \frac{\partial E(x, t)}{\partial t} = \nu(E(x, t)) - k \quad (2.19)$$

On remarque ainsi que lorsque $\nu > k$, le champ E croît tandis que c'est l'inverse lorsque $\nu < k$. Ce comportement se retrouve sur la simulation de la figure 2.11 où ν et k sont tracés

à $t = 45 \text{ ns}$.

La deuxième phase intervient si le chauffage du canal est suffisant, le champ réduit moyen \bar{E}/n va alors augmenter et la position du point pour lequel $\nu - k = 0$ va se déplacer vers la cathode entraînant la propagation du front et une mise à niveau du champ électrique à une valeur supérieure au champ critique dans tout le gap.

Cette phase ne présente pas des champs très élevés, à peine supérieurs au champ de claquage dans l'air ([15]) mais permet tout de même d'obtenir une énergie moyenne électronique de $\approx 2,6 \text{ eV}$ (voir figure 2.7, page 20) supérieure à celle d'un arc qui est de l'ordre de 1 eV .

La succession de toutes les phases de la propagation du streamer jusqu'au claquage est bien résumé par le schéma de Sigmond (fig. 2.12).

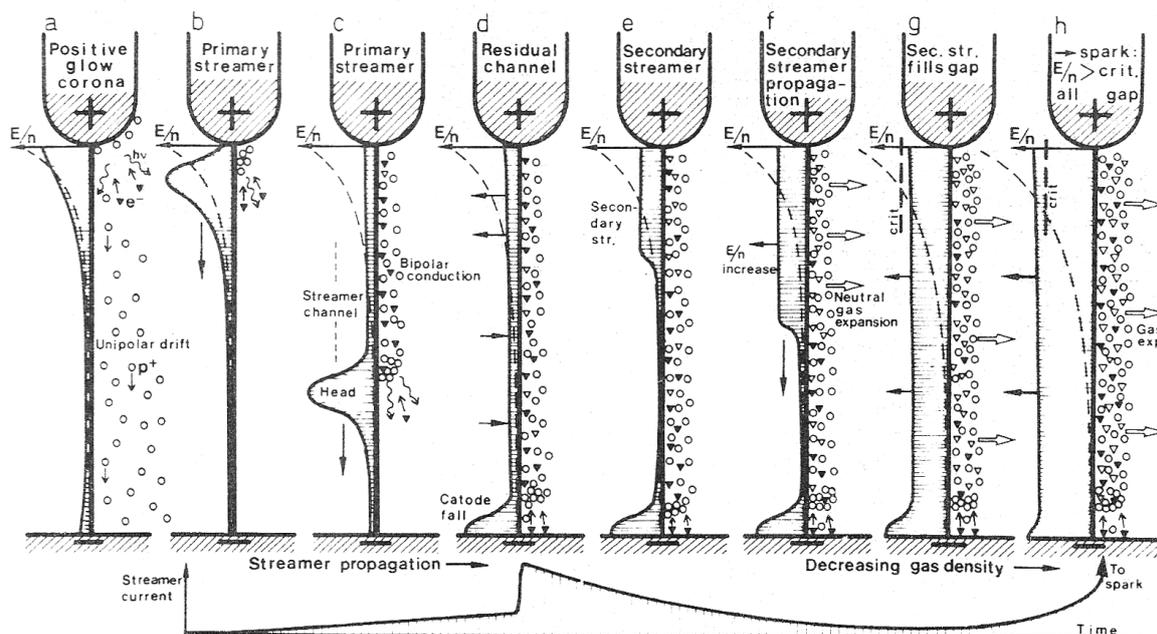


FIGURE 2.12 – Du streamer au claquage [22]

2.2.3 Claquage : transition à l'arc, spark

Quelque-soit la forme de la phase propagative, des processus équivalents prennent la relève si la réserve d'énergie est suffisante pour que la tension ne chute pas. Comme on

l'a vu précédemment, le canal formé chauffe car la densité électronique et ionique devient assez importante pour que les transferts d'énergie entre eux par interaction Coulombienne soit efficace malgré leur différence de masse. Le champ E/n devient suffisamment élevé dans le canal formé pour que la densité électronique s'accroisse par ionisation du milieu et le courant augmente encore. La température du gaz va croître brutalement parfois jusqu'à 20000 K si rapidement que la détente du gaz va engendrer une onde de choc transverse supersonique ($> 1000 \text{ m.s}^{-1}$) caractéristique du bruit d'un passage à l'arc après avoir vu la pression atteindre plusieurs centaines de bar . La température électronique peut, quand à elle, augmenter jusqu'à 60000 K soit environ 5 eV . L'énergie moyenne des électrons atteint donc la valeur conséquente de $\bar{\epsilon} = 7,5 \text{ eV}$ ($kT_e = \frac{2\bar{\epsilon}}{3}$). Cette phase est assez brève pour que la cathode reste encore froide à ce moment-là mais les transferts thermiques vont conduire progressivement à l'émergence d'un nouveau mode d'émission électronique : la thermoémission puis à la formation de spots cathodiques caractéristiques de la phase d'arc (voir chapitre suivant). Le courant n'étant plus limité, une chute de tension se produit brutalement. Par exemple, il suffit d'1 ns pour que la tension aux bornes d'une bougie automobile s'écroule de son optimum de plus de 10 kV à quelques dizaines de V après un bref accroissement du courant à plus de 100 A . C'est lorsque cette chute de tension est survenue que l'on entre par définition dans la phase d'arc puis dans la phase dite de glow (voir annexe 1)

2.3 Les différents types de décharges transitoires et leur applicabilité au contrôle et au déclenchement de combustion

Les rappels précédents nous ont permis de revoir les caractéristiques principales des différentes phases pouvant intervenir dans une décharge. Dans cette partie, nous allons décrire à la fois quelques techniques générant des plasmas hors équilibre capables d'améliorer le déclenchement de combustion et répertorier quelques travaux fournissant des informations sur les processus physico-chimiques intervenant dans le déclenchement de combustion par plasmas hors-équilibres. Les quelques systèmes de déclenchement de combustion seront

abordés à la fois par la description du procédé qu'ils utilisent, l'apport en performances qu'ils apportent par rapport à un plasma thermique et quelle est l'origine de cet apport. En premier lieu, une rapide introduction sur l'arc de bougie est présentée pour mettre à jour les avantages et les limites de ce type de décharge.

2.3.1 La bougie et la bobine de Ruhmkorff

C'est un système d'allumage que l'on trouve depuis maintenant plus de 100 ans dans tous les moteurs à essence. La bougie actuelle reprend presque les mêmes caractéristiques que les premiers modèles avec toujours une électrode centrale cylindrique dont la partie plane est en vis-à-vis avec une contre-électrode située à une distance de l'ordre du *mm*. C'est une configuration mixte à priori plan-plan mais l'arrête du cylindre peut-être le lieu de départs de streamers ou leaders lorsque sa courbure est encore suffisamment prononcée malgré l'usure potentielle.

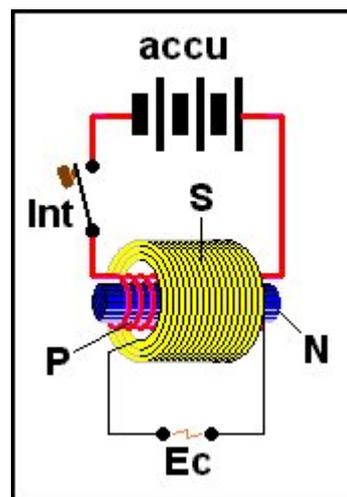


FIGURE 2.13 – Schéma électrique d'une bobine de Ruhmkorff

L'alimentation est elle aussi toujours basée sur le même principe à savoir la bobine de Ruhmkorff qui peut produire des signaux de très haute tension à partir d'une source de courant continu (fig. 2.13). Ce système associe un transformateur, pour lequel le nombre de spires de l'enroulement secondaire, relié à la bougie, est très supérieur à celui de l'enroulement primaire, avec un rupteur servant à interrompre brusquement le passage du courant continu. La brève variation du flux magnétique est répercutée au secondaire et engendre ainsi une très forte tension à ses bornes associée à un courant qui au début charge rapide-

ment toutes les capacités du circuit allant de la bougie à la bobine elle-même en passant par le câble haute-tension.

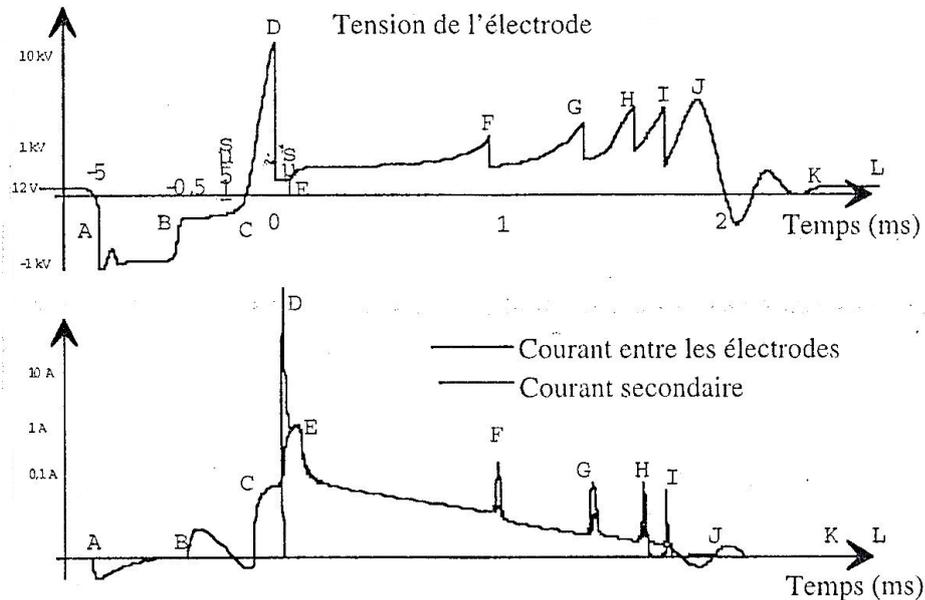


FIGURE 2.14 – Caractéristique courant-tension de l'étincelle [23]

Les caractéristiques générales de la décharge produite par une bobine de ruhmkorff attaquant une bougie sont connues ([23], [24]) bien qu'il reste encore beaucoup de zones d'ombre. Tout d'abord, la tension aux bornes de la bougie augmente jusqu'à 10 kV en quelques μs (C-D sur la figure 2.14). Le passage à l'arc s'effectue en 1 ns , la tension chutant à quelques dizaines de V . Le pic de courant qui apparaît entre les électrodes mais pas au niveau du secondaire montre bien que le courant a pour origine les capacités en dehors du secondaire c'est-à-dire soit celle des électrodes, soit celle du câble haute-tension. La phase d'arc dure environ $10\mu\text{s}$ (D-E) avec une phase d' $1\mu\text{s}$ où la tension reste stable pour un courant qui se stabilise à 1 A suivie d'une autre caractérisée par la remontée de la tension afin de s'adapter à la baisse continue du courant. Enfin le passage au glow intervient et va s'étaler sur plusieurs ms .

Dans un tel système, le dépôt d'énergie, supérieur à 30 mJ , n'est pas optimal. En effet, les pertes d'énergie thermique aux électrodes sont importantes en phase d'arc (50% de

perte) et de glow (70%) (voir tableau 2.1 issu de [25]). Qui plus est, la décharge a un faible volume puisque les électrodes sont espacées de seulement 1 *mm* impliquant l'apparition d'un unique noyau de flamme de taille limitée. Or, dans un moteur, la richesse du mélange n'est jamais uniforme. Il arrive alors que la décharge soit amorcée en présence d'un mélange plus pauvre que la moyenne entraînant des ratés de combustion.

Effectivement, le dépôt d'énergie et la dimension du noyau de flamme doivent être plus conséquent lorsque la richesse diminue comme en témoignent les résultats expérimentaux et de simulations présentés dans le tableau 2.2 issus des travaux de [26], [27]. Leurs simulations basées sur un modèle cinétique détaillé de la combustion du propane montrent que le rayon minimal d'un noyau de flamme supposé sphérique doit être multiplié par ~ 5 et l'énergie par ~ 100 pour que le déclenchement ait lieu lorsque la richesse ϕ du mélange est diminuée de 1 à 0,6. De plus, l'énergie est déposée sur un long délai (plusieurs *ms*). Elle peut donc d'autant diffuser par conduction à l'extérieur du noyau de flamme avant que le seuil d'énergie critique n'ait été atteint provoquant de nouvelles pertes.

Pour remédier à la situation, l'énergie déposée est accrue mais, en dessous d'une richesse $\phi = 0,8$ des ratés de combustion apparaissent presque systématiquement avec ce système d'allumage. Enfin, il faut souligner que l'usure des électrodes est importante à cause de leur échauffement et de leur fusion durant la phase d'arc.

	Breakdown,%	Arc,%	Glow,%
Pertes radiatives	< 1	5	< 1
Pertes thermiques aux électrodes	5	45	70
Total des pertes	6	50	70
Energie du plasma	94	50	30

TABLE 2.1 – Distribution de l'énergie pour une décharge de bougie attaquée par une bobine de Ruhmkorff au cours des 3 phases de breakdown, arc et Glow [25]

Richesse, ϕ	Rayon critique, <i>mm</i>	Energie minimale, <i>mJ</i>	Ref
1	0,2 – 0,4	0,1 – 0,2	[26], [27]
0,6	1 – 2	10 – 30	[26], [27]
0,97	0,7 (calc.) - 0,9 (mes.)		[24]
0,65	2,85 (calc.) - 2,8 (mes.)		[24]

TABLE 2.2 – Rayon critique et énergie minimale nécessaire à l'inflammation d'un mélange air-propane à la pression atmosphérique ([26], [27])

Nous pouvons donc déjà déterminer quelques critères permettant d'améliorer ce système d'allumage conventionnel tels qu'obtenir une décharge de plus grand volume et de plus courte durée. De même, le dépôt d'énergie devrait si possible se faire à distance suffisante des électrodes.

2.3.2 Décharge à barrière diélectrique (DBD) appliquée à la modification d'un flux d'hydrocarbures

La décharge à barrière diélectrique peut-être aussi bien une décharge asymétrique (souvent fil-cylindre), qu'une décharge de surface ou une décharge plan-plan pour laquelle au moins une des électrodes a été recouverte d'un diélectrique afin d'empêcher le développement du régime d'arc. Lorsqu'une tension V est appliquée aux électrodes, le claquage du gaz par mécanisme Townsend ou streamer conduit à la formation d'un canal conducteur laissant passer le courant. Les charges vont alors s'accumuler sur la surface du diélectrique ce qui induit une chute de la tension appliquée au gaz éteignant la décharge. Par contre, sans application d'une tension inverse après la décharge, le diélectrique restera chargé et c'est pour cette raison que les générateurs sinusoïdaux sont souvent employés.

La caractérisation des décharges obtenues dans des gap de plusieurs mm à la pression atmosphérique montre une structure filamentaire issue d'un mécanisme d'amorçage de type streamer [28] [29] [30]. Le diélectrique va avoir pour intérêt de répartir uniformément les microdécharges obtenues au cours d'une montée de la tension en empêchant le développement d'un nouveau filament à la même position qu'un précédent. En effet, la présence de charges résiduelles sur la surface associée à une précédente microdécharge va empêcher l'initiation d'une nouvelle décharge au même endroit par diminution du champ électrique [31]. Grâce à cette caractéristique, les électrons et les espèces réactives sont produits sur de grands volumes. Certains auteurs ont montré que l'intensité des champs obtenus peut atteindre plusieurs centaines de Td correspondant bien aux valeurs observées en tête d'un streamer ([32]). Ces décharges sont ainsi capables de former une certaine quantité d'espèces chargées, excitées ou dissociées comme l'atome d'azote N ([33]) ou l'oxygène atomique O ([34]) mesurés par fluorescence induite par absorption de 2 photons (TALIF). Les mesures en température ne montrent jusqu'alors qu'un échauffement léger du gaz, jusqu'à $600 K$

pour [35], de moins de 100 K pour [36].

Ce type de décharge offre de bonnes performances pour la stabilisation de flammes ([37], [38]) mais nous ne développerons pas cette thématique ici.

Dans la thématique de l'amélioration du déclenchement de combustion, certains auteurs [39] utilisent une décharge DBD sur un flux d'hydrocarbures avant qu'il soit mélangé et brûlé avec l'air. Même si la thématique sous-jacente reste la stabilisation de flammes, l'application diffère légèrement des procédés habituels vu que la décharge est appliquée uniquement à un flux d'hydrocarbures (figure 2.15, 36) et n'interagit normalement pas avec la flamme. Soulignons que la décharge, n'interagissant pas avec l'air, ne peut donc pas former d'espèces réactives à partir de l'oxygène ou de l'azote. Ils montrent malgré tout que la combustion est plus efficace en terme de vitesse de propagation de la flamme. Ils en attribuent l'effet à la création de radicaux et à la dissociation de l'hydrocarbure lourd (du propane ou de l'éthane) en éléments plus légers par la DBD. Ils proposent que le radical OH , favorisant les réactions de ramification de la combustion ([40]), serait formé par l'action de ces radicaux avec O_2 . La présence d'hydrocarbures plus légers que l'hydrocarbure initial, issus de sa dissociation par le plasma, est effectivement confirmée par chromatographie en phase gazeuse sur le flux de 2 hydrocarbures (éthane et propane) en sortie de la décharge ([41], [42]). Une flamme s'introduit même à l'intérieur de l'injecteur lorsque le plasma est utilisé en mélange air/propane alors que ce n'est pas le cas lorsque la décharge n'est pas appliquée. Ce phénomène montre que le déclenchement de combustion est facilité après application de la décharge sur le propane. Ces travaux, en excluant l'effet des espèces réactives issues de l'activation de l'air, soulignent donc l'influence exclusive et positive des radicaux hydrocarbures sur le déclenchement de combustion.

2.3.3 Arc entravé

Xavier Jaffrezic ([43]) fut l'un des premiers à étudier un système appliqué au déclenchement de combustion permettant de déposer la majorité de l'énergie dans le milieu par un plasma dont les électrons ont une énergie en moyenne bien plus élevée que ceux d'un arc. Son concept est basé sur le principe d'entravement de la phase d'arc grâce à une résistance r près de la pointe et à une capacité C_{ext} derrière (voir figure 2.16) dont les valeurs sont

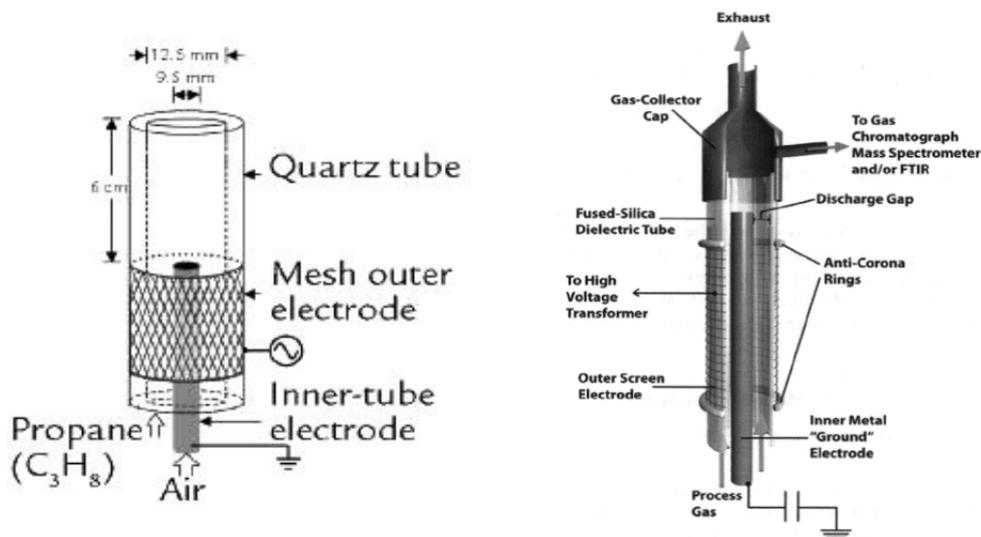


FIGURE 2.15 – Schémas du brûleur avec décharge DBD fil-cylindre intégrée sur l'injection d'hydrocarbure utilisé dans [39],[41],[42]

choisies, en fonction de la capacité pointe-plan, pour à la fois empêcher le passage d'un courant trop important tout en permettant malgré-tout l'entretien du canal préalablement formé par le streamer initial. Il a préalablement été montré que dans un tel système, la résistance r_d du canal de décharge ne peut pas descendre sous la valeur $r_d \approx 2r$ ([44]). Cela permet d'atteindre un double objectif : diminuer l'énergie thermique déposée dans le gaz et sur les électrodes en empêchant le courant d'atteindre des très fortes valeurs et intensifier le champ réduit E/N dans l'espace inter-électrodes permettant d'élever l'énergie moyenne des électrons. E/N est en effet plus élevé grâce à la combinaison de la tension aux bornes du gap qui reste de l'ordre de plusieurs kV soutenant le champ E et du chauffage partiel du canal (plasma dit tiède) qui entraîne une chute de la densité N . Estimant le champ réduit d'arc entravé autour de $13.10^{-16} V.cm^2$ soit $32,5 kV.cm^{-1}.bar^{-1}$ à la pression atmosphérique pour une température des espèces lourdes autour de 2000 à $3000 K$, l'énergie des électrons est calculée autour de 2 à $3 eV$. Ce système a montré qu'à qualité d'allumage égale, il était possible de déclencher la combustion avec 4 fois moins d'énergie que la bougie automobile conventionnelle.

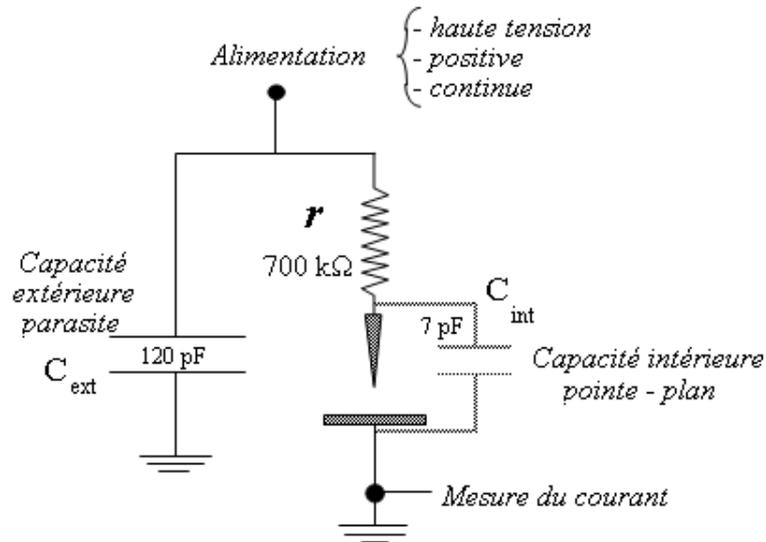


FIGURE 2.16 – Schéma du système électrique utilisé pour l'arc entravé [43]

2.3.4 Décharges RF

Les décharges RF ont aussi été étudiées dans le cadre du déclenchement de combustion. Elles se définissent par l'utilisation d'une tension sinusoïdale dont la fréquence est de l'ordre du MHz . Frédéric Auzas ([45]) s'est attaché au cours de sa thèse de doctorat à caractériser une décharge électrique radiofréquence générée par une alimentation résonnante conçue par une équipe de l'entreprise Renault sous la direction d'André Agneray. Le signal obtenu a une composante oscillante majoritaire à 5 MHz (soit des oscillations de période 200 ns) appliquée pendant environ $200\mu\text{s}$. Le front de montée de chaque oscillation est seulement de quelques dizaines de ns pour une tension crête variable de 5 à 25 kV environ.

Les caractéristiques de la décharge (fig (2.17)) sont très particulières et intéressantes dans l'optique du déclenchement de combustion puisqu'il s'agit d'une décharge filamenteuse ramifiée qui a l'avantage de pouvoir se développer à une distance importante de la pointe, même à haute pression, et sans nécessiter de masse à proximité. Elle va atteindre sa distance optimale en seulement quelques oscillations du signal. Par la suite le dépôt d'énergie continuera dans le filament formé grâce aux oscillations suivantes. Plus précisément, l'établissement de la décharge se produit d'abord par une phase de propagation de plusieurs vagues de streamers (une pour chaque période) s'éloignant successivement un peu plus de la pointe. Lors d'une deuxième phase des vagues d'ionisation empruntent les canaux précédemment formés et vont former la structure filamenteuse en quelques périodes.

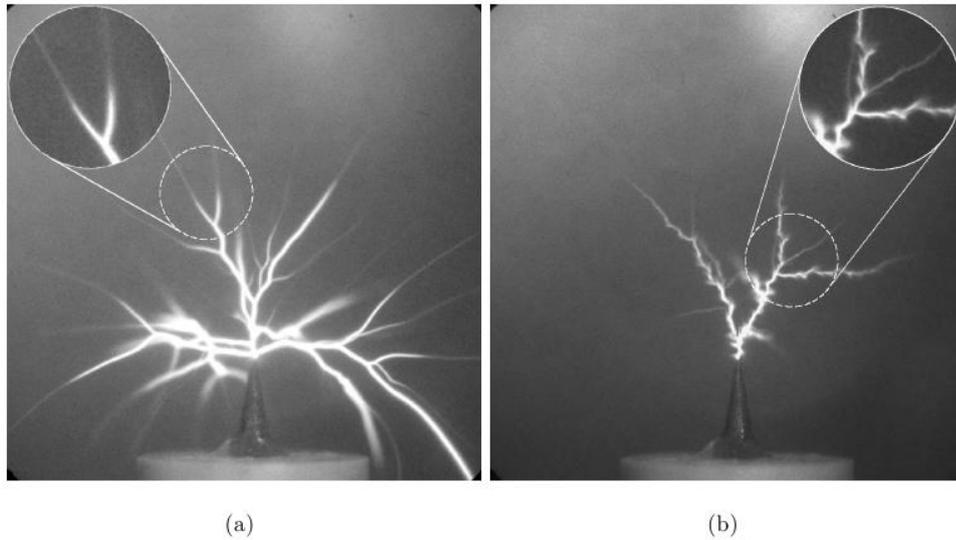


FIGURE 2.17 – Images de la décharge RF pour 2 pressions différentes dans l’air : (a) 1 bar (b) 10 bar [45]

Par la suite, une étape de chauffage des filaments intervient les portant jusqu’à $\sim 1700\text{ K}$ à $P = 1\text{ bar}$ pour finalement laisser une décharge stable et entretenue par les oscillations jusqu’à disparition du signal. Précisons que la température des filaments diminue à mesure que l’on s’éloigne de la pointe.

L’application de ce système au déclenchement de combustion en mélange air/propane a montré de très bonnes performances pour de larges gammes de pression de 1 à 6 bar et pour des richesses très faibles (l’initiation puis la propagation de la flamme étant possible jusqu’à $\phi = 0,56$). La spectroscopie d’émission dans l’air a révélé la présence d’oxygène atomique et du radical OH dans la décharge. Un des résultats sur lequel il est intéressant de se pencher concerne le positionnement des noyaux de flamme en comparaison de la température locale dans les filaments. Il apparaît que la propagation de la flamme ne démarre que là où la température dépasse environ 1700 K à 1 bar. Le régime streamer, qui est une des composantes de formation de la structure principale, puis les vagues d’ionisation suivantes ne sembleraient donc pas être en mesure de créer suffisamment de radicaux pour initier la combustion sans qu’il soit systématiquement nécessaire de chauffer le milieu à des valeurs très supérieures à la température ambiante.

Cette application des décharges RF à l’industrie automobile est assez isolée. On les retrouve plus généralement dans la thématique d’allumage ou d’assistance à la combustion

de mélanges Air/combustible en flux supersoniques [46].

2.3.5 Décharges nano-impulsionnelles

Plus le champ électrique appliqué est élevé avant le début de la phase de multiplication électronique, plus les électrons auront une énergie élevée et plus leur densité finale sera importante lorsque l'écrantage du champ interviendra. Dans un système plan-plan, on a pu se rendre compte que l'application d'une légère surtension conduit à un nouveau mécanisme d'ionisation très rapide : le streamer. Afin de l'observer dans une telle configuration, il est déjà nécessaire que la surtension soit appliquée assez rapidement pour que le mécanisme de claquage par avalanches successives ne se soit pas développé. Si l'on souhaite encore accroître l'énergie des électrons, il faudra maintenant appliquer la surtension en un temps bien inférieur au temps que met un streamer pour traverser le gap sachant que sa vitesse de propagation est de l'ordre de 10^8 cm.s^{-1} à 10^9 cm.s^{-1} en fonction de la surtension appliquée. Un streamer peut donc traverser un gap de 1 cm en moins de 10 ns.

L'idée sous-jacente à l'utilisation des décharges nanosecondes est donc d'établir la tension la plus élevée possible avant que la phase d'ionisation du milieu par les streamers (ou éventuellement un autre phénomène comme la décharge diffuse que nous décrirons plus tard) n'ait pu se développer suffisamment. Le fort champ E/p régnant permettra alors d'obtenir un coefficient α_{eff} élevé avant la phase de multiplication ainsi que de fortes énergies électroniques. Par contre, la phase de claquage du gaz apparaîtra d'autant plus tôt, après l'établissement du canal entre les électrodes, que le coefficient de surtension aura été fort au départ. Si le passage de l'énergie n'est pas limité, la thermalisation du gaz interviendra rapidement. C'est pour cela que la durée des impulsions est souvent portée au maximum à quelques centaines de nanosecondes. Leur forme est très variable mais présente toujours un front de montée raide. Un des générateurs, très utilisé pour obtenir ce type de décharge en laboratoire est un simple banc de condensateur associé à un interrupteur tel qu'un éclateur à gaz qui, à sa fermeture très brève, va porter subitement le gap à la même tension que le banc. Le générateur de Marx est un dérivé du système précédent permettant de multiplier la tension et de raidir le front de montée (voir chapitre suivant).

Un générateur de ce type fut utilisé par Rodolphe Delorme [47] pour étudier l'allumage

par arc thermique (bobine de ruhmkorff), streamer et un autre régime nommé « streamer+arc » principalement en configuration pointe-couronne. La forme de la tension présente un pic qui peut atteindre $\sim 50 \text{ kV}$ après une montée en $\sim 10 \text{ ns}$ puis une décroissance généralement assez rapide dû au transfert de l'énergie des condensateurs vers la masse par l'intermédiaire de la décharge (voir figure 2.18, 40). Il montre la faisabilité du déclenchement de combustion par streamers et l'imagerie rapide appliquée au démarrage de la combustion montre des noyaux de flamme localisés près de la pointe et non le long des filaments. L'énergie déposée est d'environ 5 mJ .

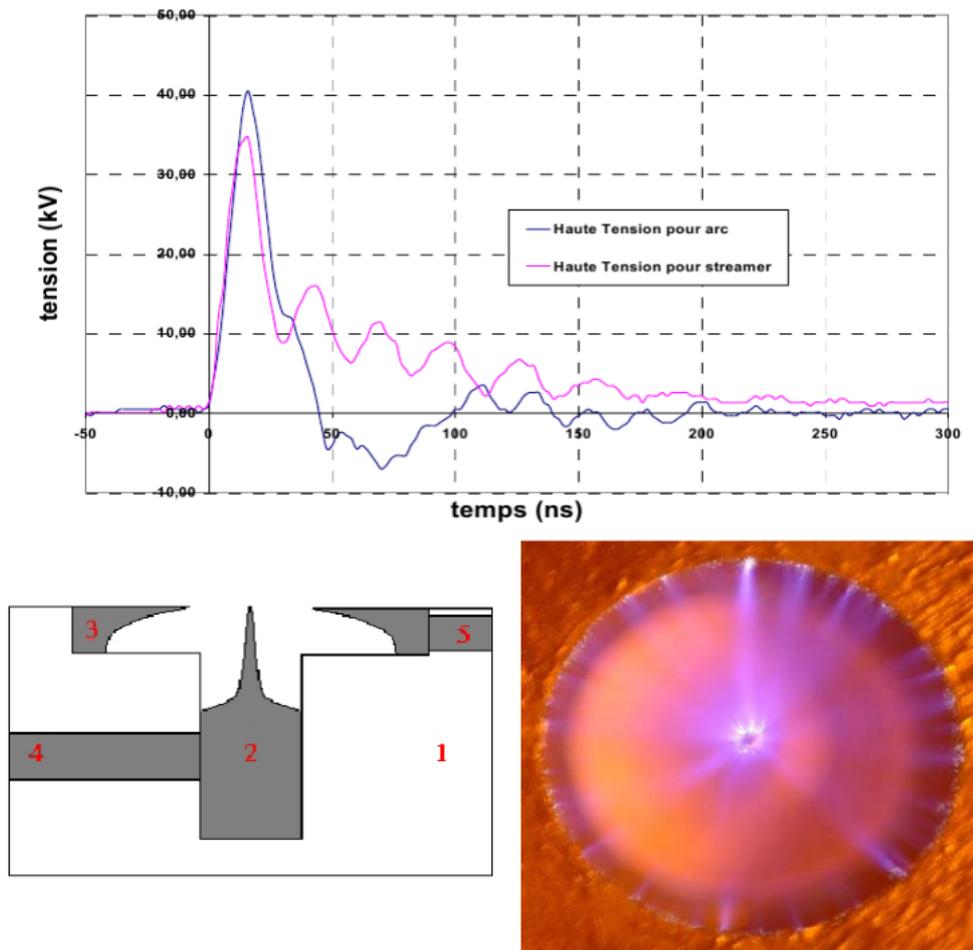


FIGURE 2.18 – Tensions typiques appliquées, schéma du système pointe-couronne utilisé et image typique d'une décharge obtenue avec le système étudié par Rodolphe Delorme au cours de sa thèse ([47]). La légende « arc » sur l'oscillogramme de la tension correspond en réalité au régime appelé « streamer+arc »

Ce système de déclenchement est comparé à l'allumage conventionnel (voir résultats

	HT (kV)	I (A)	Q (μ C)	P (MW)	E (mJ)
Streamer	34,7	16,7	0,31	0,36	4,7
Streamer+arc	40,5	134,1	5,06	1,66	27,9

	Pression maximale (bar)	Durée moyenne de montée en pression (ms)	Minimum de durée (ms)	Maximum de durée (ms)	Ecart de durée (ms)
Streamer	15,7	13,8	11,8	15,8	4
Arc	16,2	13,8	12,2	15,4	3,2
Streamer+arc	16,8	12,8	11,2	13,4	2,2

FIGURE 2.19 – En haut : Caractéristiques électriques des régimes « streamer » et « streamer + arc » étudiés par Rodolphe Delorme [47]. En bas : Résultats d’allumage obtenus en chambre haute-pression pour les 2 derniers régimes et aussi en régime d’arc conventionnel

« Arc » sur la figure 2.19, 41), qui se montre légèrement plus efficace en terme de pression maximale atteignant dans la chambre 16,2 bar au lieu de 15,7. Elle intervient aussi au même instant indiquant que le flamme n’est ni plus rapide ni en avance. La flamme démarre aussi uniquement près de la pointe dans ce régime.

Il choisit aussi d’observer l’effet d’une décharge plus énergétique que la décharge streamer précédente qu’il appelle donc « Streamer + arc ». Il s’agit en fait de la même forme d’impulsion envoyée sur la même configuration d’électrode mais l’amplitude de la tension est portée à 40 kV au lieu des 35 du cas précédent, changeant considérablement la forme du courant qui atteint une valeur crête de ~ 150 A beaucoup plus élevée bien que le passage à l’arc soit finalement arrêté par la chute à une valeur nulle de la tension dès 50 ns après le début de l’impulsion (à cause de l’épuisement de la réserve d’énergie des condensateurs). L’énergie déposée s’élève à 28 mJ soit l’équivalent d’une bobine. La combustion montre des caractéristiques très différentes dans ce régime puisque la pression maximale est atteinte 1 ms avant celle des 2 autres systèmes et atteint 16,8 bar. La flamme est donc soit en avance indiquant un noyau de flamme plus imposant au départ soit la vitesse de propagation du front est accrue. L’imagerie indique que le rayon de la flamme est déjà supérieur à ceux des décharges « streamer » et « arc » 2 ms après la décharge (soit à un instant où la flamme est encore bien plus proche des électrodes que de la paroi) ce qui concorde avec l’avance observée sur la mesure en pression. Les tous premiers instants n’étant pas observés, il n’est pas possible de conclure sur la localisation potentielle des noyaux de flamme qui pourraient par exemple plutôt être le long des filaments ou aussi vers la couronne plutôt qu’à proximité de la pointe.

L'évolution en post-décharge de la température dans l'air à 1 *bar* après application d'une décharge proche de la décharge streamer de Rodolphe Delorme a été récemment analysée au CORIA par Amath Lo [48] en utilisant la spectroscopie Raman spontanée sur N_2 . L'impulsion de tension, qui atteint 25 *kV* en crête pour une largeur de 25 *ns* et un front de montée de 4 *ns*, est appliquée sur un gap pointe-plan d'une longueur de 6,5 *mm*. Le courant crête est mesuré à 7,5 *A*. Il a pu montrer que la température rotationnelle atteint déjà 1080 *K* dès 150 *ns* après la décharge à 1 *mm* de la pointe puis 1900 *K* après 50 μs (voir figure 2.20). Un accroissement de température de presque 800 *K* en 150 *ns* ne peut pas s'expliquer seulement en invoquant le processus de transfert d'énergie des niveaux vibrationnels vers les niveaux translationnels (transferts dits V-T) dont le temps caractéristique est de plusieurs μs . Il suppose que le processus de transfert de l'énergie d'excitation des métastables créés durant la décharge, en mouvement de translation par recombinaison, est à l'origine de ce chauffage précoce. La température du milieu après application d'une décharge nanoseconde croît donc rapidement et peut atteindre des valeurs très élevées.

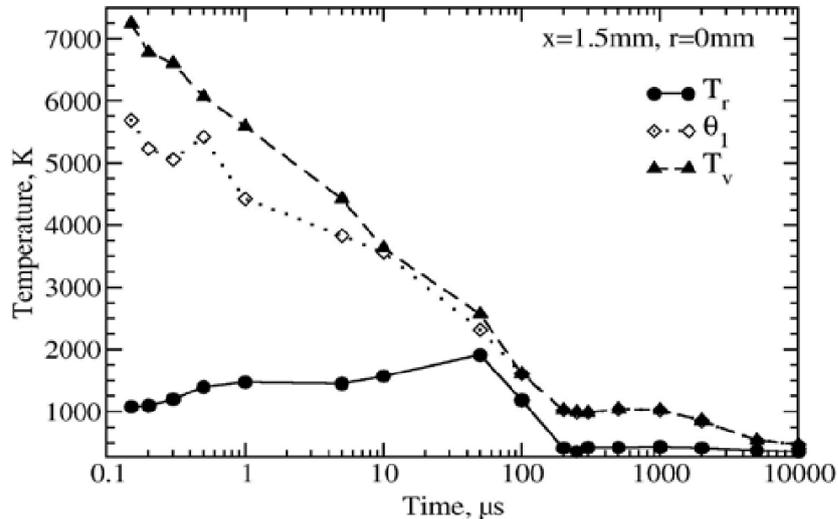


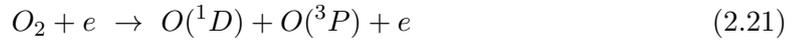
FIGURE 2.20 – Evolution temporelle des températures vibrationnelles et rotationnelles sur l'axe pointe-plan à 1,5 *mm* de la pointe [48]

Dans une thématique équivalente, citons les travaux de F. Wang et al. [49] qui allument un mélange combustible en flux grâce à un plasma transitoire produit par un signal de tension de 85 *kV* d'une durée de ~ 50 *ns*. Leur étude porte sur la réduction des délais

d'allumage dans les réacteurs à détonations pulsées. La comparaison des délais d'allumage avec un système conventionnel pour un dépôt d'énergie équivalent montrent une réduction d'un facteur 5 en moyenne qu'ils attribuent à l'effet des radicaux produits par la décharge nanoseconde. Ils supposent que les électrons, plus énergétiques, agissent significativement sur la dissociation des hydrocarbures en leur arrachant un atome d'hydrogène :



Ils estiment aussi que la réaction de dissociation de O_2 par collisions électroniques doit jouer un rôle capital :



Pour justifier ce choix, ils citent les travaux de modélisation de E. Eliasson [50] montrant que ce processus est dominant pour une décharge dans l'air dont le champ électrique est plus grand que $10^{-15} V.cm^2$ soit $25 kV.cm^{-1}.bar^{-1}$. $O(^1D)$ réagit alors très rapidement avec C_nH_m pour produire le radical OH à la base des réactions de ramification de la combustion.

Liu et al. [51] enregistrent justement l'émission de OH d'une décharge transitoire du type couronne. Ils obtiennent sa résolution spatiale par fluorescence induite par laser (FIL) et l'enregistrent grâce à une caméra CCD [52]. Le signal de tension est une impulsion positive de $60 kV$ d'une durée de $50 ns$. L'émission enregistrée $1 \mu s$ après la décharge montre une production significative du radical OH en mélange air/propane.

Les travaux de cette équipe ont aussi porté sur l'effet des décharges transitoires et leur géométrie sur le déclenchement de combustion [53] [54]. Comme nous l'avions précisé dans la partie portant sur le système d'allumage conventionnel (2.3.1, page 31), outre l'effet des radicaux et le dépôt d'énergie sur un temps court, la multiplication des sites d'allumage aide le système à déclencher la combustion dans les mélanges plus pauvres et sur des délais plus courts. Pour en observer les effets, ils ont utilisé une chambre à géométrie fil-cylindre attaquée par un générateur fournissant une impulsion dont la tension crête est de $60 kV$ et la durée de $100 ns$ (figure 2.21, page 44). Le fil pouvait être changé pour les différents types

d'électrodes présentées sur la figure 2.21, page 44. Ils ont aussi mis au point un nouveau système d'allumage destiné à remplacer la bougie et la bobine utilisant le même générateur attaquant un anneau de diamètre $\sim 3,8 \text{ cm}$.

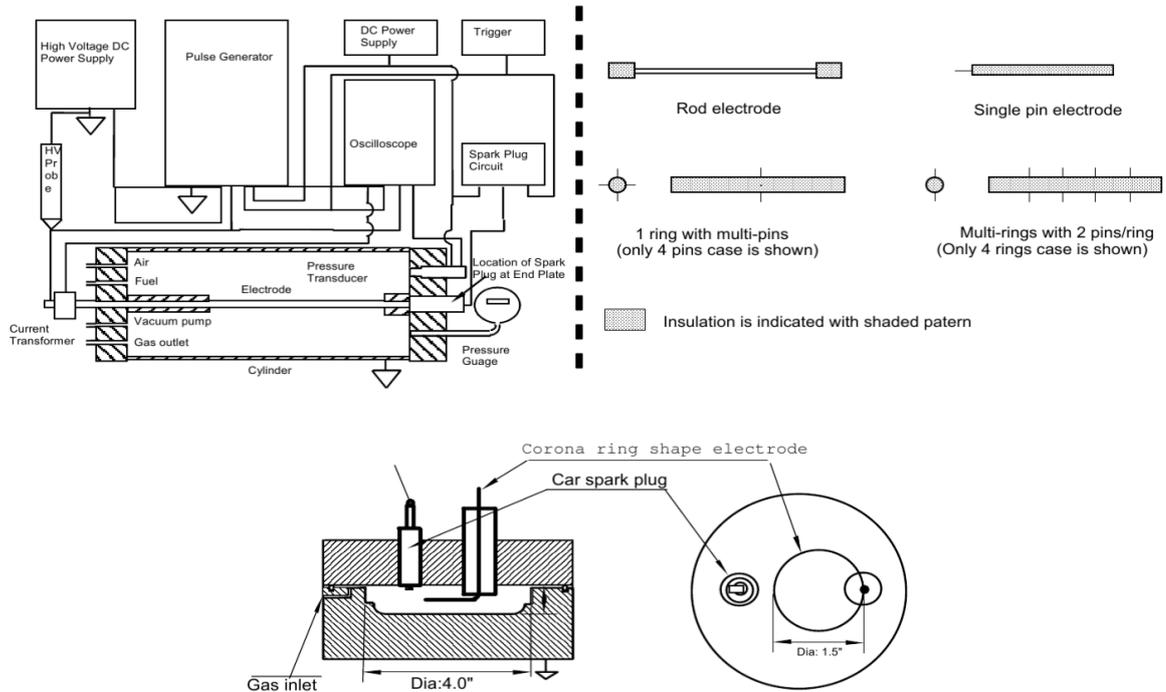


FIGURE 2.21 – En haut : Schéma du système expérimental basé sur un réacteur fil-cylindre avec les différentes électrodes étudiées. En bas : Schéma du système d'allumage automobile [53]

Sur la figure 2.22, page 45 sont présentés quelques résultats de leur étude en configuration fil-cylindre dans un mélange air/méthane à $P = 1 \text{ bar}$ à partir de la mesure en pression dans la chambre. Dans le cas où l'électrode est un fil, on observe une diminution significative du délai de montée en pression et du temps de montée lorsque l'énergie déposée dépasse $\sim 200 \text{ mJ}$. Ce changement est attribué principalement à la multiplication des décharges suffisamment énergétiques pour déclencher la combustion, qui plus est régulièrement espacées sur le fil, multipliant ainsi les sites d'allumage. La décharge couronne pulsée appliquée à une seule pointe présente de meilleures caractéristiques en terme de délai de montée en pression dans la chambre par rapport à l'arc de bougie conventionnel mais pas en terme de temps de montée (voir graphiques en bas de la figure 2.22, page 45). La configuration à 8 pointes présente par contre des performances supérieures diminuant presque par 2 le délai total de pression maximale atteinte dans la chambre par rapport à un arc de bougie.

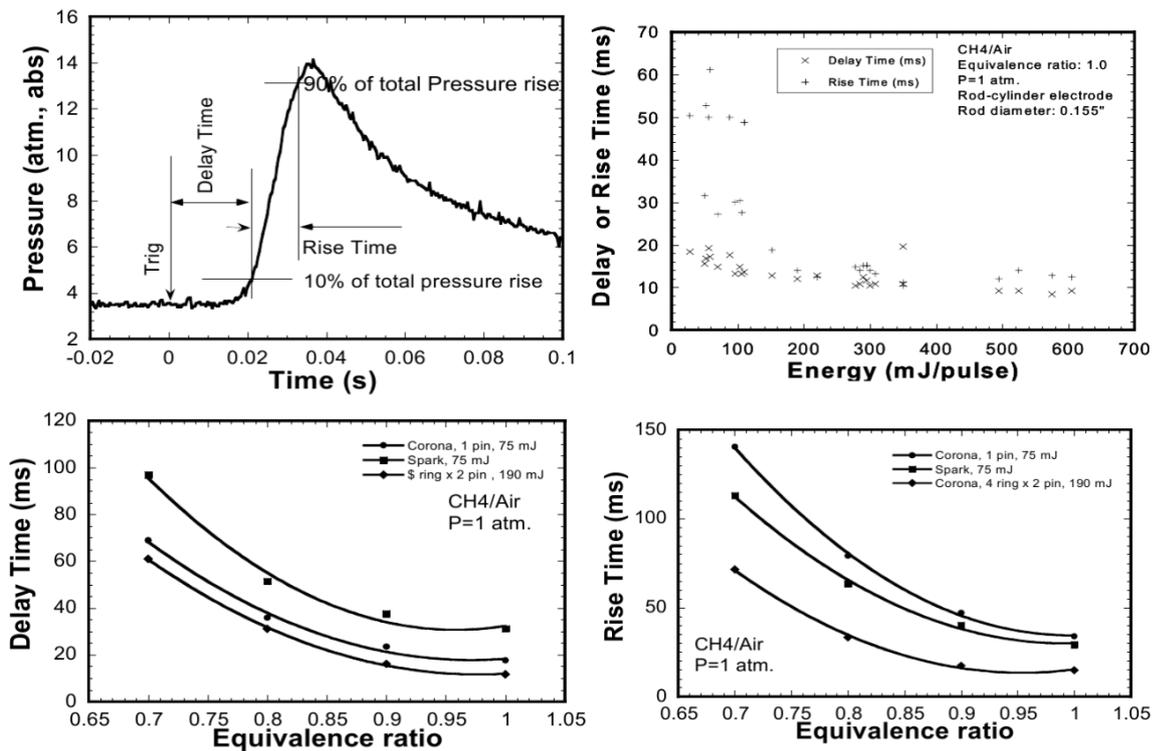


FIGURE 2.22 – En haut à gauche : Caractéristiques typiques de la pression dans la chambre et définitions du délai et du front de montée en pression. En haut à droite : délai et front de montée en pression en fonction de l'énergie déposée (méthane/air, $\phi = 1$ bar). En bas : Délai et front de montée en pression en fonction de la richesse pour un arc de bougie conventionnel et la décharge couronne pulsée appliquée à une pointe et à la configuration 4×2 pointes ([53])

Au cours de sa thèse portant sur le déclenchement de combustion en milieu diphasique, Pierre Tardiveau [55] utilise un générateur d'impulsion carrées haute-tension nanosecondes. Le signal obtenu présente un maximum à environ 20 kV avec un front de montée d'environ 5 – 10 ns et une chute en 10 ns (figure 2.23). Ses travaux sont effectués en géométrie pointe-plan et portent sur l'effet de la haute-tension pulsée dans des conditions de pression, dans l'air et un type de milieu (diphasique) s'approchant en partie des conditions moteurs. Effectivement, l'injection du mélange combustible ne se fait jamais complètement sous forme gazeuse mais plutôt sous la forme d'un spray. L'effet du champ électrique sur les gouttelettes et le dépôt d'énergie dans ce milieu diphasique est donc particulièrement intéressant à étudier. Il montrera aussi que la présence de gouttelettes augmente la tension seuil d'apparition des streamers. Le champ électrique autour des gouttelettes est modifié et devient dépendant de leur rayon et de leur constante diélectrique. Elles peuvent aussi

être modifiées et divisées. Au cours de cette thèse, il montrera aussi que les lois de similitude sont violées à partir d'une certaine pression conduisant à la disparition de la décharge streamer au-delà de cette limite (approximativement 4 – 5 *bar*) du fait d'une plus mauvaise conduction thermique dans les filaments à mesure que la pression croît induisant leur échauffement et le passage au régime dit de leader.

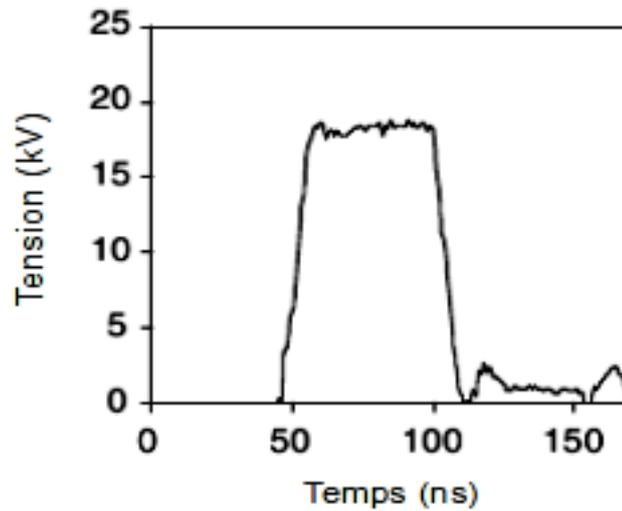


FIGURE 2.23 – Exemple de pulse de tension obtenus au cours de la thèse de Pierre Tardiveau [55]

Par la suite, Christophe Laux et col. [56] utilisent un générateur nanoseconde à fréquence de répétition élevée (30 *kHz*) capable de produire un train d'impulsions carrées d'amplitudes 5 *kV* et durant chacune 10 *ns* pour un front de montée de 2 – 3 *ns*. Les décharges sont initiées en système pointe-plan et l'étude du déclenchement de combustion est effectuée pour des pressions variant de 0,35 à 2 *bar*. Une caractéristique très particulière de cette étude tient en la tension appliquée qui est inférieure à la tension de claquage mais il montre qu'une décharge se produit tout de même après application d'un certain nombre d'impulsions si la fréquence est suffisamment élevée et la pression suffisamment faible. Pour une distance pointe-plan de 1,5 *mm*, il en faut par exemple 4 à 5 à 30 *kHz* pour 1 *bar* et plus de 1000 à la même fréquence pour 2,5 *bar*.

Leur analyse du déclenchement de combustion montre que l'énergie minimale à appliquer pour allumer diminue avec la pression (figure 2.24) et diminue jusqu'à $\simeq 1,7$ *mJ* pour un mélange à richesse $\phi = 1$ à 2 *bar* mais s'élève à 11 *mJ* pour un mélange à $\phi = 0,7$.

Par ailleurs, les mesures spectroscopiques effectuées juste après un train de décharges ayant déposé 10 mJ dans l'air à $P = 1 \text{ bar}$ montrent la présence des atomes O et N ainsi que des ions N^+ et O^+ . La température est, de plus, évaluée à 3000 K soit une valeur très suffisante pour déclencher la combustion de manière purement thermique.

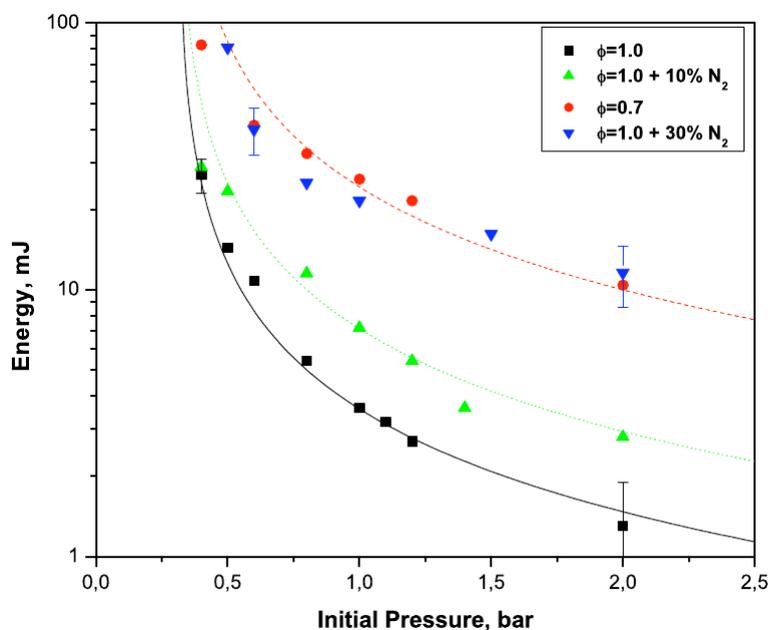


FIGURE 2.24 – Energie minimale requise à déposer dans le plasma pour déclencher une combustion en fonction de la richesse, de la pression initiale et pour 3 proportions de N_2 (0, 10 et 30%) [56]

Certains auteurs ont analysé le déclenchement de combustion par décharge nanoseconde aux températures élevées pour des pressions de l'ordre de la pression atmosphérique pour les 5 plus légers hydrocarbures saturés (de CH_4 à C_5H_{12}) [57] [58]. Pour ce faire, ils utilisent un tube à décharge inclus dans un tube à choc qui est parfois employé pour mesurer les délais d'autoinflammation d'un mélange combustible. Cette thématique fut initié par S.M. Starikovskaia et A.Yu. Starikovskii [59] [60] dans l'objectif de comparer les délais d'inflammation de mélanges soumis à une décharge nanoseconde avec les délais d'autoinflammation de ces mêmes mélanges et en déduire les mécanismes physico-chimiques sous-jacents. Le tube à choc est un tube de section circulaire ou rectangulaire divisé en 2 chambres, une courte remplie d'un gaz à haute pression du type hélium et une chambre longue remplie du mélange combustible à basse pression. Elles sont toutes 2 séparées d'une membrane qui est rompue brutalement au début de l'expérience. Le gaz à haute pression repousse alors celui

à basse pression et il se forme une onde de choc à l'interface entre les 2 gaz. Ce système est équivalent à un piston qui comprime brutalement un gaz. La compression est adiabatique et conduit à l'échauffement du mélange à brûler. La pression est maximale au moment de la réflexion de l'onde de choc et le gaz analysé a comme particularité d'avoir une pression et une température uniformes au moment de sa détente.

L'idée de A. Yu. Starikovskii et S.M. Starikovskaia fut d'appliquer une décharge nanoseconde du type onde d'ionisation rapide (ou Fast Ionization Wave : FIW) spatialement uniforme au début de la détente du gaz analysé. Ils peuvent ainsi déterminer la température, la pression et la densité derrière l'onde réfléchie en utilisant une modélisation $1D$ de la physique dans le tube à choc.

L'impulsion de tension provient d'un générateur de Marx associé à une ferrite de 40Ω en sortie et produit un signal dont l'amplitude varie entre 100 et 160 kV pour une durée de 30 – 40 ns et un front de montée de $8 kV.ns^{-1}$. Le tube à décharge est relié au générateur par une électrode plane produisant une décharge plutôt uniforme à une pression de 0,5 bar dans des mélanges $CH_4/O_2/N_2/Ar = 1 : 4 : 20 : 80$ et filamentaire à 2 bar . L'utilisation d'un tube à choc permet d'étudier le déclenchement de combustion à différentes températures initiales pouvant dépasser 2000 K et en employant ou non la décharge. Les expériences avec le méthane ont montré que la température initiale pouvait être diminuée de 600 K à 0,5 bar grâce à la décharge. D'autres expériences effectuées sur des molécules plus lourdes [61](fig. 2.25, page 49) montrent une réduction de plusieurs centaines de K sur la température minimale à appliquer pour un délai d'inflammation donné mis-à-part pour les longs délais d'inflammation avec C_4H_{10} . Pour le propane, la température initiale à délai donné est diminuée de $\sim 200 K$ quelque soit le délai étudié. La limite d'inflammation est aussi abaissée d'environ 200 K avec une molécule telle que C_5H_{12} [58]. L'énergie de la décharge est comprise entre 5 et 30 mJ bien qu'elle se situe en majorité entre 7 et 13 mJ .

2.4 Conclusion

Nous avons brièvement rappelé les principales caractéristiques des décharges haute pression couramment observées en nous concentrant avant tout sur le mécanisme de propagation

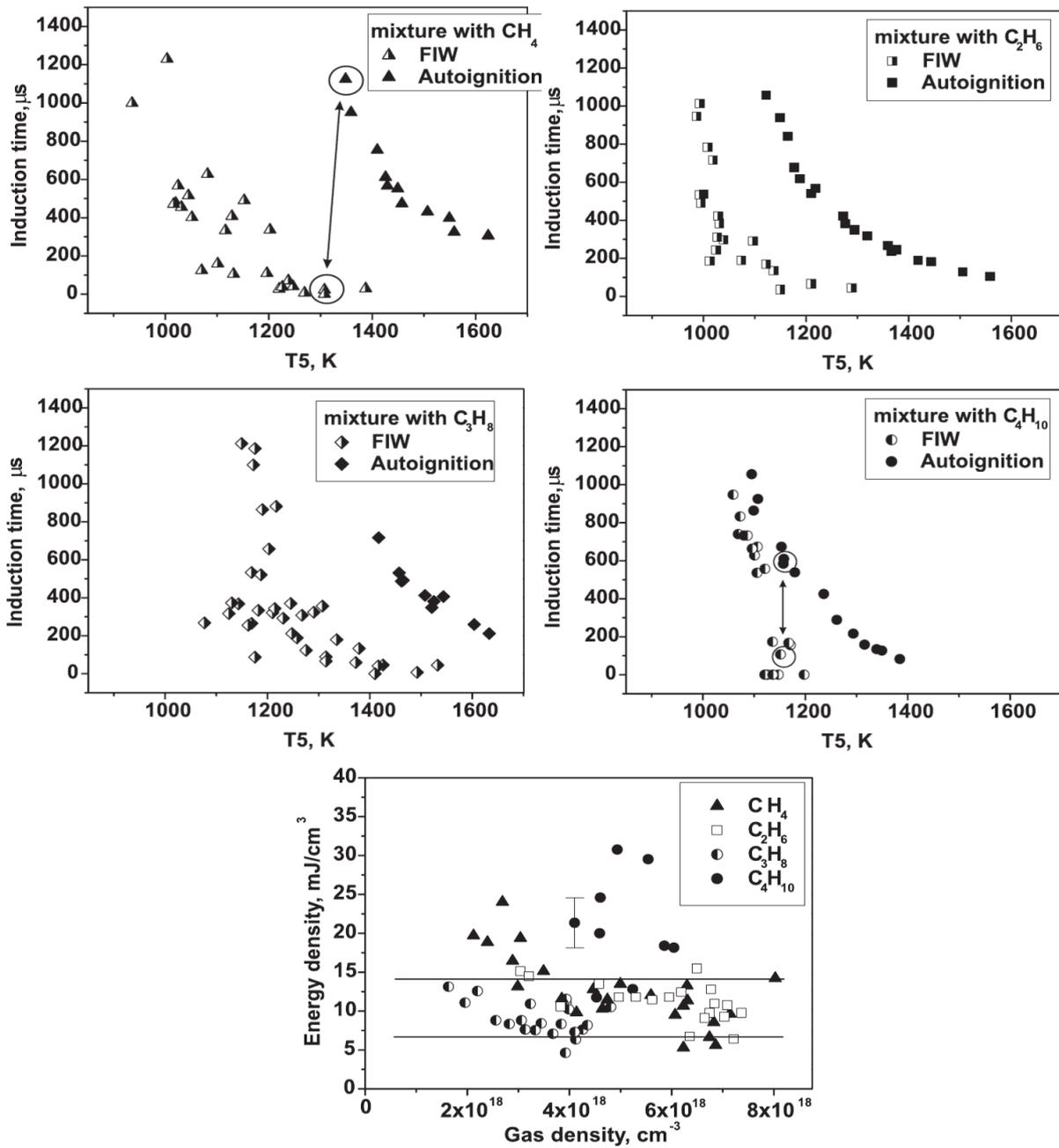


FIGURE 2.25 – Délais de déclenchement en fonction de la température initiale du mélange avec et sans plasma hors-équilibre dans différents mélanges. Extrait de [61]

du streamer puis sur les phases menant au passage à l'arc et au glow. Les champs électriques en tête de streamer atteignent des valeurs plus de 5 fois supérieures au champ de claquage dans l'air tandis que l'énergie moyenne des électrons durant les phases de streamer secondaire et d'établissement de l'arc atteignent respectivement $\sim 2,5$ et $\sim 7,5$ eV. En comparaison, la température électronique de l'arc est de l'ordre de 1 eV.

Les décharges transitoires sont donc susceptibles de produire des électrons fortement énergétiques et donc de défavoriser l'excitation vibrationnelle, source d'énergie thermique, en faveur des processus de dissociation et d'ionisation par collisions électroniques.

Dans la deuxième partie de ce chapitre, nous avons brièvement résumé les travaux de quelques équipes concernant de nouveaux systèmes d'allumage basés sur les décharges transitoires et leurs interprétations quand aux principaux radicaux formés et leur efficacité vis-à-vis du déclenchement de combustion. Ainsi, il apparaît que les radicaux hydrocarbures ont un effet important puisqu'ils peuvent former le radical OH , par interaction avec O_2 , qui est une des espèces les plus actives dans les réactions de ramification de la combustion. La formation significative d'oxygène atomique est démontrée dans plusieurs travaux. Son action très rapide (notamment pour l'oxygène excité $O(^1D)$) sur les hydrocarbures pourrait former une quantité importante de OH .

Première partie

Caractérisation de la décharge haute-tension nano-impulsionnelle

Chapitre 3

Etude et conception du générateur coaxial nano-impulsionnel

Afin d'accroître l'énergie des électrons dans une décharge, il est nécessaire d'appliquer un champ réduit E/N le plus fort possible. Ce champ doit aussi atteindre sa valeur maximale très rapidement pour ne pas laisser le temps aux phénomènes d'ionisation de s'établir dans l'espace inter-électrodes. C'est le meilleur moyen d'éviter l'écrantage prématuré du champ électrique encore croissant dont la chute ne ferait que diminuer l'énergie des électrons. De plus, une croissance trop lente de la tension pourrait laisser le temps à la décharge d'évoluer vers le régime d'arc avant même que la tension maximale prévue puisse être atteinte. Plus le front de tension est appliqué rapidement, plus le coefficient de surtension sera fort puisqu'il dépend directement de la vitesse à laquelle la décharge s'établit.

De nombreuses solutions existent pour concevoir un générateur impulsionnel haute tension permettant d'atteindre ces fortes valeurs de champ mais le principe sous-jacent reste toujours le même : d'abord un stockage lent de l'énergie puis sa restitution rapide permettant le transfert d'une grande quantité d'énergie en un temps très court et donc autorisant l'obtention des très fortes puissances instantanées. Le stockage de l'énergie se fait soit à l'aide d'inductances ou soit avec des capacités. Les bobines sont souvent utilisées lorsque le front de montée de l'impulsion n'est pas un facteur trop critique. Dans ce cas la restitution rapide de l'énergie se fait à l'aide de commutateurs à ouverture qui restent complexes à maîtriser et à optimiser alors que le stockage capacitif permet l'utilisation de commutateurs

à fermeture nettement plus performants sur la durée du changement d'état. Les générateurs de Marx constituent l'une de ces solutions.

3.1 Générateur de Marx

3.1.1 Définition

C'est un système électrique permettant d'obtenir une impulsion de tension très élevée avec des fronts de montée raides à partir d'un signal de tension continue plus faible. Alimenté par un générateur délivrant une tension continue V , il va, dans le cas idéal, la multiplier par le nombre N d'étages qui le composent fournissant ainsi la tension crête NV (Figure 3.1). Le signal obtenu prend une forme équivalente à celui de la figure 3.2 lorsqu'une simple résistance est placée comme charge en sortie du générateur. Au cours de mes travaux, un générateur de Marx à 2 étages a été utilisé (Figure 3.3)

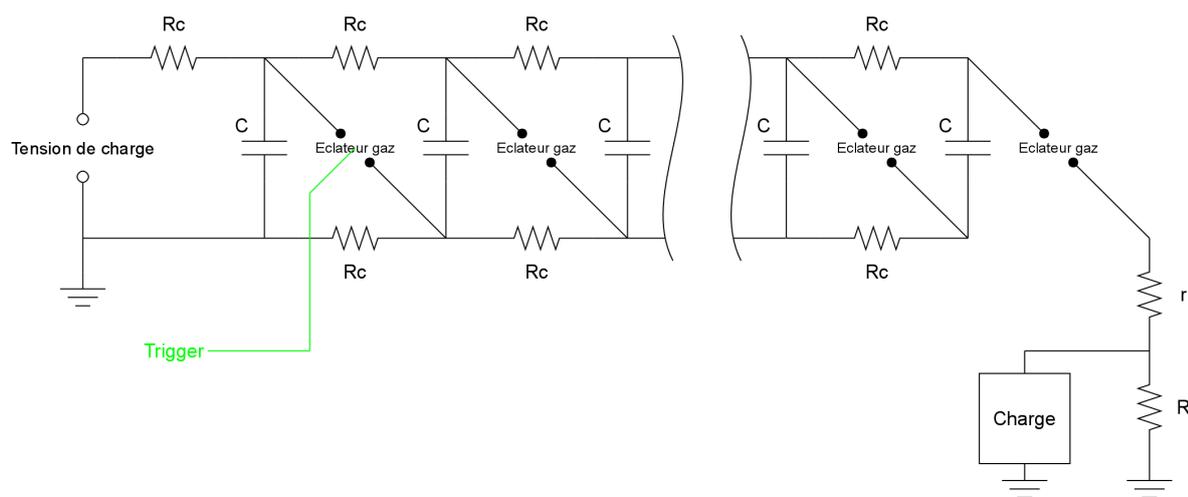


FIGURE 3.1 – Schéma d'un générateur de Marx à N étages

Le schéma d'un générateur à N étages est présenté sur la figure 3.1. On y remarque la structure en étages c'est-à-dire une succession de circuits dotés des mêmes composants à savoir un commutateur, une capacité et 2 résistances connectant l'étage n à l'étage $n + 1$ (sauf pour le dernier étage). Chaque commutateur se ferme lorsque la tension V dépasse la tension de claquage V_c ou lorsqu'un signal de commande est envoyé pour le premier étage. Dans notre cas, les interrupteurs sont des éclateurs à gaz remplis au diazote N_2 et dont la pression est réglable. Durant la première partie de ce travail, l'éclateur du premier étage se

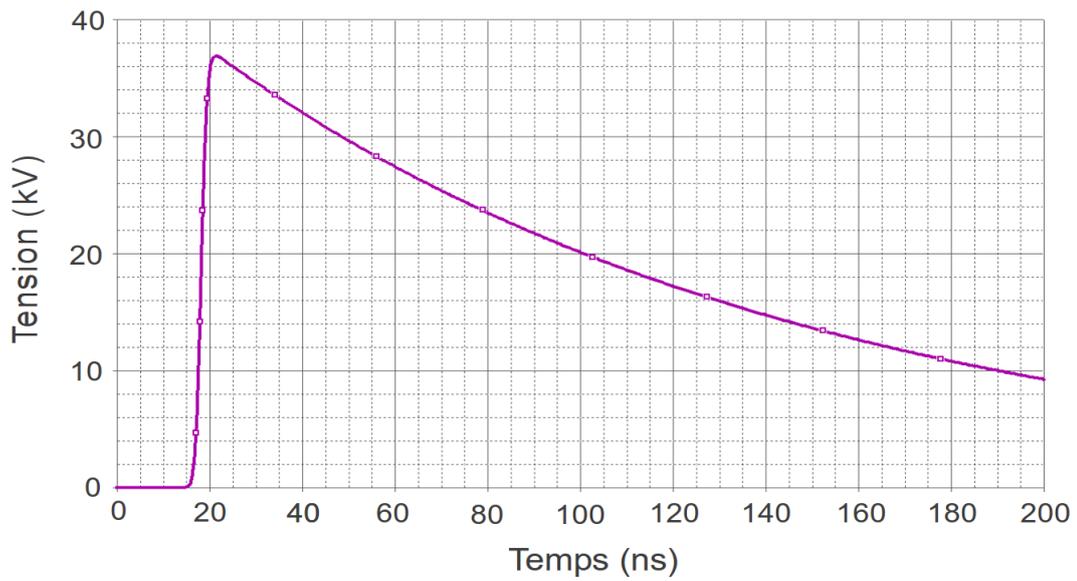


FIGURE 3.2 – Tension de sortie d’un générateur de Marx à 2 étages simulé sous Pspice (Charge C par étage : 5 nF ; Tension d’attaque : 20 kV ; Résistance de charge : $50\ \Omega$)

déclenchait par dépassement de la tension de claquage puis fut remplacé par un éclateur à fermeture commandée.

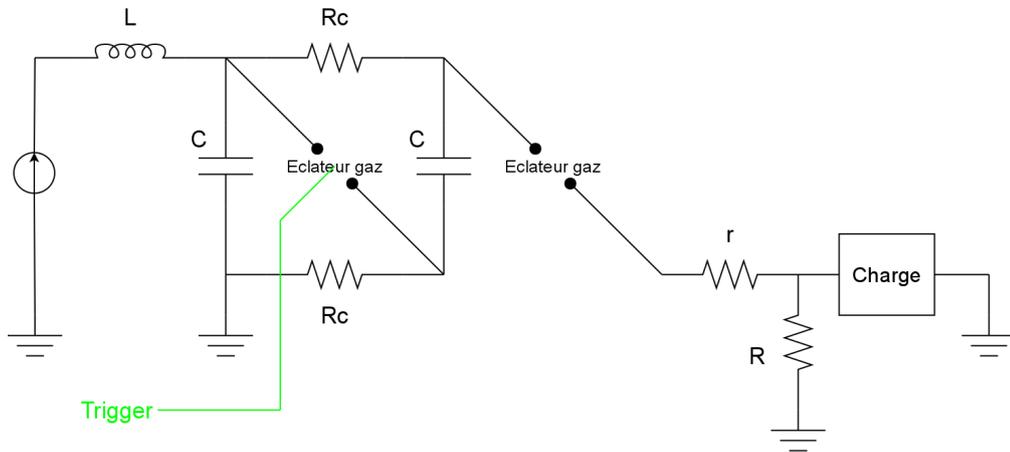


FIGURE 3.3 – Schéma du générateur de Marx à 2 étages utilisé

3.1.2 Principe de fonctionnement

La figure 3.4 présente les deux phases amenant à la production de l’impulsion haute-tension : 1/ Durant la première phase, les condensateurs sont chargés par le générateur primaire à une tension V à travers les résistances de valeurs R_c . Cette phase dure quelques

millisecondes dans notre cas.

2/ La deuxième phase correspond à la décharge des condensateurs intervenant lorsque ces derniers ont atteint la tension maximale. Le premier interrupteur est commuté en un temps très court reliant directement la borne supérieure du premier condensateur avec la borne inférieure du deuxième et portant ainsi sa borne supérieure à la tension $2V$. Le deuxième éclateur, dont la tension de claquage est réglé entre V et $2V$, s'amorce alors à son tour reliant la borne supérieure du deuxième condensateur avec la borne inférieure du troisième selon le même schéma que précédemment qui se poursuit ainsi sur les N étages. Cette phase est beaucoup plus rapide que la phase de charge. On comprend alors l'intérêt des résistances de l'étage $n - 1$ qui permettent d'isoler la borne inférieure du condensateur de l'étage n de la masse sur l'échelle de temps très courte de la commutation et aussi d'isoler la borne supérieure du même condensateur des étages précédents de la même manière.

3.1.3 Commande du déclenchement

Pour piloter le déclenchement du générateur de Marx, nous avons conçu un éclateur à 3 électrodes, 2 sphériques et une autre, située entre les deux premières, d'une géométrie plus complexe. Il constitue le premier étage du générateur. Alors que la différence de potentiel aux bornes de l'éclateur atteint sa valeur maximum en quelques millisecondes, une impulsion négative d'environ 10 kV et présentant un front de montée de moins de 20 ns est envoyé sur l'électrode centrale, amorçant la conduction entre cette dernière et l'anode. Sa tension va alors être rapidement portée à la valeur du condensateur primaire entraînant ainsi l'allumage entre l'électrode centrale et l'électrode de masse. L'impulsion négative de commande est générée par un thyatron.

3.2 Améliorations apportées au générateur

Le générateur de Marx a pour défaut de ne pas fournir une impulsion carrée sur charge résistive car le dernier interrupteur ne peut se rouvrir avant la décharge complète des condensateurs. Pour l'obtenir, il faut ainsi adapter le dernier étage de manière à pouvoir couper l'impulsion à l'instant souhaité. L'idée consiste alors en l'évacuation de l'excédent d'énergie contenu dans les condensateurs par liaison de la sortie du générateur avec un

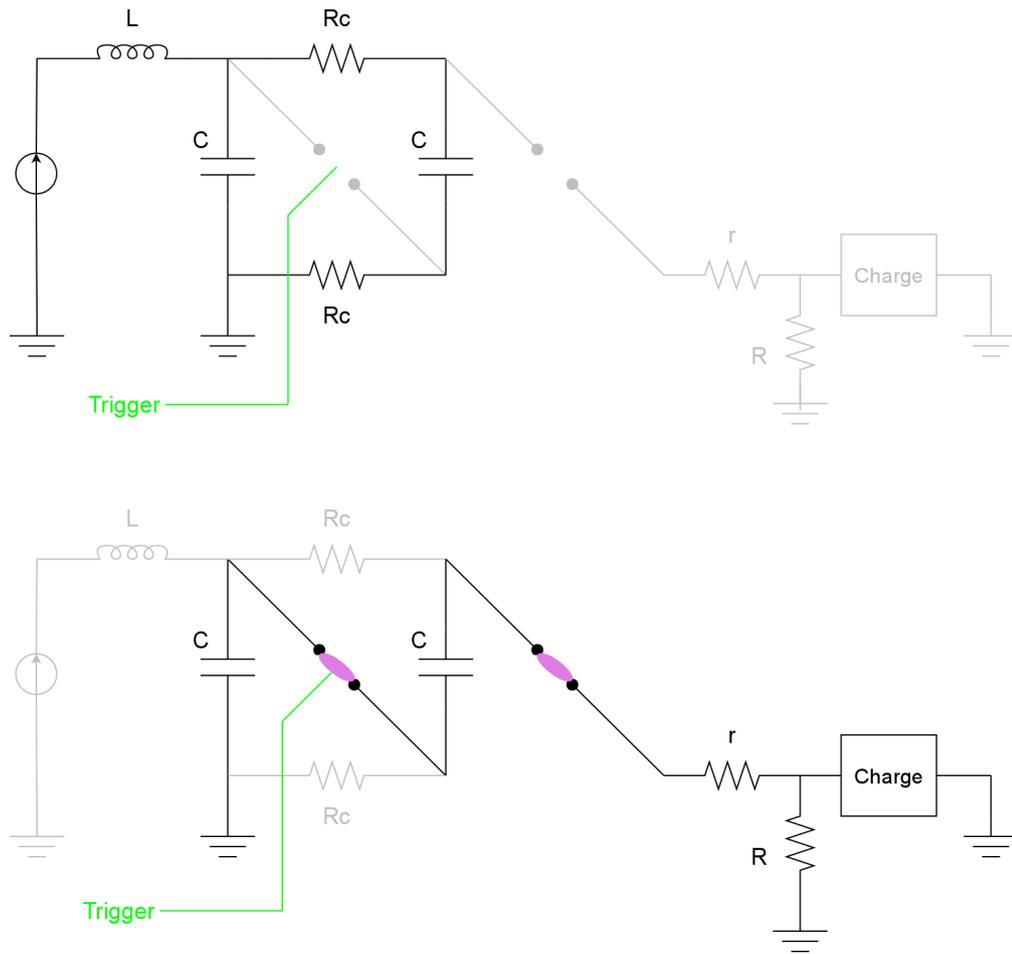


FIGURE 3.4 – Principe de fonctionnement du générateur de Marx
 En haut : Phase de charge des étages ; En bas : Phase de décharge

circuit basé sur une ligne coaxiale et deux éclateurs, un premier qu'on appellera « éclateur de sortie » et un autre qu'on appellera « éclateur de purge », servant à évacuer le surplus d'énergie qui ne nous intéresse pas (voir figure 3.5). La ligne coaxiale et l'éclateur de sortie vont en réalité à eux seuls former une impulsion presque carrée suivie d'une autre de tension moins élevée qui est gênante. Le déclenchement de l'éclateur de purge, qui se fera aussi grâce à eux, servira en fait à supprimer cette deuxième impulsion et aussi à raidir le front descendant de la première.

En réalité, pour contrôler l'instant de déclenchement de l'éclateur de purge, il serait possible d'utiliser un signal externe mais le générateur en est alors énormément complexifié. Nous utilisons alors à notre avantage les propriétés de réflexion des signaux aux extrémités de lignes coaxiales. En effet, une impulsion de tension se propageant et arrivant à l'extrémité

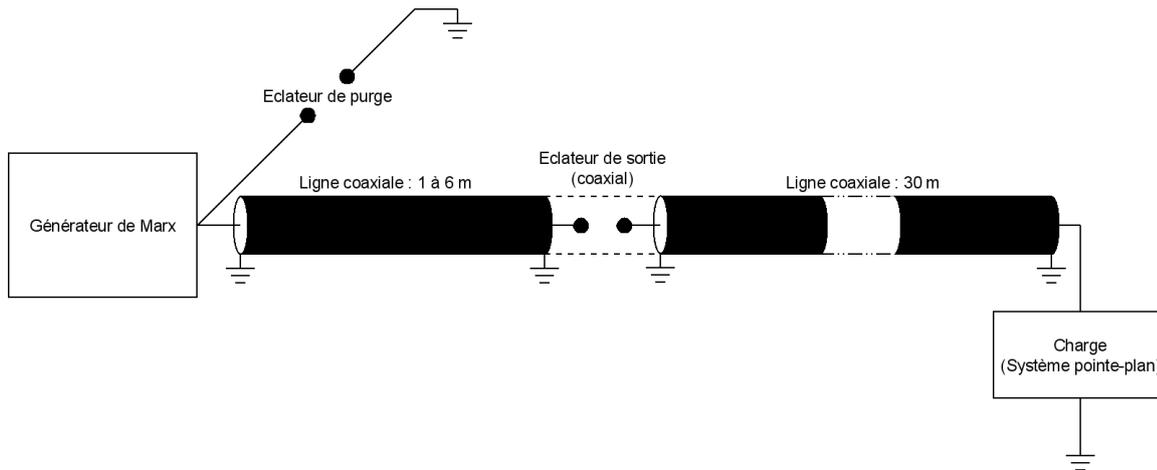


FIGURE 3.5 – Schéma électrique du système de coupure de l'impulsion en sortie du générateur de Marx

d'un câble coaxial d'impédance Z va potentiellement subir une réflexion partielle ou totale en fonction de l'impédance de charge Z_{ch} rencontrée en sortie de câble. Si Z_{ch} est infinie, l'impulsion se réfléchira complètement et s'additionnera avec une éventuelle portion de l'onde se propageant encore dans le sens aller. Si Z_{ch} est nulle, l'impulsion fera aussi demi-tour mais, en plus, la tension s'inversera pouvant alors s'annuler avec la portion de l'onde allant dans le sens aller. Si Z_{ch} est identique à Z , l'impulsion ne subira aucune réflexion en sortie de câble.

Z_{ch}	Effet sur V_{amont}
∞	rebond sans inversion
0	rebond avec inversion
Z	pas de réflexion

TABLE 3.1 – Tableau récapitulatif des propriétés de réflexion aux extrémités des câbles coaxiaux en fonction de l'impédance de charge Z_{ch} . Z est l'impédance du câble

La mise en conduction de l'éclateur de sortie n'est pas instantanée et nécessite toujours une certaine durée τ à partir du début de l'application de la tension. et il peut-être utilisé afin d'obtenir une réflexion. Pendant sa mise en conduction, son impédance Z_{ch} reste très supérieure à Z et l'impulsion va se réfléchir sans inversion de la tension (voir tableau 3.1 et figure 3.6a), page 65). Le maintien de la tension entraîne finalement le claquage complet de l'éclateur de sortie et Z_{ch} prend approximativement la valeur Z du câble coaxial puisque l'éclateur de sortie a été conçu selon une structure coaxiale dont l'impédance est la plus

proche possible de celle du câble. Le signal continue donc sa propagation sans réflexion mais une très courte impulsion s'est tout de même réfléchi avant l'amorçage (figure 3.6b), page 65). Elle servira à déclencher l'éclateur de purge provoquant un court circuit vers la masse à la sortie du Marx (figure 3.6c et d). Dans ce cas, l'onde retour va rencontrer son impédance nulle en bout de câble et reprendre le sens aller avec une inversion de la tension. Finalement, lors d'un fonctionnement correct (il arrive que l'éclateur de purge commute trop tôt ou trop tard), c'est la longueur du câble coaxial entre les deux éclateurs qui déterminera l'instant de son amorçage grâce à l'arrivée de l'onde retour et ainsi la durée de l'impulsion carrée puisque la vitesse de propagation dans un câble coaxial de 50Ω est fixe ($\simeq 20 \text{ cm/ns}$).

L'impulsion qui arrive ensuite sur l'espace inter-électrode d'impédance infinie va être réfléchi, formant une onde retour, et il en sera de même lorsque celle-ci reviendra à l'autre extrémité (avec inversion de tension car l'impédance y est nulle) et ainsi de suite. Un train d'impulsions va ainsi se former pouvant gêner l'étude de la décharge. Pour palier à ce problème, il existe deux solutions : soit allonger le câble de manière à espacer les impulsions qui disparaîtront rapidement après quelques réflexions grâce à l'atténuation dans le câble, soit mettre un circuit d'impédance Z en parallèle de l'espace inter-électrode de manière à ne pas rompre l'impédance et ainsi ne pas avoir de réflexions. C'est la première méthode qui a été choisie au cours de nos travaux car la réflexion due à la rupture d'impédance a l'avantage de multiplier par deux la tension appliquée sur l'anode, nous permettant de limiter le nombre d'étages du générateur de Marx.

3.3 Obtenir une impulsion carrée : Les différents types de commutateurs

Bien que le choix des éclateurs à gaz ait déjà été précisé dans les paragraphes précédents, une très brève étude complémentaire permettant de balayer les avancées technologiques sur les commutateurs (souvent le composant critique de ces générateurs par la taille, la durabilité, la stabilité et le coût) est présentée ici. Les générateurs à impulsions haute-tension brèves sont de plus en plus utilisés dans le domaine scientifique mais utilisent souvent des techniques de commutation très différentes. Si on omet le coût d'un commutateur et son

encombrement (ce qui est rarement le cas...), les paramètres critiques sont le jitter lorsqu'il est déclenché (c'est-à-dire la variation de la durée entre le signal de commande et l'amorçage effectif), la variation de la tension de claquage lorsqu'il ne l'est pas (stabilisant l'instant d'amorçage), le temps de mise en conduction, la tension limite supportée et la puissance limite supportée.

3.3.1 Semi-conducteurs

Il existe plusieurs technologies basées sur les semiconducteurs permettant d'obtenir des impulsions de tension de forte amplitude avec des fronts de montée allant de la centaine de picoseconde à quelques nanosecondes. On notera par exemple la technologie des transistors à avalanche et des transistors à effet de champ. Les premiers sont des transistors bipolaires prévus pour fonctionner en régime d'avalanche normalement souvent destructifs pour les composants classiques. Le courant passant peut alors croître très rapidement. L'entreprise Kentech conçoit des générateurs basés sur cette technologie produisant des impulsions pouvant atteindre une tension de 45 *kV* avec un front de montée de 150 *ps* et larges de 3 *ns*. Afin d'obtenir de telles tensions, ils mettent en série et en parallèle plusieurs modules intégrant un transistor à avalanche, chaque module pouvant fournir une tension de 6 *kV*. Ce matriçage est rendu possible par le faible jitter de chaque module n'excédant pas 20 *ps*. L'inconvénient de ce système réside dans la forme de l'impulsion qui est un front montant rapide puis un front descendant lent. Il est toutefois possible d'obtenir une impulsion carré à condition de diviser la tension de sortie par presque un facteur 2. La largeur des impulsions proposés est pour l'instant limitée à 20 *ns*.

L'utilisation des transistors à effet de champ est moins commune et ne permet pas d'obtenir des fronts de montée aussi courts mais tout de même de l'ordre de quelques nanosecondes. La fréquence de répétition et la puissance supportée par les générateurs basés sur cette technologie sont par contre supérieures et il est plus facile d'obtenir des impulsions carrées par rapport aux transistors à avalanche.

Les Drift Steps Recovery Diodes (DSRD) sont aussi utilisées depuis plus récemment [62] [63] [64] [65]. Ces composants ont pour principe l'injection de charges près de la jonction PN par application d'un pulse de tension sur le bias plus court que la durée de vie des

porteurs de charge. Les DSRDs typiques peuvent fournir des tensions de quelques kV avec des fronts de montée de l'ordre de quelques nanosecondes. A. Kardo-Sysoev a rapporté avoir obtenu des impulsions de $100 kV$ présentant un front de montée de l'ordre de $1 ns$ en utilisant une matrice de 120 DSRDs [66].

Enfin, il est possible de fabriquer des commutateurs ultra-rapides grâce aux photoconducteurs activés par laser notamment ceux composés d'Arséniure de Gallium (AsGa). Les photoconducteurs sont des isolants dont la conductivité peut s'accroître grâce aux porteurs de charge créés par un signal lumineux. En appliquant une différence de potentiel suffisante aux bornes d'un photoconducteur, on peut alors déclencher un régime d'avalanche non destructif laissant passer des courants importants. Lacassie [67] génère par cette méthode des impulsions d'une durée de $3 ns$ dont l'amplitude atteint $12 kV$. Les fronts de montée se dégradent avec l'accroissement de la tension puisqu'ils sont respectivement de $200 ps, 400 ps, 2 ns$ et $4 ns$ pour des amplitudes de $5, 8, 10$ et $12 kV$. Le jitter faible, de l'ordre de la dizaine de picosecondes faciliterait le matriçage de tels commutateurs pour atteindre des tensions supérieures.

3.3.2 Commutateurs à gaz

Les commutateurs à gaz, plus communément appelés éclateurs, sont les moins coûteux et les plus faciles à réaliser. Ils peuvent facilement supporter des tensions très élevées si leur conception est adaptée. Leurs défauts tiennent en leur entretien et leur taille souvent imposante. Ils nécessitent effectivement un nettoyage régulier pour rester dans un régime stable et leur maintien sous pression dépend d'une bouteille de gaz trop volumineuses pour envisager une miniaturisation du système. Leur stabilité en terme de tension de claquage et de jitter est aussi complexe à obtenir. Ce dernier paramètre est encore plus défavorisé lorsque plusieurs éclateurs sont reliés par exemple en série puisque dans ce cas le jitter du circuit total est la somme des jitters de chaque éclateur. Ainsi, additionner le nombre d'éclateurs peut rendre plus aléatoire le fonctionnement du système, ces aléas restant néanmoins raisonnables dans la plupart des utilisations mais devenant plus critiques dans notre cas où l'échelle temporelle est de l'ordre de la ns . Notre étude nécessite des fronts de montée particulièrement raides et le gaz utilisé se trouve justement être un paramètre particulière-

ment critique. Nous allons étudier quelques travaux précédents afin de dégager les qualités et les défauts de quelques gaz et nous verrons par ailleurs l'importance de la pression.

Choix du gaz pour les éclateurs

Les gaz utilisés pour les éclateurs ont été choisis en fonction de leurs capacités à fournir un front de montée raide, de leur facilité de mise en oeuvre notamment en ce qui concerne la tension de claquage maximale pouvant être atteinte à une pression donnée, de leur dangerosité et de leur susceptibilité à entraîner une usure de l'éclateur. Un mélange gazeux tel que l'air est par exemple aussitôt mis de côté à cause de l'oxydation qu'il va induire sur les électrodes. Divers travaux ont déjà permis d'étudier l'efficacité de différents gaz dans ce cadre applicatif. Des formules empiriques ont notamment été proposées ([68] [69]) pour calculer le temps de montée. Elles sont souvent du type :

$$\tau(ns) = \frac{k.d^n}{Z^p.E^q} \left(\frac{\rho}{\rho_0} \right)^r \quad (3.1)$$

où d est la distance inter-électrode, E le champ électrique dans l'éclateur, (ρ/ρ_0) le rapport de la densité massique du gaz de remplissage par rapport à l'air à pression atmosphérique et Z l'impédance caractéristique du générateur. Les coefficients k , n , p , q et r sont propres au gaz employé. Au cours de sa thèse de doctorat, Laurent Pecastaing ([70]) a étudié expérimentalement 3 gaz différents : le dihydrogène H_2 , le diazote N_2 et l'hexafluorure de soufre SF_6 . Il a notamment mis au point une expérience simple à partir d'un commutateur permettant de déduire quelques résultats sur ces 3 gaz. En utilisant un éclateur à géométrie coaxiale dont les électrodes sont séparées de $0,4 \text{ mm}$ et en y injectant successivement ces 3 gaz à une pression de 15 bar , il a mesuré à quelle tension le claquage se produisait et le temps de montée.

Gaz	Hydrogène	Azote	SF_6
Tension de sortie (kV)	4,9	5,8	13,9
Temps de montée (ps)	160	280	240
Pente du front de montée (V/ps)	30,6	20,7	57,9
Temps de montée calculé à partir de la formule 3.2 (ps)	100	260	270

TABLE 3.2 – Caractéristiques de claquage des gaz N_2 , H_2 et SF_6 pour une pression de 15 bar et une distance inter-électrodes de $0,4 \text{ mm}$ [70]

Ces résultats sont présentés dans le tableau 3.2. On peut voir que le front de montée le plus raide est obtenu avec le SF_6 qui présente une pente presque deux fois plus raide par rapport à l'hydrogène. Mais pour notre générateur, le paramètre qui nous intéresse n'est pas la raideur du front de montée à une pression donnée mais sa raideur à une tension de claquage donnée. Et il serait peu judicieux de déduire de ce tableau qu'à tension de claquage donnée et donc à pression plus basse pour le SF_6 par rapport à l'hydrogène, le résultat serait aussi tranché. D'autant plus qu'on remarque très souvent que, pour tout gaz, la pente du front de montée est plus forte à mesure que la pression augmente. Pecastaing a d'ailleurs effectué une série d'expériences plus précises avec l'hydrogène à partir desquelles il est possible de mieux apprécier son efficacité par rapport au SF_6 . Premièrement en utilisant le même éclateur dont la distance inter-électrode peut varier de 0,4 à 1,5 mm et en faisant varier la pression de 5 à 45 bar, il effectue une série de mesures qui lui permettent de tracer l'évolution de la tension de sortie en fonction du produit *pression* × *distance* inter-électrodes (figure 3.7, page 66)

La tension de sortie augmente avec le produit pd et peut-être approximée par la tendance quasi-linéaire représentée en trait plein :

$$V = 0,62 \times (p.d)^{0,95} \quad (3.2)$$

On peut déduire de cette courbe que pour obtenir la tension de claquage de 13,9 kV observée avec 15 bar de SF_6 pour $d = 0,4$ mm, il faut se placer à $p.d \simeq 27$ bar.mm avec l'hydrogène. Pecastaing a aussi étudié l'effet de la variation du temps de montée en fonction de la pression et de la distance inter-électrodes (Figure 3.8, page 66). Il en déduit qu'accroître la pression de 45% pour une distance inter-électrode constante améliore le temps de montée de 30% malgré l'augmentation de $p.d$ et donc de la tension de claquage. En prenant par exemple sur ces courbes la valeur de la pression $p \simeq 27$ bar correspondant à $d = 1$ mm pour retrouver $p.d \simeq 27$ bar.mm et donc une tension de claquage d'environ 14 kV, on trouve un temps de montée de ~ 175 ps bien inférieur au temps de montée observé avec le SF_6 pour la même tension de claquage. On peut aussi prendre le point limite à $p = 20$ bar pour $d = 1,4$ mm (afin de se rapprocher de la valeur en pression du test avec le SF_6) correspondant aussi à $p.d \simeq 27$ bar.mm, soit une tension de claquage

d'environ 14 kV , et voir que le temps de montée correspondant est de 210 ps , une valeur encore inférieure à celui correspondant à 15 bar de SF_6 . Toutes ces performances tiennent du fait qu'augmenter la pression (et diminuer en contrepartie la distance) fait diminuer très efficacement le temps de montée à tension de claquage donnée.

L'étude ne permet pas de savoir s'il serait possible d'obtenir avec de l'hydrogène un temps de montée rivalisant avec celui du SF_6 pour une pression équivalente à tension de claquage égale mais on observe que les performances sont même meilleures avec une pression légèrement supérieure. Et d'après la forme des 4 courbes sur la figure 3.8, page 66, il est même assez raisonnable d'estimer que pour 15 bar d'hydrogène et toujours $pd \simeq 27\text{ bar.mm}$ ($d \simeq 1,8\text{ mm}$), le temps de montée ne surpasserait pas ou seulement de peu celui obtenu avec 15 bar de SF_6 . De plus, en terme de dangerosité, le SF_6 a pour défaut de se décomposer en fluorures potentiellement très toxiques sous l'effet d'un arc électrique. Même si l'hydrogène est aussi particulièrement dangereux à cause de son explosivité, la détection d'une éventuelle fuite de ce gaz est bien plus aisée contrairement aux différents sous-produits du SF_6 . C'est donc à la fois pour les performances de l'hydrogène très correctes et sa non-toxicité que ce gaz a été choisi pour l'éclateur fournissant l'impulsion finale à la sortie du générateur. Pour tous les autres éclateurs intervenant dans la conception du générateur, l'azote a été jugé suffisamment performant et bien moins dangereux que les deux autres gaz. Il faut tout de même souligner l'importance de la montée en pression pour raidir le front de montée, effet qui a d'ailleurs été qualitativement vérifié quels que soient le gaz et la distance inter-électrodes. Et on peut d'ailleurs remarquer un effet équivalent sur le graphique 3.8. Prenons par exemple tous les points à $P = 40\text{ bar}$ qui sont ceux pour lesquels le temps de montée varie le plus entre $d = 1\text{ mm}$ et $d = 1,6\text{ mm}$ passant de $\sim 145\text{ ps}$ à $\sim 170\text{ ps}$ (soit $\sim 20\%$). La tension de claquage est quand à elle montée de $\simeq 21\text{ kV}$ à $\simeq 32\text{ kV}$ d'après la formule 3.2 soit une augmentation de plus de 50%.

3.4 Conclusion

La conception du générateur, étape importante de cette étude, fut entreprise dans un souci d'obtenir un matériel adaptable et nous permettant de faire varier les paramètres primordiaux que sont la tension et la largeur temporelle de l'impulsion ce qui n'est pour

l'instant impossible avec du matériel industriel. Ce générateur, de conception coaxiale, nous a permis de porter la tension de 40 à 70 kV pour un front de montée de 2 ns et une durée impulsionnelle variant de 10 ns à 60 ns . Son autre intérêt est de couper brutalement la tension grâce à la conception d'un système de purge du surplus d'énergie alliant 2 éclateurs et une ligne coaxiale de longueur variable permettant de contrôler la durée de l'impulsion. Le classique générateur de Marx est le système primaire fournissant l'énergie et surtout une tension très élevée. Bien que parfois instable dans la durée d'utilisation notamment lorsqu'il est longtemps et intensément mis à contribution, il nous permet de contrôler la tension de sortie en variant la tension dans les éclateurs ou simplement en lui ajoutant des étages (ce que nous n'avons pas mis en oeuvre au cours de cette étude nous limitant à 2 étages). Son jitter, contrôlé par l'éclateur du premier étage, a pu être diminué jusqu'à ~ 10 ns nous laissant la possibilité d'étudier les caractéristiques de la post-décharge par spectroscopie Raman exigeant aussi de porter la fréquence à 10 Hz . Nous allons maintenant analyser les techniques employées pour étudier les décharges issues du générateur nano-seconde en nous penchant sur le protocole expérimental.

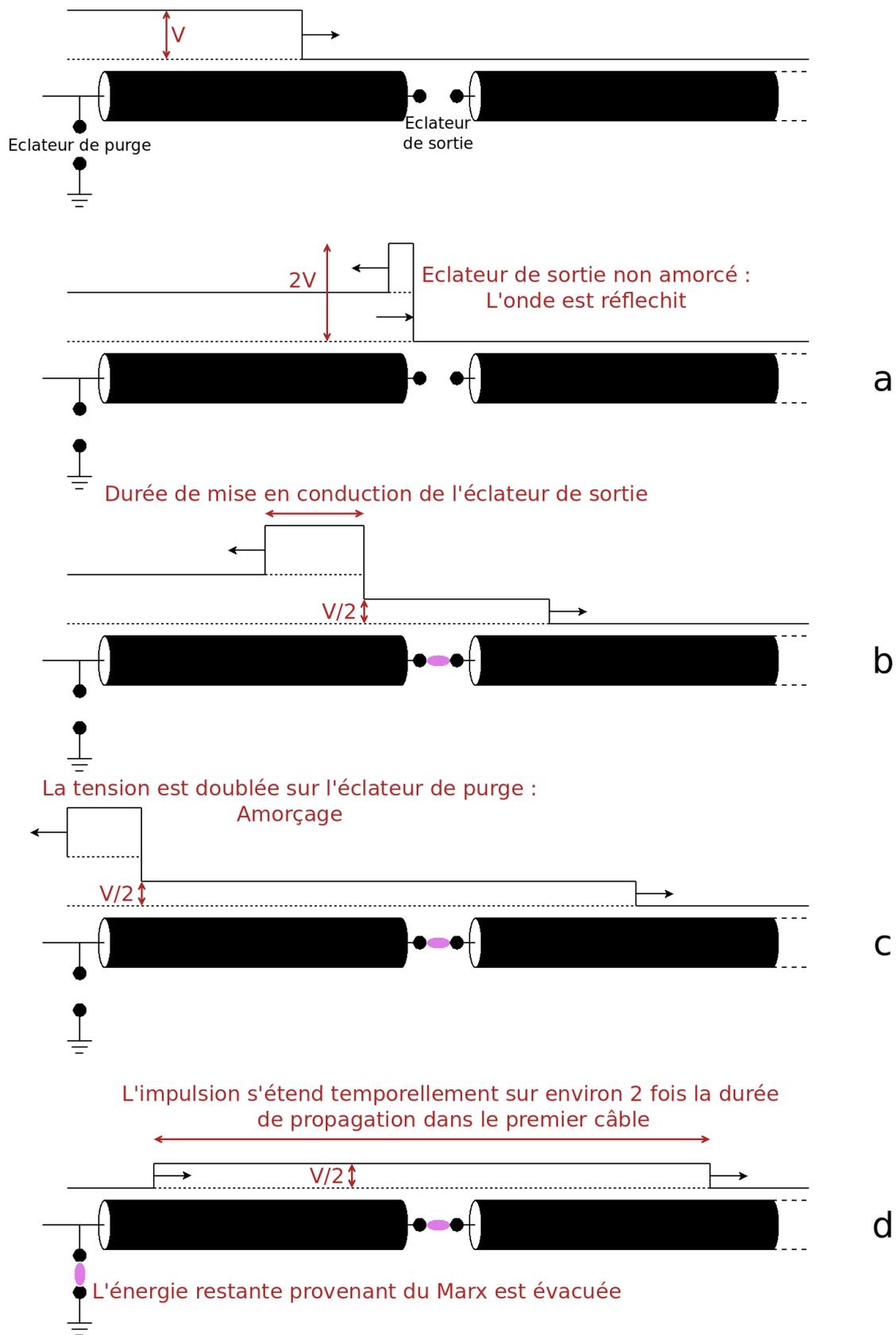


FIGURE 3.6 – Schéma électrique du système de coupure de l'impulsion en sortie du générateur de Marx

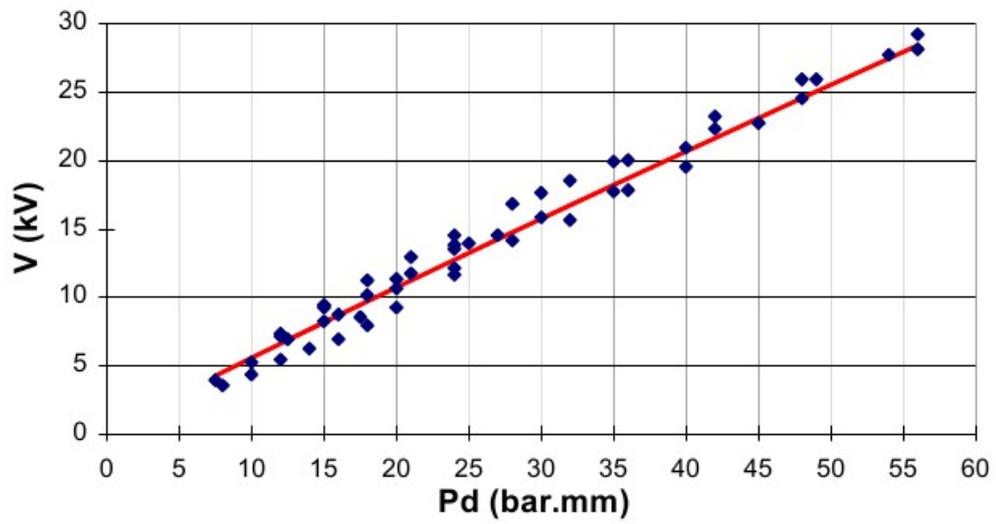


FIGURE 3.7 – Variation de la tension de sortie en fonction du produit pression \times distance inter-électrodes dans l'hydrogène [70]

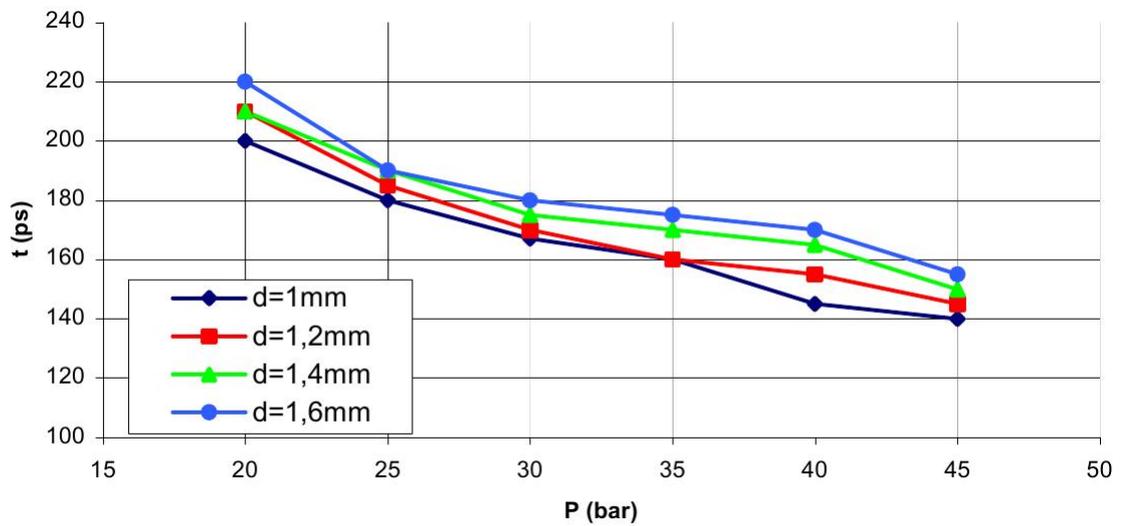


FIGURE 3.8 – Durée du front de montée en fonction de la pression P pour 4 valeurs de distance inter-électrodes dans l'hydrogène [70]

Chapitre 4

Méthodologie expérimentale

Le dispositif expérimental est présenté sur la figure 4.1 sur laquelle on retrouve la structure générale du générateur. Les décharges étudiées ont été systématiquement amorcées en géométrie pointe-plan, le tout étant installé dans une enceinte à haute pression de géométrie cylindrique homologuée pour résister jusqu'à 200 bar. Nous avons régulièrement fait varier la distance inter-électrodes de 1 *cm* à 2,5 *cm* même si certaines expériences ont nécessité de réduire l'espace entre l'anode et la cathode à seulement 4 *mm*. La géométrie de l'enceinte de rayon $R = 4$ *cm* et $L = 12$ *cm* est donc suffisante pour contenir cet ensemble. Le rayon de courbure de la pointe, mesuré au microscope, reste aux alentours de ~ 100 μm bien que variant légèrement après l'application de quelques séries de décharges. Les mélanges N_2/O_2 et air/propane ont exclusivement été employés sachant que la concentration de propane n'a jamais dépassé 12% en proportion de l'air. La limite d'inflammabilité se situant entre 2 et 8%, il n'a pas été nécessaire d'aller au delà de la valeur précédente déjà trop élevée pour obtenir la propagation d'une flamme mais qui se révéla tout de même utile pour étudier l'effet du propane sur la qualité de la décharge.

La caractérisation des décharges a nécessité l'utilisation de plusieurs diagnostics incluant principalement des mesures de tension V et de courant I et l'imagerie rapide des décharges réalisée à l'aide d'une caméra ICCD (CCD intensifiée) à ouverture rapide. L'intégration de ces dispositifs est aussi représentée sur la figure 4.1.

La structure coaxiale du générateur a rendu délicates les mesures de tension. De plus, les fortes variations de la tension et du courant observées sur des échelles de temps de

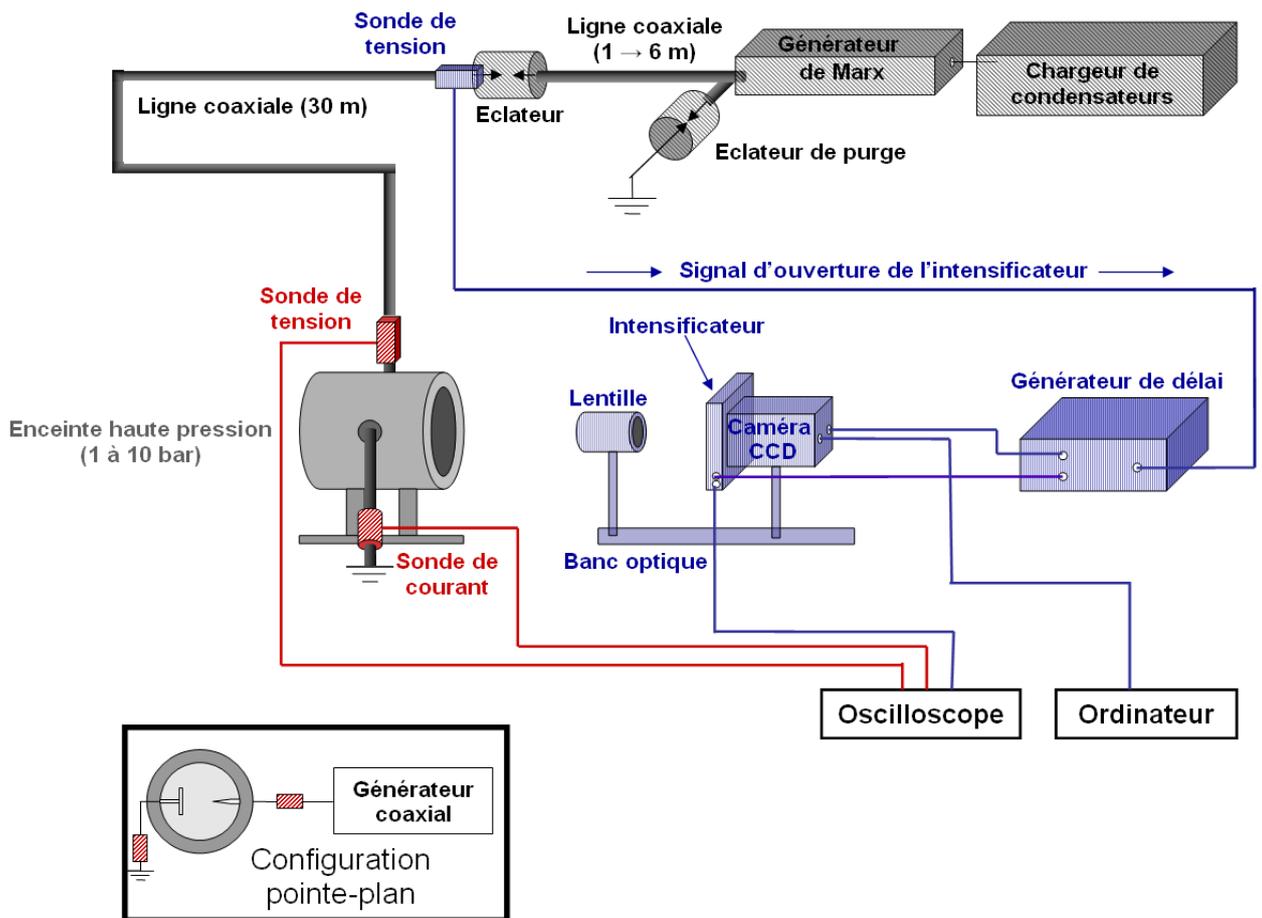


FIGURE 4.1 – Schéma du système expérimental (En rouge : Mesures électriques ; En bleu : Systèmes d'imagerie)

l'ordre de la ns complique leur synchronisation pour en déduire la puissance dissipée et les énergies. A titre d'exemple, un espacement des sondes de courant et de tension de seulement 1 m sur la ligne coaxiale va engendrer un décalage entre les signaux de 4 ns alors que le front de montée de la tension est de l'ordre de 2 ns et que le courant peut parfois varier de plusieurs dizaines d' A en 1 ns .

Les ruptures d'impédance provoquées par les sondes peuvent aussi impacter sur la forme finale de la tension arrivant à la pointe. En particulier, les sondes capacitives de fabrication industrielle sont à exclure justement pour ce problème puisque leur installation va nécessiter la mise à nue du câble coaxial sur une longueur trop conséquente. De plus, la tension à la pointe peut ne pas être équivalente à celle mesurée avec les sondes si certaines précautions ne sont pas prises.

Leur encombrement est aussi souvent important et leur bande passante limitée à la centaine de MHz (une sonde Lecroy capacitive de 20 kV est limitée à 100 MHz) alors qu'il devient nécessaire d'utiliser une bande passante de l'ordre du GHz pour obtenir une mesure correcte de fronts de montée de l'ordre de la ns .

La mesure du courant est moins problématique bien qu'il faille toujours se rappeler qu'il se subdivise en 2 parties distinctes : le courant capacitif lié à la brutale variation de tension aux bornes de la capacité parasite de l'espace inter-électrodes et le courant de décharge associé à la collecte ou à l'émission des charges aux électrodes. Toutes les mesures électriques ont été effectuées à l'aide d'un oscilloscope Lecroy d'une bande passante de 500 MHz , avec une fréquence d'échantillonnage de 2 GS/s et dont les voies peuvent supporter jusqu'à 10 V/div .

4.1 Mesures électriques

4.1.1 Sondes de tension coaxiales

Le générateur a été conçu dans le but d'obtenir une impulsion de tension la plus stable possible en amplitude et présentant un front montant et un front descendant raides. C'est pour cela qu'un câble coaxial a été utilisé. Comme il a été précédemment expliqué, une mesure classique de la tension rajouterait une impédance parasite et ne nous donnerait pas une mesure valable à cause de la bande passante limitée. Il est donc préférable d'adapter l'impédance de la sonde avec celle du câble.

Toutes les sondes de tension utilisées pour des signaux de plusieurs dizaines de kV fonctionnent selon le principe du diviseur capacitif. La figure 4.2 en rappelle le principe. La figure 4.3 illustre la réalisation pratique de ce diviseur C_1 est la capacité entre l'âme et un cylindre conducteur et C_2 la capacité entre ce même cylindre et la gaine du câble. Pour cela, il faut introduire autour du diélectrique du câble le cylindre conducteur ainsi qu'un isolant d'épaisseur contrôlée pour empêcher tout contact avec la gaine (voir figure 4.3). Une petite cavité est effectuée dans la gaine et cet isolant pour effectuer une mesure de la tension sur le cylindre. Le tout est placé dans un boîtier disposant de deux connecteurs coaxiaux haute-tension (radiall $THT - 20$) pour le brancher au milieu de deux lignes coaxiales (de

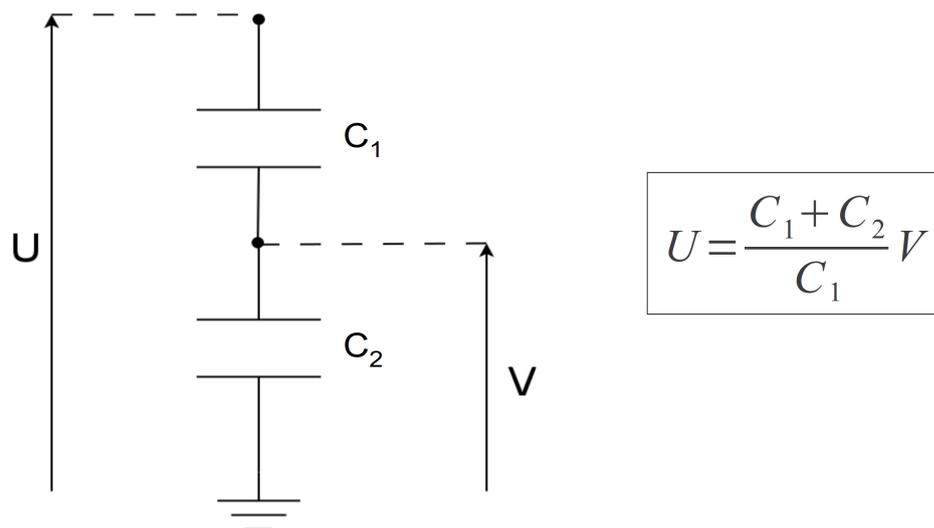


FIGURE 4.2 – Schéma d'un diviseur capacitif

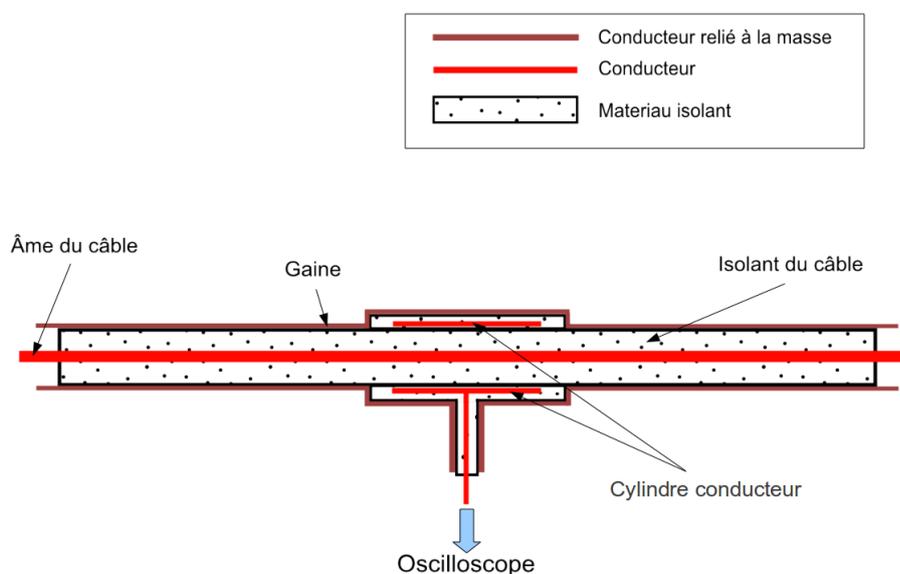


FIGURE 4.3 – Schéma en coupe transverse de la sonde de tension coaxiale fabriquée au laboratoire

type *RG213U* ou *KX4*). La calibration des sondes est effectuée en comparant leurs valeurs à celles obtenues avec une sonde de tension capacitive commerciale (modèle limitée à 40 kV en tension continue) pour une impulsion de tension à front de montée plus lent que ceux recherchés ($T_m \simeq 20 \text{ ns}$).

Deux de ces sondes ont été conçues. L'une d'elle est chargée de restituer le plus correctement possible le signal de tension à la pointe et se retrouve placée le plus près possible de

cette dernière afin de réduire au minimum l'erreur de mesure due aux pertes par atténuation dans le câble coaxial long de plusieurs dizaines de mètres. Cette technique présente malgré tout un défaut lié à l'impossibilité de placer la sonde à moins de 40 cm de la pointe de part la taille de l'enceinte. Puisque le signal de tension subit une réflexion due à la rupture d'impédance entre le câble et la pointe, la superposition de l'onde aller et de l'onde retour ne représentera pas parfaitement la tension à la pointe à cause du décalage temporelle entre le front d'onde aller et le front retour (voir Schéma 4.4). L'imperfection sera d'autant plus importante que la distance entre la sonde et la pointe sera grande.

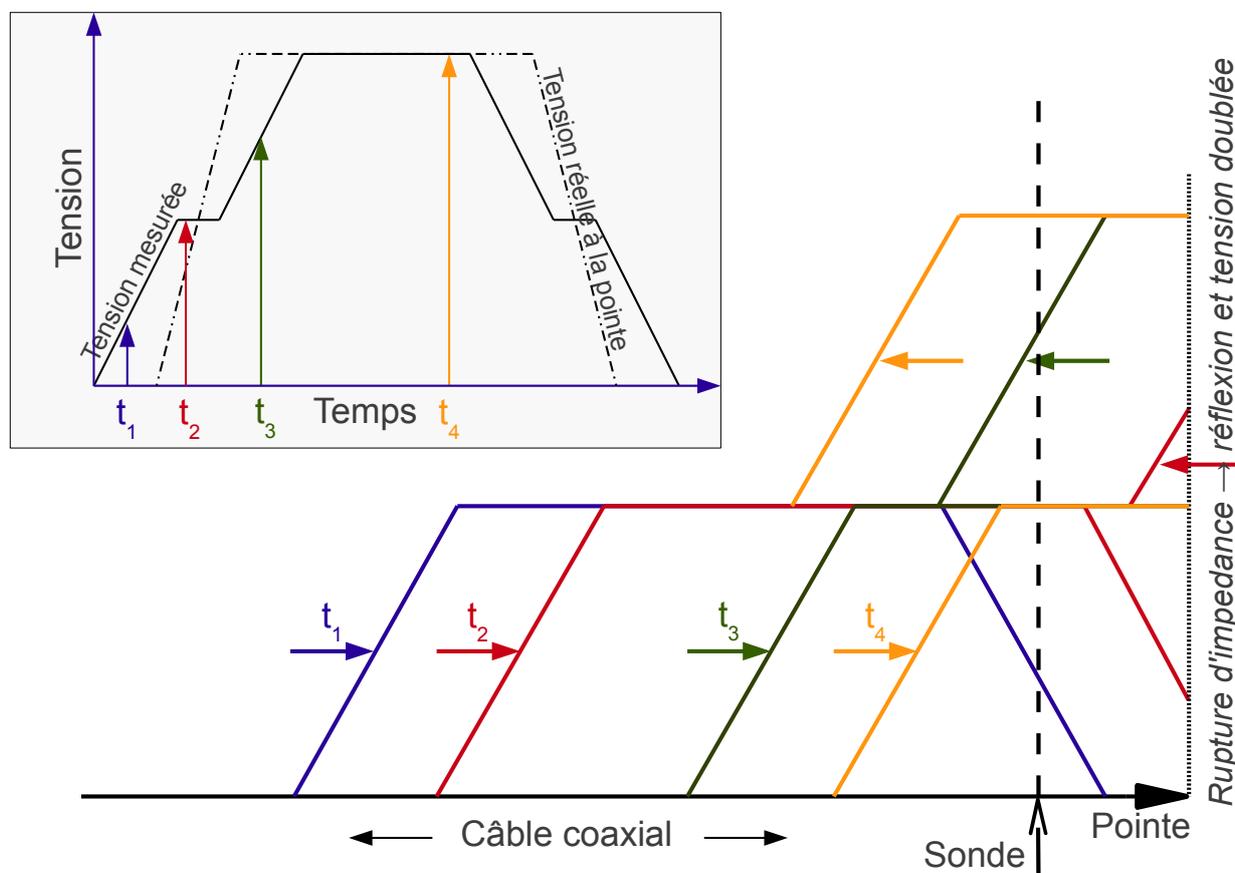


FIGURE 4.4 – Schéma expliquant les différences observées entre le signal réel à la pointe et le signal de tension mesuré modifié par la distance entre la sonde et la pointe. La même impulsion est représentée se propageant dans le câble coaxial en 4 instants successifs et se réfléchissant à la pointe. La fenêtre ci-dessus à gauche représente la tension observée à la sonde en fonction du temps et la tension réelle à la pointe.

Le signal de tension mesuré présente une rupture dans le front par rapport au signal réel mais la véritable durée du front s'en déduit facilement puisqu'il s'agit de la durée de la première partie avant le méplat (représentant le front de l'onde aller) ou de celle entre

le méplat et le maximum (représentant le front de l'onde retour). Finalement il est aisé de retrouver la forme réelle du signal de tension à la pointe. La largeur à mi-hauteur de l'impulsion se trouve être effectivement le délai entre le centre du méplat initial et celui du méplat final.

Une autre technique consiste au contraire à placer la sonde à une distance suffisante pour que le recouvrement de l'onde aller et de l'onde retour ne puisse pas intervenir. La reconstruction de la tension à la pointe sera effectuée en superposant les deux ondes et en tenant compte de l'atténuation préalablement mesurée. On prend malgré tout soin de ne pas éloigner la sonde plus qu'il n'est nécessaire afin d'éviter une atténuation trop importante. En effet bien que l'atténuation puisse être facilement mesurée permettant ainsi de retrouver la valeur maximale de la tension, il est moins évident de retrouver la forme des fronts montant et descendant vu que l'atténuation prend une valeur différente pour chaque harmonique de l'onde.

Les 2 techniques furent utilisées au cours de l'étude, certaines expériences ayant été effectuées avec une distance minimale de 40 *cm* entre la pointe et la sonde et pour d'autres une distance d'environ 8 *m* a été laissée empêchant un recouvrement des impulsions aller et retour pour ceux ayant une durée inférieure à 80 *ns* (la vitesse de propagation étant théoriquement de 5 *ns/m*).

4.1.2 Sonde de courant coaxiale

Le courant I est mesuré à partir de la cathode (soit le plan dans notre cas puisqu'une tension positive est appliquée à la pointe) pour des raisons de simplicité technique. La sonde de courant correspond à une simple prise de tension sur le circuit sortant de la cathode en essayant de respecter la structure coaxiale d'impédance 50 Ω de la totalité du circuit. Les tensions maximales atteintes étant souvent très élevées (jusqu'à plusieurs *kV*), un atténuateur ou un shunt est placé au milieu du circuit afin de ne pas surcharger les voix de l'oscilloscope (voir figure 4.5). La cathode est un plan carré en cuivre de 5 *cm* de côté soit une taille relativement importante par rapport à la distance anode-cathode dépassant rarement 2 *cm*. Les autres masses correspondent à la surface de l'enceinte, d'un diamètre de 8 *cm* et la pointe est approximativement placée en son centre. Une telle configuration

limite les bouclages des lignes de champ issues de la pointe et des charges de l'espace inter-électrodes créées ailleurs que sur la cathode et ne fausse donc pas la mesure du courant.

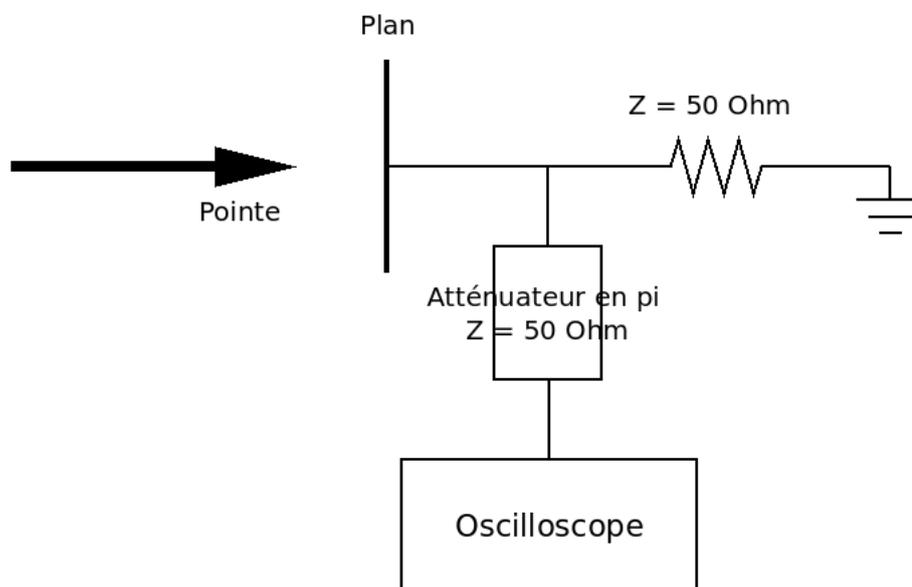


FIGURE 4.5 – Schéma illustrant les dimensions caractéristiques des éléments du gap et la méthode mesure du courant

4.1.3 Gestion des délais de propagation de l'information liés à la position des sondes et aux différences de longueur des câbles de mesure

Les impulsions de tension utilisées pour la caractérisation physique de nos décharges ont souvent une largeur à mi-hauteur de 10 ns et leurs fronts de montée de $\simeq 2 \text{ ns}$. Or, la vitesse de propagation d'une onde dans un câble coaxial d'impédance $Z = 50 \Omega$ est de $\simeq 5 \text{ ns/m}$. Le placement différent des sondes sur la ligne coaxiale (la sonde de tension est souvent placé 8 m avant le gap alors que la sonde de courant est connectée au plan) va entraîner un décalage temporel des signaux très important sur des signaux aussi brefs. De même, si les câbles de mesure des deux sondes ne sont pas de la même taille, un décalage temporel supplémentaire interviendra. Il est donc nécessaire de recalibrer systématiquement les signaux de tension et de courant entre eux après la mesure. Deux méthodes sont utilisables : Soit mesurer très précisément la longueur de câble séparant les deux sondes, soit utiliser les pics de courant capacitif associés aux fronts de montée de la tension. La deuxième méthode est la plus précise. En l'utilisant, Il nous est possible de recalibrer les signaux avec une précision de $\simeq 1 \text{ ns}$. Le courant capacitif est défini par la relation :

$$I_c = C_{gap} \frac{dV}{dt} \quad (4.1)$$

où C_{gap} est la capacité de l'espace inter-électrodes. Au front de montée en tension correspondra toujours un pic de courant de l'ordre de l'A dans nos expériences, valeur assez élevée donc souvent facilement repérable dans certains cas particuliers. Par exemple, nous pouvons limiter fortement le développement d'une décharge en portant la pression à de très fortes valeurs (plus de 10 *bar*) dans l'enceinte. Le courant le plus significatif mesuré est alors le courant capacitif, il se démarque très nettement des autres composantes du courant. En dérivant le signal de tension, on obtient le courant capacitif calculé et il suffit de mesurer le délai entre le pic correspondant au front de montée et celui repéré sur le signal de courant mesuré pour obtenir le décalage temporel précis entre les deux signaux.

4.2 Imagerie rapide

Deux modèles de caméra furent utilisés au cours de cette étude. Elles ont toutes deux en commun la capacité de pouvoir exposer le photo détecteur à la lumière sur une durée très brève de l'ordre de la nanoseconde. Ce temps d'exposition peut-être varié autant qu'on le souhaite à la nanoseconde près, la seule limite étant le temps d'ouverture minimum. La première caméra, une ATMEL, est associée à un intensificateur qui permet des temps d'exposition aussi faibles que 3 *ns*. La seconde est une Princeton PIMAX 2 capable de s'ouvrir durant 2 *ns* et disposant d'un mode particulièrement utile en combustion, le mode burst. Ce mode permet à la caméra d'enregistrer une succession d'images séparées par un cours délai (de l'ordre de la dizaine de μs). Elles sont toujours placées à la perpendiculaire de la décharge. Le photodétecteur des 2 caméras dispose d'une résolution maximale de $\simeq 1 \text{ Mpx}$ (1024×1024) mais nous les avons souvent utilisées avec une résolution de 512×512 . Effectivement, chaque pixel de l'image correspond alors à la somme de la lumière accumulée sur un carré de 4 pixels sur le CCD rendant la mesure 4 fois plus sensible. Ce mode (appelé binning 4×4) s'avère utile en cas de faible exposition nécessitant une amplification du signal électrique sortant du CCD si importante qu'elle entraîne une détérioration de la qualité de l'image par le bruit. Une première sonde de tension placée en sortie du générateur fournit le signal de déclenchement de la caméra. La longueur du câble haute-tension en sortie de

générateur permet de retarder l'arrivée de l'impulsion sur la pointe de plus de 150ns laissant un délai suffisant à l'intensificateur de la caméra pour s'ouvrir.

4.3 Conclusion

Notre étude est entièrement axée sur l'analyse des décharges en géométrie pointe-plan et pour des pressions allant de 1 bar à 10 bar , toujours dans l'air, pur ou avec une proportion de propane proche des limites d'inflammabilité (2,25 à 8%). L'enregistrement des caractéristiques électriques des décharges issues d'impulsions de tension aussi courtes (souvent d'une largeur temporelle de $\simeq 10\text{ ns}$), et à fronts de montée aussi rapides ($\simeq 2\text{ ns}$) demande d'être vigilant quant aux décalages temporels issus des variations de position des sondes et de la longueur des câbles de mesure. Le repérage du courant capacitif par la dérivation du signal de tension et sur le signal du courant mesuré, permet de résoudre ce problème de décalage. Les sondes ont par ailleurs été conçues selon une structure coaxiale réduisant au minimum les perturbations sur le signal de tension et la mesure elle-même. Enfin, un système d'imagerie rapide basé sur des caméras ICCD Atmel et Princeton nous ont permis de caractériser efficacement la décharge grâce à leur capacité à intensifier la lumière reçue et à pouvoir effectuer des acquisitions aussi courtes que 2 ns .

Chapitre 5

La décharge diffuse

5.1 Description générale des décharges obtenues

Dans un premier temps, le générateur mono-impulsionnel nano-seconde fut utilisé avec une tension crête et une distance inter-électrodes fixées respectivement à $\simeq 43 \text{ kV}$ et $1,6 \text{ cm}$. La durée de l'impulsion haute-tension (calculée par la largeur à mi-hauteur) fut aussi réglée à une valeur constante de $\simeq 10 - 12 \text{ ns}$. L'étude des premières décharges s'est faite majoritairement à 1 bar même si la pression est un paramètre facilement modifiable.

La figure 5.1 montre une image de la décharge obtenue avec un temps d'ouverture de 50 ns . Les paramètres sont ceux décrit précédemment. La décharge se développe de la pointe vers le plan et présente dans sa totalité une structure ovoïde dont on peut estimer le volume à environ 200 mm^3 dans l'exemple de cette figure. Le courant atteint des valeurs allant jusqu'à plusieurs dizaines voir centaines d'ampères après jonction entre la pointe et le plan et l'énergie déposée dépasse plusieurs dizaines de mJ . Dans cette configuration inter-électrodes et à une pression de 1 bar , la forme diffuse de la décharge tend à disparaître en faveur d'une décharge filamentaire lorsque la tension est abaissée en dessous de 35 kV . De la même manière, à 43 kV , la forme filamentaire apparaît lorsque la pression est portée à une valeur supérieure à $1,4 \text{ bar}$. Un exemple de décharge filamentaire est présenté sur la figure 5.2, obtenue en augmentant la pression jusqu'à 2 bar . Elle est typique d'une décharge streamer avec des courants plus faibles que la décharge diffuse.

Un autre paramètre critique est la longueur de l'impulsion. Un accroissement de sa

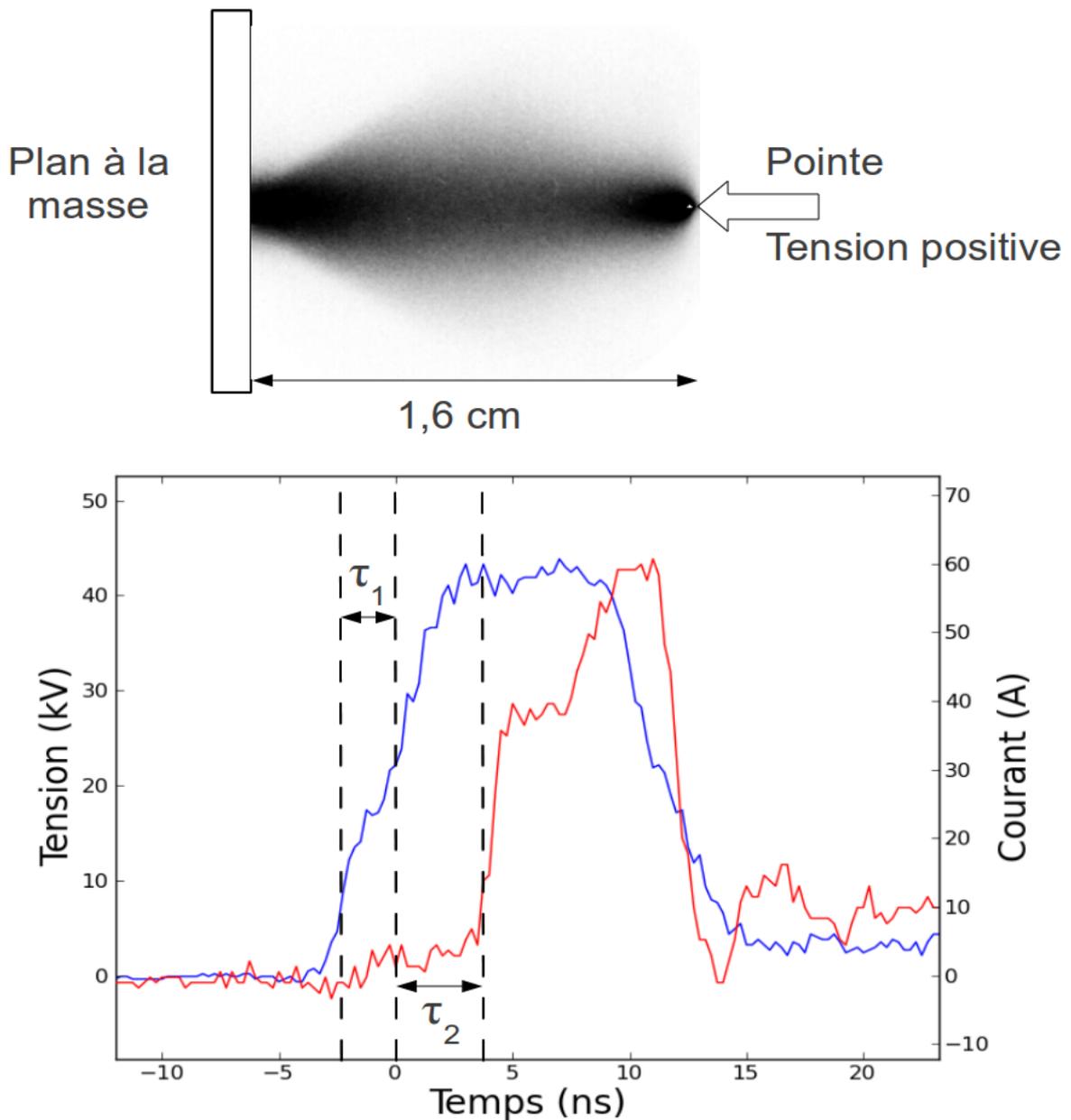


FIGURE 5.1 – Image de la décharge diffuse associée à la tension et au courant sur un intervalle d’exposition incluant intégralement la durée de l’impulsion de tension ($p = 1 \text{ bar}$, $V = 43 \text{ kV}$, $d = 1,6 \text{ cm}$, $T = 12 \text{ ns}$). τ_1 et τ_2 sont respectivement les durées des 2 phases propagatives de la décharge étudiées dans la section suivante.

valeur conduit à une constriction de la décharge diffuse sur l’axe pointe-plan montrant que le dépôt d’énergie à un instant donné après la jonction s’effectue sur un volume de plus en plus petit contenu autour de cet axe. Parallèlement, la valeur du courant ne cesse de croître à mesure que la durée de l’impulsion augmente et peut alors atteindre des valeurs de plusieurs centaines d’ampères tandis que la résistance de la décharge peut chuter à des

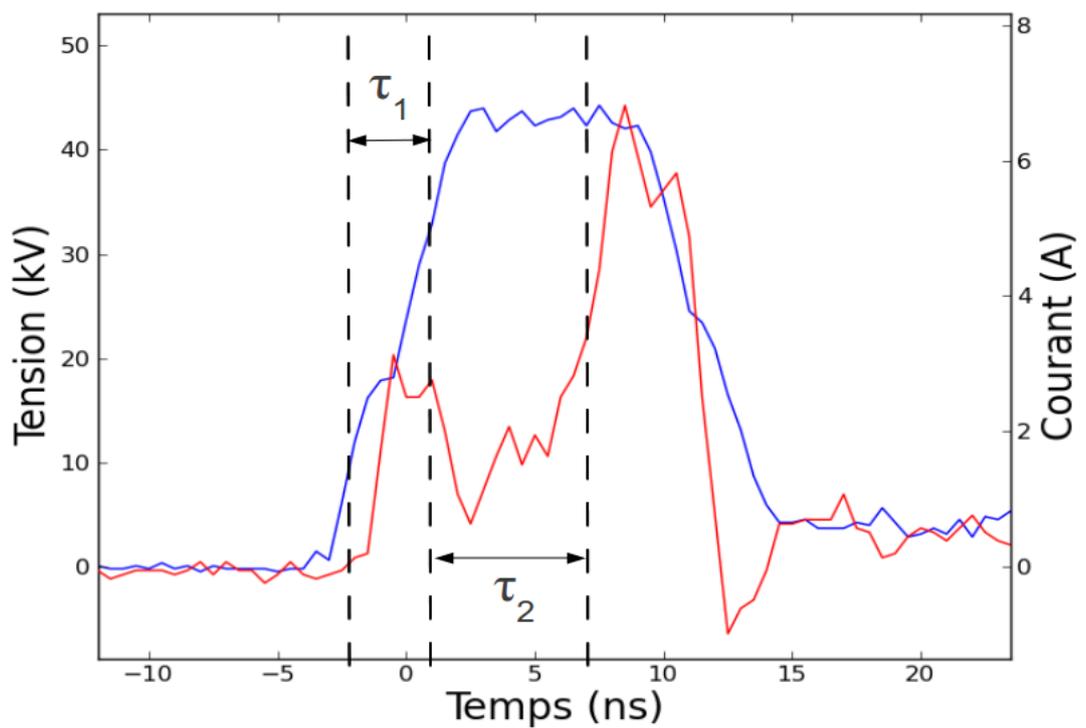
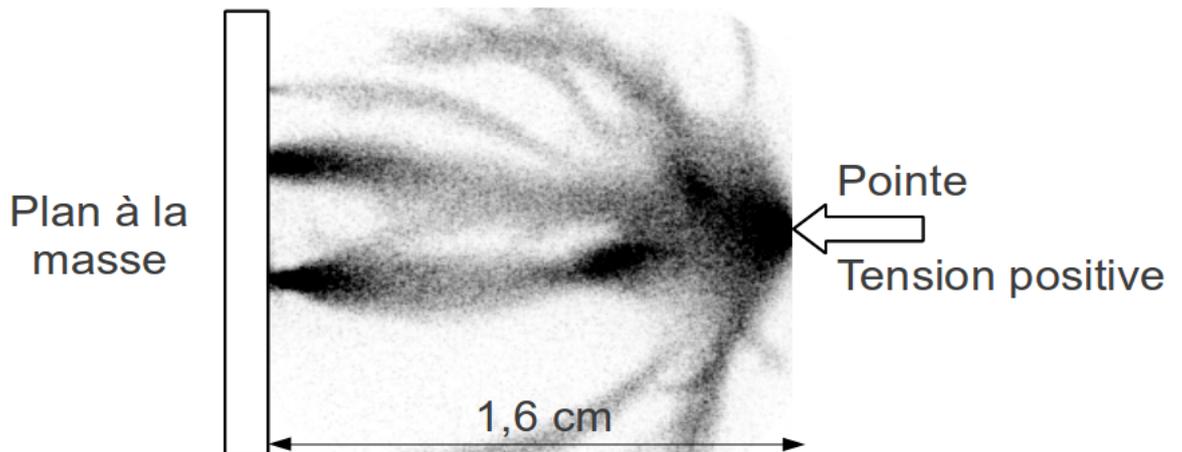


FIGURE 5.2 – Image d’une décharge filamentaire associée à la tension et au courant sur un intervalle d’exposition incluant intégralement la durée de l’impulsion de tension ($p = 2 \text{ bar}$; $V = 43 \text{ kV}$; $d = 1,6 \text{ cm}$; $T = 12 \text{ ns}$). τ_1 et τ_2 sont respectivement les durées des 2 phases propagatives de la décharge étudiées dans la section suivante.

valeurs inférieures à 500Ω . La tension restant à des valeurs très élevées, ce régime ne peut pas être assimilé à un régime d’arc.

5.2 Décharge diffuse et transition vers le régime filamentaire

La figure 5.3 montre une succession d'images prises sur plusieurs décharges équivalentes à une pression de 1 *bar*. Chaque image représente les premiers instants de la décharge obtenue en ouvrant toujours l'intensificateur de la caméra avant l'application de la tension puis en le refermant successivement à un instant plus éloigné au cours de l'impulsion. Le temps indiqué correspond à la durée entre le front montant de l'impulsion de tension et l'instant de fermeture de l'intensificateur. Dans cet exemple, on observe la jonction entre la pointe et le plan s'effectuant en moins de 4 *ns*. Deux phases de propagation puis une phase de conduction peuvent être distinguées, la première étant semblable au développement radial d'un glow alors que la deuxième correspond à sa jonction avec le plan. La décharge présente une structure large et à symétrie cylindrique par rapport à l'axe pointe-plan.

De la même manière, l'évolution temporelle de la décharge filamentaire à 2 *bar* est présentée sur la figure 5.4. La jonction entre la pointe et le plan s'effectue toujours mais moins rapidement que la décharge diffuse (11 *ns*). On aperçoit toujours deux phases de propagations, la première étant semblable au glow de la décharge diffuse avec une taille inférieure alors que la deuxième est d'une nature complètement différente puisqu'elle correspond à la propagation de filaments à partir de ce glow.

5.2.1 Phase propagative : glow sphérique

Que la décharge soit diffuse ou filamentaire (à 2 *bar*), une sphère lumineuse se développe à partir de la pointe sur une durée de l'ordre de quelques *ns* (2,5 *ns* sur l'exemple à 1 *bar*), toujours au cours du front de montée de l'impulsion puis elle stoppe son extension lorsque la tension atteint son maximum et devient constante. On appellera τ_1 la durée de cette phase (voir figures 5.1, 77 et 5.2, 78). Par ailleurs, la décharge démarre toujours approximativement au même instant (entre 0 et 1 *ns*) à chaque impulsion. A mesure de son développement, on observe une forte intensification lumineuse près de la pointe. La surface d'accroche de cette sphère sur la pointe se situe sur son extrémité à fort rayon de courbure et ne s'étend pas sur ses parois rectilignes. Son rayon dépasse souvent 5 *mm* à 1 *bar* et sa vitesse de propagation est d'environ 4.10^8 m.s^{-1} . A l'extension maximale de la sphère, la valeur du courant atteint quelques ampères après avoir augmenté de manière exponentielle

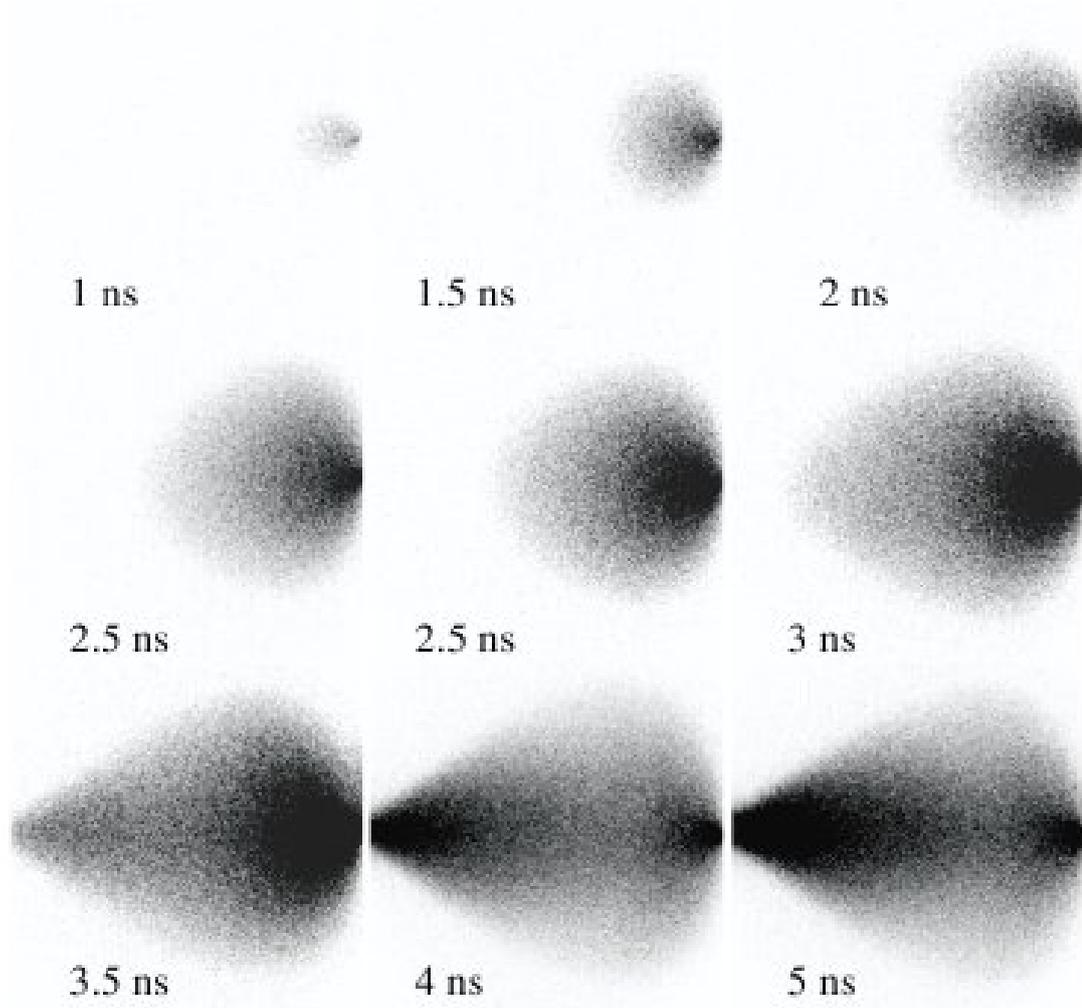


FIGURE 5.3 – Evolution temporelle de la décharge diffuse à 1 *bar* ($V = 43 \text{ kV}$; $d = 1,6 \text{ cm}$; $T = 12 \text{ ns}$)

montrant ainsi que la dérive électronique vers la pointe augmente rapidement à mesure que cette sphère s'agrandit. A 2 *bar*, le rayon de la sphère n'est déjà plus que du tiers de celui à 1 *bar*.

5.2.2 Phase propagative : jonction au plan

Dans le cas de la décharge diffuse, la sphère commence à changer de forme et s'étire le long de l'axe pointe-plan, à partir de l'instant où la tension se stabilise, prenant ainsi une allure conique bien symétrique jusqu'à atteindre le plan. Cette phase, très rapide, dure environ 1 *ns* et le courant reste à peu près constant, ou décroît légèrement, ne dépassant pas la valeur maximale atteinte à la fin de la phase d'extension du glow sphérique. On

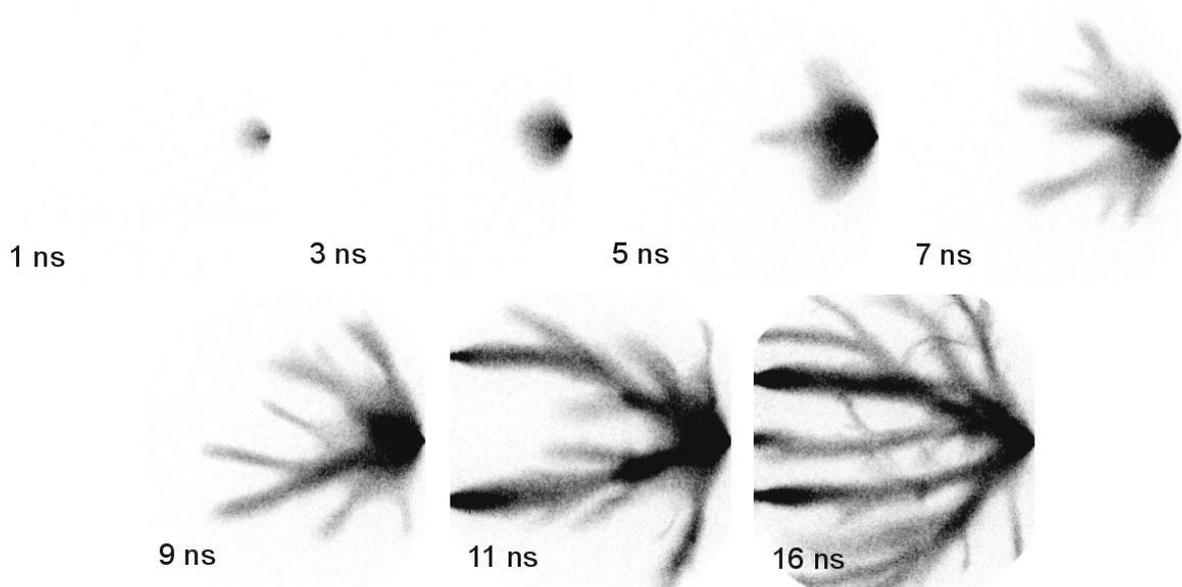


FIGURE 5.4 – Evolution temporelle de la décharge filamentaire à 2 bar ($V = 43$ kV ; $d = 1,6$ cm ; $T = 12$ ns)

appellera τ_2 la durée de cette phase (voir figures 5.1, page 77 et 5.2, page 78). Lorsque la pointe du cône entre en contact avec le plan, on observe une soudaine augmentation du courant correspondant à une réorganisation du potentiel électrique entre les deux électrodes associée à une injection d'électrons depuis la cathode. Ce type de jonction au plan est valable si, à la fin de la phase propagative du glow, celui-ci se trouve relativement proche du plan. Cette condition peut-être modifiée en fonction de la valeur du coefficient de surtension U/U_s (où U est la tension maximale atteinte par l'impulsion, et U_s la tension seuil ou minimale à appliquer pour obtenir le claquage dans le gap considéré) dont l'accroissement permet de propager le glow plus en amont dans l'espace inter-électrodes. Elle peut-être également modifiée par la distance pointe-plan. La déformation de la sphère vers un cône n'apparaît que pour de fortes valeurs de U/U_s ou des faibles valeurs de d et de P .

Sur la figure 5.5 sont représentés les oscillogrammes de la tension et du courant pour différentes distances inter-électrodes associés à une image de la décharge à 1 bar à la fin de la première étape de la phase propagative. On remarque que la durée du développement du glow, τ_1 , reste à peu près la même sur les différentes acquisitions contrairement à la durée de la phase de jonction au plan, τ_2 , qui croît avec la distance inter-électrodes. En

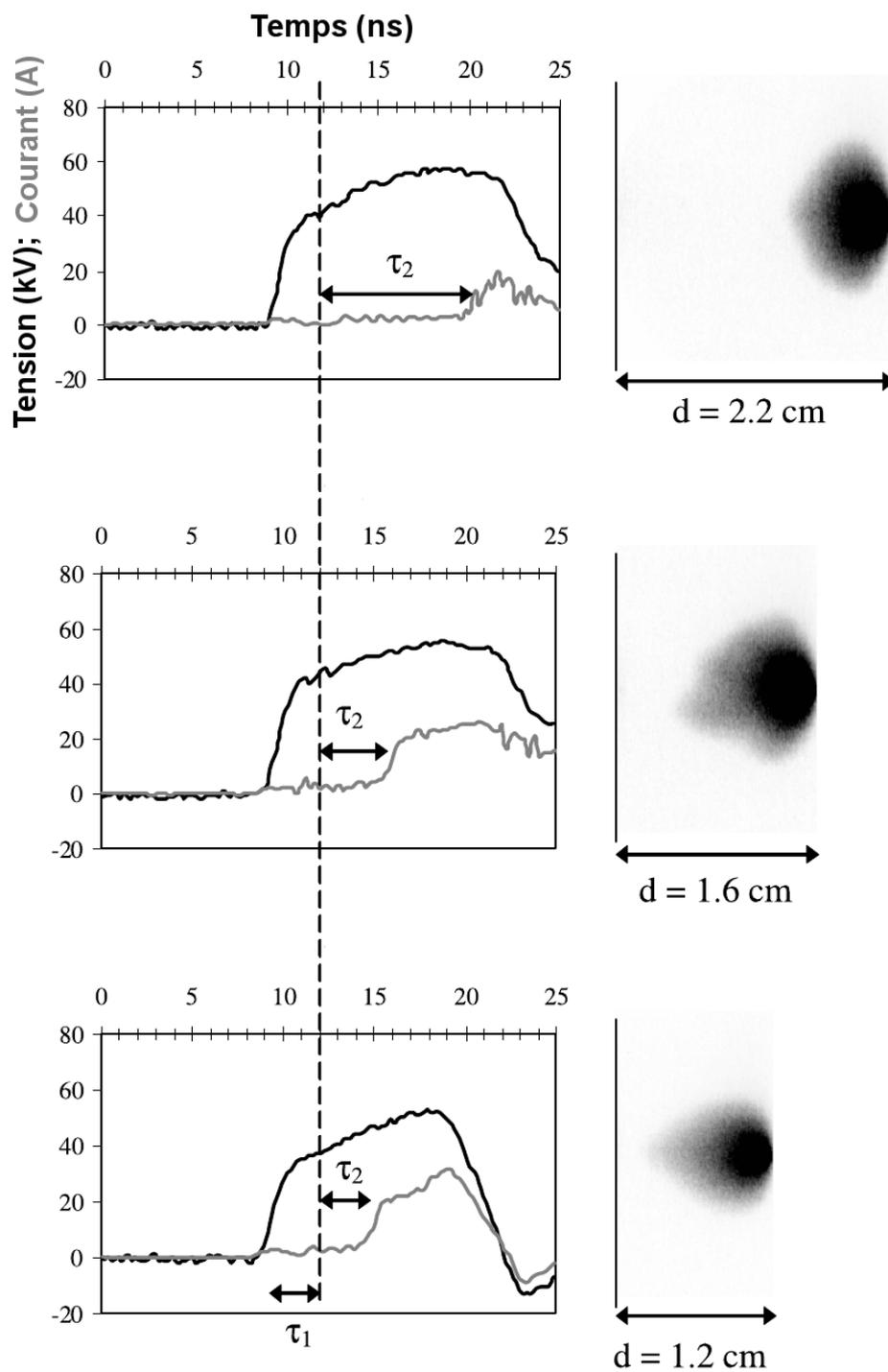


FIGURE 5.5 – Phases de propagation de la décharge (distinguées par τ_1 et τ_2) pour différentes distances inter-électrodes et image de la première phase propagative caractérisée par τ_1 .

augmentant la valeur de d ou de p , ou en diminuant celle de U , la transition vers la décharge filamentaire s'effectue par l'apparition de petits filaments en complément du front principal.

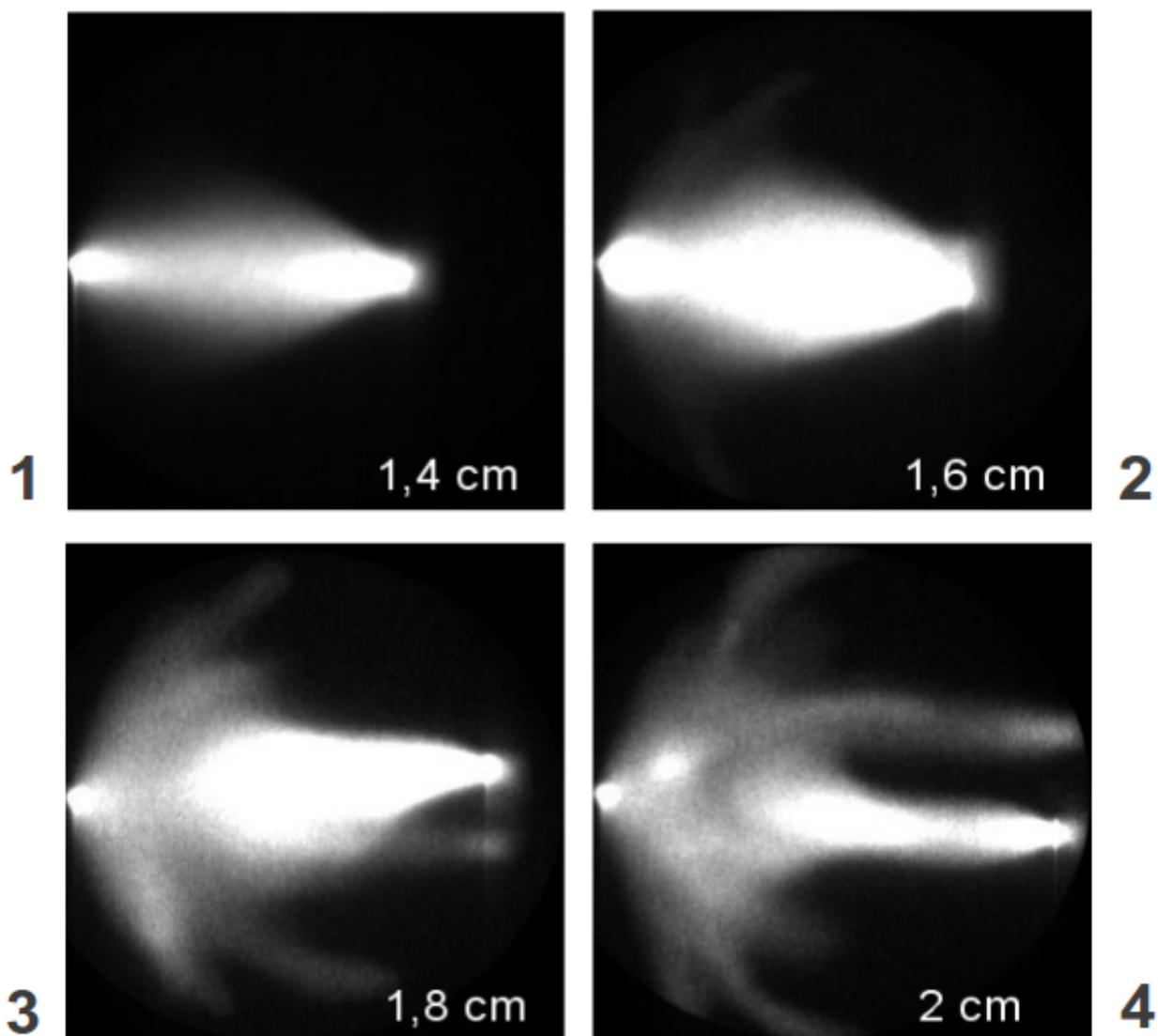


FIGURE 5.6 – Illustration de la transition du régime diffus vers le régime filamentaire avec les décharges obtenues (CCD exposé sur la totalité de la décharge) pour pour 4 distances inter-électrodes différentes ($V = 45 \text{ kV}$, $P = 1 \text{ bar}$, $T = 10 \text{ ns}$)

Ceci entraîne le décentrage de ce front par rapport à l'axe pointe-plan et la perte de sa forme conique. Ce phénomène est bien illustré par les images 2, 3 et 4 de la figure 5.6 présentant quatre décharges obtenues pour des distances inter-électrodes différentes. Les filaments secondaires deviennent de plus en plus nombreux, tandis que le front principal ne se distingue plus pour laisser place à un ensemble de filaments de taille équivalente. Ainsi l'effet de la proximité du plan de masse s'estompe.

La figure 5.7 montre les différences observées lorsque la tension est accrue légèrement

pour passer du régime filamentaire au régime diffus. Le délai τ_1 ne change pas de manière nette bien que la taille de la charge d'espace soit supérieure dans le cas de plus forte tension.

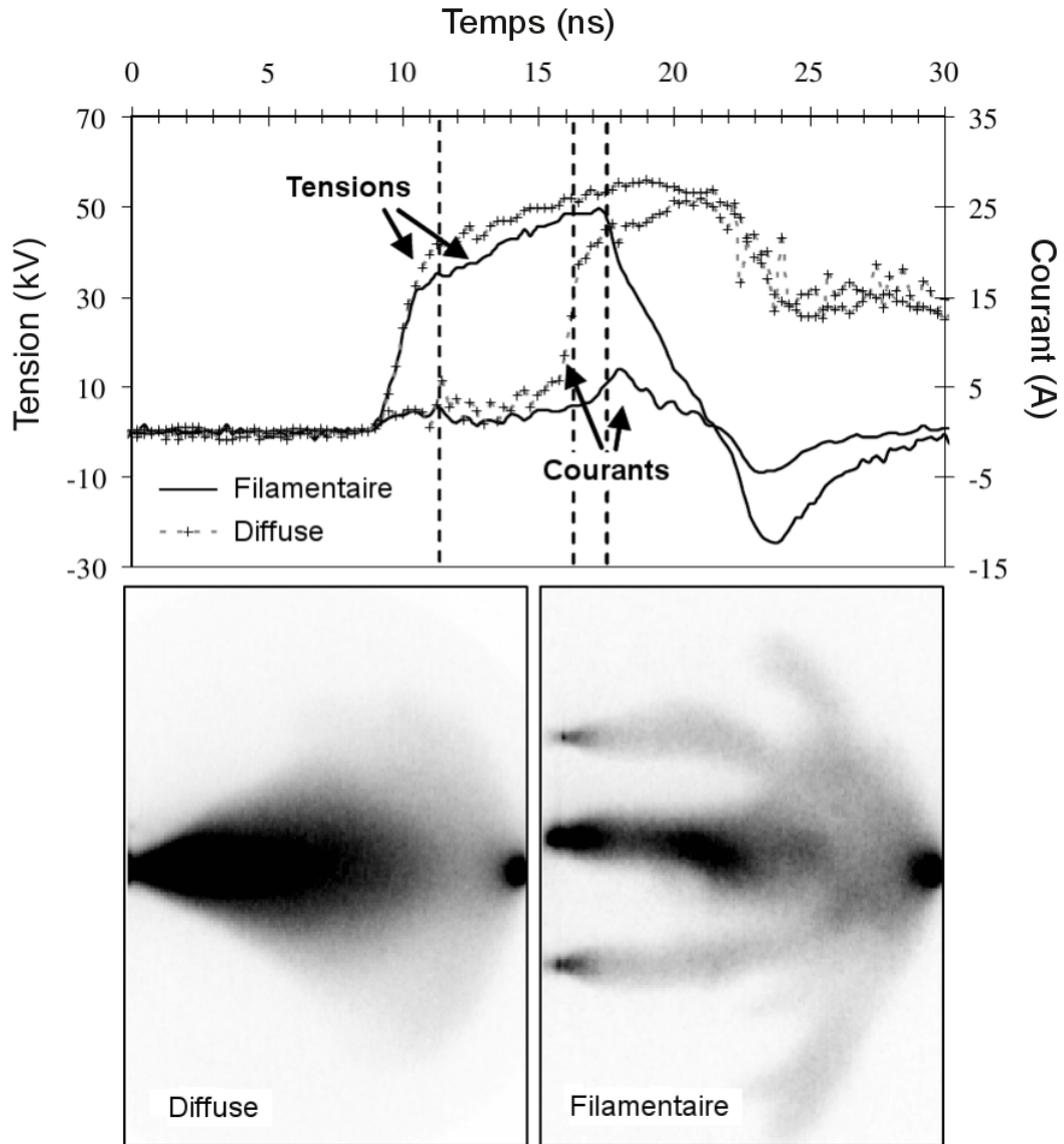


FIGURE 5.7 – Décharges obtenues et signaux associés pour deux tensions aux valeurs maximales différentes en fin de front de montée et au maximum de l'impulsion

5.2.3 Phase de conduction

Une troisième phase commence ~ 4 ns après et correspond aux deux dernières images de la figure 5.3. On observe un accroissement de la lumière au plan et la constriction de la lumière tout autour de la pointe. Puisque le plasma relie les deux électrodes, le courant

croît rapidement à une valeur supérieure à 40 A (voir figure 5.1, page 77) puis se stabilise pendant quelques ns, et se trouve confiné principalement sur l'axe avec des densités de courant atteignant $\sim 300 \text{ A.cm}^{-2}$. Après une phase de stabilisation du courant durant $\simeq 2 \text{ ns}$, un second saut atteignant 60 A est observé 3 ns après la jonction du gap, le processus d'extraction électronique à la cathode changeant probablement de nature.

Pour la décharge filamentaire, on observe aussi une illumination de certains filaments sur la figure 5.2 s'accompagnant d'une montée du courant jusqu'à 8 A.

5.3 Sur la physique de la décharge diffuse et la transition vers le régime filamentaire

La résolution temporelle de la décharge nanoseconde pointe-plan dans l'air montre une forme diffuse qui contraste avec ce qu'on observe habituellement dans une telle configuration géométrique. Une décharge en système pointe-plan à pression atmosphérique présente souvent un caractère filamentaire notamment lorsqu'une tension positive est appliquée à la pointe ([18], [71]). Dans notre expérience, la surtension appliquée est très supérieure à la tension nécessaire pour observer une phase de jonction par streamers, qui dans le cas d'un gap large de $\sim 1,5 \text{ cm}$ est de l'ordre de 15 kV ($\sim 1 \text{ kV/mm}$). Avec une tension de $\sim 43 \text{ kV}$, la surtension, qui approche 300%, est à l'origine de la modification du comportement de la décharge. Nous avons modélisé selon une approche purement électrostatique les deux phases propagatives spécifiques aux fortes surtensions à polarité positive en utilisant le logiciel Comsol, permettant de modéliser le champ électrique sur la base des solutions électrostatiques des équations de Maxwell. Ce type de simulation nécessite de définir la géométrie du système, les conditions aux limites aussi bien aux interfaces que très loin du système. Il faut aussi choisir la forme et la résolution de la grille et fournir les propriétés électrostatiques des matériaux considérés. Afin de simuler la propagation de la charge d'espace, différentes configurations volumiques de tailles différentes sont reproduites à partir des résultats obtenus avec l'imagerie résolue en temps de la figure 5.3. Les densités de charge à l'intérieur de chacun de ces volumes sont calculées à partir de la charge nette obtenue par les mesures de courant sachant que :

$$Q(t) = \int_{t_0}^t Id\tau \quad (5.1)$$

On suppose par ailleurs que l'évolution temporelle de la charge est de forme exponentielle.

5.3.1 Phase de propagation

Les cas simulés et représentés sur la figure 5.8 illustrent le développement d'une avalanche pour une tension croissante jusqu'à $U_0 = 43 \text{ kV}$ en un intervalle de temps τ_1 , et pour une tension constante U_0 durant les tous premiers instants de la deuxième phase caractérisée par τ_2 . Le rayon de la pointe et la distance inter-électrodes sont respectivement de $50 \text{ }\mu\text{m}$ et $1,6 \text{ cm}$, et le front de montée de la tension est de 17 kV.cm^{-1} durant τ_1 . La transition de la charge d'espace sphérique (cas b et c) à une forme en coquille (cas d et e) va être discutée plus tard mais elle peut être justifiée par quelques images haute résolution de la décharge telles que montrées sur la figure 5.9. Ces images, obtenues avec une porte de 2 ns , montrent bien un renforcement de l'intensité lumineuse sur les bords du glow alors qu'elle est plus faible au centre. Si l'ionisation intervenait sur tout le volume, c'est justement au centre que l'intensité lumineuse serait la plus forte par effet d'intégration de la lumière sur la distance radiale à la pointe. L'image numéro 4 est légèrement différente par sa forme asymétrique, et témoigne d'une transition au mode de propagation filamentaire par l'apparition de têtes qui semblent se détacher.

Les images et les mesures de courant associées permettent de déduire la taille de l'avalanche, illustrée par la partie grise sur la figure 5.8, et la charge positive nette qu'elle contient. Considérant une croissance temporelle exponentielle de cette charge, il est possible d'en déduire empiriquement les équations suivantes de la charge $Q(t)$ et du courant $i(t)$:

$$Q(t) = 0,046(e^{1,65t} - 1) \quad (5.2)$$

$$i(t) = 0,076e^{1,65t} \quad (5.3)$$

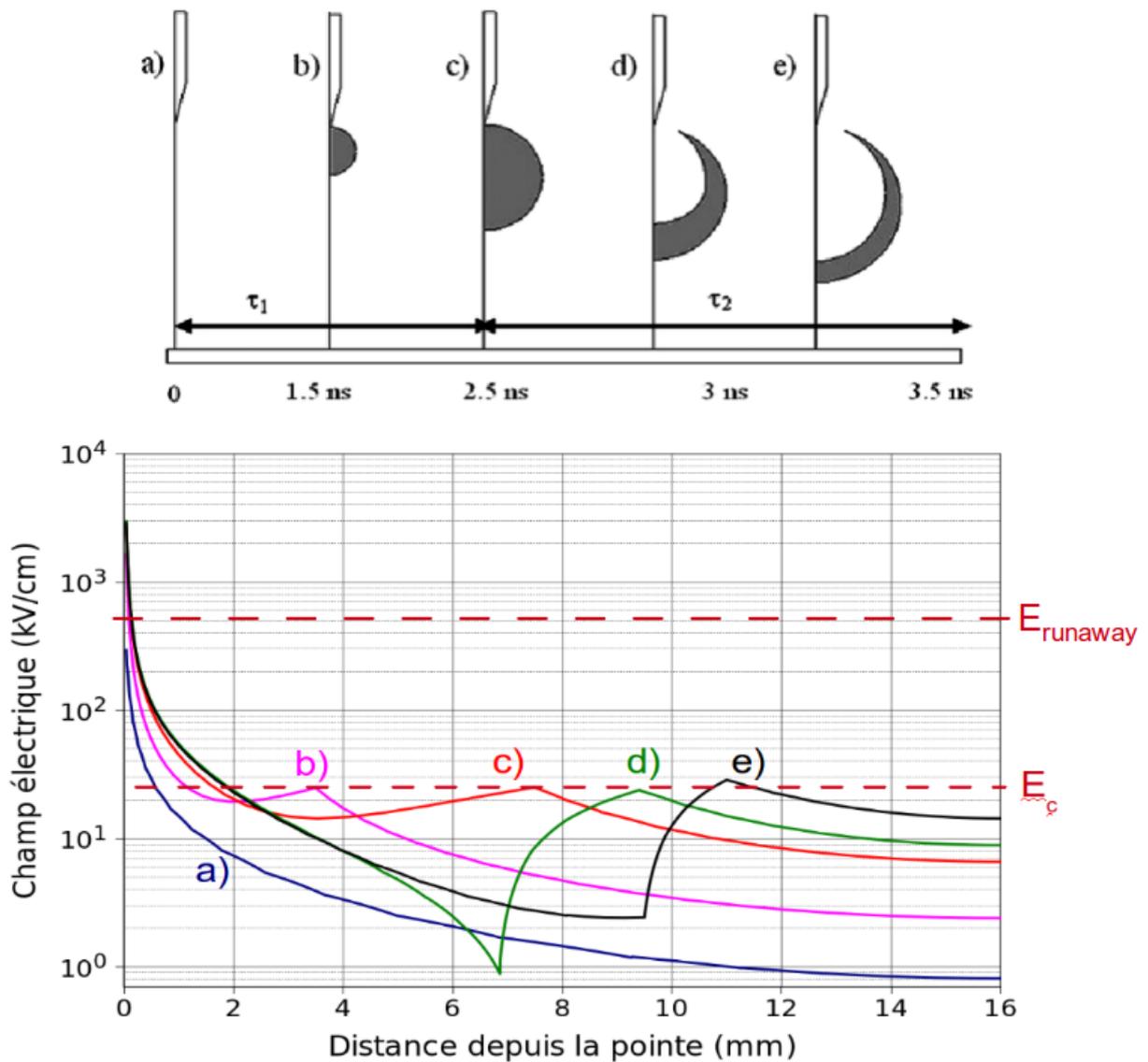


FIGURE 5.8 – Profils du champ électrique axial sans charge d’espace (a : $U = 10 \text{ kV}$), avec une charge d’espace uniforme shérique à $t = 1,5 \text{ ns}$ (b : $U = 25 \text{ kV}$; $Q = 0,5 \text{ nC}$) et $2,5 \text{ ns}$ (c : $U = U_0 = 43 \text{ kV}$; $Q = 2,8 \text{ nC}$) ou avec une couche chargée ($U = U_0 = 43 \text{ kV}$; d : $Q = 3,5 \text{ nC}$; e : $Q = 5 \text{ nC}$). E_c est le champ électrique critique d’ionisation et $E_{runaway}$ le champ électrique critique d’accélération continue des électrons.

où t est exprimé en nanosecondes (ns), $i(t)$ en ampères (A) et $Q(t)$ en nanocoulombs (nC). Ces expressions dépendant du temps donnent à $\tau_1 = 2,5 \text{ ns}$ un courant maximum de $5A$ et un maximum de charges collectées de 3 nC . Les densités de charge qui peuvent être déduites et utilisées dans les simulations Comsol sont supposées uniformes puisqu’il est possible de considérer que les effets de séparation de charge sont négligeables à cet instant. La figure 5.10 montre l’évolution temporelle de ces paramètres au cours de la première

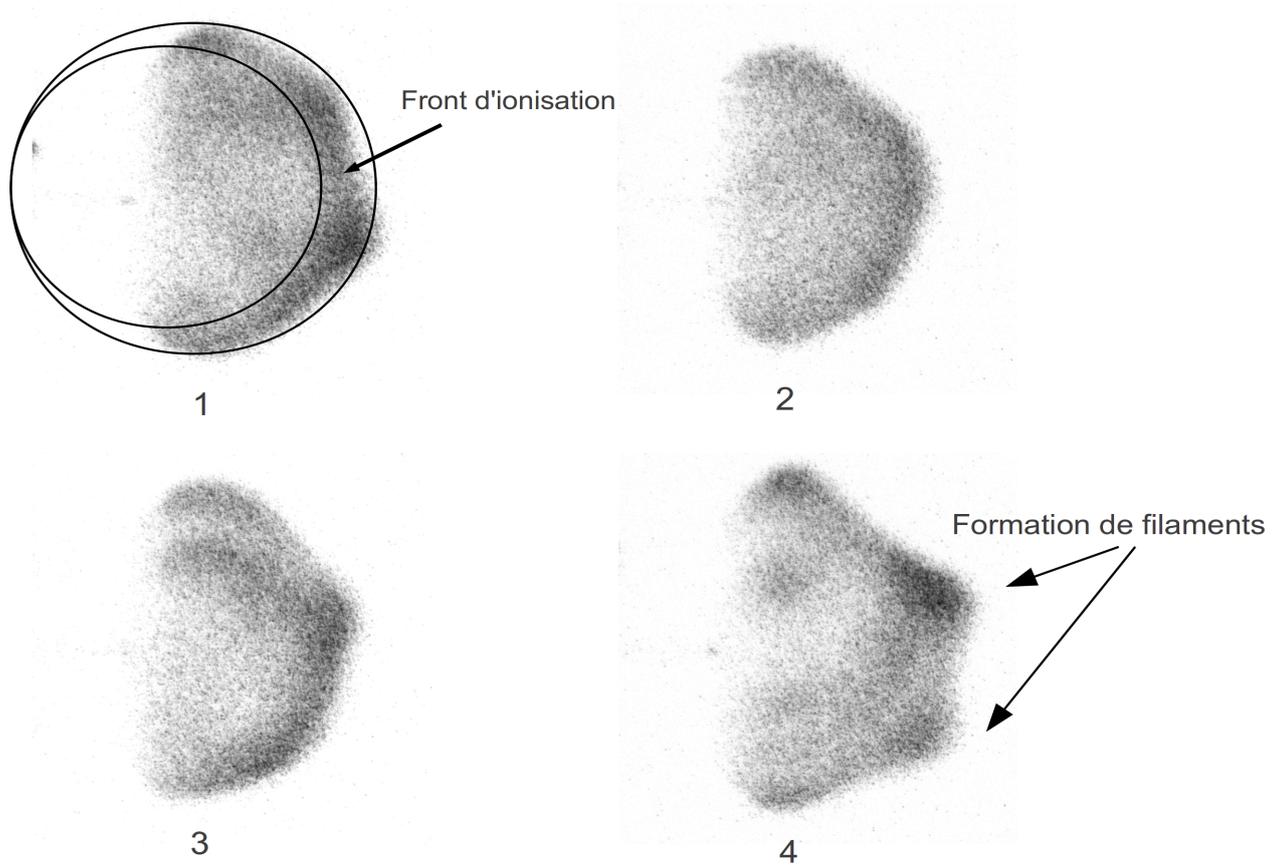


FIGURE 5.9 – 4 exemples d’imagerie résolue en temps (porte de 2 ns) de la charge d’espace en coquille ($U = 50\text{ kV}$; $r = 50\text{ }\mu\text{m}$; $d = 2\text{ cm}$; $T = 50\text{ ns}$)

phase propagative.

Les calculs de la figure 5.8, obtenus à partir des valeurs de charge d’espace déduites de l’imagerie résolue en temps associée aux mesures électriques, montrent que l’intensité du champ électrique sur l’axe à la périphérie de l’avalanche est gardé approximativement constant durant τ_1 , égal à $25\text{ kV}\cdot\text{cm}^{-1}$. Ce champ correspond à la valeur du champ d’ionisation critique E_{crit} en air sec à pression atmosphérique, champ pour lequel les coefficients d’ionisation α et d’attachement η sont égaux.

Les résultats de simulation montrent que, au cours de la première phase (caractérisée par τ_1), le développement de la décharge est principalement dû aux processus d’ionisation par collisions électroniques de type avalanches de Townsend. Cette ionisation intervient de plus en plus loin de la pointe grâce au champ E dépassant E_{crit} à une distance de plus en plus importante aussi à mesure que le potentiel à la pointe croît.

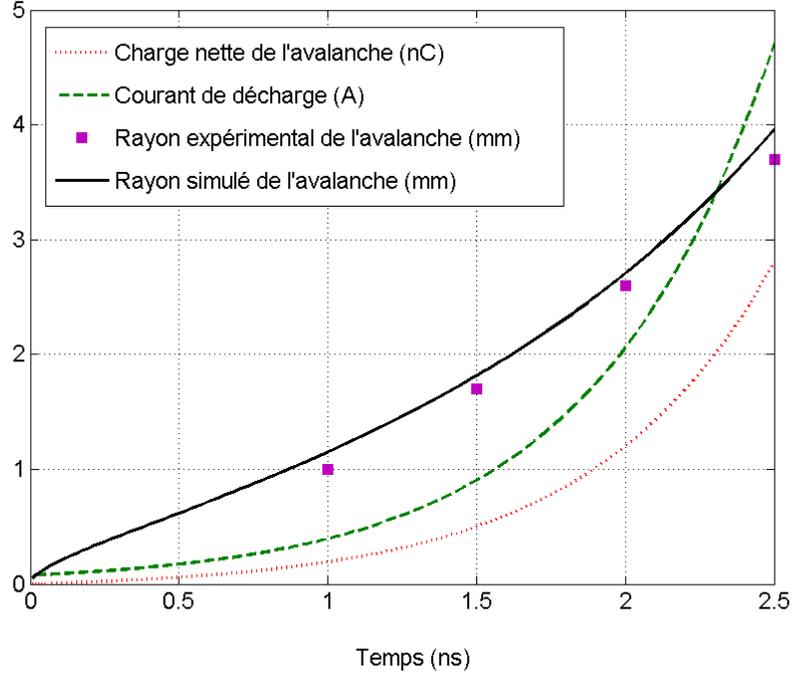


FIGURE 5.10 – Evolution temporelle du rayon de l'avalanche, de la charge nette et du courant induit au cours de la première phase de la propagation ($U_0 = 43kV$; $r = 50\mu m$; $d = 1,6 cm$))

Il est possible de déterminer la taille maximale qu'atteindra la sphère à partir de la charge maximum obtenue par la mesure de courant. Afin de simplifier le problème, on ne tient pas compte des phénomènes de diffusion et des effets de répulsion électrostatiques qui pourraient accélérer cette expansion. En outre, il semble réaliste de ne pas prendre en compte les effets de séparation de charge et d'écrantage puisque la vitesse de dérive des électrons (d'après [72]) dans l'air n'est pas si élevée :

$$v_-(cm.s^{-1}) = 4.10^6 \sqrt{E/P} \text{ pour } E/P > 76 kV.cm^{-1}.bar^{-1} \quad (5.4)$$

En considérant les valeurs du champ électrique calculées, cette vitesse reste entre 10^7 et $10^8 cm.s^{-1}$. Par conséquent, pour $\tau_1 = 2,5 ns$, seuls les électrons à proximité de la pointe et les électrons runaway sont collectés. Cette vitesse peut aussi être comparée avec la vitesse apparente de l'avalanche v_{front} , issue de l'expression :

$$v_{wave} = \frac{dx_{crit}}{dt} \quad (5.5)$$

où x_{crit} est la distance par rapport à la pointe à partir de laquelle le champ E est égal au champ E_{crit} , correspondant aux diamètres extérieurs des formes dessinées sur la figure 5.8 et déterminées expérimentalement.

Si nous supposons une distribution hyperbolique du champ électrique sur l'axe, typique du champ d'une pointe en regard d'un plan, et une distribution sphérique de la charge $Q(t)$, il est possible d'estimer x_{crit} et d'en déduire la vitesse en partant des relations :

$$E(x, t) = E_{pointe}(x, t) + E_{ch}(x, t) \approx \frac{2kt}{(r + 2x)\ln(1 + 2d/r)} + \frac{Q(t)}{\pi\epsilon_0 x_{crit}^2} \quad (5.6)$$

avec :

$$E_{pointe}(x, t) \approx \frac{2kt}{(r + 2x)\ln(1 + 2d/r)} \quad (5.7)$$

$E_{pointe}(x, t)$ étant le champ électrique issu d'une pointe de rayon de courbure r en vis-à-vis avec un plan formant ainsi un gap dont la distance inter-électrode est d . x est la position sur l'axe à partir du bord de la pointe. k est le taux de croissance de la tension dV/dt durant τ_1 .

De même, le champ $E_{ch}(x, t)$ à la surface d'une sphère de diamètre x contenant la charge $Q(t)$ et en regard d'un plan de masse situé à la distance $d - x/2$, s'écrit :

$$E_{ch}(x, t) = \frac{Q(t)}{4\pi\epsilon_0(x/2)^2} + \frac{-Q(t)}{4\pi\epsilon_0(2d - 3x/2)^2} \quad (5.8)$$

Le deuxième terme est issu de l'application du théorème de la charge image, la charge image se situant à la distance $(d - x) + (d - x/2)$ de la surface de la sphère. Mais ce terme peut être négligé puisque le diamètre de la sphère x dépasse rarement la moitié de la distance inter-électrodes. Le dénominateur de ce terme est donc très supérieur à celui du premier.

Lorsque le champ E est égal au champ E_{crit} , on trouve donc la relation recherchée :

$$E_{crit} \approx \frac{2kt}{(r + 2x_{crit})\ln(1 + 2d/r)} + \frac{Q(t)}{\pi\epsilon_0 x_{crit}^2} \quad (5.9)$$

L'équation 5.9 peut être résolue et elle donne l'évolution de la taille de l'avalanche x_{crit} , montrant une bonne correspondance avec les valeurs expérimentales représentées sur la figure 5.10. La vitesse moyenne du front, qui représente la rapidité à laquelle de nouveaux

électrons sont formés au-delà de l'avalanche, est alors estimée à $3,5 \cdot 10^8 \text{ cm.s}^{-1}$. Il est important de comparer cette valeur avec la vitesse de dérive électronique v_- des électrons à la frontière du glow. Puisque la valeur du champ est proche de celle du champ critique qui est de 25 kV.cm^{-1} (courbes (b) et (c) de la figure 5.8), v_- reste inférieure à $2 \cdot 10^7 \text{ cm.s}^{-1}$, soit plus de 10 fois inférieure à la valeur de v_{front} . On peut en conclure qu'au cours de la première phase, les charges négatives n'ont pas le temps de dériver efficacement en comparaison de la rapidité à laquelle elles sont créées. Cela signifie aussi qu'elles ne peuvent pas vraiment se séparer des ions positifs et que les effets d'écrantage ne peuvent pas vraiment se mettre en place durant cette phase. Par contre, près de la pointe, le champ est bien plus intense puisqu'il est imposé par le champ appliqué. Dans cette région, la vitesse de dérive des électrons, v_- , est alors plus élevée et devient comparable à la vitesse du front. Cela signifie que la quantité totale de charges à l'intérieur de l'avalanche peut croître suffisamment au cours de l'intervalle de temps τ_1 pour soutenir la propagation. L'évolution de la décharge diffuse est alors le résultat de la compétition entre deux mécanismes : une expansion rapide de la région où le champ dépasse le champ critique et une dérive lente des électrons vers la pointe.

Après $2,5 \text{ ns}$, la tension reste constante à la pointe. Le champ ne dépasse pas le champ critique d'ionisation à l'avant de l'avalanche et l'ionisation en direction du plan ralentit. Par contre, puisque les électrons continuent de dériver vers la pointe à l'intérieur de l'avalanche, une séparation de charge commence à apparaître clairement ce qui conduit à une structuration de la décharge. Sur un intervalle de temps plus court que τ_2 , un mécanisme d'écrantage entre le front de l'avalanche et la région en amont (entre le front et la pointe) intervient, ralentissant la dérive électronique. Cette évolution est illustrée par les graphiques (d) et (e) de la figure 5.8, et peut aussi être repérée sur l'oscillogramme de courant par le maxima à τ_1 et sa décroissance puis sa stabilisation à 3 A durant l'intervalle de temps τ_2 . De la même manière qu'avec un processus de génération de streamer, une coquille de charges positives se développe qui est reliée à la pointe par un plasma de plus en plus neutre. Le choix de l'épaisseur de la coquille pour la simulation est purement arbitraire mais est en accord relatif avec ce qui a pu être observé au cours de cet intervalle de temps très court, par l'imagerie très rapide comme illustré sur la figure 5.9, et comme décrit par Briels et van Veldhuizen [73].

Cela montre que la distribution du champ induit un écrantage près de la pointe, qui s'intensifie puisque l'épaisseur de la couche diminue et la densité de charges croît probablement. A ce moment là, l'évolution future de la structure devient dépendante de la proximité du plan.

5.3.2 Champs électriques intenses et génération d'électrons runaway

Du fait des très fortes valeurs du champ électrique calculées très près de la pointe, supérieures à 1000 kV.cm^{-1} , il est possible d'obtenir une quantité significative d'électrons runaway. Ces électrons sont continuellement accélérés dans le gaz et perdent leur énergie seulement quand ils arrivent sur la pointe principalement en étant freinés dans le matériau générant ainsi l'émission d'un rayonnement dit de freinage (bremsstrahlung). D'après [11] et [74], l'énergie critique au-dessus de laquelle un électron peut passer en mode d'accélération continue dans l'air à pression atmosphérique est de $\sim 100 \text{ eV}$. Le champ électrique nécessaire pour que la force accélératrice soit supérieure aux pertes par collisions inélastiques (figure 2.9, page 22) est de $\sim 500 \text{ kV.cm}^{-1}$. Cette valeur est atteinte dans notre configuration jusqu'à $\sim 100 \mu\text{m}$ autour de la pointe pour $V \simeq 40 \text{ kV}$ (voir figure 5.8, page 5.8) mais la question est de savoir si un électron de faible énergie va être capable d'atteindre et de dépasser l'énergie critique de 100 eV .

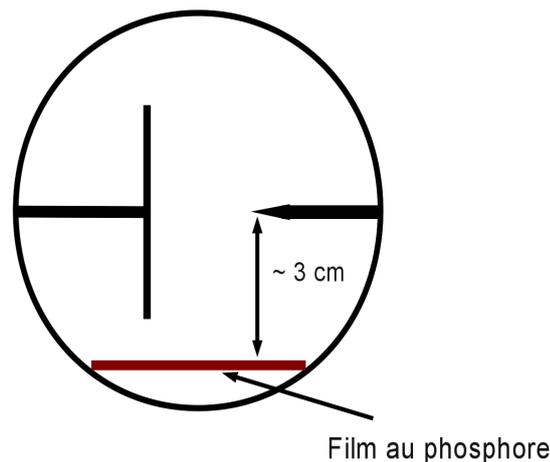


FIGURE 5.11 – Position du phosphore par rapport au système pointe-plan

En considérant que la section efficace totale des électrons de 20 eV dans l'air est d'environ 5.10^{-17} cm^2 et qu'elle croît jusqu'à 40.10^{-17} cm^2 à 100 eV , le libre parcours moyen

peut-être estimé entre 1 et 10 μm dans l'air à pression atmosphérique. Le long de ce chemin ces électrons peuvent acquérir une énergie entre 50 et 500 eV lorsqu'ils sont soumis à un champ de $\sim 500 \text{ kV.cm}^{-1}$. La situation est en réalité plus compliquée puisque le champ électrique auquel l'électron est soumis sur son parcours vers l'anode s'intensifie dans l'espace et dans le temps. On peut toutefois considérer que quelques électrons vont être capables de dépasser une énergie de 100 eV en quelques micromètres près de la pointe et passer en mode d'accélération continue. Une fois ce seuil dépassé, l'énergie des électrons va pouvoir croître jusqu'à quelques keV en $\sim 100 \mu m$. Leur présence a été détectée grâce au rayonnement X de freinage issu de leur impact sur l'anode (voir figure 5.13) sur la décharge diffuse. Nous avons pour cela utilisé des films au phosphores, prêtés par le Laboratoire de Physique des Solides (LPS) de l'Université Paris-Sud 11. Ces films sont particulièrement adaptés du fait de leur grande sensibilité et de la possibilité d'obtenir une résolution spatiale de l'ordre de la centaine de μm (mais pas temporelle). De plus, cette émission de rayonnement est censée être très brève (moins de 10 ns) et on peut s'interroger sur les capacités des systèmes de détection électronique commerciaux à répondre en des temps aussi courts à un signal électrique si bref qu'il risquerait d'être filtré par tout circuit RC parasite. Le film utilisé réagit pour des photons X dont l'énergie est supérieure à $\sim 2keV$. Outre l'absence de résolution temporelle, son autre défaut tient au fait qu'il n'est pas possible d'extraire de ces images une mesure de dose du rayonnement X.

Le film a été exposé à quelques centaines de décharges diffuses selon la configuration géométrique présentée sur la figure 5.11. Il faut aussi noter que le rayonnement X est de plus en plus rapidement atténué dans l'air à mesure que l'énergie des photons incidents diminue, comme l'indique la figure 5.12 présentant la distance à laquelle un rayonnement incident d'énergie donnée sera atténué jusqu'à ne plus être que de 1/10 de l'intensité de départ. On déduit de cette figure que l'intensité du rayonnement à 1 keV sera divisé par 10^6 après avoir parcouru les 3 cm d'air séparant la pointe du phosphore. Seul $\sim 1/100$ des photons à 1,5 keV arriveront sur la plaque et on peut calculer que ce sera le cas d'un peu moins de 1/6 de ceux à 2 keV . A 3 keV , plus de la moitié du rayonnement émis à la pointe arrive jusqu'au phosphore. Sur la figure 5.13, on observe que le rayonnement X enregistré sur plusieurs centaines de décharges ne donne pas une figure uniforme. Seules

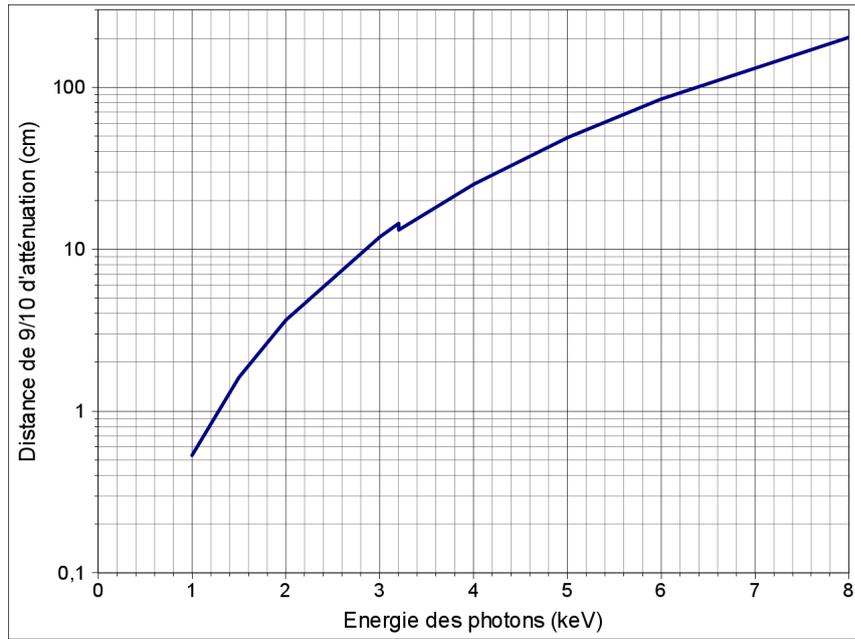


FIGURE 5.12 – Distance pour laquelle un rayonnement X incident est absorbé à 90% en fonction de l'énergie des photons dans de l'air à 1 *bar* (Données du NIST)

quelques tâches apparaissent de manière disparate sur la partie de la plaque à l'origine localisée près de la pointe. On peut imaginer que quelques faisceaux ont pu être émis à partir des irrégularités de surface de la pointe qui ont pu intensifier localement le champ électrique et accélérer ainsi plus efficacement les électrons.

5.3.3 Formation d'électrons germes

Absorption du rayonnement X

Le développement d'une décharge aussi homogène ne peut s'effectuer que si l'ensemencement en électrons germes est important en aval du front. En effet, les avalanches se développant vers l'anode, aucun processus ne peut expliquer le développement vers la cathode. Les valeurs de champ électrique à la surface du glow sont bien inférieures à celles trouvées à l'avant d'un streamer et ne laissent pas présager de la formation d'une importante proportion de photons UV par collisions entre des électrons très énergétiques et les molécules du gaz.

Mais nous avons précédemment présenté dans la section 5.3.2 (page 92) nos résultats concernant l'observation de rayonnement X induit par la présence d'électrons runaway. A

Pointe Tension positive

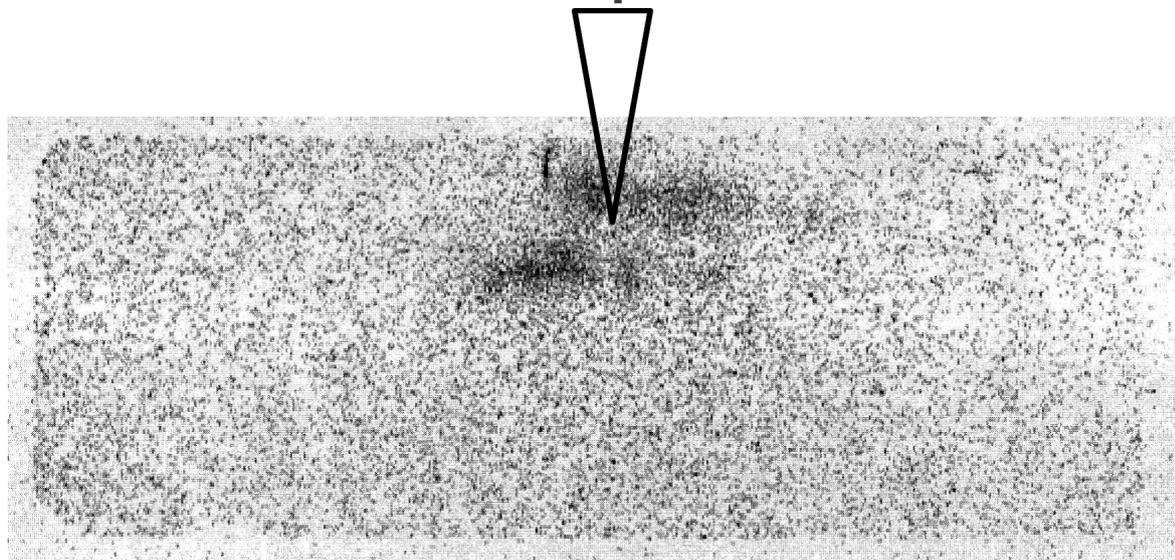


FIGURE 5.13 – Rayonnement X enregistré après quelques centaines de décharges ($U_0 = 43 \text{ kV}$; $r = 50 \text{ }\mu\text{m}$; $d = 1,6 \text{ cm}$)

partir des caractéristiques d'atténuation du rayonnement X par l'air à 1 *bar* (Graphique 5.12, page 94), nous arrivions à la conclusion que le rayonnement X est de plus en plus rapidement atténué dans l'air à mesure que l'énergie des photons incidents diminue. Par exemple, l'intensité du rayonnement à 1 *keV* sera divisé par 100 après avoir parcouru les 1 *cm* d'air à 1 *bar* à partir de la pointe. Seul $\sim 1/10$ des photons à 1,5 *keV* iront au-delà de 1,5 *cm*. D'après ces résultats, le rayonnement X pourrait alors facilement induire des électrons germes par photo-ionisation dans l'espace inter-électrodes et par effet photo-électrique sur le plan et expliquer le fort caractère diffus de la décharge. D'autant plus que la courbe 5.12 (page 94) ne présente pas la distance d'absorption pour un rayonnement d'énergie inférieure à 1 *keV* mais une rapide extrapolation permet de supposer que plus de 90% des photons d'énergie inférieure à 800 *eV* seraient absorbés en moins de 2 – 3 *mm* à partir de la pointe alors que 90% des photons à 1 *keV* le sont à 5 *mm*. La photo-ionisation est un processus équivalent à l'effet photo-électrique bien qu'on n'utilise rarement ce dernier terme pour un gaz. Pour des photons d'énergie inférieures à 50 *keV*, l'effet photo-électrique domine nettement l'effet Compton (la diffusion Compton dominant aux énergies supérieures à 100 *keV*). Nous sommes justement dans ce cas. L'effet photo-électrique dans

le cas d'un rayonnement X très énergétique se décrit comme l'éjection d'un électron d'une couche profonde de l'atome ou molécule cible d'un photon, avec une énergie cinétique non nulle. S'ensuit une réorganisation des électrons de cet atome ou molécule amenant à l'émission d'un nouveau photon X. On comprend donc que par ce jeu d'éjection d'électrons associé à l'émission d'un nouveau photon X sur une trajectoire différente, un seul des photons X incidents sera susceptible d'entraîner un grand nombre d'ionisations, et donc d'ensemencer le milieu en électrons libres. Le nouveau photon émis, moins énergétique, aura une distance d'absorption moyenne plus faible que le photon incident. Sachant que les énergies d'ionisation des molécules d'azote et d'oxygène se situent à $\sim 12 \text{ eV}$ et $\sim 15 \text{ eV}$ respectivement, un photon de seulement 800 eV pourrait provoquer jusqu'à plus de 50 à 60 ionisations (dans l'idéal c'est-à-dire si chaque électron est éjecté sans énergie cinétique), et ce à moins de quelques mm de la pointe.

Effet d'un front de montée en tension raide

Qui plus est l'élévation très rapide du champ électrique à son intensité maximale en 2 ns présente un avantage. Souvenons-nous qu'un fond d'électrons libres est présent en permanence grâce au rayonnement cosmique qui ionise l'air à 1 bar à raison de $\simeq 1 \text{ mm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$. Ce processus permet de garder en permanence une densité électronique de 10^3 à 10^6 cm^{-3} ([5]). Mais dans une décharge dont le front de montée en tension est lent, les électrons trop proches de l'anode vont tous être absorbés avant que le champ critique permettant aux avalanches de se développer n'ait été atteint. Plus la durée de la montée en tension sera lente, plus les électrons germes les plus éloignés de la pointe seront absorbés. Puisque le taux de formation de $\simeq 1 \text{ el} \cdot \text{mm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ est très faible à l'échelle de la durée d'une décharge impulsionnelle, les électrons absorbés ne peuvent pas être remplacés. C'est ce phénomène qui induit souvent un délai entre l'application de la tension et le début de la décharge souvent observé lors des expériences sur les décharges streamer ([5]) puisque, même après dépassement du champ critique, il faut alors attendre qu'un électron arrive à proximité de la pointe pour qu'une décharge apparaisse. Dans notre cas, nous n'observons jamais de délai entre l'application de la tension et le début de la décharge, qui s'amorce même dès le début du front de montée, ce qui laisse supposer que le fond d'électrons germes près de la

pointe est relativement dense.

Finalement, lorsque la tension est encore croissante et que la décharge n'est pas amorcée, deux phénomènes sont en compétition. D'un côté, l'expansion de la région où le champ est supérieur au champ critique, à la vitesse v_{front} et la dérive des électrons vers la pointe à la vitesse moyenne v_- . Il faut donc que v_- soit très inférieur à v_{front} pour que la densité électronique ne chute pas dans la zone de champ $E > E_{crit}$. Dans le cas contraire, les électrons présents initialement dans le milieu seraient absorbés avant qu'ils n'aient pu servir à amorcer une avalanche. Or comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, la vitesse du front de la sphère est plus de 10 fois supérieure à la vitesse de dérive des électrons. Ces derniers ne se seront donc finalement que peu déplacés vers la pointe lorsque le front de la sphère les atteindra. Le critère que nous avons défini précédemment ($v_{front} \gg v_-$) est donc respecté lorsque le glow se développe.

Une fois les premiers électrons runaway formés, le rayonnement X issu de leur freinage dans la pointe devient aussi sûrement une composante importante de l'ensemencement de l'espace inter-électrodes.

Pour finir, la trop forte diminution de la densité d'électrons germes défavoriserait le phénomène de recouvrement d'avalanches ([75]) mais permettrait plutôt la formation d'avalanches isolées susceptibles d'évoluer vers la formation de streamers. Cela pourrait expliquer pourquoi on observe la formation de streamers à proximité de la pointe et non une décharge diffuse lorsque les fronts de montée en tension sont plus lents. Qui plus est, cela signifie aussi que le taux net de charges à l'intérieur de l'avalanche peut croître suffisamment durant la première phase propagative pour soutenir la propagation par une croissance rapide de $Q(t)$.

5.3.4 Jonction avec le plan et transition du régime diffus vers le régime filamentaire

Une fois que la structure est suffisamment développée et écranne suffisamment le champ à la pointe, la propagation de la décharge ne reste pas isotrope et les mécanismes locaux interviennent. Les résultats expérimentaux montrent que le type de mécanismes en action

dépendent fortement de la distance du front par rapport au plan au cours de l'intervalle de temps τ_2 . Si le plan est suffisamment proche du front, le champ induit peut devenir supérieur à E_{crit} le long du parcours restant. Le cas (e) de la figure 5.8 illustre une situation pour laquelle cette condition est presque respectée pour une distance inférieure à 5 mm. En considérant les électrons germes présents le long du chemin, l'ionisation directe peut intervenir presque simultanément sur tout l'espace restant. L'extrême rapidité de la jonction finale est effectivement observée au cours des expériences. Les mécanismes pouvant produire des électrons germes n'ont pas été étudiés mais il est possible de poser plusieurs hypothèses. Le schéma de la jonction est parfaitement reproductible et commence toujours du plan vers le centre. Le champ électrique a été calculé perpendiculairement à l'axe et très près du plan, les résultats montrant qu'il est le plus intense sur l'axe. On peut en conclure que des effets de champ interviennent probablement dans le processus d'extraction. Par contre, il reste proche de 20 kV.cm^{-1} ce qui n'est pas une valeur suffisamment élevée pour que l'émission de champ puisse intervenir seule. On peut supposer que d'autres mécanismes interviennent tels qu'un renforcement du champ local par des microprotusions à la surface [74]. Le plan est composé de cuivre pour lequel le travail d'extraction de la surface est environ de 4,7 eV. Cette énergie est plus grande que l'énergie des photons venant de la désexcitation de l'azote moléculaire ($\sim 3,8 \text{ eV}$). Il est donc probable que l'effet photoélectrique UV soit négligeable. Il est plus raisonnable de considérer l'effet du rayonnement X émis depuis la pointe pour lequel la longueur d'absorption dans l'air à pression atmosphérique de 90% du rayonnement initial émis est supérieure au cm pour une énergie dépassant 1,3 keV (voir la figure 5.12). Ainsi, une proportion importante de photons X émis avec une énergie de cet ordre de grandeur ou supérieure vont atteindre le plan. L'émission d'électrons secondaires pourrait être induite au plan par ces photons X. Cet effet serait associé à l'ionisation du gaz dans l'espace inter-électrodes par les photons X de plus basses énergies, fortement absorbés.

Si le plan est très éloigné du front de l'avalanche quand l'écrantage se produit, les effets locaux à la surface du front deviennent fortement dominants et induisent une transition vers le mode multifilamentaire, comme observé sur la figure 5.6 et l'image 4 de la figure 5.9. Le critère de Meek et Raether, qui est habituellement utilisé pour justifier la transition de l'avalanche au streamer [76] ne semble pas s'appliquer correctement dans notre cas. Le

nombre critique d'ions, qui peuvent induire un champ de distortion suffisamment fort, et généralement considéré comme étant $\sim 10^8$, est largement dépassé dans l'avalanche durant l'intervalle de temps τ_1 . Les cas (c) et (d) de la figure 5.8 correspondent à une charge nette de 3 nC , équivalent à un nombre d'ions aussi élevé que $2 \cdot 10^{10}$. Par contre, ces ions se repartissent sur un large volume d'un rayon de plusieurs millimètres et les calculs montrent que ces conditions ne sont pas favorables à une distortion de champ efficace. Il semble alors plus approprié de considérer une densité de charge critique afin de justifier la transition du régime diffus vers le régime filamentaire. La densité de charge nette de l'avalanche reste approximativement constante durant l'intervalle de temps τ_1 , autour de $7 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$, et croît sur l'intervalle τ_2 jusqu'à $10^{11} - 10^{12} \text{ cm}^{-3}$, valeur qui est équivalente à ce qui est atteint pour une transition avalanche-streamer typique ([18]).

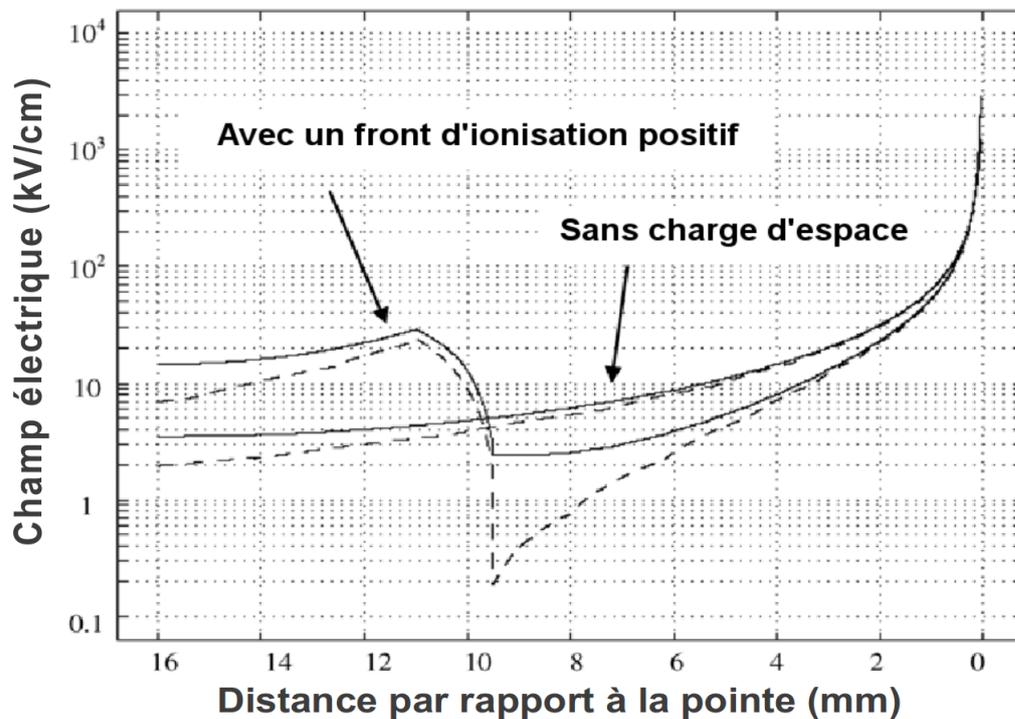


FIGURE 5.14 – Effet de la distance inter-électrodes sur l'écrantage du champ ($U = 43 \text{ kV}$; $r = 50 \mu\text{m}$; $Q = 5 \text{ nC}$; lignes pleines : $d = 1,6 \text{ cm}$; lignes pointillées : $d = 3 \text{ cm}$). Plus le plan est éloigné, plus l'écrantage est fort. Les courbes ne sont tracés que jusqu'à $1,6 \text{ cm}$ même pour l'exemple $d = 3 \text{ cm}$

De plus, les résultats de simulation montrés sur la figure 5.14 illustrent un autre effet probablement plus significatif. Il s'agit de la réduction des effets d'écrantage du fait de

la proximité du plan. Les charges images induites par un plan localisée à 5 mm du front d'ionisation (traits pleins) limitent l'écrantage du champ du côté de la pointe. Si le plan est éloigné de $1,9 \text{ cm}$ du front d'ionisation (lignes pointillées), on observe que le champ est réduit d'un facteur 10 entre le front et la pointe. Si ces valeurs sont comparées avec le champ appliqué dans les mêmes conditions mais sans charge d'espace, la distorsion devient bien plus significative lorsque le plan est éloigné. Une autre expression du critère de Meek et Raether est justement que la formation de streamers intervient lorsque le champ produit par la charge d'espace atteint une valeur équivalente à celle du champ Laplacien. Au départ de la phase de glow le champ induit est très supérieur au champ Laplacien mais on observe ensuite une très forte diminution du champ dans la zone située de ~ 7 à $9,5 \text{ mm}$ de la pointe et le critère est alors respecté.

La transition du diffus vers le filamentaire de la décharge peut être qualitativement expliquée par les effets conjoints de la densité de charges atteinte dans l'avalanche et les distances par rapport au plan qu'elle atteint à la fin de la montée en tension. En d'autres mots, la limite entre le régime diffus et le régime filamentaire peut être expliquée par la compétition entre les effets d'écrantage par la charge d'espace et ceux d'amplification du champ par le plan.

Chapitre 6

Sur la nature des décharges à haute pression

En appliquant les mêmes paramètres électriques et géométriques mais en augmentant la pression, le développement de la décharge précédemment décrite change comme illustré sur la figure 6.1 ([77]). Pour une pression supérieure à $1,4 \text{ bar}$ et inférieure à 3 bar , on observe une décharge filamentaire présentant toujours un caractère diffus à proximité de la pointe mais transitant d'autant plus facilement vers un régime de type streamer à l'approche du plan lorsque la pression augmente. Pour une pression supérieure à 3 bar , la constriction et le branchement des filaments sont de plus en plus importants et semblent révéler un nouveau mode de propagation différent des types "diffus" et "streamer" et se rapprochant du régime "leader".

6.1 La décharge streamer à pression intermédiaire ($2 - 3 \text{ bar}$)

Le type de décharge observé entre 1 et 3 bar (voir figure 6.1 et 6.2) est similaire à ce qui est observé à la pression atmosphérique lorsque l'on augmente la distance pointe-plan à tension constante ou lorsque la tension est diminuée pour une distance inter-électrodes constante. La décharge se développe selon une phase diffuse dans un premier temps puis évolue rapidement suivant un mode de propagation du type streamer. Plus la pression est élevée, plus la partie sphérique diffuse est localisée près de la pointe, et plus les filaments sont fins et les branchements nombreux. A 2 bar et pour une distance pointe-plan de $1,6 \text{ cm}$,

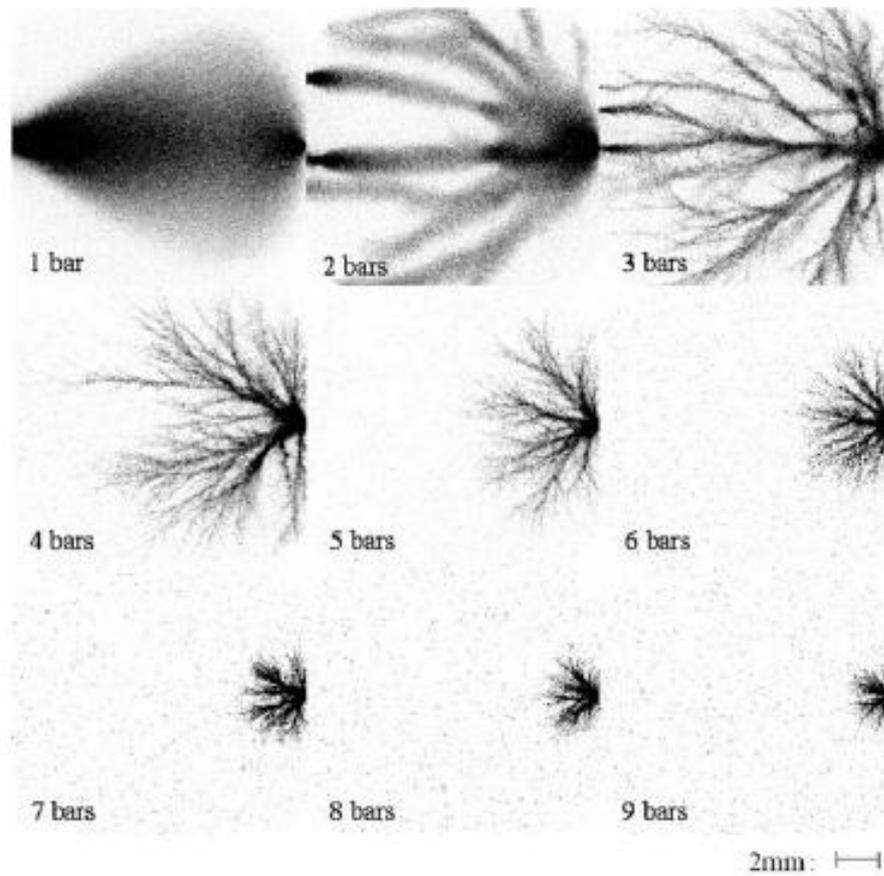


FIGURE 6.1 – Exemples d’images de décharges intégrées sur 50 ns pour différentes pressions ($U_0 = 43\text{ kV}$; $d = 1,6\text{ cm}$; $T = 12\text{ ns}$)

il est impossible d’observer le régime diffus même lorsque la tension dépasse 60 kV . Jusqu’à $\sim 3\text{ bar}$, les filaments sont capables de joindre le plan. Ceci n’est pas possible à plus haute pression. Dans ce type de propagation, l’énergie consommée par la décharge reste autour de quelques millijoules, avec des courants de conduction plus faibles que ceux mesurés à la pression atmosphérique, inférieurs à 10 A pour une longueur d’impulsion de 12 ns . Par contre, lorsque l’on modifie à la fois la distance inter-électrodes et la pression de manière inversement proportionnelle, il est possible d’obtenir un mode de propagation complètement diffus à des pressions plus élevées. Pour une tension donnée, la distance pointe-plan a été augmentée jusqu’à la valeur critique D_{max} au dessus de laquelle la décharge devient filamentaire avant que le plan ne soit atteint. La figure 6.3 montre la dépendance de D_{max} par rapport à la pression. Le tracé est hyperbolique et montre que la transition du diffus vers le filamentaire intervient pour une valeur constante du paramètre PD_{max} . Ce résultat

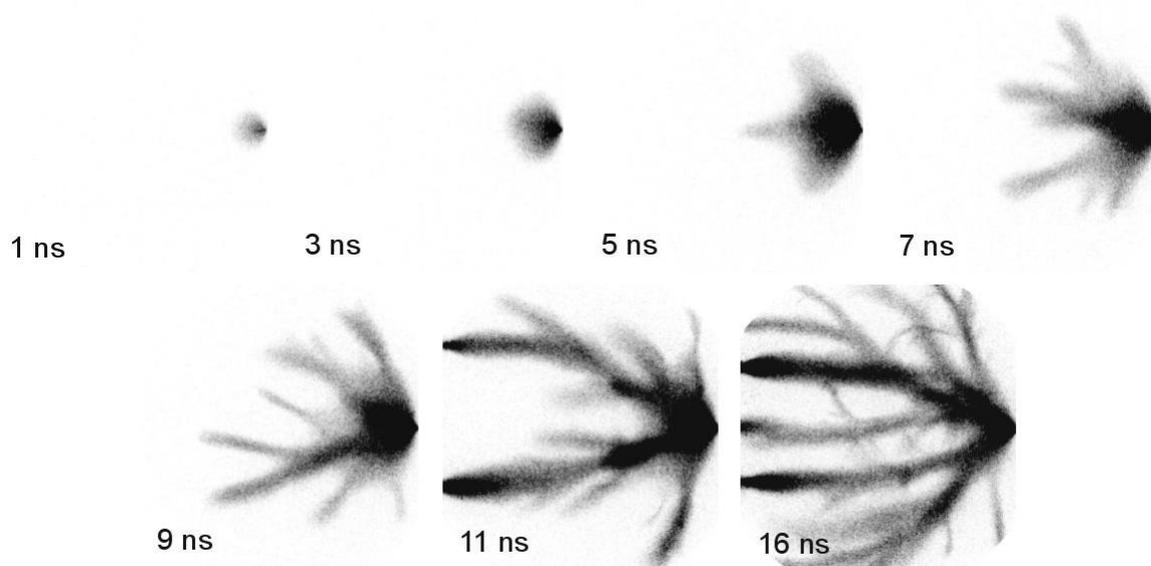


FIGURE 6.2 – Evolution temporelle de la décharge filamentaire à 2 bar ($V = 43 \text{ kV}$, $d = 1,6 \text{ cm}$, $T = 12 \text{ ns}$)

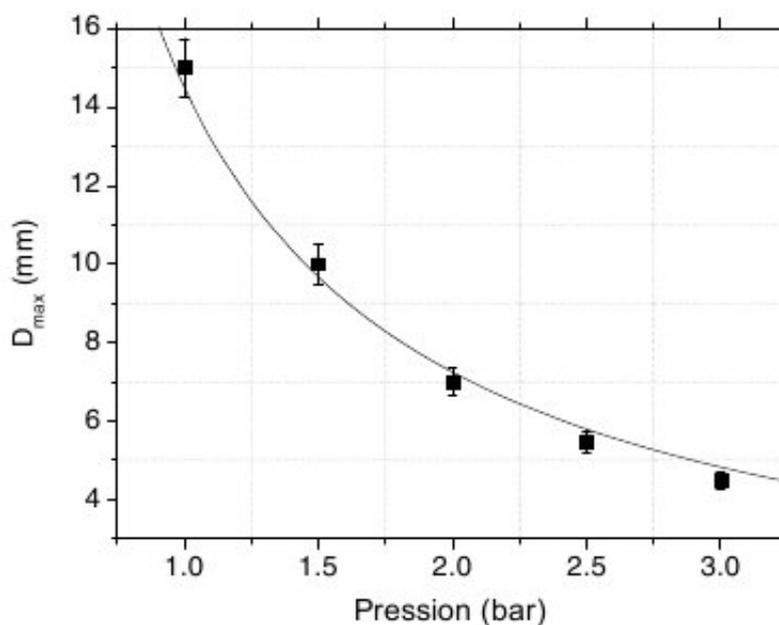


FIGURE 6.3 – Exemples d'images de décharges intégrées sur 50 ns pour différentes pressions ($U_0 = 43 \text{ kV}$; $d = 1,6 \text{ cm}$; $T = 12 \text{ ns}$)

semble exprimer le caractère similaire de la transition en fonction de la pression. Soulignons tout de même que le respect complet des lois de similarité nécessiterait également de diminuer le rayon de courbure de la pointe et le temps d'application de la tension lorsque nous

augmentons la pression ce qui n'est pas le cas dans notre expérience.

6.1.1 Similarité en pression pour la transition du régime diffus vers le régime filamentaire et rayon du streamer

La similarité de la transition avec la pression peut-être expliquée en exprimant la dépendance en pression des différents paramètres de la décharge. Au cours de la première étape intervenant dans l'intervalle de temps τ_1 , les paramètres clés sont le champ critique d'ionisation $E_{crit}(P)$ et la charge nette $Q(P, \tau_1)$. La dépendance au champ réduit E/P des coefficients α et η montrent que $E_{crit}(P)$ est directement proportionnel à la pression, selon une valeur constante de $\simeq 24 \text{ kV.cm}^{-1}.\text{bar}^{-1}$. D'après les résultats expérimentaux pour différentes pressions, $Q(P, \tau_1)$ est inversement proportionnelle à la pression selon une autre valeur constante de $2,8 \text{ nC.bar}$. La taille critique de l'avalanche x_{crit} à τ_1 peut-être calculée en fonction de la pression et être exprimée en millimètres en utilisant l'équation (5.9) :

$$E_{crit}(P) \approx \frac{2k\tau_1}{(r + 2x_{crit})\ln(1 + 2d/r)} + \frac{Q(P, \tau_1)}{\pi\epsilon_0 x_{crit}^2} \quad (6.1)$$

En l'exprimant en mm et la pression P en bar , on trouve :

$$x_{crit}(P, \tau_1) \approx 8/P \quad (6.2)$$

Cette dépendance peut-être vérifiée expérimentalement par l'imagerie résolue en temps sur la période τ_1 et pour différentes pressions. Au cours de la seconde phase τ_2 , l'effet de la charge image et le mécanisme d'écrantage sont beaucoup plus difficiles à déterminer. L'épaisseur du front d'ionisation et sa densité de charge après τ_1 sont difficiles à exprimer en fonction de la pression puisqu'ils peuvent dépendre de plusieurs mécanismes telle que la photoionisation. Par contre, il est possible d'avoir une approche simplifiée et de considérer que la proximité du plan intensifie le champ d'ionisation directe au cours de τ_2 de telle manière que ce phénomène surclasse tous les processus locaux. Sous l'effet de la charge image, le champ $E(D_{max})$ sur le plan, où D_{max} est la distance maximale à ne pas dépasser pour maintenir le régime diffus tout le long de l'espace inter-électrodes, peut-être accru jusqu'à E_{crit} et être exprimé comme :

$$E(D_{max}) = E_{crit} \approx \frac{2Q(P, \tau_1 + \tau)}{4\pi\epsilon_0[L_{max} + x_{crit}(P, \tau_1)/2]^2} \quad (6.3)$$

où τ est le paramètre de temps caractéristique pour lequel les effets de champ peuvent se développer ($\tau < \tau_2$), L_{max} est la distance entre le plan et le front localisé à x_{crit} , et le long duquel le champ est plus élevé que E_{crit} . On suppose la distribution de la charge comme étant sphérique pour simplifier le calcul ce qui est discutable vu que c'est une couronne en réalité. Le facteur 2 provient de l'application du théorème de la charge image (le champ en tout point d'un espace ayant pour frontière un plan de masse est la somme du champ des charges de cet espace sans prendre en compte le plan de masse et du champ des charges fictives symétriques par rapport au plan de masse). D'après cette expression on peut estimer que la longueur L_{max} va être dépendante en pression comme $x_{crit}(P, \tau_1)$, soit :

$$L_{max} \propto \sqrt{Q(P)/E_{crit}(P)} \propto 1/P \quad (6.4)$$

En conséquence D_{max} va satisfaire l'expression suivante :

$$D_{max} \approx x_{crit}(P, \tau_1) + L_{max} \approx A/P \quad (6.5)$$

avec une constante A qui peut être évaluée expérimentalement à $\simeq 15 \text{ mm.bar}$

Si la décharge se développe en suivant le régime streamer, le diamètre apparent des filaments décroît linéairement avec l'accroissement de la pression jusqu'à 3 bar. Il est possible d'essayer de relier cette décroissance à la diminution de la longueur critique de l'avalanche x_{crit} mais aussi à l'épaisseur du front d'ionisation Δx . Pour un accroissement de la pression et un champ électrique local qui ne varie pas beaucoup à proximité de la pointe si la tension U_0 reste constante, le champ réduit E/P décroît. La vitesse de dérive électronique est alors plus basse, limitant la séparation des charges, et compressant le front d'ionisation. Si les mécanismes tels que la photoionisation peuvent s'intensifier localement, il vont probablement induire des structures d'une taille caractéristique équivalente à l'épaisseur du front, c'est-à-dire d'un diamètre plus petit.

Pour des pressions plus élevées au-dessus de 4 bar, ces raisonnements sont de plus en

plus discutables. La taille de l'avalanche x_{crit} devient si faible que les mécanismes décrits sont induit dans une région où le champ appliqué et ses gradients sont très forts. La vitesse de dérive électronique y est très élevée et il devient impossible de distinguer la phase d'avalanche, caractérisée par τ_1 , de la phase d'écrantage, caractérisée par τ_2 . Cela peut expliquer le fait qu'il est impossible d'obtenir le régime diffus pour des pressions supérieures à 3 bar, même pour des faibles distances inter-électrodes, et qu'un nouveau type de décharge se développe à ces pressions. La manière dont la lumière émise est spatialement distribuée, c'est-à-dire quelques canaux intenses avec beaucoup de petits filaments peu lumineux s'en détachant, suggère la présence d'effets thermiques. On peut penser qu'il s'y développe un régime pour lequel l'énergie ne peut pas être thermiquement dissipée dans ces canaux aussi rapidement qu'elle y est injectée grâce au champ électrique. Une équation de conservation de l'énergie simplifiée peut illustrer cette violation de la similarité, responsable de l'échauffement du filament et largement discutée dans un article de Pierre Tardiveau et Emmanuel Marode [78] :

$$\vec{j}\vec{E} + \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(\lambda_T r \frac{\partial T}{\partial r} \right) = 0 \quad (6.6)$$

Le premier terme de cette équation correspond à l'énergie électrique injectée sur l'axe et le second à la diffusion de la chaleur, avec r le rayon et λ_T la conductivité thermique. Lorsqu'elle est divisée par N^3 , N étant la densité de neutres, cette équation montre différents termes réduits :

$$\frac{\vec{j}}{N^2} \frac{\vec{E}}{N} + \frac{1}{Nr} \frac{\partial}{\partial (Nr)} \left(\frac{\lambda_T}{N} Nr \frac{\partial T}{\partial (Nr)} \right) = 0 \quad (6.7)$$

Les lois de similitude montrent que pour la même température de décharge et pour différentes pressions, l'énergie réduite injectée jE/N^3 est égale pour des coordonnées radiales Nr similaires ([76]). Chaque terme réduit de la précédente équation peut être considéré comme constant en fonction de N , excepté la conductivité thermique λ_T/N exprimée en $1/\sqrt{N}$. Cela signifie que la conductivité est plus faible et que la dissipation d'énergie est moins efficace à mesure que la pression croît. En d'autres termes, la température à l'intérieur des canaux de décharge ne peut pas rester constante et un confinement de l'énergie thermique intervient à haute pression.

6.2 régime de type leader pour les plus hautes pressions (4 – 8 bar)

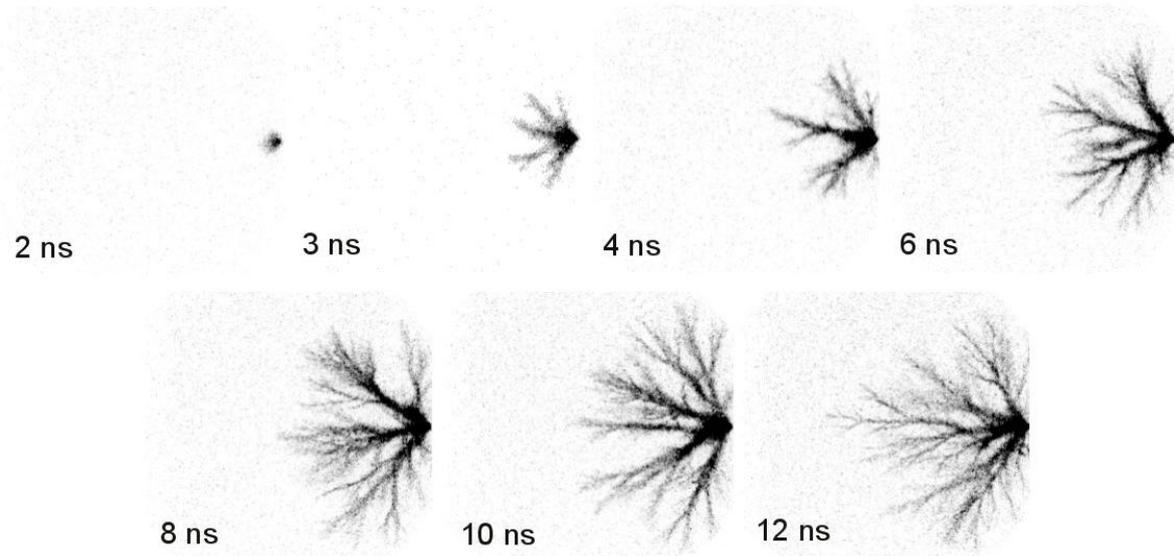


FIGURE 6.4 – Evolution temporelle de la décharge type leader à 4 bar ($V = 43 \text{ kV}$, $d = 1,6 \text{ cm}$, $T = 12 \text{ ns}$)

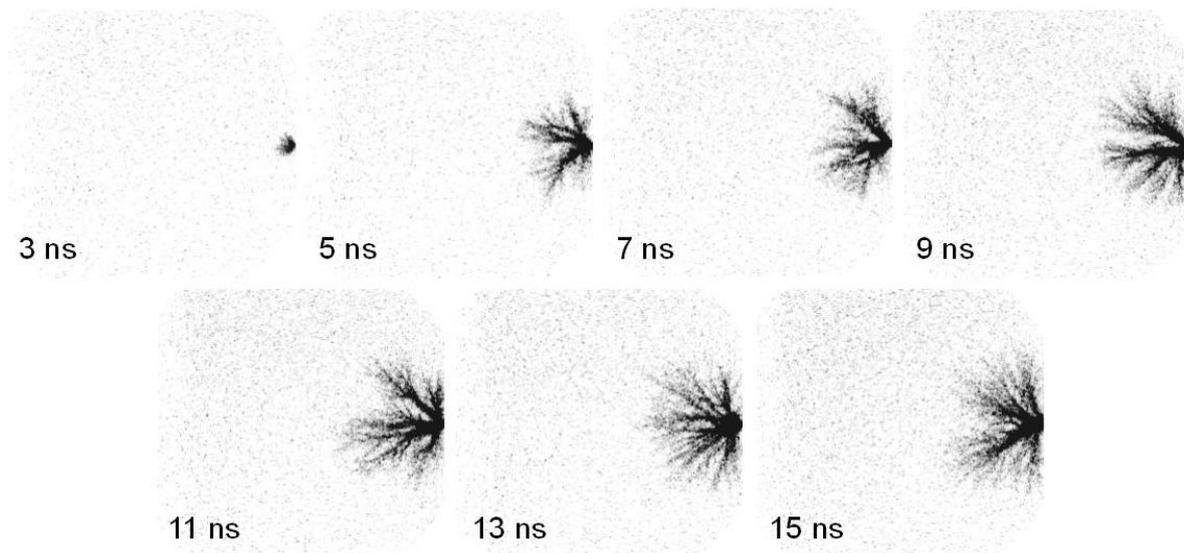


FIGURE 6.5 – Evolution temporelle de la décharge type leader à 6 bar ($V = 43 \text{ kV}$, $d = 1,6 \text{ cm}$, $T = 12 \text{ ns}$)

Au delà de 3 bar, il est impossible d'ajuster la distance d afin de conserver le régime diffus. On observe une brisure de la similarité et peut-être un nouveau type de développement de la décharge pour de plus hautes pressions. Cependant il est aussi possible que l'effet du

rayon de courbure de la pointe, qui n'a pas varié au cours de cette expérience, devienne déterminant à partir de cette pression. Malgré tout, un nouveau régime est clairement mis en évidence à $\sim 4 \text{ bar}$ sur la figure 6.1 par l'apparition d'un grand nombre de filaments fins et peu lumineux, tous connectés à la pointe par l'intermédiaire de canaux plus épais et intenses. Cela suggère l'association d'une phase propagative grâce à l'ionisation à l'extrémité des filaments fins et d'un échauffement à l'arrière de la décharge. On peut supposer l'existence d'effets liés à la pression tels qu'un processus d'échauffement des canaux aussi longtemps qu'ils se propagent. Ce mécanisme est proche du phénomène de streamer-leader qui intervient en haute atmosphère pour de plus basses pressions mais pour des échelles spatiales bien plus importantes ([72], [79]). Les figures 6.4 et 6.5 présentent l'évolution temporelle des décharges observées à 4 et 6 *bar* selon la même méthode que pour l'obtention des figures 5.3 et 5.4, et en conservant des valeurs identiques pour tous les paramètres autres que la pression. Le développement de la décharge est plus clairement visible sur la figure 6.4. A 3 *ns*, 5 filaments peu lumineux partent de la pointe dans différentes directions. Sur l'image suivante, une arborescence semble se former aux extrémités de 3 filaments plus intenses. Ce schéma réapparaît en des temps plus longs. Il se forme donc en permanence des embranchements aux extrémités de filaments plus gros et un seul parmi eux s'intensifie traçant le chemin du canal principal.

6.2.1 Régime leader : quelques approfondissements

Dans les conditions d'un moteur à allumage commandé, la pression dépasse 4 *bar*, valeur à partir de laquelle un régime du type leader semble prédominer. Il serait donc approprié de dégager quelques caractéristiques des décharges obtenues pour ces hautes pressions. Des résultats supplémentaires ont été obtenus en ce sens pour une pression de 4 *bar* en étudiant l'effet de la tension sur la qualité de la décharge notamment concernant l'extension spatiale de celle-ci. Les mêmes gains ont systématiquement été utilisés pour chacune des images enregistrées par la caméra CCD, nous permettant d'affiner l'étude en analysant par exemple les différences de luminosité entre les différentes acquisitions.

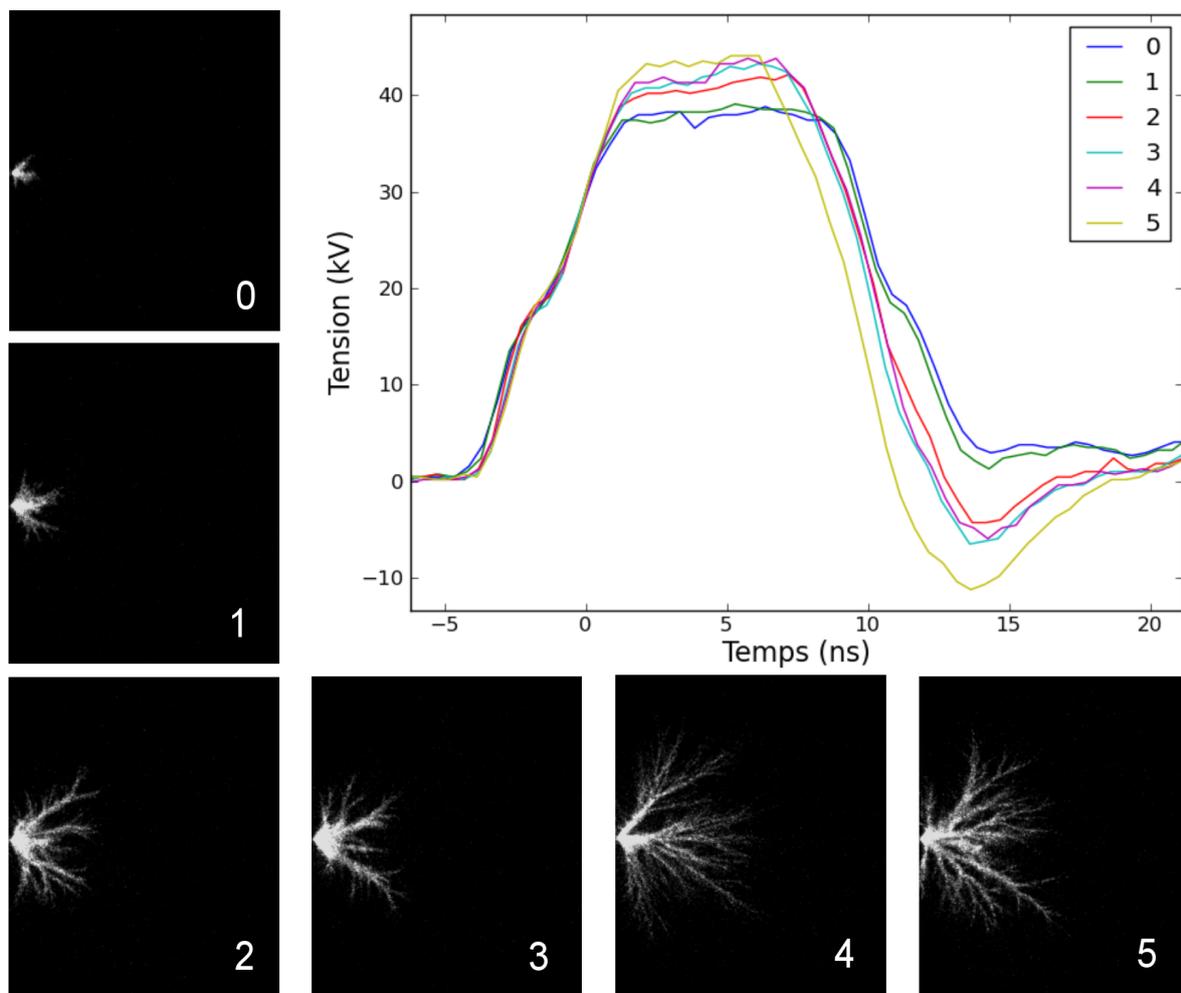


Image n°	0	1	2	3	4	5
Niveaux de gris 35 → 255	409	1316	4094	3667	6976	8101
Niveaux de gris 220 → 225	0	185	398	559	473	435

FIGURE 6.6 – Images de décharges leaders en fonction de différentes tensions comprises entre 39 et 44 kV et tableau du nombre de pixels au niveaux de gris supérieurs aux deux seuils 35 et 255 caractéristiques de l’extension de la décharge

Effet de la variation de la tension

La figure 6.6 présente une série d’images de décharges de type leader enregistrées pour des impulsions de 10 ns dont les maximums varient seulement de 39 kV à 44 kV . Malgré ces

faibles variations, la décharge s'étend beaucoup à mesure que la tension croît. Les filaments sont plus longs et la lumière émise plus intense. Le tableau de la même figure présente quelques aspects liés à la luminosité de la décharge. Le premier paramètre représente le nombre de pixels de l'image avec un indice binaire de niveau de gris supérieur à 35 alors que le second est pour un indice supérieur à 220. Chaque pixel de l'image enregistrée emmagasine une certaine quantité d'énergie qui est convertie par un CAN (convertisseur analogique-numérique) après lecture du CCD en une valeur située dans une fourchette de 0 à 255 avec 0 correspondant au noir et 255 au blanc. Les autres valeurs sont des « niveaux de gris ». Les choix pour les bornes sont explicités par l'exemple présenté sur la figure 6.7 montrant une image non traitée, puis 2 autres où seuls les pixels d'un indice binaire dépassant les 2 bornes sont blanchis, les autres restant noirs. On y observe que la borne inférieure 35 permet d'estimer correctement la surface totale qu'occupe la décharge sur le CCD, les valeurs inférieures à 35 correspondant souvent à des pixels en dehors de ce que nous considérons visuellement comme la décharge. L'autre borne inférieure choisie, 220, rend compte des zones de très forte luminosité. Cette limite n'a pas réellement de signification physique mais est un indice supplémentaire du développement des zones de forte densité énergétique.

Sur la figure 6.6, la durée des impulsions n'est pas tout à fait égale. Malgré un maintien de la tension plus long de quelques ns pour les tensions les plus faibles, cette contrepartie ne suffit pas à étendre la décharge. On retrouve ces caractéristiques sur les valeurs de niveaux de gris. On peut remarquer la particularité de l'image 3 dont les pixels intenses (correspondant aux zones de forte densité énergétique) sont les plus nombreux en comparaison de toutes les autres images, dénotant un dépôt d'énergie qui a eu lieu plus près de la pointe entravant l'allongement des filaments. Deux des canaux de l'image 3 semblent aussi particulièrement larges bien que leur longueur soit faible.

D'autres mesures ont été faites avec une impulsion longue d'environ $40 ns$ et pour une tension variant entre ~ 30 et $\sim 40 kV$. De 7 à 11 images et oscillogrammes associés ont été obtenus pour trois tensions moyennes du générateur (sachant que pour chaque impulsion, la tension maximale varie légèrement autour de cette tension moyenne de $\pm 0,5 kV$). L'évolution de la moyenne des tensions de chaque groupe et les résultats concernant l'extension

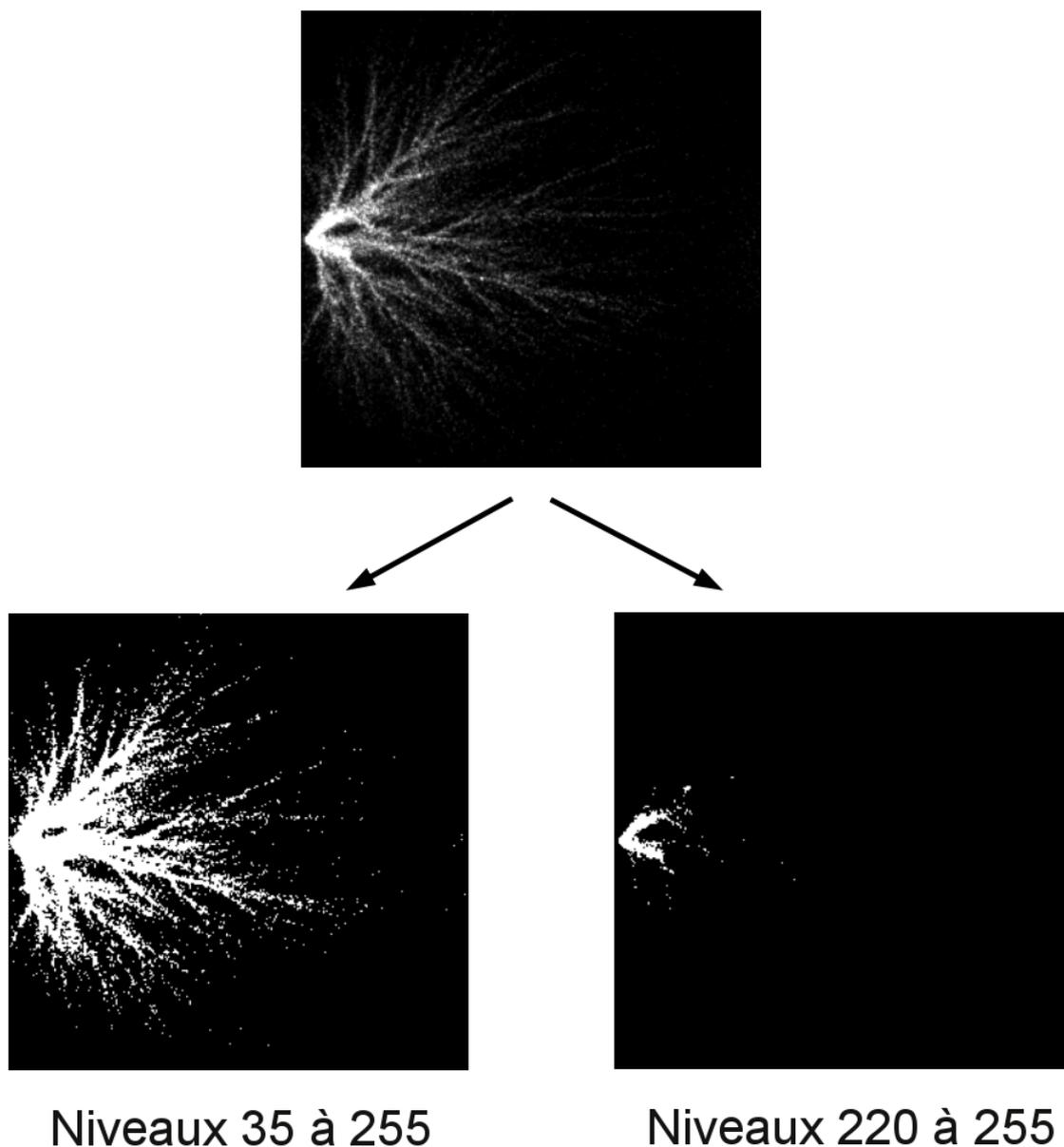
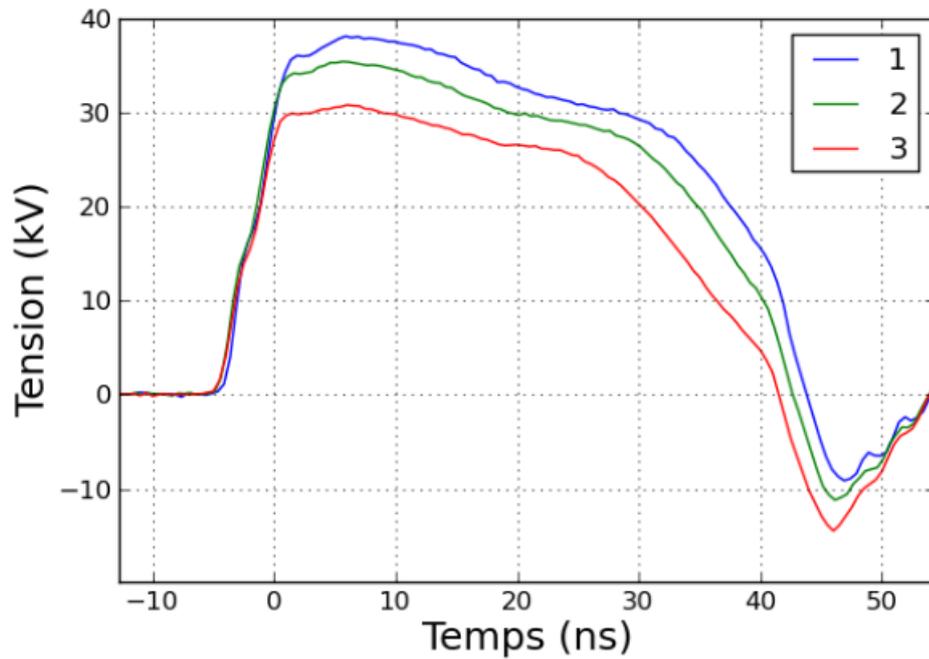


FIGURE 6.7 – Exemple de traitement d’une image de décharge type leader (en haut) par seuils de gris (En bas à gauche : indice supérieur à 35. En bas à droite : indice supérieur à 220)

moyenne de leurs décharges respectives sont présentés sur la figure 6.8. La tension moyenne maximale de chacun des groupes de mesures est respectivement de $30,8 \text{ kV}$, $35,4 \text{ kV}$ et $38,2 \text{ kV}$ soit une différence de $4,6 \text{ kV}$ entre les 2 premières tensions et de $2,8 \text{ kV}$ pour les 2 dernières. Le tableau associé à cette figure donne les résultats d’analyse de l’extension de la décharge et montre d’importantes différences entre les groupes 3 et 2 et moindres entre 2 et 1 pour $Gris_{35 \rightarrow 255}$. Bien que $\Delta V_{2 \rightarrow 3}$ soit supérieur à $\Delta V_{1 \rightarrow 2}$, cette différence n’explique



Groupe d'images n°	1	2	3
Niveaux de gris 35 → 255	11353	10232	4484
Niveaux de gris 220 → 255	704	463	213

FIGURE 6.8 – Nombre de pixels au niveaux de gris supérieurs aux deux seuils 35 et 220 pour 3 valeurs de tension moyenne différentes.

pas l'importante variation de cette valeur lorsqu'on passe du groupe 3 à 2 en comparaison du passage du groupe 2 à 1. On observe ainsi une saturation de l'extension de la décharge c'est-à-dire que les filaments ne semblent plus s'allonger autant lorsque la tension croît.

Par contre, la variation des valeurs de $Gris_{220 \rightarrow 255}$ semble au contraire légèrement en faveur du second accroissement de tension si on compare au rapport des tensions. A mesure que la tension augmente, on observe un dépôt d'énergie qui semble plus localisé près de la pointe ou plutôt dans les filaments déjà préexistants bien que la décharge continue tout de même à s'étendre globalement mais moins rapidement. La densité d'énergie est donc favorisée par rapport à l'extension de la décharge, les filaments ne se développant pas aussi rapidement.

Notons aussi l'extension bien plus importante de la décharge leader pour les impulsions de 40 *ns* (figure 6.8) en comparaison de celles à 10 *ns* (figure 6.6). A tension équivalente d'environ 39 *kV*, la décharge est bien plus étendue et intense près de la pointe pour une impulsion de 40 *ns*. Bien sûr, il n'est pas évident que l'extension continue très longtemps en allongeant la durée de l'impulsion notamment parce que les pertes d'énergie dans les filaments des décharges, aussi bien du type leader que streamer, finissent toujours par en limiter l'extension.

Malgré tout, cette dernière analyse reste à considérer avec précaution car les mesures de courant montrent que la majorité de la puissance dissipée ($\sim 90\%$) l'est au cours des 10 à 20 premières nanosecondes de la décharge quelle que soit la valeur de la tension. Cette extension bien supérieure dans le cas d'une impulsion plus longue signifierait alors que le maintien de la tension après ces 10 à 20 premières *ns* serait suffisant pour allonger les filaments mais sans une dépense énergétique importante.

Conclusion sur les trois précédents chapitres

L'application de mono-impulsions nanosecondes haute tension ($\simeq 45 \text{ kV}$) et à front de montée rapide ($\simeq 2 \text{ ns}$) nous a permis de mettre à jour un type de décharge encore jamais observé en système pointe-plan, la décharge diffuse. Sa caractérisation électrique a montré une décharge susceptible de déposer une grande quantité d'énergie sur un temps très court de part l'augmentation rapide du courant de conduction. Elle se démarque de la décharge streamer par l'absence d'un attachement suffisamment fort dans le canal liant la pointe au plan (sans doute parce que le champ est suffisamment élevé pour que le coefficient d'ionisation α domine celui d'attachement η) pour qu'une phase de diminution du courant intervienne. Bien que la décharge diffuse ait principalement été étudiée à 1 bar , nous avons montré qu'il est possible de l'obtenir au moins jusqu'à 3 bar avec la même impulsion de tension à condition de diminuer la distance inter-électrode en conséquence. Un critère d'existence de la décharge diffuse sur la pression et la distance $(p.d)_{max}$ peut même être déterminé pour une tension maximale, un front de montée et un rayon de courbure de pointe donné. Si $(p.d) < (p.d)_{max}$, la décharge est diffuse. Dans le cas contraire, elle sera filamentaire.

Par la suite, l'étude de l'évolution temporelle de la décharge diffuse à l'aide de l'imagerie ICCD rapide nous a permis de mettre de nouveau en évidence une structure encore inédite, le glow sphérique autour de la pointe, insensible à la présence d'un plan en vis-à-vis, qui se développe systématiquement si on applique un coefficient de surtension U/U_s suffisamment élevé avec un front de montée raide, permettant ainsi à la vitesse de déplacement de la frontière de la zone d'avalanche $v_{frontiere}$ d'être plus rapide que la vitesse de dérive électronique

v_- facilitant le phénomène de recouvrement d'avalanches et intensifiant l'ionisation. Cette structure a aussi été observée en première phase des décharges de type streamer que l'on retrouve pour des valeurs plus élevées du paramètre $p.d$ mais n'est plus mise en évidence lorsque la pression dépasse 4 *bar*.

Nous soupçonnons que les électrons runaway (ou continuellement accélérés) puissent jouer un rôle considérable dans le développement de cette structure puisqu'ils sont responsables de l'émission d'un rayonnement X qui pourrait pré-ioniser efficacement l'espace inter-électrode (notamment les photons les moins énergétiques avec $E \lesssim 1,5 \text{ keV}$, augmentant ainsi la densité d'électrons germes et favorisant encore le recouvrement d'avalanche). Ce rayonnement a effectivement été détecté sur des films au phosphore placés à 3 *cm* de la pointe.

De même, ce rayonnement, dont les photons de plus de $\simeq 1,75 \text{ keV}$ peuvent traverser facilement des distances de plus de 2 *cm*, pourrait intervenir dans la phase de jonction entre le glow sphérique et la pointe en arrachant des électrons au plan par effet photo-électrique, et toujours en pré-ionisant l'espace inter-électrodes. Cela expliquerait le développement très bref (moins de 1 *ns* pour traverser 1 *cm* soit une vitesse de plus de 10^9 cm.s^{-1}) de ce processus de jonction démarrant à partir du plan.

Nous avons déterminé qu'en régime impulsionnel nano-seconde, un nouveau type de décharge apparaît lorsque la pression est poussée au-delà de $\sim 4 \text{ bar}$, très semblable à la décharge leader caractérisée par un échauffement des canaux. Les canaux sont de plus en plus fin et la décharge de plus en plus localisée près de la pointe à mesure que la pression augmente.

Ces décharges obtenues avec de fortes surtensions ont pour objectif de produire une proportion importante d'électrons de haute énergie ce qui tend à être montré par la présence d'électrons runaway. Des radicaux très énergétiques sont donc susceptibles d'être formés. Qui plus est, la quantité d'énergie déposée dans la décharge diffuse peut atteindre facilement des valeurs de plusieurs dizaines de *mJ* sans que le régime d'arc ne soit amorcé. Il est légitime de s'interroger sur la possibilité de déclencher la combustion avec chacune de ces décharges. Le glow sphérique, de grand volume, et observé jusqu'à 3 *bar*, est-il capable

d'amorcer une combustion ? La prochaine partie de cette étude est consacrée à ces questions et aussi à la problématique radicalaire, notamment l'impact des différents radicaux sur le déclenchement de combustion.

Deuxième partie

Analyse du déclenchement de combustion par décharge nanoseconde

Au cours de la partie précédente nous avons introduit un nouveau type de décharge dont les effets sont susceptibles d'être importants sur le déclenchement de combustion notamment par l'effet de la grande quantité d'espèces très réactives supposées être formées, conséquence de la forte proportion d'électrons énergétiques présents. Même si l'identification du type de radicaux et leur concentration n'a pas été mise en oeuvre ou possible au cours de cette étude, les travaux précédemment effectués sur d'autres décharges nous permettent d'émettre des hypothèses sur la formation d'un éventail de radicaux en air pur puis dans un mélange de $N_2/O_2/C_3H_8$ grâce aux divers travaux récents sur le sujet ([80], [60], [56]). Disposant alors de conditions initiales de post-décharge, il devient possible de modéliser le déclenchement de combustion assisté par l'adjonction de radicaux et même d'étudier séparément l'effet de chaque radical à condition d'utiliser le schéma cinétique approprié. C'est dans cette optique qu'un code de cinétique chimique modélisant le déclenchement de combustion à partir d'un mélange initial quelconque a été développé au cours de cette étude.

L'étude expérimentale ne permet pas de comprendre directement l'impact que peuvent avoir chacun des radicaux pris isolément dans le mécanisme de l'allumage. Il est donc intéressant de faire appel à l'outil informatique qui nous permettra d'isoler l'effet de chaque radical sur le déclenchement. Nous allons décrire ici le code 0D programmé et utilisé avec cet objectif.

Le premier chapitre est donc consacré à une étude paramétrique préliminaire du déclenchement de combustion par modélisation cinétique.. Nous analyserons plus précisément l'effet des deux radicaux $O(^3P)$ et $O(^1D)$ sur la température initiale et le délai de déclenchement en fonction de leur concentration initiale. Cette étude est effectuée dans des conditions particulières ne tenant pas compte des réactions liées aux flammes froides. Nous nous sommes donc limité, pour cette étude paramétrique, à des températures supérieures à 800 K à la pression atmosphérique afin de nous placer hors des limites en température de l'existence de ces flammes.

Le deuxième chapitre présentera les premiers essais réussis de déclenchement de combustion en mélange air/propane obtenus grâce à la décharge nanoseconde en géométrie pointe-plan ainsi qu'une brève caractérisation des décharges en mélange air/propane.

Enfin, nous présenterons les résultats obtenus par spectroscopie Raman spontanée sur N_2 qui nous ont permis de déterminer l'évolution des températures rotationnelles et vibrationnelles de nos décharges nanosecondes dans l'air et en mélange air/propane.

Chapitre 7

Etude paramétrique du déclenchement de combustion par plasma

7.1 Description du code

Le code développé au cours de mon travail de thèse, appelé « BalEqSolverTh » est une évolution d'un précédent code de cinétique chimique développé au LPGP dans l'équipe DIREBIO par Lionel Magne, appelé BalEqSolver. Ce programme permettait de suivre l'évolution temporelle de la concentration de chacune des espèces introduites dans le modèle sans tenir compte de l'évolution en température due à la thermochimie.

7.1.1 Le code de départ : BalEqSolver

Comme précisé en introduction, BalEqSolver est un un programme simulant l'évolution chimique d'un mélange initial correspondant à celui que l'on obtient juste après l'application d'une décharge quelconque. L'instant $t=0$ est donc équivalent à l'instant initial de la post-décharge. Ce mélange (mélange initial de la simulation) est donc composé d'un ensemble d'espèces déjà présentes avant la décharge (soit le mélange initial réel) et d'un ensemble espèces apparues après application de la décharge sur le premier.

Le code est 0D, c'est-à-dire que toutes les variables et les propriétés restent les mêmes

quelle que soit la position dans l'espace. Ce choix permet, outre une simplicité de mise en oeuvre évidente, de se focaliser sur l'effet purement chimique des radicaux sans se préoccuper des divers phénomènes de transport.

Les équations à résoudre se trouvent donc être uniquement celles liées à l'évolution temporelle des concentrations des différentes espèces présentes dans le schéma cinétique soit le système :

$$\frac{dy_j}{dt} = y_j \cdot \sum_{i=1}^N k_{ij} \cdot y_i \quad (7.1)$$

où y_i est la densité de l'espèce i , N le nombre total d'espèces dans le schéma cinétique et k_{ij} , le coefficient de réaction de l'espèce i avec l'espèce j .

Pour résoudre un tel système à N variables, le solveur d'équations LSODA codé en fortran est utilisé. Il est inclus et livré librement parmi un pack de solveurs chacun adapté à la résolution d'un type différent de problème et appelé ODEPACK ([81]). Leur robustesse est éprouvée par toute la communauté scientifique depuis leur programmation au début des années 1980. LSODA est un module particulièrement adapté à la résolution de systèmes d'équation différentielles linéaires du premier ordre dont les solutions peuvent présenter des variations brutales.

7.1.2 Evolution vers BalEqSolverTh

Au début de cette étude, BalEqSolver ne tenait pas compte de l'évolution en température nécessaire à l'étude de l'allumage. Le code fut par conséquent modifié pour intégrer l'émission d'énergie thermique sans qu'elle soit échangée avec l'extérieur excluant ainsi les processus de pertes comme par exemple celles aux éventuelles parois. Nous avons choisi de travailler à pression constante puisque le noyau de flamme, de taille réduite, est supposé être éloigné des parois. A chaque étape du calcul, l'enthalpie de réaction doit être calculée puis traduite en terme d'évolution de la température puisqu'on suppose l'énergie émise aussitôt transmise en énergie de translation à toutes les espèces (ou retirée au milieu si l'énergie est absorbée) qui se retrouvent alors instantanément en équilibre thermodynamique. Entre deux pas de temps, on pose donc :

$$\Delta H = C_p \Delta T$$

où ΔH_{ij} est l'enthalpie d'une réaction entre i et j, R_{ij} est le taux de cette réaction. .

L'enthalpie de réaction peut aussi être écrite en utilisant l'enthalpie de formation de chaque espèce :

$$\sum_{i=1}^N \Delta y_i H_{fi}^0(T) = \sum_{i=1}^N C_{pi}^0(T) \Delta T \quad (7.2)$$

où Δy_i est la variation de concentration de l'espèce i entre le temps initial et final, $H_{fi}^0(T)$ son enthalpie de formation à la température T, $C_{pi}^0(T)$ est la capacité thermique à pression constante à la température T. La température T est prise comme étant celle du pas de temps initial. Le calcul de la température suit donc un schéma explicite, facile à mettre en oeuvre mais qui a pour défaut de nécessiter de faibles écarts entre les pas de temps pour éviter la propagation d'une erreur numérique importante.

La figure 7.1 schématise le maillage utilisé au cours de nos simulations. Les pas de temps suivent une évolution exponentielle, la simulation montrant que les variations de concentration et de température sont moins fortes à mesure que l'on s'éloigne de la fin de la décharge. Une erreur numérique peut malgré tout apparaître sur le front de combustion qui intervient souvent après un délai très variable qui égale parfois la durée de la simulation (toujours fixée à 0,1 s pour tous nos résultats). La température peut effectivement varier de manière conséquente entre deux pas de temps. LSODA est normalement conçu pour s'adapter à une variation brutale des paramètres (il rajoute automatiquement le nombre de pas qu'il juge nécessaire entre les pas de temps initiaux et finaux qui lui sont fournis) mais la résolution de l'équation d'évolution de la température n'est pas effectuée par LSODA qui ne prend pas en charge d'équation différentielle de ce type. Le calcul est effectué en externe et donc avec la grille fixe de forme exponentielle. Une évolution brutale de la température va alors propager une erreur numérique faussant la suite des calculs. Malgré tout, nous n'accordons pas vraiment d'importance aux propriétés du front lui-même et à ce qu'il se

passé à la suite, seule compte sa position dans notre étude portant sur l'effet des radicaux quant au délai de déclenchement.

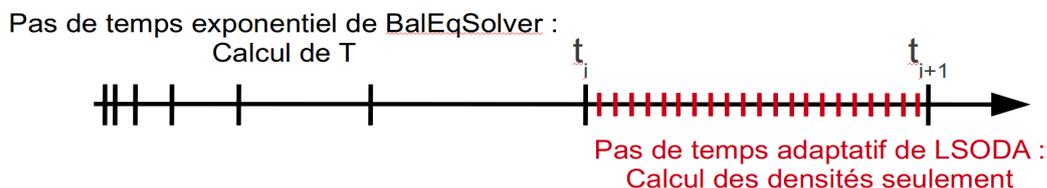


FIGURE 7.1 – Schéma du maillage temporel utilisé au cours de nos simulations

Les capacités calorifiques C_{pi} et les enthalpies de formation H_{fi}^0 des différents constituants du mélange sont obtenues à partir de la base de données « Burcat's thermodynamic data » de l'« Institute of chemistry » de Budapest ([82]). Ces deux variables sont calculées à partir de 2 jeux de 7 coefficients (chacun des jeux est valable pour un intervalle de température donné) fournis pour plus de 2000 espèces. Il existe aussi un autre ensemble de 2 jeux à 9 coefficients plus précis et élargissant le domaine de validité en température mais le nombre d'espèces disponible est plus restreint. De plus une telle précision ainsi qu'un intervalle de validité en température aussi large (jusqu'à 15000 K) ne nous sont pas utiles. Effectivement, les 2 jeux classiques de 7 coefficients sont, pour la plupart des espèces qui nous intéressent, valables de 200 à 6000 K. Le premier traitant les températures de 200 à 1000 K et le second de 1000 à 6000 K. Les enthalpies de formation de quelques composés, tous ici en phase gazeuse, sont données à titre indicatif dans le tableau 7.1. Les variables C_{pi}^0 et H_{fi}^0 sont toutes deux des fonctions polynomiales des mêmes coefficients.

Pour une espèce donnée, on calcule :

$$\frac{C_p^0(T)}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 + a_6T^5$$

$$\frac{H^0(T)}{RT} = a_1 + \frac{a_2T}{2} + \frac{a_3T^2}{3} + \frac{a_4T^3}{4} + \frac{a_5T^4}{5} + \frac{a_6}{T}$$

Le 7^e coefficient sert au calcul de l'entropie qui ne nous intéresse pas ici.

espèce	$\Delta\bar{H}_{f,298}^0$ (kJ/mol)
N_2 (Dioxyde d'azote)	0
O_2 (Dioxygène)	0
O_3 (Ozone)	0142,3
Op (Oxygène atomique)	249,2
OH (Radical hydroxyde)	39,3
C_5H_{12} (n-pentane)	-146,49
C_5H_6 (benzène)	82,96
C_4H_{10} (n-butane)	-124,78
C_4H_{10} (isobutane)	-131,64
C_3H_8 (Propane)	-103,85
C_2H_6 (Ethane)	-84,68
C_2H_4 (Ethylène)	52,10
C_2H_2 (Acétylène)	226,73
CH_4 (Methane)	-74,85
H_2O (Vapeur d'eau)	-241,81
CO_2 (Dioxyde de carbone)	-393,5
CO (Monoxyde de carbone)	-110,53
CH_3OH (Methanol)	-200,66
C_2H_5OH (Ethanol)	-235,31
H (Atome d'hydrogène)	218,00

TABLE 7.1 – Enthalpies standards de formation de quelques espèces ([83], [84], [85])

7.1.3 Schéma cinétique

Le schéma cinétique utilisé comporte environ 440 réactions pour environ 130 espèces. Une grande partie des réactions sont tirées du travail de synthèse de D.L Baulch et col., les tables de données cinétiques pour la modélisation de la combustion du propane ([86]). Elles prennent en compte la réactivité de tous les radicaux issus de la décomposition du C_3H_8 , celles de l'atome d'oxygène O , de OH , HO_2 et de l'atome d'azote N . Le schéma a par ailleurs été complété par diverses sources notamment [87] pour ce qui concerne la réactivité de C_3H_8 , iC_3H_7 et nC_3H_7 mais encore [88]). D'autres schémas cinétiques dits réduits existent tel que celui de Peters [89] qui comprend 92 réactions. Mais nous avons choisi d'utiliser un schéma plus complet parce que la cinétique de la combustion par adjonction de radicaux pourrait valoriser des réactions dont l'importance est normalement minoritaire en combustion par autoinflammation (et donc non prises en compte dans un schéma réduit). Cette étude n'étant qu'un cas particulier et encore partielle, certaines réactions, importantes pour la modélisation des flammes froides, n'ont pas été prise en compte. Nous supposons effectivement que pour des températures supérieures à 700 K à la pression

Réactions entre C_3H_8 et l'oxygène atomique ou moléculaire
$O(^3p) + C_3H_8 \rightarrow OH + nC_3H_7$
$O(^3p) + C_3H_8 \rightarrow OH + iC_3H_7$
$O(^1D) + C_3H_8 \rightarrow OH + iC_3H_7$
$O(^1D) + C_3H_8 \rightarrow H + nC_3H_7O$
$O(^1D) + C_3H_8 \rightarrow H + C_2H_5CHOH$
$O(^1D) + C_3H_8 \rightarrow CH_3 + C_2H_5O$
$O_2 + C_3H_8 \rightarrow HO_2 + iC_3H_7$
$O_2 + C_3H_8 \rightarrow HO_2 + iC_3H_7$
Réactions de C_3H_8 avec les radicaux oxygénés
$OH + C_3H_8 \rightarrow H_2O + nC_3H_7$
$OH + C_3H_8 \rightarrow H_2O + iC_3H_7$
$CHO + C_3H_8 \rightarrow CH_2O + nC_3H_7$
$CHO + C_3H_8 \rightarrow CH_2O + iC_3H_7$
$HO_2 + C_3H_8 \rightarrow H_2O_2 + nC_3H_7$
$HO_2 + C_3H_8 \rightarrow H_2O_2 + iC_3H_7$
$CH_3O_2 + C_3H_8 \rightarrow CH_3OOH + nC_3H_7$
$CH_3O_2 + C_3H_8 \rightarrow CH_3OOH + iC_3H_7$
Réactions de C_3H_8 avec les radicaux hydrocarbures
$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + nC_3H_7$
$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + iC_3H_7$
$CH + C_3H_8 \rightarrow H + C_4H_8$
$CH_2 + C_3H_8 \rightarrow nC_4H_{10}$
$CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + nC_3H_7$
$CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + iC_3H_7$
$C_2H_3 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + nC_3H_7$
$C_2H_3 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_4 + iC_3H_7$
$C_2H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + nC_3H_7$
$C_2H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + iC_3H_7$

TABLE 7.2 – Réactions de conversion du C_3H_8 intégrées au schéma cinétique

atmosphérique, elles n'interviendront que de manière minoritaire. Rappelons effectivement que les flammes froides n'interviennent que pour des températures inférieures à 700 K dans le cas du propane. Malgré tout, il sera important d'en tenir compte dans des travaux futurs pour étudier les possibilités de déclenchement à plus basse température.

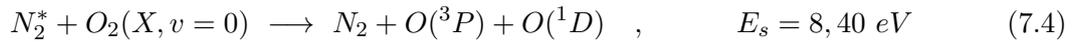
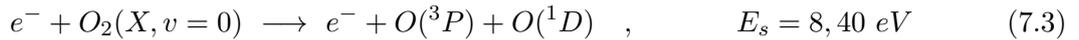
Consommation du propane

Les voies de consommation du propane ajoutées au schéma cinétique sont nombreuses. Il peut-être converti par 12 radicaux différents, les réactions étant présentées dans le tableau 7.2.

Remarquons que le schéma réduit de Peters [89] a en commun avec le nôtre de faire

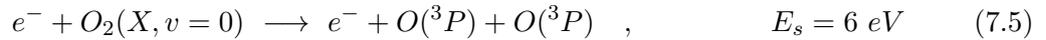
intervenir les 2 atomes O et H dans la consommation du propane ainsi que le radical OH . Ces 3 espèces interagissent très efficacement avec cette molécule en lui arrachant un atome d'hydrogène et en le capturant. Les voies de sortie comprennent donc toujours les radicaux nC_3H_7 et iC_3H_7 .

Dans notre modèle nous prenons en compte 2 niveaux d'excitations différents de l'atome d'oxygène, $O(^3P)$ (l'état fondamental) et $O(^1D)$, le dernier ayant une réactivité beaucoup plus importante avec le propane. Les décharges hors équilibre sont effectivement susceptibles de produire une quantité non négligeable de ce radical principalement par la dissociation électronique de l'oxygène moléculaire et aussi le quenching par O_2 des états métastables de l'azote :



où N_2^* peut-être n'importe quel niveau métastable de N_2 d'énergie supérieure à 8,40 eV.

La formation du radical $O(^3P)$ seul intervient aussi par les réactions :



Outre l'importance de prendre en compte O dans le schéma cinétique, à la fois pour sa réactivité avec le propane mais aussi pour son taux de formation important à plus haute température dans le processus de combustion lui-même, il est nécessaire de souligner que O est l'un des radicaux les plus formés au cours d'une décharge hors-équilibre dans l'air par collisions électroniques mais aussi en post-décharge par le quenching de N_2^* sur O_2 . Cet aspect sera développé plus en détail dans le chapitre suivant.

Les états excités de N_2 ne sont donc pas pris en compte dans notre modèle. A l'instant

initial de notre simulation, nous supposons que N_2^* a été converti pour former notamment l'oxygène atomique O mais aussi pour faire croître la température du mélange grâce au transfert de leur énergie vibrationnelle vers les niveaux rotationnels.

Pour simplifier l'écriture de ce texte, nous utiliserons dorénavant les abréviations Op pour désigner $O(^3P)$ et Od pour $O(^1D)$.

Comme le montre le tableau 7.2, nous avons choisi d'ajouter d'autres voies de consommation du propane en plus des espèces Op , Od , H et OH . Notamment, dans notre étude basée sur l'effet des radicaux Op et Od , la prise en compte de CH_3 est importante puisque ce radical sera formé par l'action de Od sur C_3H_8 . Il est donc susceptible de se trouver en concentrations relativement importantes dans le mélange et d'agir significativement dans le processus de conversion du propane.

La cinétique des ions n'a pas non plus été prise en compte dans cette étude encore partielle. Il faut pourtant souligner que quelques auteurs pensent qu'elle peut jouer un rôle significatif ([90]). Ils ont démontré numériquement que rajouter 1/10000 de NO^+ par rapport à la densité électronique dans un mélange $i - C_8H_{18} : O_2 : NO : Ar = 1, 4 : 17, 6 : 1 : 80$ à la pression atmosphérique change le délai d'inflammation.

7.2 Effet de Op sur le déclenchement de combustion

7.2.1 Analyse de la formation des radicaux oxygène $O(^3P)$ et $O(^1D)$ par conversion de O_2

Nous allons établir ici une réflexion préliminaire nous permettant de déterminer quels sont les paramètres de décharge les plus significatifs dans la formation de $O(^3P)$. Nous tenterons, par là même, de dégager un intervalle de valeurs réalistes pour le taux de conversion de O_2 en radical oxygène.

Myriam Rozoy [2] a travaillé sur la cinétique de l'air pur et la formation radicalaire à partir d'une décharge homogène en géométrie plan-plan. Son étude expérimentale est accompagnée d'une modélisation complète de la décharge basée sur un code 0D résolvant les équations de Boltzmann.

Elle déduit notamment de ses travaux la figure 7.2 qui représente l'efficacité de formation de certaines espèces en fonction de E/N . Cette mesure correspond au nombre d'éléments d'une espèce donnée formés par unité d'énergie et nous fournit un résultat très général ne dépendant pas des caractéristiques particulières de sa décharge. On remarque que dans l'air, la production de Op est maximale vers $150 Td$ puis perd doucement en efficacité à énergie déposée constante. Produire de forts champs électriques de plusieurs centaines de Townsend n'aurait donc pas d'impact positif sur le taux de conversion de O_2 en Op , au contraire. Le critère le plus capital serait donc obtenir une forte densité d'énergie u pour un champ porté à $E \simeq 150 Td$. Cette conclusion, est valable pour les processus de dissociation de O_2 . Notons par exemple que la production de N (à partir de la dissociation de N_2) devient toujours plus efficace à mesure que le champ augmente. Il est tout à fait possible que l'efficacité de dissociation des hydrocarbures par exemple soit d'autant plus importante que le champ réduit atteint des valeurs bien supérieures à cette limite de $150 Td$ fournissant ainsi d'autres radicaux que O susceptibles d'accélérer le déclenchement de combustion.

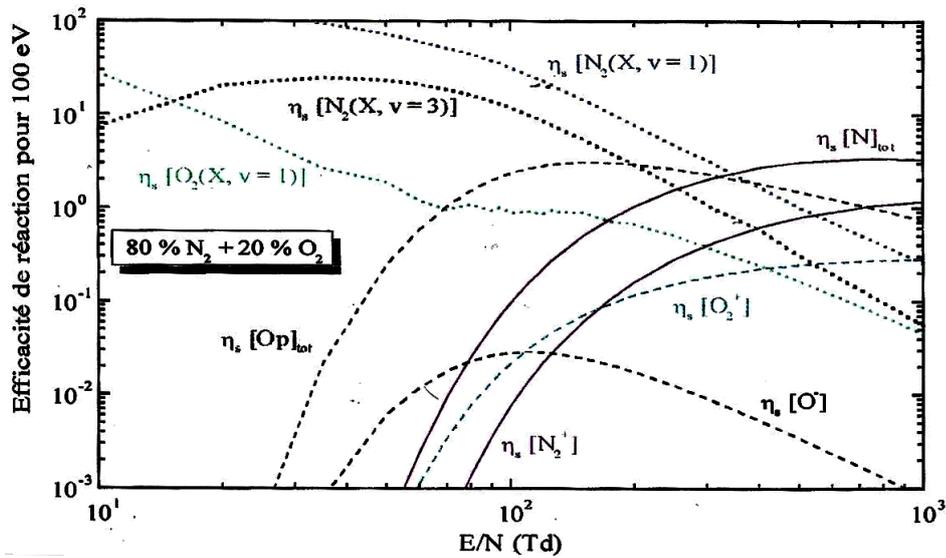


FIGURE 7.2 – Efficacité des réactions d'ionisation et de dissociation des molécules de N_2 et O_2 en fonction de E/N dans l'air [2]

Afin de compléter et d'illustrer cette première conclusion, nous avons effectué quelques simulations isolées dans l'air à $1 bar$ pour apprécier la proportion de O_2 convertie en Op et Od dans quelques cas différents. Le code utilisé est celui du réacteur photo-déclenché en géométrie plan-plan utilisé au cours de la thèse précédemment citée [2]. 3 valeurs de champs

sont analysées : 200 à 400 et 600 Td dans l'air à $P = 1 \text{ bar}$ correspondant à des densités d'énergie très différentes de respectivement 25, 100 et 225 J.cm^{-3} . Le tableau 7.3 présente les principaux résultats à retenir de ces simulations. Nous voyons que la proportion de O_2 converti en O reste toujours inférieure à 1%. Elle est multipliée par presque 4 lorsque E/N passe de 200 à 400 Td alors que sa croissance est moins rapide lorsque le champ réduit passe de 400 à 600 Td ($\times 2$). D'après notre précédente analyse des courbes d'efficacité (figure 7.2), ce n'est pas l'accroissement du champ réduit qui est responsable de l'augmentation de la proportion de O_2 converti mais, au contraire, l'accroissement de la densité d'énergie qui en résulte. Malgré la variation de forme induite sur la fonction de distribution en énergie des électrons par la variation du champ réduit, la proportion de Od formée par rapport au radical Op varie très peu.

E/N (Td)	u (mJ.cm^{-3})	Proportion de O_2 converti en O	Proportion de Od dans le O total
200	25	0,034%	13%
400	100	0,14%	12%
600	225	0,27%	12%

TABLE 7.3 – Effet du champ réduit et de la densité d'énergie sur la dissociation de O_2 dans l'air à la pression atmosphérique

Mais le principal résultat à retenir de ces simulations est la proportion de Od formé par rapport à Op qui reste toujours la même quelque-soit le champ appliqué.

Les taux de conversion de O_2 en O ne dépassent pas ici 0,3% mais l'effet de la densité d'énergie est très significatif. On peut imaginer que la proportion de O_2 converti en O soit nettement supérieure là où la densité d'énergie pourrait être bien plus importante (plusieurs J.cm^{-3}) par exemple près d'une pointe ou dans une décharge filamentaire de faible volume. C'est d'ailleurs ce que certains résultats récents [91] tendent à prouver.

7.2.2 Identification et premières caractéristiques de la combustion par injection de radicaux

La figure 7.3, page 130 illustre un résultat de simulation typique d'un déclenchement de combustion dans un mélange Air/C_3H_8 avec une proportion de propane de 2,25%. Nous avons choisi une température initiale de 800 K , une pression de 1 bar . L'instant 0

correspond à l'instant initial de la post-décharge. On observe un front de température vers 40 ms accompagné de fortes variations de concentration de la majorité des espèces.

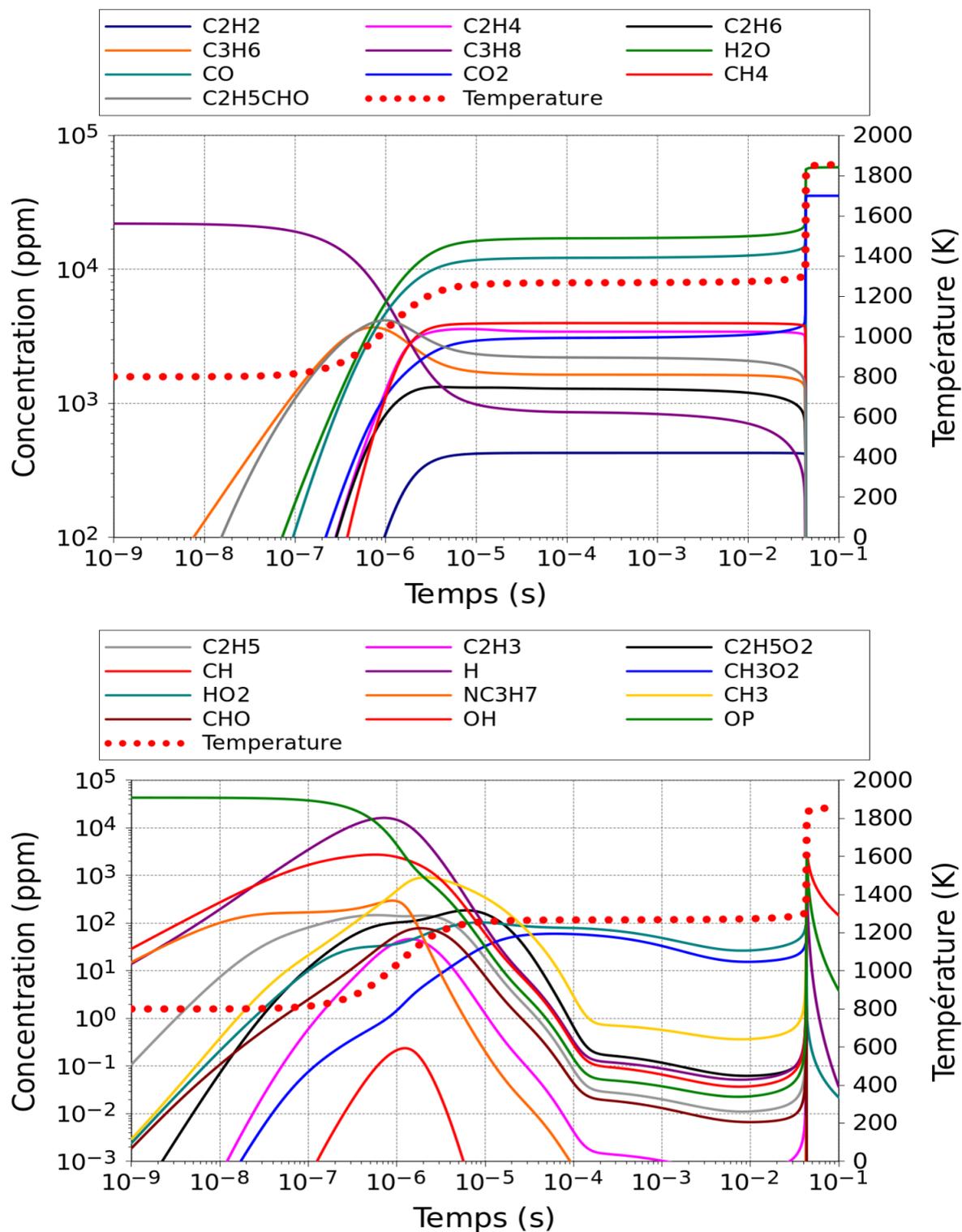


FIGURE 7.3 – Evolution temporelle de la concentration de quelques espèces stables (en haut) et de quelques espèces très réactives (en bas) ($T_i = 800 K$, $P_{O_2 \rightarrow O_p} = 10, 75\%$, $\phi = 0, 56$)

A la fin de cette phase d'accroissement de température, la majorité de la masse en carbone se retrouve sous forme de CO_2 ($\sim 2/3$). De même la majorité de la masse en atome d'hydrogène se retrouve sous forme de molécules H_2O dans les mêmes proportions. On sait que la réaction de combustion totale du propane s'écrit :



Donc retrouver de telles concentrations de H_2O et CO_2 témoigne de l'arrivée à l'état final de la phase de combustion du propane sachant qu'une partie du carbone se trouve concentrée dans un grand nombre d'autres espèces, une combustion n'étant jamais parfaite, et sachant aussi que la cinétique de certaines sous-espèces introduites dans le modèle n'est soit pas prise en compte, soit encore inconnue. Bien qu'il soit normal qu'il reste toujours certains composés autres que CO_2 et H_2O à l'état final, au moins certains d'entre eux vont donc voir leur concentration surestimée dans notre simulation par rapport à la réalité.

Le déclenchement de combustion peut s'identifier de plusieurs manières différentes qui donnent généralement le même délai sauf dans des cas particuliers. La stabilisation de la concentration de H_2O et CO_2 , précédemment décrite, associée à une forte proportion de la quantité de H et C du C_3H_8 converti dans ces deux espèces est par exemple un indicateur de la fin de la combustion. De même, la concentration de beaucoup de radicaux telles que OH , H , Op , CH_3 mais encore bien d'autres présentent un pic durant le front puis une décroissance parfois très rapide comme pour CH_3 ou plus lente pour Op , OH ou H . Aussi, beaucoup d'espèces, notamment des hydrocarbures moins lourds que le propane, sont formés au cours d'une étape intermédiaire (dont nous parlerons plus tard) précédant la phase finale de la combustion puis leur concentration s'écroule pour la majorité d'entre eux au cours du front de température. Nous remarquons qu'il existe donc une palette importante de possibilités pour identifier la combustion sans qu'il soit vraiment nécessaire de les départager puisque les différents événements présentés interviennent généralement au même instant.

Les 3 réactions libérant le plus d'énergie durant la phase de montée en température sont référencées dans le tableau 7.4. Elle représentent $\sim 30 - 35\%$ de l'énergie libérée au total

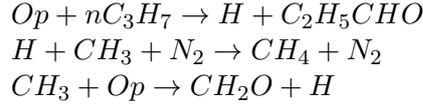


TABLE 7.4 – Réactions les plus énergétiques intervenant pendant le front de combustion pendant le front de combustion et agissent à part presque égale. La réaction connue pour être l'une des plus exothermique durant la combustion des hydrocarbures ([92]) :



participe plus minoritairement dans notre cas ($\sim 1\%$ du total de l'énergie libérée).

Avant la combustion, une première phase peut clairement être distinguée dès le début de la simulation. Une grande quantité d'espèces diverses sont formées à partir de la conversion du propane par Op durant un intervalle de temps de l'ordre de $1 \mu s$ même si la concentration de tous les radicaux chute après ce délai (pour certains à partir de $10 \mu s$). La température augmente de plusieurs centaines de K en même temps que la concentration du radical Op chute. On remarque que, même si l'accroissement de température peut s'interpréter comme une première partie de la combustion, celle-ci est loin d'être terminée au vu de la formation de CO_2 et H_2O (voir équation 7.7) puisque par exemple H_2O n'atteint que 1% de la concentration totale du mélange à la fin de cette phase alors que la masse en carbone n'est aussi que très minoritairement présente sous forme de CO_2 . On remarque aussi que la majorité de la masse en C et H est présente sous forme d'hydrocarbures souvent moins lourds que le propane et susceptibles eux-mêmes de brûler.

La concentration de Op n'est déjà plus que de l'ordre de $1/10$ de sa concentration de départ après $1 \mu s$ défavorisant le processus de production de nouveaux radicaux dont la densité va alors aussi commencer à décroître, à partir de $t = 1$ à $10 \mu s$ par leur action sur le propane et ses sous-produits, et ce jusqu'à $\simeq 100 \mu s$. La concentration des espèces peu réactives se stabilise aussi durant cet intervalle de temps, à environ quelques μs après la décharge. Cette période temporelle, de nature très différente de la première phase, peut être considérée comme une seconde précédant une troisième qui dure jusqu'à $\sim 10 ms$ au cours de laquelle la concentration des radicaux, très affaiblie, reste à peu près constante (mais légèrement décroissante) tandis que la concentration des espèces stables reste constante.

La température augmente toujours légèrement montrant la prépondérance des réactions exothermiques sur les réactions endothermiques.

A partir de ~ 10 *ms* on observe de nouveau une croissance (lente au début) de la concentration des différents radicaux qui va aller en s'accélégrant jusqu'au front de température final vers 40 *ms* associé à l'explosion des concentrations radicalaires et la disparition d'une majorité des différentes sous-espèces stables formées dans les 10 premières μs de la post-décharge. Durant cette dernière phase, certaines molécules voient leurs concentrations lentement diminuer (hydrocarbures principalement) tandis que d'autres la voient augmenter (comme *CO*, *H₂O* ou *CO₂*). En observant seulement la manière dont évoluent les différentes espèces, la période entre 10 et 40 *ms* est très semblable au front de combustion lui-même et pourrait finalement être de cinétique équivalente mais avec une évolution très lente tendant à accélérer de manière exponentielle. Malgré tout, on remarque que quelques espèces évoluent très différemment tel que *CO* qui disparaît complètement au cours du front alors qu'il a augmenté de $t = 10$ *ms* à 40 *ms*.

En guise de comparaison, nous avons représenté sur la figure 7.4, page 134 les évolutions de quelques espèces lors d'une combustion par autoinflammation c'est-à-dire sans ajouter de radicaux en conditions initiales mais en posant une température initiale suffisante pour que le front de température apparaisse dans un délai compris dans l'intervalle de temps de nos températures. Les concentrations radicalaires ne se stabilisent ou diminuent qu'après un délai de 100 μs après avoir augmenté bien plus lentement qu'avec une combustion déclenchée par radicaux.

7.2.3 Réduction du délai d'inflammation pour une température donnée en augmentant le taux de conversion de *O₂*

La figure 7.5, page 136 présente un déclenchement de combustion dans des conditions équivalentes à celles de la figure 7.3 mis à part la concentration de dioxygène converti en *Op* qui est portée à 12% au lieu de 10,75%. Le front de combustion est identifié à 100 μs bien que la concentration de certaines espèces telles que *CO* ne soit tombée à 1% de sa concentration initiale qu'à 300 μs . De même la température augmente brutalement jusqu'à

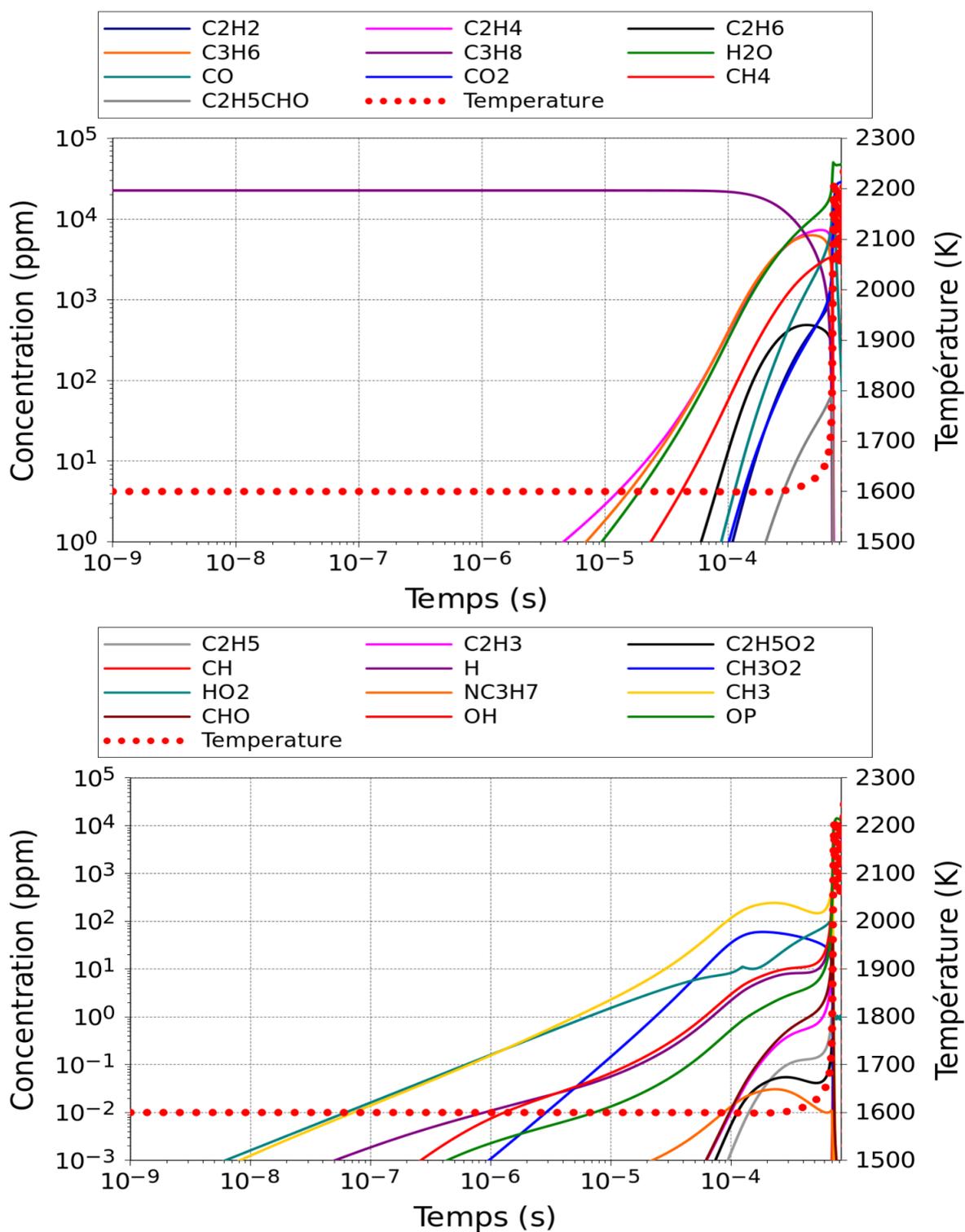


FIGURE 7.4 – Evolution temporelle de la concentration de quelques espèces stables (en haut) et de quelques espèces très réactives (en bas) dans le cas d’une autoinflammation ($T_i = 1600\text{ K}$)

1600 K à $t = 100 \mu s$ mais continue de croître au-delà de 2200 K plusieurs ms après la décharge. Même si la température dépasse $\simeq 1600 K$ dès $100 \mu s$ et $\simeq 1800 K$ vers $300 \mu s$, le front de température ne subit pas une variation aussi rapide que la concentration de certaines espèces ou radicaux.

Dans un cas pareil la valeur du délai de combustion sera différente, selon le choix porté sur le critère de sélection de la combustion, c'est-à-dire soit une variation de température ΔT soit les variations de concentration très rapides d'un grand nombre de radicaux et espèces. Dans la suite de ce travail, nous utiliserons le deuxième critère soit la variation de concentration d'un grand nombre d'espèces.

Notons que porter la concentration de O_2 converti en Op de 10,75 à 12% soit une augmentation de 10% permet de diminuer le délai de combustion d'un facteur 400 (de 40 ms à $100 \mu s$).

7.2.4 Lien entre la température, la densité du radical $O(^3P)$ et la richesse

Nous avons précédemment vu qu'une faible variation de la concentration d'oxygène atomique avait un effet très important sur le délai d'inflammation. L'une des grandes questions que le milieu scientifique se pose concernant les radicaux est justement de déterminer s'il est possible par leur présence de réduire la température d'inflammation du mélange et jusqu'à quel point.

Nous avons choisi d'observer l'effet de la concentration de Op sur la température d'inflammation par l'analyse de trois délais de combustion. Plus précisément, à une température donnée, nous cherchons les concentration minimales de Op nécessaires pour que le délai de combustion soit inférieur aux trois valeurs suivantes : $100 \mu s$, $1 ms$ et $10 ms$. Les températures choisies varient de 800 à 1700 K par pas de 100 K.

La figure 7.6 présente la quantité d'oxygène moléculaire calculée à convertir en oxygène atomique pour observer une inflammation avant 3 délais différents. Deux richesses différentes ont été étudiées : la richesse limite d'inflammation du propane dans l'air à pression atmosphérique soit $R = 0,56$ correspondant à une proportion de C_3H_8 de $\simeq 2,25\%$ dans le mélange et $R = 1$ ($\simeq 4\%$ de C_3H_8 dans le mélange) pour étudier les conditions stoechiométriques.

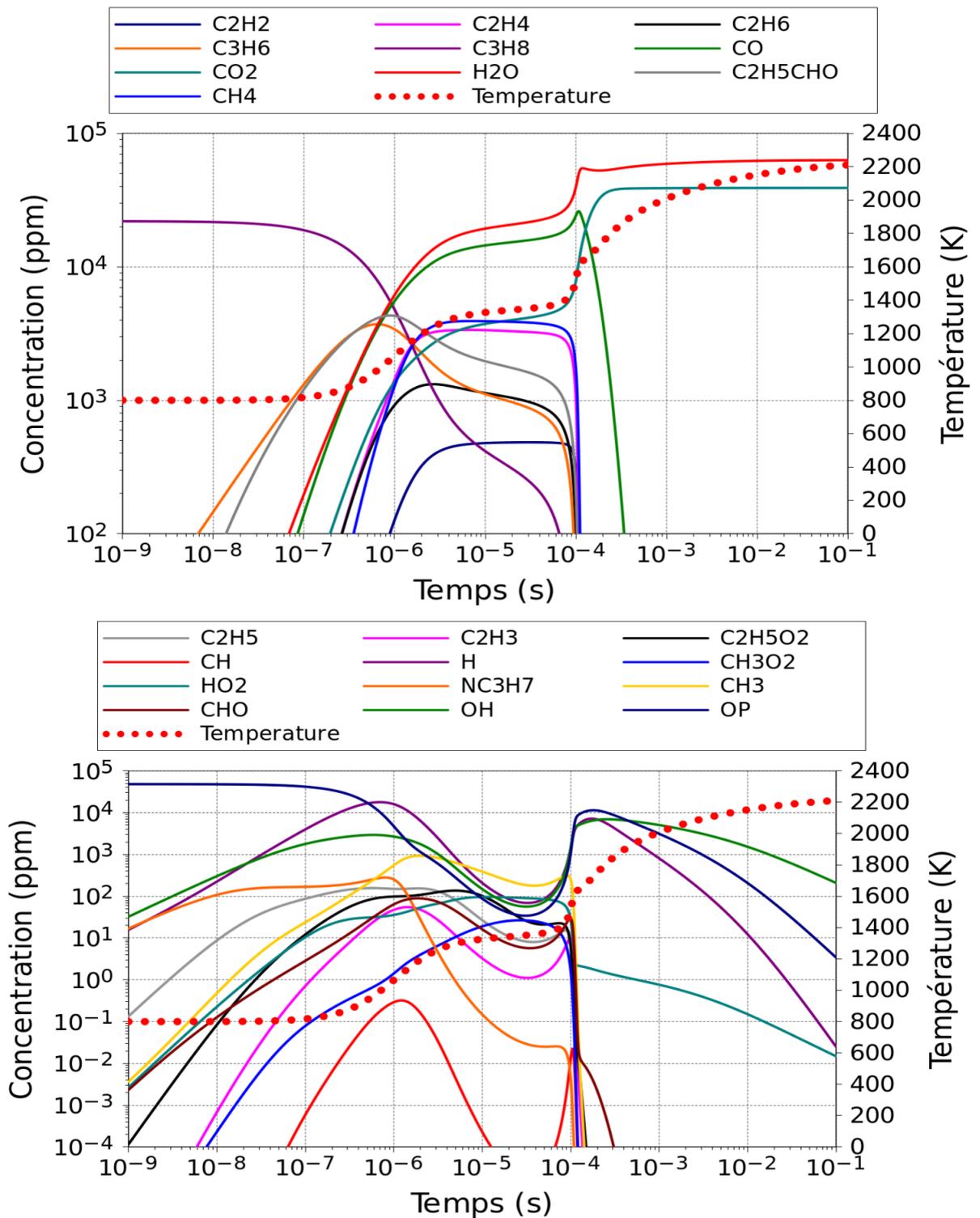


FIGURE 7.5 – Evolution temporelle de la concentration de quelques espèces stables (en haut) et de quelques espèces très réactives (en bas) ($T_i = 800\text{ K}$, $P_{O_2 \rightarrow O_p} = 12\%$, $\phi = 0,56$)

Déclencher la combustion nécessite une conversion d'oxygène atteignant facilement des valeurs de plusieurs pourcents même pour des températures initiales assez élevées, de plus

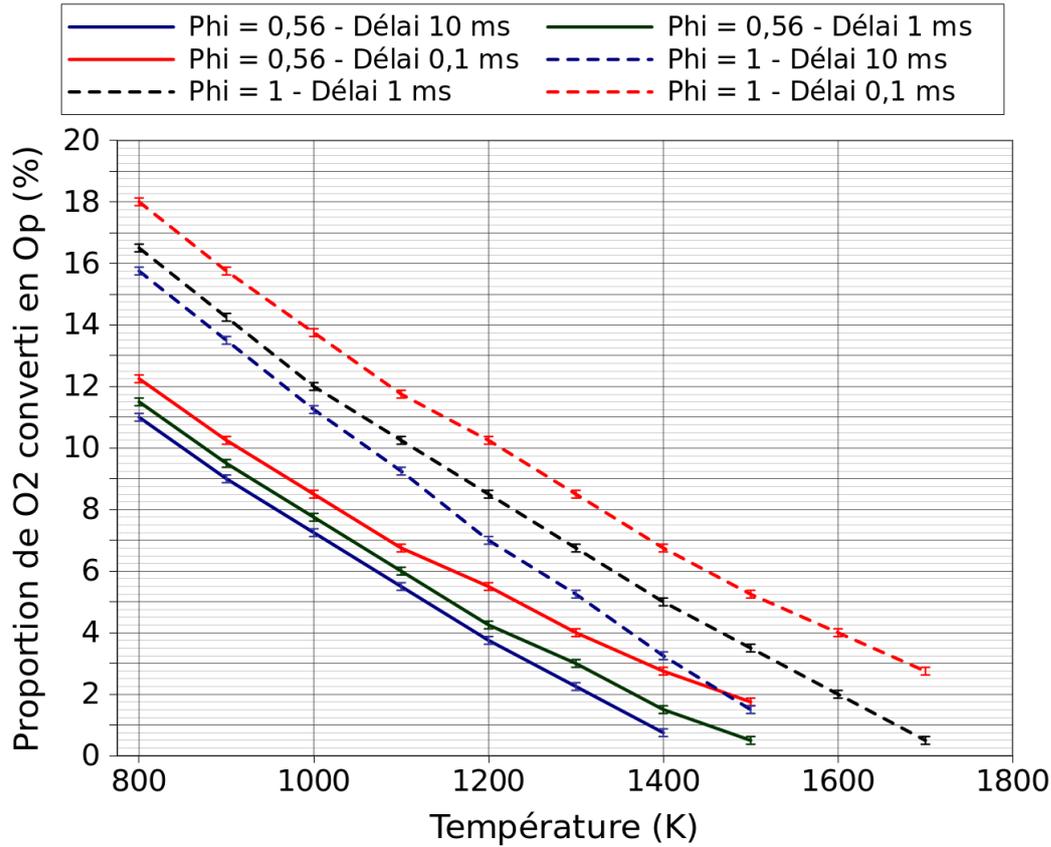


FIGURE 7.6 – Concentration minimale de O_2 à convertir en Op ($P_{O_2 \rightarrow Op}$) pour ramener les délais de combustion à $100 \mu s$, $1 ms$ et $10 ms$ et pour les richesses $\phi = 0,56$ et $\phi = 1$

de $1000 K$. La proportion de Op nécessaire est plus importante, à température égale, lorsque la richesse est plus grande. Les pentes de ces courbes quasi-linéaires sont de $\simeq 2\%$ pour $100 K$. Obtenir un déclenchement de combustion à la température ambiante dans un délai raisonnable uniquement grâce au radical Op apparaît difficile. Nos simulations montrent effectivement qu'il est nécessaire de convertir 25% de O_2 pour l'observer à richesse $\phi = 0,56$ à $T = 300 K$ avec un délai de moins de $10 ms$. Le seul moyen d'obtenir des valeurs aussi élevées reste le dépôt d'une énergie conséquente sur un volume le plus faible possible associée à un champ proche de $150 Td$ pour avoir une efficacité énergétique de production du radical O optimale.

Approfondissement de la cinétique de combustion initiée à l'aide de Op

Notre recherche d'un critère permettant de déterminer la combustion nous avait amené à étudier l'évolution de quelques radicaux et de certaines espèces stables. Nous complétons

maintenant cette première analyse par l'étude de la cinétique des réactions majoritaires dans la consommation de *Op*. Cette cinétique de conversion de *Op*, résumé sur la figure 7.7 peut-être décomposée en 5 phases presque identiques aux 5 phases précédemment discernées par l'analyse de l'évolution de la concentration des radicaux. Au cours des ~ 100 ns après la fin de de la décharge, seules 2 réactions sont particulièrement efficaces dans la conversion de *Op* puisque la concentration des sous-produits issus de la conversion du propane reste très minoritaire :

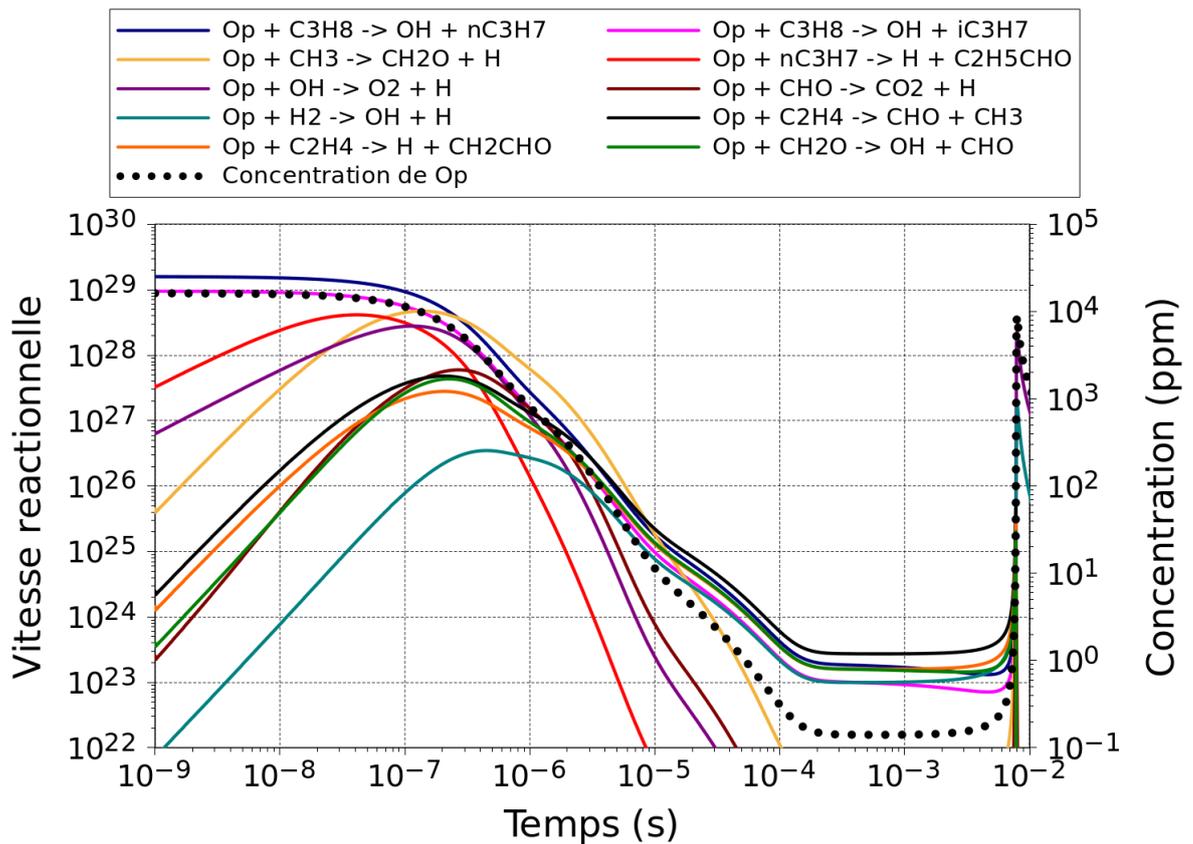


FIGURE 7.7 – Vitesses réactionnelles des principaux processus de conversion de *Op* en fonction du temps associées à l'évolution temporelle de la concentration de *Op*

La deuxième phase se caractérise par une décroissance rapide des vitesses des deux réactions précédentes qui sont égalées et même majorées par d'autres processus faisant

intervenir les sous-produits dont la concentration croît. Elle se caractérise aussi par une diminution générale de la vitesse de toutes les réactions convertissant Op à un taux de décroissance équivalent pour beaucoup d'entre d'elles. Cette phase se termine $\sim 200 \mu s$ après la fin de la décharge lorsque la concentration de Op s'équilibre en même temps que la vitesse d'une majorité des réactions de conversion de Op . C'est la troisième phase qui laisse place à son tour à une quatrième, $\simeq 5 ms$ après la décharge, au cours de laquelle la concentration de Op va croître exponentiellement et, par conséquent, il en sera souvent de même de toutes les réactions associées à la conversion de Op , leurs vitesses étant proportionnelle à la concentration de ce radical.

Si on complète notre étude en observant la formation du radical OH (figure 7.8), dont la concentration à l'instant initial de la post-décharge est ici prise comme nulle, on remarque une évolution semblable à celle de Op sauf durant la première phase au cours de laquelle sa concentration croît jusqu'à $4000 ppm$ (à comparer aux presque $20000 ppm$ initiaux de Op), puisqu'il y est formé contrairement à Op déjà présent. Les réactions de production de OH suivent aussi une évolution équivalente à celle des réactions de conversion de Op . Au cours de la première phase, on retrouve logiquement que OH est très majoritairement formé par les deux réactions de conversion du propane par Op précédemment présentées (voir eqs 7.10, page 138) mais, dès la deuxième phase, les réactions d'attaque de O_2 par H et CHO deviennent prépondérantes, ainsi que la formation de OH par l'interaction des deux radicaux H et HO_2 , et ce jusqu'à la combustion proprement dite.

7.2.5 Ajout du radical oxygène $O(^1D)$ en tant que produit de conversion de O_2

Le graphique 7.9 présente l'effet de Od sur le délai d'inflammation. On suppose que les réactions :



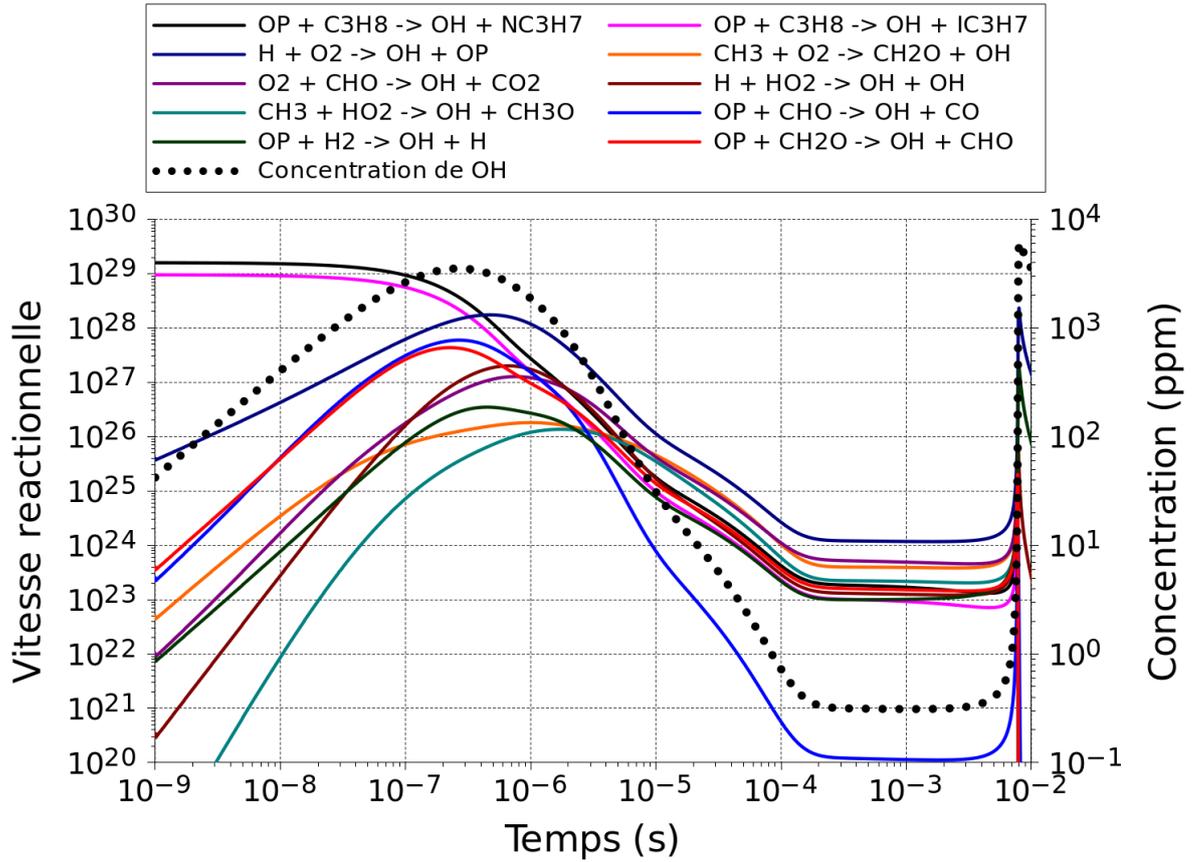


FIGURE 7.8 – Vitesses réactionnelles des principaux processus de formation de OH en fonction du temps associées à l'évolution temporelle de la concentration de OH

et



ont permis la conversion d'une concentration de O_2 , que nous ferons varier, selon une proportion de 90% de Op et 10% de Od .

La réactivité de Od avec le propane est bien plus importante que celle de Op (le coefficient de réaction est environ 10 fois plus grand à $T = 1000 K$). On observe cependant que cela ne se traduit pas par un effet aussi marquant sur T .

Le délai d'inflammation est légèrement diminué lorsqu'une partie de l'oxygène atomique est excité vers le niveau $O(^1D)$ en comparaison du cas où la totalité de l'oxygène atomique

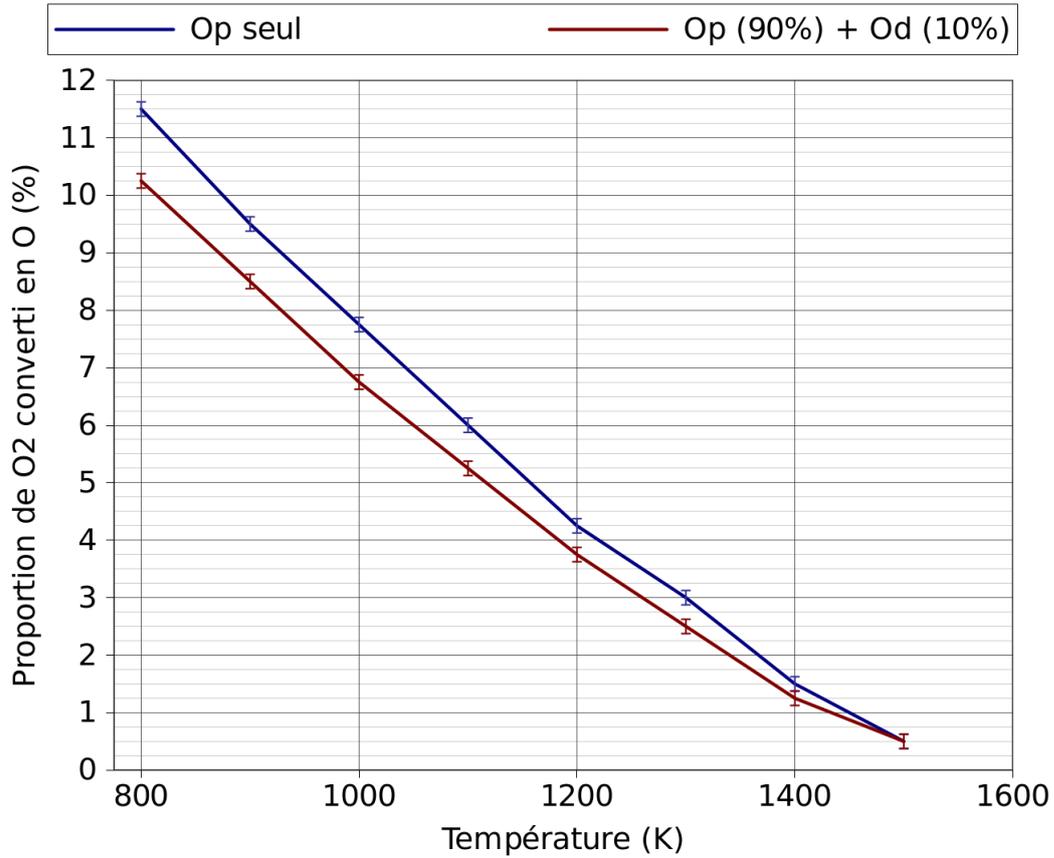


FIGURE 7.9 – Concentration minimale de O_2 à convertir en un mélange de radicaux Op et Od (90% de Op et 10% de Od) pour obtenir un délai de combustion inférieur à 1 ms en fonction de la température initiale (à richesse $\phi = 0,56$)

reste sur le niveau fondamental $O(^3P)$. Mais la concentration limite de O_2 à convertir en $Op + Od$ se rapproche du cas précédemment étudié lorsque la température augmente. En réalité, quelque-soit la température étudiée, le gain sur la concentration à convertir se situe toujours entre 10 et 15% avec un ajout de 10% de Od . On peut ainsi conclure que même si le radical oxygène excité $O(^1D)$ a un effet clairement visible et positif sur la concentration minimale limite de O_2 à convertir pour déclencher la combustion à délai donné, il ne permet pas de la minimiser considérablement.

En observant l'ensemble des réactions auxquelles participe majoritairement Od et qui vont être responsables de sa conversion (figure 7.10), on remarque que la réaction 7.15 est prépondérante suivie des 2 réactions 7.16 et 7.17 :



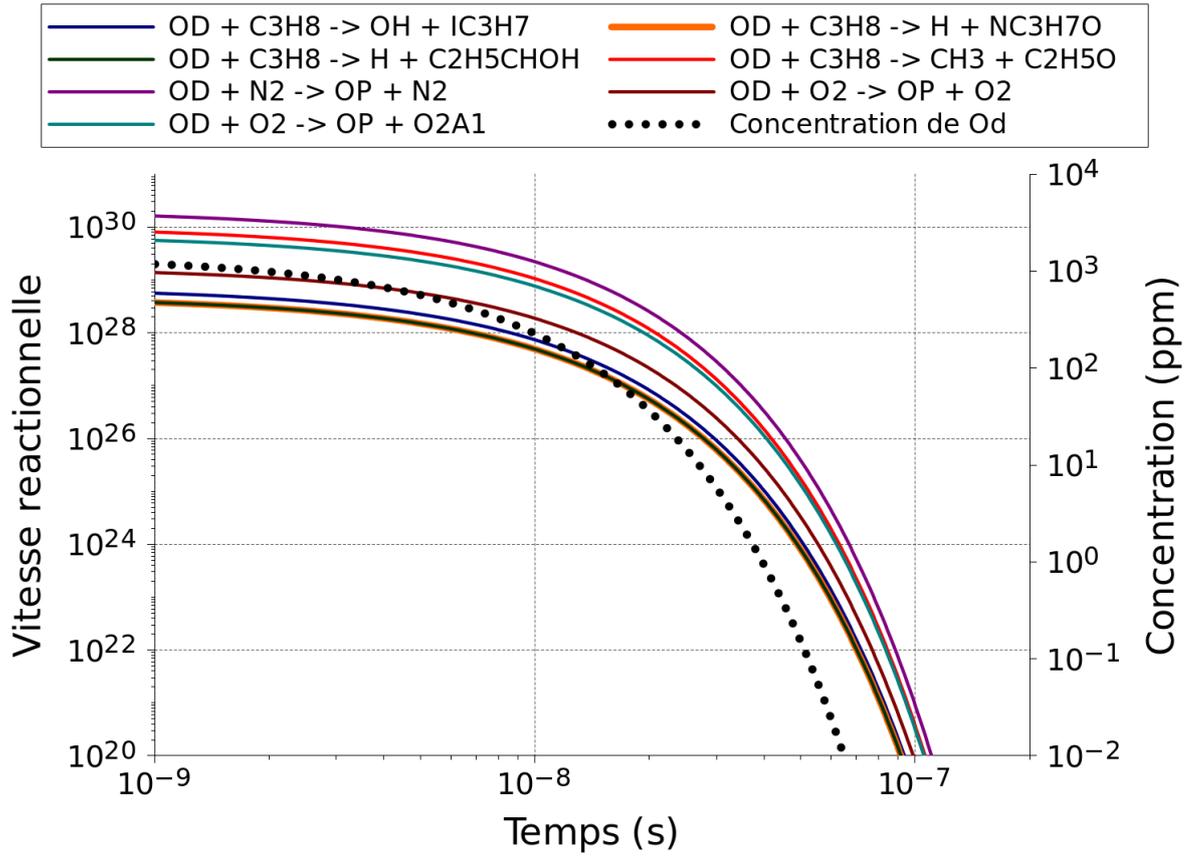


FIGURE 7.10 – Vitesses réactionnelles des principaux processus de conversion de Od en fonction du temps associées à l'évolution temporelle de la concentration de Od



Deux de ces réactions forment le radical Op et la concentration de Od n'est déjà plus que le 1/1000 de ce qu'elle était à l'instant initial après 40 ns. Une grande majorité de Od est donc convertie en Op en quelques dizaines de ns nous ramenant à la situation où l'oxygène atomique est seulement présent sous forme de Op au début de la post-décharge mais en rajoutant tout de même d'autres sous produits dont en majorité CH_3 , C_2H_5O et $O_2(a1)$. Dans notre modèle, $O_2(a1)$ ne peut d'ailleurs être formé qu'à partir de réactions contenant Od comme réactif.

La figure 7.11 présente l'évolution temporelle de la concentration de quelques espèces

et radicaux en introduisant *Od* dans le mélange.

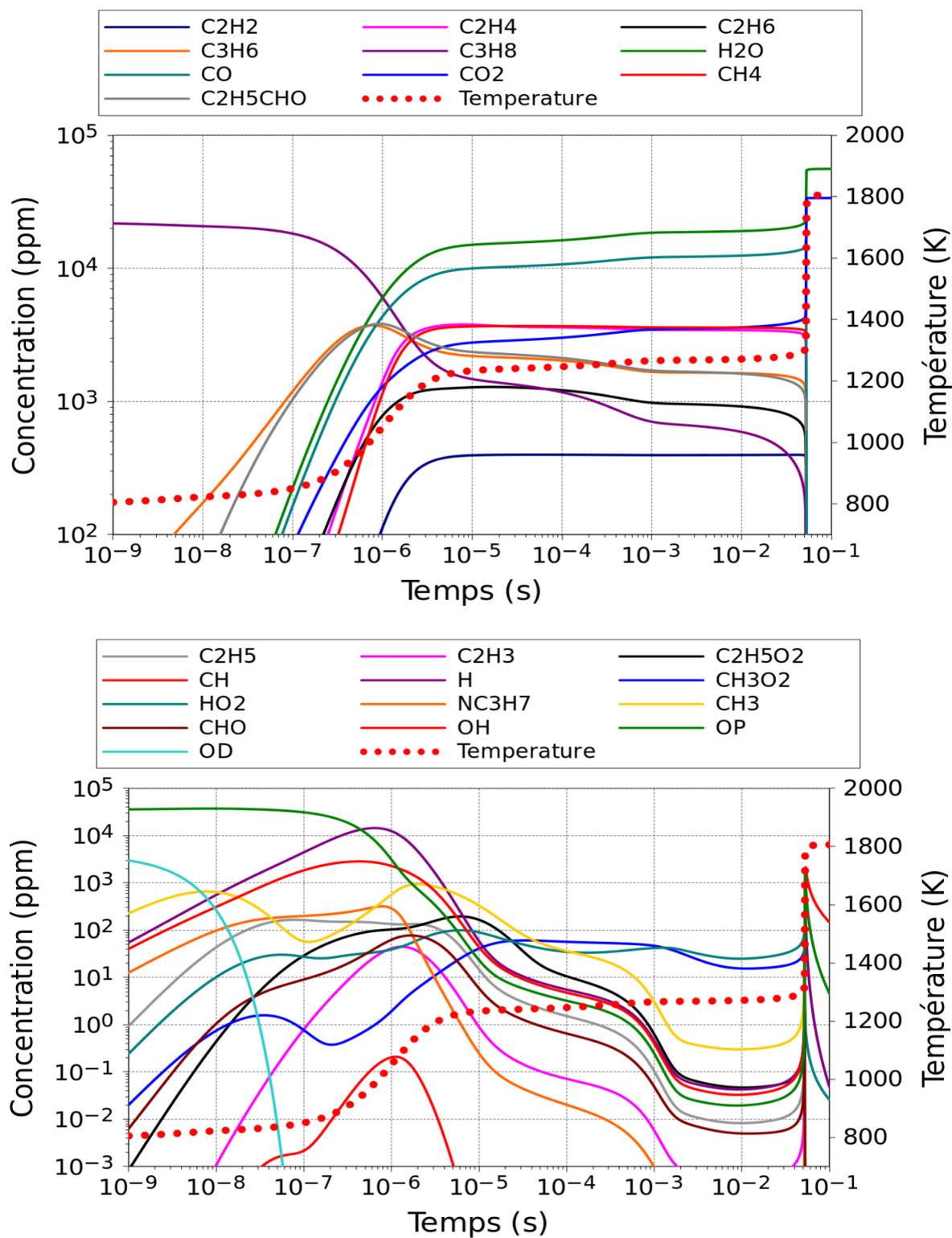


FIGURE 7.11 – Evolution temporelle de la concentration de quelques espèces stables (en haut) et très réactives (en bas) ($T_i = 800$ K, $P_{O_2 \rightarrow O} = 6,25\%$, $P_{Od/O} = 10\%$, $\phi = 0,56$)

Certaines différences apparaissent par rapport à l'évolution des concentrations d'un mélange attaqué uniquement par le radical Op (voir figure 7.3). Notamment, la phase de plateau tend à disparaître. La concentration de propane diminue constamment montrant que les processus de conversion restent toujours actifs. De même la phase 2 de décroissance continue de la concentration des radicaux s'étend jusqu'à une durée de $\simeq 1\text{ ms}$ au lieu de $100\mu\text{s}$.

7.3 Conclusion

Le code que nous avons utilisé au cours de ce travail nous montre que l'un des paramètres le plus critique pour déclencher la combustion par radicaux reste la densité d'énergie u lorsque la température est supérieure à 800 K . Il faut effectivement convertir une forte proportion de O_2 en O , de l'ordre de plusieurs pourcents pour abaisser efficacement la température seuil d'inflammation à délai T_d donné de plusieurs centaines de K dans notre cas particulier ou les réactions de flamme froide ne sont pas prises en compte. Pour atteindre de telles concentrations radicalaires, la densité d'énergie doit être portée au moins localement à plusieurs $J.cm^{-3}$. C'est peut-être le cas avec nos décharges près de la pointe puisque nous y observons de manière très reproductible un départ de flamme à condition de déposer une énergie totale de plusieurs mJ .

Chapitre 8

Combustion

8.1 Caractérisation de la décharge en mélange air/propane

La caractérisation physique de la décharge présentée en première partie a été effectuée dans l'air. Etant donné l'objectif de ce travail, il est légitime de se poser la question de l'impact que peut avoir la présence de propane dans le mélange sur la qualité de la décharge. La molécule de C_3H_8 pourrait effectivement modifier certains paramètres intervenant dans le développement des avalanches électroniques comme le coefficient d'ionisation α , l'attachement η , la vitesse de dérive électronique v_e . Les processus de photo-ionisation expliquant la propagation des streamers sont aussi susceptibles d'être modifiés. Rappelons qu'il est bien admis que le processus majeur d'ionisation de l'air à l'avant d'une tête de streamer est la photo-ionisation de la molécule d'oxygène ($I_{O_2} = 12,2 \text{ eV}$) par les photons dont l'énergie est supérieure à I_{O_2} mais restant toujours inférieure à $I_{N_2} = 15,6 \text{ eV}$ émis lors des processus de désexcitation de l'azote moléculaire. Ce sont les molécules d'azote émettant dans les bandes de Berdge-Hopfield qui sont concernées. L'azote est préalablement excité par les électrons dont la dispersion en énergie est très large. Pour comparer avec les énergies seuil d'ionisation de O_2 et N_2 , précisons dès maintenant que celle de C_3H_8 est de $10,95 \text{ eV}$ ([93]). Cette valeur plus faible pourrait faciliter l'ionisation du milieu puisque les photons UV dont les énergies sont supérieures à $10,95 \text{ eV}$ vont alors être susceptibles d'entraîner la libération d'un nouvel électron.

8.1.1 Phénomène de filamentation de la décharge en présence du propane

La figure 8.1 représente l'évolution de l'aspect de la décharge en fonction de la concentration de propane ajoutée au mélange. On ne dépasse pas 13 % au cours de cette étude, valeur déjà au-delà de la limite supérieure d'inflammabilité du propane qui est de 9,5% dans l'air à 1 *bar*. L'étude est effectuée à 1 *bar* dans des conditions de formation d'une décharge homogène en présence d'air pur. On remarque que pour une proportion de 2,3 % de propane dans le mélange, la décharge homogène disparaît et laisse place à une décharge filamentaire dont les canaux s'amincissent considérablement alors que l'intensité lumineuse en leur centre augmente à mesure que la proportion de C_3H_8 est portée à plus forte valeur. De plus, les filaments semblent torsadés lorsqu'on atteint de fortes concentrations de propane et les canaux de plus en plus nombreux. Un exemple d'évolution temporelle de la tension et du courant est présenté sur le graphique de droite de la figure 8.2 pour une proportion de propane de 4% soit une richesse $\phi = 1$. On remarque que l'énergie déposée est légèrement supérieure mais varie peu. Dans l'ensemble, l'énergie déposée reste du même ordre de grandeur quelque soit la proportion de propane dans le mélange. On peut déduire de cette stabilité des valeurs que la densité d'énergie dans les filaments croît elle aussi de manière importante puisque le volume total de la décharge décroît probablement avec la proportion de propane dans le mélange notamment (voir notamment les images avec 8 et 13% de propane dans le mélange sur la figure 8.1). Une étude plus complète des décharges nanosecondes en mélange air/propane notamment une caractérisation électrique plus poussée sera proposée dans le travail de thèse de Sabrina Bentaleb [94].

8.2 Propagation de la flamme

En poursuivant cette étude, notre premier réflexe fut d'observer l'éventuelle faisabilité du déclenchement de combustion pour des conditions standard de concentration de propane dans le mélange. C'est donc en mélange à richesse $\phi = 1$ ($\simeq 4\%$ de propane dans le mélange) que l'image présentée sur la figure 8.3 a été obtenue. On y observe la propagation d'une flamme plutôt sphérique au départ qui est par la suite déformée par les divers obstacles de l'enceinte.

Afin d'étudier les différentes phases de propagation de la flamme, le mode burst de

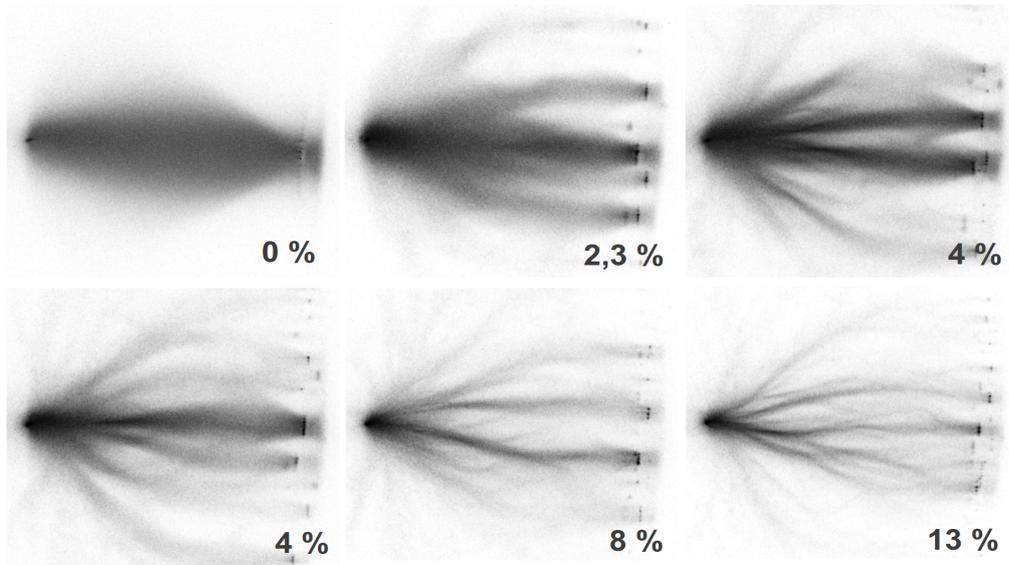


FIGURE 8.1 – Images illustrant la transition de la décharge diffuse vers une décharge de plus en plus filamentaire lorsque la proportion de propane augmente dans le mélange à base d'air ($P = 1 \text{ bar}$, $d = 1,5 \text{ cm}$, $V = 50 \text{ kV}$)

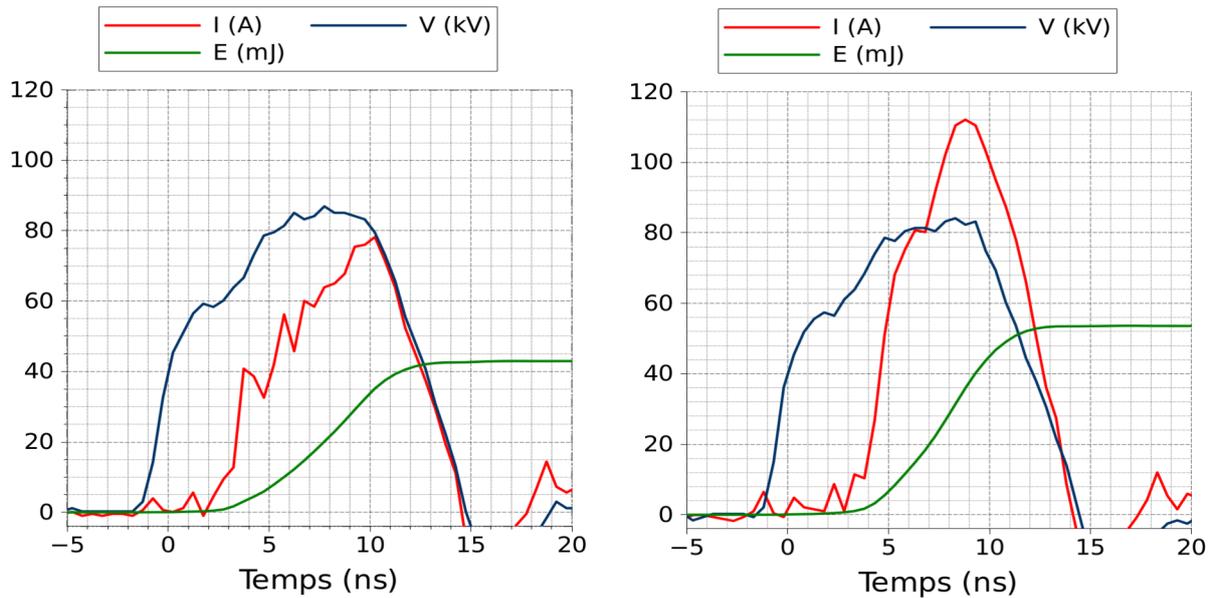


FIGURE 8.2 – Oscillogramme de décharges effectuées dans 2 mélanges différents. A gauche : Air ; A droite : Air/ C_3H_8 – 4%

la caméra princeton, déjà illustré sur l'image précédente 8.3, se révèle très intéressant. Il permet d'acquérir une succession d'images de la même combustion en des stades de plus en plus avancés. Son principe est schématisé sur la figure 8.4. L'intensificateur de la caméra est activé plusieurs fois sur une durée T_{op} toujours constante. Le délai entre chaque

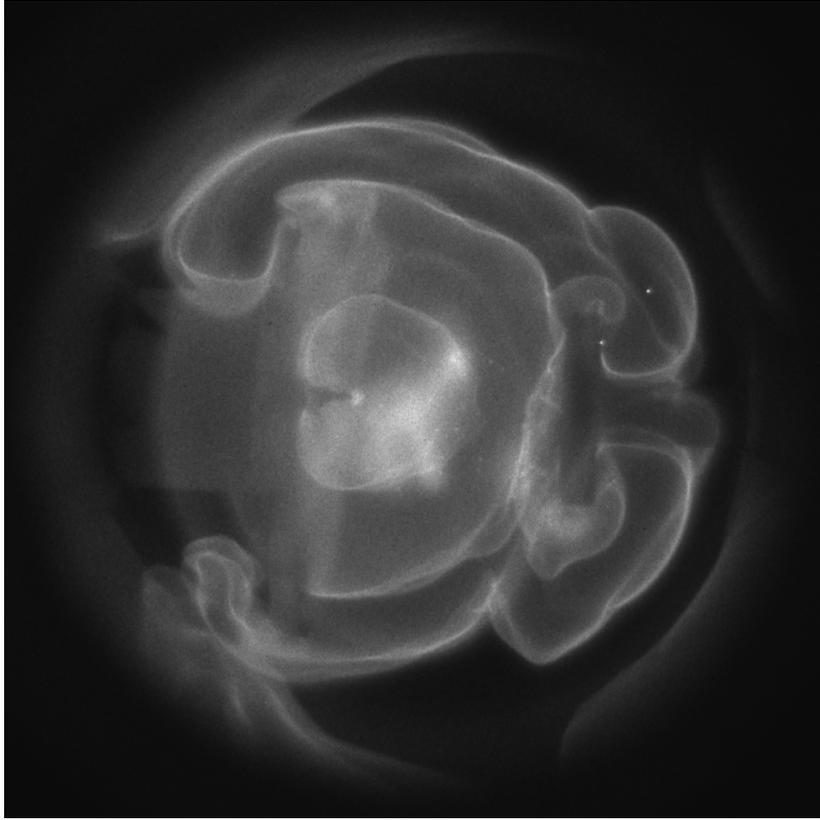


FIGURE 8.3 – Superposition d’images, prises en 4 instants différents séparés de 5 *ms*, montrant la propagation d’une flamme en mélange air/propane dans l’enceinte de pression ($P = 1 \text{ bar}$, $\phi = 1$)

activation ne varie pas non plus et on définit donc la période T comme la durée entre 2 instants d’ouverture successifs. Le délai d’ouverture de la première porte T_d par rapport à la décharge peut être contrôlé séparément des 2 autres paramètres. Alors que l’activation de l’intensificateur est contrôlée de manière très précise à la nanoseconde près, l’information liée à l’énergie lumineuse accumulée sur le capteur CCD de la caméra ne peut pas être lue à chaque ouverture de l’intensificateur. Par cette méthode, on obtient donc sur une seule image la superposition de plusieurs acquisitions correspondant à des phases différentes de la propagation. Pour obtenir une image lisible, il est donc nécessaire de séparer suffisamment les différentes ouvertures de l’intensificateur tout en évitant qu’elles durent trop longtemps pour éviter que le front ne se propage trop sur une acquisition donnée.

La figure 8.5 nous montre une série d’images obtenues selon le mode burst. Elles permettent d’observer la propagation de différentes flammes selon des paramètres de contrôle de la prise d’acquisition variables. On observe autant de fronts de flamme que d’acqui-

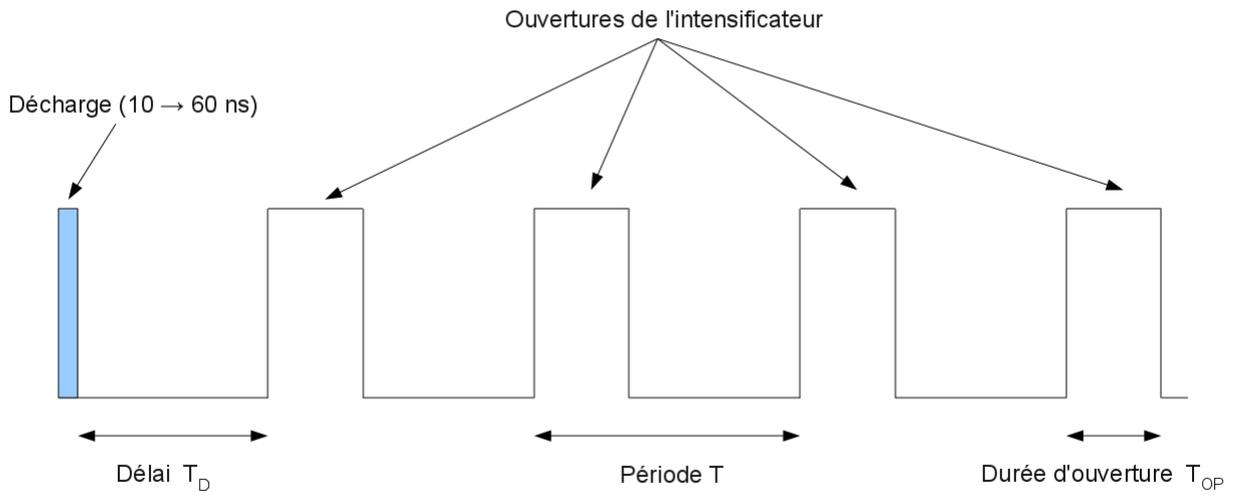


FIGURE 8.4 – Illustration du mode « burst »

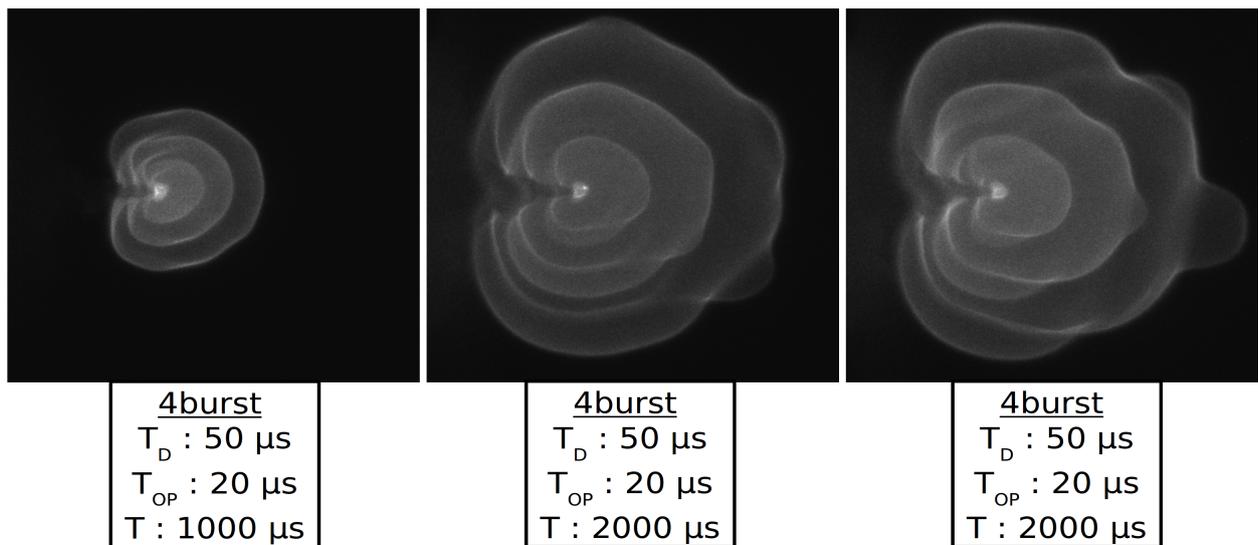


FIGURE 8.5 – Prises de vue illustrant le déclenchement de combustion et la propagation de la flamme près de la pointe ($P = 1 \text{ bar}$, $d = 1,5 \text{ cm}$, $V = 50 \text{ kV}$)

tions et la distance entre chacun d'eux, peu variable, témoigne d'une vitesse de propagation quasi-constante sauf à l'approche d'obstacles. Ces obstacles vont par ailleurs, en modifiant la vitesse de certaines parties du front, modifier sa forme initiale quasi-sphérique. Le front de flamme atteint les bords de l'enceinte en ~ 20 à 30 ms . Il est possible de calculer la vitesse du front de flamme en se basant sur ces images regroupant des acquisitions prises dans un intervalle de temps suffisamment rapproché pour qu'aucun des fronts ne soit gêné

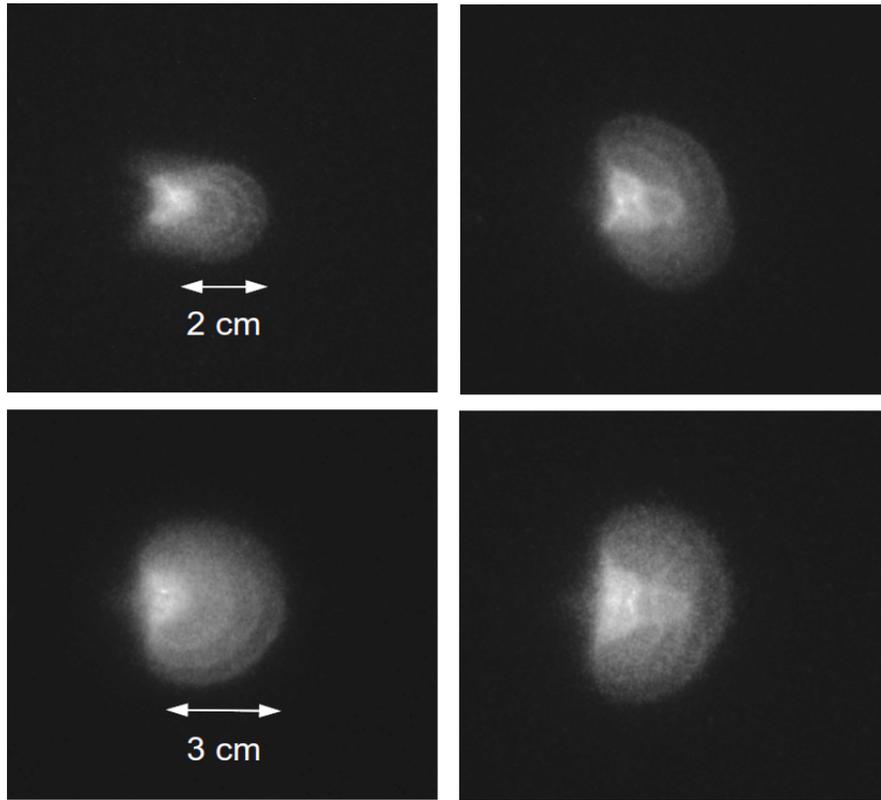


FIGURE 8.6 – Prises de vue illustrant le déclenchement de combustion et la propagation de la flamme près de la pointe ($P = 1 \text{ bar}$, $d = 1,5 \text{ cm}$, $V = 50 \text{ kV}$)

par un obstacle et garde ainsi une forme proche de la sphère. Rappelons que la vitesse du front de flamme est défini par rapport aux gaz brûlés et qu'il faut donc tenir compte de la détente des gaz brûlés due à leur accroissement de température et qui repousse donc le front plus rapidement dans le référentiel de l'enceinte.

La variation de volume des gaz brûlés peut se calculer en subdivisant le problème de leur expansion en 2 étapes. La première étape correspond à un avancement infinitésimal du front de flamme sans variation de la température des gaz et la deuxième étape équivaut à l'expansion du volume infinitésimal de gaz brûlés correspondant du fait de l'accroissement de température (voir figure 8.7). Pour une flamme sphérique, on obtient :

$$\frac{dV}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR}{dt} \quad (8.1)$$

avec $\frac{dV}{dt}$ la variation infinitésimale de volume des gaz brûlés et $\frac{dR}{dt}$ la vitesse radiale de la flamme. $\frac{dV}{dt}$ représente donc la variation du volume à la fin des 2 étapes. La relation

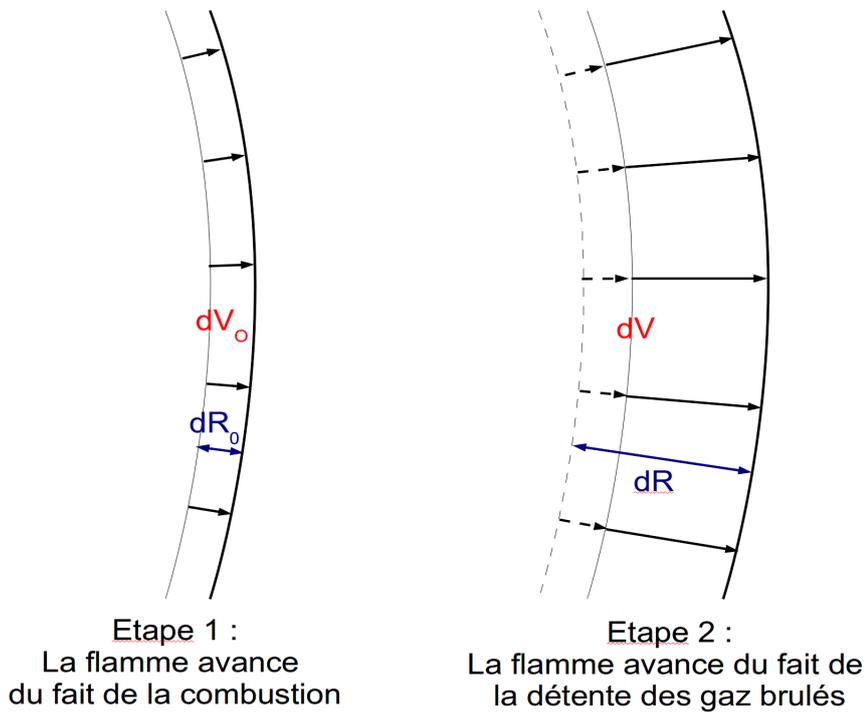


FIGURE 8.7 – Schéma illustrant la méthode de calcul du front de flamme.

entre la variation de volume finale et la variation de volume avant expansion thermique du mélange se retrouve en considérant les gaz comme parfaits et la transformation comme isobare. On obtient :

$$\frac{dV}{T_f} = \frac{dV_0}{T_i} \quad (8.2)$$

où dV est le taux de variation de volume totale après propagation de la flamme et détente du gaz, dV_0 la variation du volume seulement avec la propagation sans prendre en compte la détente, T_i la température du mélange avant la combustion et T_f la température finale des gaz brûlés correspondant à la température de combustion si on suppose que les échanges thermiques avec les gaz frais et les parois sont négligeables.

En définissant la distance radiale parcourue par le front de flamme avant expansion thermique dR_0 , on trouve la relation :

$$\frac{dV_0}{dt} = 4\pi R^2 \frac{dR_0}{dt} \quad (8.3)$$

Avec 8.1 et 8.3, on trouve finalement la relation simple entre la vitesse absolue mesurée

$v_{abs} = \frac{dR}{dt}$ et la vitesse de flamme $v_{flamme} = \frac{dR_0}{dt}$:

$$v_{flamme} = \frac{T_i}{T_f} v_{abs} \quad (8.4)$$

La flamme d'un mélange air/propane à la richesse $\phi = 1$ est portée à la température $T \simeq 2100 \text{ K}$ et sur les images 8.5, la vitesse absolue mesurée du front de flamme est de $v_{abs} \simeq 265 \pm 10 \text{ cm/s}$. De la formule précédente on déduit une vitesse de flamme $v_{flamme} \simeq 37,9 \pm 1,4 \text{ cm.s}^{-1}$, valeur qui correspond à la vitesse de flamme classique mesurée dans un mélange air/propane en richesse $\phi = 1$. Le type de décharge utilisé n'influence donc pas de manière visible la vitesse de flamme pour cette richesse.

8.2.1 Limite en énergie

L'un des intérêts porté au déclenchement de combustion par plasma athermique est soutenu par l'idée qu'il n'est pas nécessaire d'apporter autant d'énergie au mélange par rapport à un système bobine-bougie pour observer l'inflammation. L'énergie déposée par ce système est d'environ $E_{dep} \simeq 30 \text{ mJ}$ alors qu'en supposant déclencher par un noyau de flamme sphérique, certains auteurs calculent qu'il suffit de quelques centaines de μJ pour déclencher un mélange de propane à richesse $\phi = 1$ (voir tableau 2.2, page 33). Il est donc intéressant de regarder quelle est l'énergie minimale nécessaire pour déclencher le même mélange. Pour cela, un certain nombre de décharges a été appliqué avec le générateur placé dans des conditions de dépôt d'une énergie voisine de la limite de déclenchement. Le générateur ne fournissant pas systématiquement la même durée d'impulsion (mais la tension, elle, varie peu), chaque coup ne dépose pas exactement la même quantité d'énergie et en réglant préalablement approximativement les paramètres (tension, durée moyenne de l'impulsion, distance pointe-plan), on arrive à se placer dans un régime où certaines décharges avec une énergie suffisante déclencheront la combustion et les autres non.

Pour rendre l'étude plus complète, 4 tensions différentes ont été analysées. Les résultats sont présentés sur la figure 8.8. Les points surlignés de orange correspondant aux décharges ayant entraînés une inflammation et les bleus celles restées sans effet.

On remarque qu'il faut déposer une énergie comprise entre 6 et 8 mJ pour 3 tensions différentes mais que cette limite augmente à $\sim 12 \pm 2 \text{ mJ}$ à 55 kV (Le nombre de points

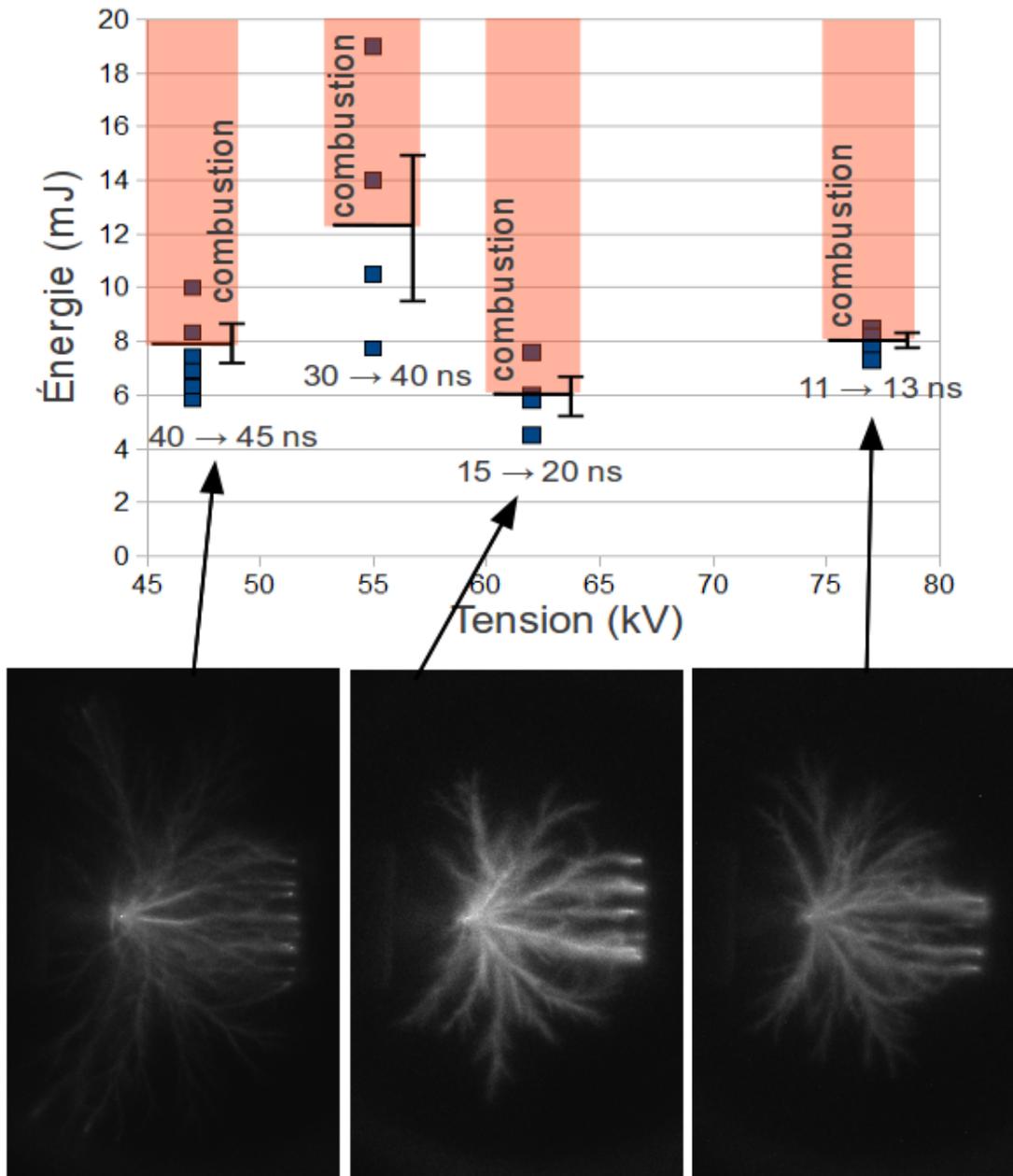


FIGURE 8.8 – Énergie et tension de différentes décharges conduisant ou non au déclenchement de combustion et prises de vue des décharges correspondantes ($P = 1 \text{ bar}$, $d = 2 \text{ cm}$, $\Phi = 1$). Les points surlignés de orange correspondent aux mesures pour lesquels un déclenchement a été observé. Les temps indiquent la durée des impulsions.

pour cette mesure étant moins nombreux, l'énergie déposée plus variable et donc la barre d'erreur plus grande). Ce dernier résultat semble en contradiction avec les 3 premiers mais reste du même ordre de grandeur.

8.3 Conclusion

Nous avons démontré la faisabilité du déclenchement de combustion dans un mélange air/propane en richesse $\Phi = 1$ à 1 bar. le noyau de flamme a été localisé à la pointe et nous avons pu déterminer que la flamme commençait à se propager moins de 250 μs après la décharge. L'énergie minimale de décharge à partir de laquelle le déclenchement a lieu est mesurée à $\simeq 8 mJ$. Cette valeur représente une limite supérieure de l'énergie à déposer dans le noyau de flamme qui est en réalité sans doute bien inférieure puisqu'une part importante de l'énergie doit être déposée en dehors du noyau dans la partie la plus volumineuse mais pour laquelle la densité d'énergie est trop faible pour qu'un noyau de flamme s'initie. Effectivement, la constriction de la décharge près de la pointe induit nécessairement une densité d'énergie plus élevée. Cette hypothèse est confirmée par l'intensité lumineuse enregistrée par imagerie qui est supérieure près de la pointe en comparaison de tout autre zone de la décharge sauf sur les points de jonction au plan. Mais aucun déclenchement de combustion n'a été observé au plan.

Précisons par ailleurs que nous avons observé un déclenchement de combustion tout le long d'un filament dans le cas d'un dépôt d'énergie de plusieurs centaines de mJ .

Une configuration pointe-pointe serait sans doute plus adapté pour déclencher en 2 points espacés avec moins d'énergie. Il n'y aurait plus qu'un seul point d'extraction au lieu des points d'extraction multiples observés avec un plan.

Chapitre 9

Evolution temporelle de la température en post-décharge dans l'air par spectroscopie Raman sur N_2

Nous avons déterminé qu'il suffisait de $\simeq 8 \text{ mJ}$ pour déclencher la combustion à la pointe dans un mélange air/propane à richesse $\phi = 1$ avec une décharge nanoseconde. Afin de déterminer si ce déclenchement est dû à un accroissement de température ou aux radicaux, il est intéressant d'utiliser un diagnostic permettant de déterminer l'évolution de la température du milieu en post-décharge. La spectroscopie Raman Stokes sur N_2 est un de ces moyens de diagnostic parmi les 4 méthodes non intrusives généralement utilisées notamment en combustion (les autres étant la diffusion Rayleigh, la fluorescence induite par laser et la diffusion Raman anti-Stokes cohérente) [95] [96]. La spectroscopie Raman est un procédé régulièrement employé dans ce domaine d'étude pour déterminer la concentration des espèces majoritaires et la température [97].

Ces expériences furent effectuées en partenariat avec le laboratoire CORIA de l'Université de Rouen et notamment avec l'équipe d'Armelle Cessou qui a mis à notre disposition un banc d'analyse spectroscopique Raman au départ dédié à l'étude de la combustion (Au travers du banc MASCOTTE [98] [99] [100]) pendant un peu plus de 1 mois. Plus parti-

culièrement, ce travail a été réalisé en étroite collaboration avec Amath LO, effectuant sa thèse au CORIA.

9.1 Présentation de la spectroscopie Raman

9.1.1 Principe et caractéristiques de la diffusion Raman spontanée

Le principe de la spectroscopie Raman repose sur le phénomène optique de diffusion Raman spontanée qui se caractérise par la diffusion inélastique de photons par un milieu moléculaire. Il fut prédit par Smekal en 1923 et découvert par Sir Raman en 1928 dans les milieux liquides.

Tout photon, d'énergie $h\nu_0$ traversant un milieu gazeux peut être absorbé par les molécules présentes. Ces molécules, excitées, vont diffuser la lumière dans toutes les directions de l'espace. Cette lumière diffusée se compose principalement de 2 types de rayonnement si les molécules sont d'une taille plus faible que la longueur d'onde (figure 9.1) :

- Un rayonnement diffusé élastiquement : la diffusion **Rayleigh** pour laquelle les photons réémis ont la même énergie que les photons incidents. La diffusion Rayleigh est un cas limite de la diffusion **Mie** pour les particules dont la taille est inférieure à la longueur d'onde du rayonnement incident.
- Un rayonnement diffusé inélastiquement : la diffusion **Raman**. Les photons diffusés présentent un décalage en longueur d'onde par rapport au signal incident selon deux contributions. Pour la première, on observe une augmentation de la longueur d'onde et donc l'énergie du photon est inférieure et sa fréquence $\nu - \nu_0$, plus faible. C'est la diffusion Raman Stokes. Au contraire, pour la deuxième contribution, la fréquence de la lumière incidente augmente et vaut $\nu_0 + \nu$. C'est la diffusion Raman anti-Stokes

Cet échange d'énergie est dû à l'influence de la polarisabilité oscillante de la molécule. La diffusion Raman est la résultante de l'interaction entre la composante électrique de l'onde électromagnétique incidente et le champ électrique créé par le moment dipolaire permanent de la molécule. Sous l'action de l'onde incidente $\vec{E} = \vec{E}_0 \cos(\omega t)$, les électrons vont se déplacer par rapport au noyau, entraînant l'apparition d'un moment dipolaire induit $\vec{P} = \vec{P}_0 \cos(\omega t)$. \vec{P} et \vec{E} sont reliés par la relation :

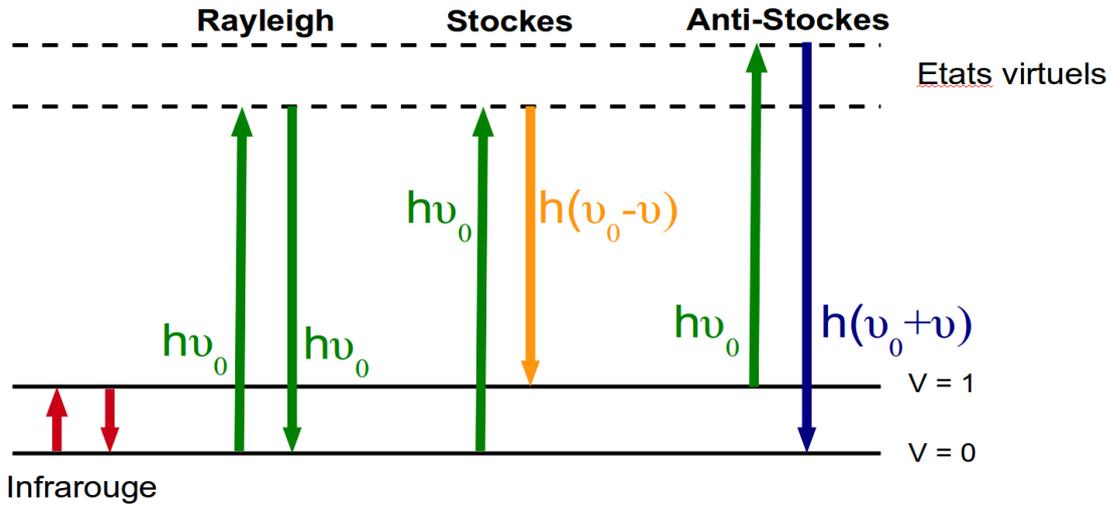


FIGURE 9.1 – Schéma illustrant la diffusion infrarouge, la diffusion Rayleigh et la diffusion Raman spontanée

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \cdot \vec{E} \quad (9.1)$$

où $\vec{\alpha}$ est le tenseur des polarisabilités. Cette expression est en réalité une expression simplifiée du moment dipolaire qui comprend normalement des termes de polarisabilité d'ordres supérieurs mais l'amplitude de ces tenseurs est souvent négligeable [101].

A cause de la variabilité temporelle de \vec{P} , la molécule va rayonner. L'intensité radiative du rayonnement diffusé $\frac{d\phi}{d\omega}$ est égale à l'amplitude du vecteur de Poynting rapportée à l'angle solide :

$$I = \frac{d\phi}{d\omega} = \frac{n}{4\pi c^3} \langle P^2 \rangle \sin^2 \theta = \frac{n\omega^4}{2\pi c^3} |\vec{P}|^2 \sin^2 \theta \quad (9.2)$$

où c est la célérité de la lumière, n l'indice de réfraction du milieu et θ est l'angle de collection de la lumière.

L'intensité de la lumière diffusée est donc maximale pour un angle de 90° par rapport à la direction du rayonnement incident.

9.1.2 Règles de selection et position des raies

Pour retrouver les principales caractéristiques du positionnement des raies Raman, on peut utiliser une approche basée sur le traitement classique du rayonnement électromagnétique.

tique. Mais nous aborderons ici le traitement quantique, moins intuitif mais complet. Nous l'appliquerons seulement au cas des molécules linéaires qui nous concernent ici puisqu'il suffit de 2 nombres quantiques, v et J pour entièrement décrire les niveaux énergétiques de la molécule.

Les règles de sélection de la diffusion Raman sont $\Delta v = 0, \pm 1$ et $\Delta J = 0, \pm 2$. Lorsque $\Delta J = 0$ mais pas Δv , l'échange d'énergie est purement vibrationnel. Lorsque $\Delta v = 0$ mais $\Delta J = \pm 2$, il est purement rotationnel. Si ni l'un, ni l'autre ne sont nuls on le qualifie de rovibrationnel (voir figure 9.2)

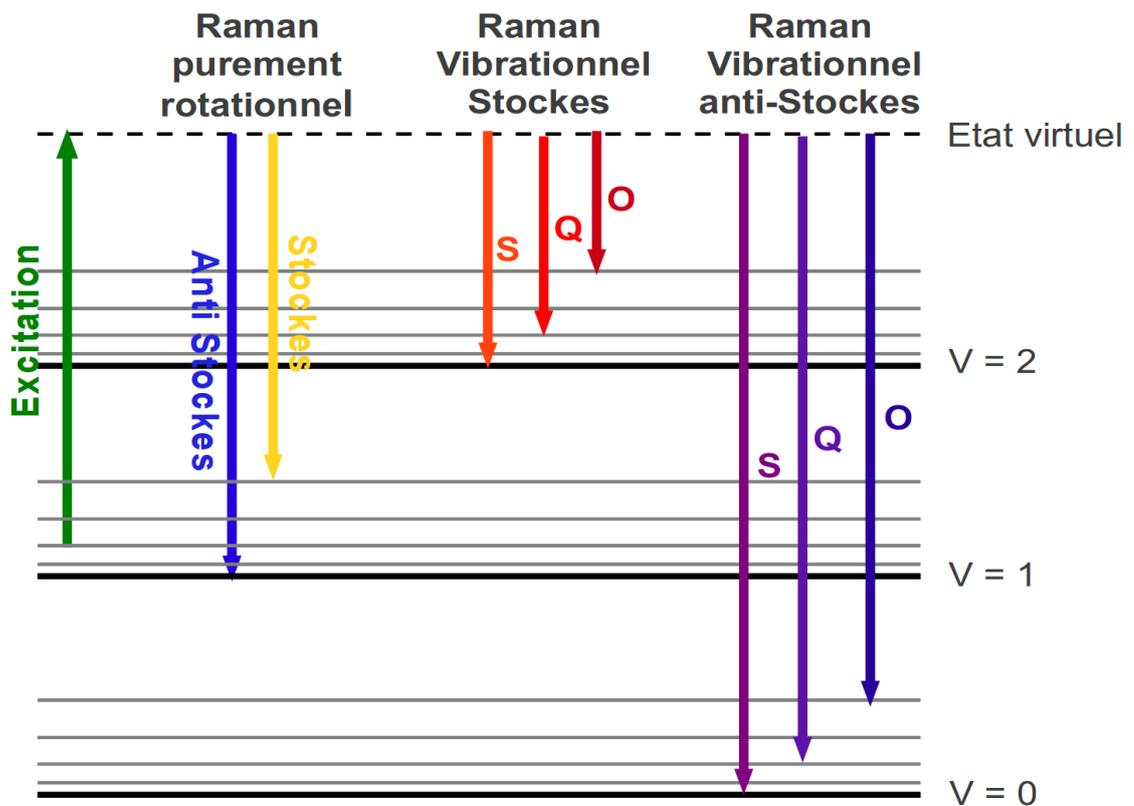


FIGURE 9.2 – Schéma illustrant les règles de sélection de la diffusion Raman spontanée à partir de l'excitation du niveau $v = 1, J = 2$

La diffusion rotationnelle pure

Les différentes transitions rotationnelles donnent lieu à l'étude des branches rotationnelles S ($\Delta J = +2$), Q ($\Delta J = 0$) et O ($\Delta J = -2$). Dans le cas de la rotation pure, la branche S correspond à la transition de Stokes, la branche Q à la diffusion Rayleigh et la branche O à la transition anti-Stokes.

L'énergie rotationnelle F , d'après la théorie du rotateur rigide, est exprimée en nombre d'onde en utilisant le terme rotationnel :

$$F(J) = \frac{E_j}{hc} \quad (9.3)$$

Elle est quantifiée selon J :

$$F(J) = BJ(J + 1) \quad (9.4)$$

avec B la constante rotationnelle exprimée par $B = \frac{h}{8\pi^2 cI}$ où I est le moment d'inertie de la molécule par rapport à un axe quelconque passant par son centre de masse et perpendiculaire à sa linéarité.

En nous limitant à l'approximation du rotateur rigide, nous pouvons retrouver le spectre Raman rotationnel pur, présenté sur la figure 9.3. Les raies Raman Stokes et anti-Stokes se répartissent de part et d'autre de la raie Rayleigh avec les décalages Raman égaux à $\Delta\sigma_s = F(J + 2) - F(J) = 4B(J + 3/2)$ pour la branche S et $\Delta\sigma_o = F(J) - F(J - 2) = 4B(J - 1/2)$ pour la branche O. Les premières raies de chaque branche Stokes et anti-Stokes sont distantes de $6B$ de la raie Rayleigh tandis que les raies Stokes et réciproquement les raies anti-Stokes sont séparées les unes des autres par un écart de $4B$.

Par contre l'approximation du rotateur rigide ne tient pas compte de certains effets tels que la distorsion centrifuge (allongement) qui intervient lorsque la molécule est en rotation trop rapide. Nous ne développerons pas ici ces termes d'ordre supérieurs intervenant dans l'expression de $F(J)$.

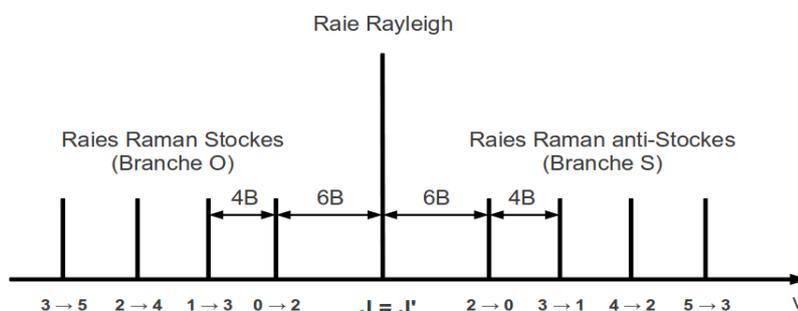


FIGURE 9.3 – Schéma illustrant la position des raies correspondant aux transitions Raman rotationnelles pures

La diffusion vibrationnelle pure

La détermination de l'énergie vibrationnelle est basée sur la théorie de l'oscillateur harmonique et suit la loi :

$$G(v) = \frac{E_v}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (9.5)$$

où v est le nombre quantique vibrationnel et ω_e le nombre d'onde, constant pour une molécule donnée. Cette relation est linéaire en v et les niveaux vibrationnels associés à un oscillateur harmonique sont donc espacés de manière égale. Elle n'est, par contre, seulement valable que pour les niveaux proches de 0 puisque des termes d'ordre supérieurs, liés à l'anharmonicité de la molécule, sont à inclure pour les v plus élevés.

Nous retrouvons les décalages Raman relatifs à une transition vibrationnelle, de l'état $|v, J, M\rangle$ à l'état $|v', J, M\rangle$:

$$\Delta\sigma = G(v+1) - G(v) + B_{v+1}(J) - B_v(J) = \omega_e + B_{v+1}(J) - B_v(J) \quad (9.6)$$

La diffusion ro-vibrationnelle

Le spectre de diffusion ro-vibrationnelle se caractérise par le fait que toutes les transitions rotationnelles sont permises pour une transition vibrationnelle donnée. Le spectre Raman ro-vibrationnel comporte un constituant Stokes ($\Delta v = +1$) et un anti-Stokes ($\Delta v = -1$) chacun disposant des 3 branches rotationnelles S ($\Delta J = +2$), Q ($\Delta J = 0$), O ($\Delta J = -2$).

La diffusion ro-vibrationnelle résulte donc de la contribution des termes vibrationnels $G(v)$ et des termes rotationnels $F_v(J)$, soit $E(v, J) = G(v) + F_v(J)$. Les états de la molécule sont ainsi donnés par les états rovibrationnels $|v, J, M\rangle$. On définit la fréquence de la transition rovibrationnelle entre les niveaux $|v, J, M\rangle$ et $|v', J', M'\rangle$ ou décalage Raman par la différence $[G(v^f) + F_v^f(J+2)] - [G(v^i) + F_v^i(J)]$

En première approximation, les décalages des 3 branches ro-vibrationnelle Stokes S, Q et O ($\Delta v = +1$; $\Delta J = +2, 0$ et -2) s'écrivent alors :

$$\Delta\sigma_S = \omega_e + 6B_v^f - (5B_v^f - B_v^i)J + (B_v^f - B_v^i)J^2 \quad (9.7)$$

$$\Delta\sigma_Q = \omega_e + (B_v^f - B_v^i)J + (B_v^f - B_v^i)J^2 \quad (9.8)$$

$$\Delta\sigma_O = \omega_e + 2B_v^f - (3B_v^f - B_v^i)J + (B_v^f - B_v^i)J^2 \quad (9.9)$$

Pour obtenir des valeurs plus réalistes, outre le fait de devoir prendre en compte les termes de distorsion centrifuge et d'anharmonicité, il faut normalement introduire une correction supplémentaire due à l'interaction entre la rotation et la vibration [102].

9.2 Méthodologie expérimentale

Le dispositif expérimental est résumé sur la figure 9.4. L'ensemble comprend le générateur nanoseconde selon une configuration identique aux expériences précédentes (voir 3.1, page 53), un laser de puissance dont le faisceau est focalisé sur la zone à étudier de la décharge, un système de collection du spectre. Le système de collection recueille le rayonnement émis à $\theta = 90^\circ$ du rayon incident. Il se compose d'un spectrographe associé à une caméra ICCD. La synchronisation entre les trois systèmes est effectuée grâce à un générateur d'impulsion TTL de marque Stanford.

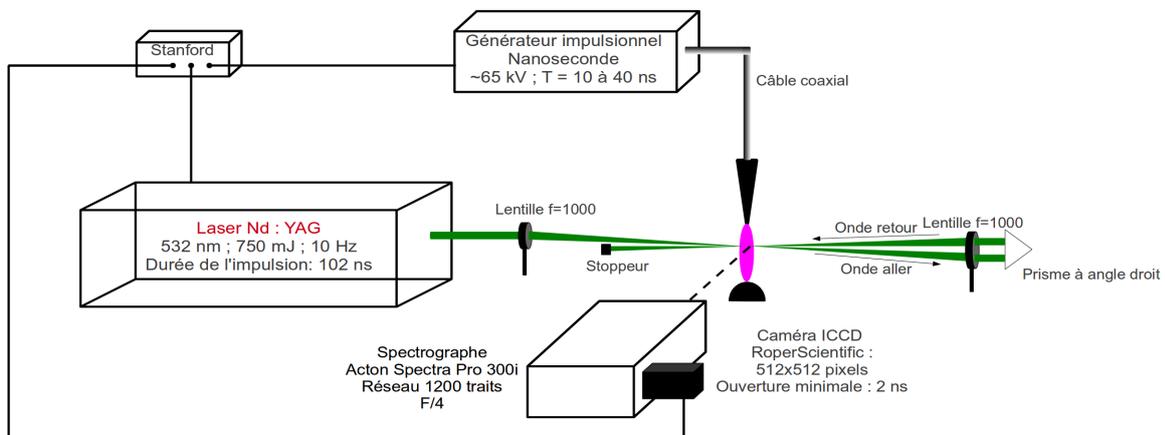


FIGURE 9.4 – Schéma de l'ensemble du système utilisé au cours des expériences de spectroscopie Raman

9.2.1 Source d'excitation : Laser Nd :YAG

La source d'excitation est un laser Nd :YAG doublé en fréquence dont la longueur d'onde d'émission est $\lambda = 532 \text{ nm}$ pour une durée d'impulsion de $\simeq 106 \text{ ns}$ et une énergie maximale par impulsion de 750 mJ . Il fonctionne à la fréquence de 10 Hz . Les propriétés de ces lasers, en concurrence avec les lasers à colorants et à excimère, sont intéressantes de part la puissance générée, leur durabilité et le degré très élevé de polarisation de leurs faisceaux (99%). La cavité résonnante d'un laser Nd :YAG est composée d'un cristal de grenat d'yttrium aluminium (YAG ou en anglais Yttrium Aluminium Granet (YAG), $Y_3Al_5O_{12}$) dopé au néodyme (Nd_{3+}). La longueur d'onde de la principale transition laser est de 1064 nm mais les deuxième (532 nm), troisième (355 nm) et quatrième harmonique (266 nm) peuvent être générées en mode pulsé. Mais la puissance générée décroît avec l'harmonique. L'intensité de la diffusion Raman spontanée étant fonction de la longueur d'onde (l'intensité diffusée est proportionnelle à l'inverse de la la longueur d'onde à la puissance 3), les deuxième et troisième harmonique sont les plus couramment utilisées. Typiquement, pour la deuxième harmonique à 532 nm , l'énergie de l'impulsion est de $0,5$ à 1 J pour une largeur de 10 ns . La puissance crête est donc très élevée ($0,5 \text{ GW}$) et peut provoquer divers problèmes faussant la mesure comme le claquage du milieu ou induire l'émission Raman stimulée. Différentes méthodes sont employées pour y palier telles qu'augmenter le volume de mesure, diviser le signal en plusieurs impulsions ou étirer l'impulsion. C'est cette dernière solution qui a été choisie par l'équipe d'Armelle Cessou ([103], [104]) en utilisant un allongement intra-cavité permettant d'obtenir une largeur d'impulsion mesurée à 106 ns . La deuxième harmonique est privilégiée par rapport à la troisième avant tout pour des considérations liées à l'étude de la combustion par spectroscopie Raman. Notamment pour le rapport signal/bruit en étude de flamme, meilleur pour la deuxième harmonique que pour la troisième et aussi la puissance émise accrue ([105]).

Avec ces caractéristiques de durée d'impulsion et d'énergie, le claquage de l'air à la pression atmosphérique est évité après avoir focalisé le faisceau laser avec une lentille convergente de 1 m de focale, le système de focalisation de référence. L'irradiance limite (35 GW/cm^2) n'est alors pas dépassée par le spot dont le diamètre est mesuré à un minimum de $\sim 200 \mu\text{m}$. Porter l'énergie du faisceau au delà de 750 mJ entrainerait plus souvent

le claquage de l'air dans ce système de focalisation de référence.

De plus, le faisceau est focalisé 2 fois au même point par un système de double passage constitué d'une lentille convergente et d'un prisme à angle droit qui vont dévier le faisceau incident pour lui faire prendre un trajet quasiment inverse. Après avoir été focalisé une deuxième fois sur la zone d'étude, le faisceau est bloqué. Ce système permet au milieu analysé d'absorber deux fois une partie de l'énergie du faisceau évitant de ce fait d'augmenter la puissance du laser pour déposer la même énergie dans le milieu.

9.2.2 Imagerie

La détection est réalisée à l'aide d'une caméra ICCD RoperScientific PI-MAX disposant d'un capteur de 512×512 pixels. L'intensificateur est un RoperScientific Unigen dont la sensibilité est optimale sur la bande spectrale d'émission de la diffusion Raman spontanée. Cette caméra est placée en sortie du système de dispersion, un spectromètre imageur Acton research spectra pro 300i d'une focale de 300 mm , d'ouverture $f/4$ et équipé d'une tourelle à 3 réseaux. Le réseau que nous utiliserons est le réseau à échelle le plus dispersif de 1200 traits/mm . L'ouverture de l'intensificateur de la caméra est synchronisé avec le tir laser et la période de la porte haute tension, plus large que l'impulsion laser, est tout de même gardée à une valeur raisonnable ne dépassant pas quelques centaines de ns (généralement $\simeq 150 \text{ ns}$) pour générer le minimum de bruit électronique sur le capteur CCD. Afin de minimiser le rapport signal/bruit, La quasi totalité de la plage de sensibilité du CCD est utilisée c'est-à-dire que pour une image enregistrée, plusieurs acquisitions seront parfois effectuées (soit plusieurs décharges) afin de porter le CCD presque jusqu'à saturation avant qu'il soit lu. Ainsi, le signal qui nous intéresse issu de la diffusion Raman sera maximisé par rapport au bruit issu de la lecture du CCD. Dans la pratique, nous verrons qu'il suffit généralement de 2 ou 3 décharges pour que la saturation soit atteinte.

9.2.3 Zone d'étude

La zone d'étude couvre la partie la plus étroite du faisceau pour laquelle la densité de puissance est la plus élevée sur une longueur de $3,5 \text{ mm}$. L'image optique du faisceau est orientée parallèlement à la fente du spectromètre par l'intermédiaire d'un prisme rotateur. Après dispersion par le réseau, le spectre correspondant à un point d'ordonnée z du faisceau

est projeté sur une ligne horizontale donnée du CCD de la caméra. Il est alors possible d'avoir une résolution spatiale de la portion du faisceau étudiée en enregistrant le spectre pour chacune de ces lignes horizontales. Dans la pratique, pour obtenir suffisamment de lumière, on enregistre jamais chaque ligne de pixel mais on somme plutôt la lumière obtenue sur plusieurs lignes (bandes). Dans notre cas, nous divisons le capteur de la caméra en 9 bandes (ou ROI : Region Of Interest) enregistrant ainsi le spectre de 9 portions du faisceau longues de $362 \mu m$ (voir figure 9.5).

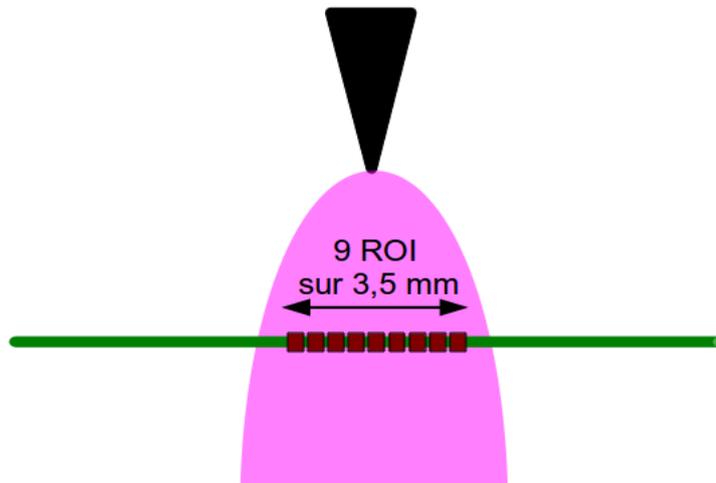


FIGURE 9.5 – Schéma de la zone d'étude et de son découpage en 9 sous-parties

9.3 Reconstitution du spectre d'une décharge nanoseconde

9.3.1 L'élargissement des raies

L'introduction précédente à la spectroscopie Raman présentait des raies infiniment étroites liées à un modèle idéal qui ne se retrouve pas en réalité. Une raie présente toujours une largeur non nulle. On retrouve 4 facteurs importants qui vont contribuer à la forme définitive d'une raie :

- L'élargissement dû à l'instrument de mesure (ou fonction d'appareil du spectromètre).

Supposons qu'une transition soit parfaitement monochromatique : son spectre d'émission est un pic de Dirac. Or les spectromètres utilisés expérimentalement produisent l'élargissement de ce pic puisqu'une raie est d'autant mieux définie qu'un grand nombre de traits du réseau est éclairé et que la focale est élevée.

- Un élargissement naturel résultant du principe d’incertitude d’Heisenberg $\Delta t \Delta E \geq \hbar$ reliant la durée de vie d’un état à son incertitude en énergie. Un état donné ne dispose donc d’une énergie parfaitement défini que si sa durée de vie est infinie. Ce n’est jamais le cas, surtout pour une molécule excitée et, parmi toutes les molécules identiques d’un milieu, un même état a donc une énergie différente selon la molécule. Cela induit un élargissement des raies homogène et de forme Lorentzienne très faible par rapport aux autres causes d’élargissement. Malgré tout il n’est pas toujours négligeable vu la durée de vie très courte d’un état excité moléculaire.
- L’élargissement Doppler, qui provient de l’effet de la vitesse de la molécule par rapport au détecteur. Puisque chaque molécule a un comportement différent, cet élargissement est inhomogène et conduit donc à la formation d’un profil de raie gaussien.
- L’élargissement dû à la pression. Cet élargissement est dû aux interactions entre la molécule émettrice et les autres particules qui l’entourent. Si ces particules sont neutres, l’élargissement sera dû aux forces de Van der Waals. Si ces particules sont chargées, il sera imputable aux forces coulombiennes (effet Stark). Les profils engendrés sont lorentziens.

Selon les conditions expérimentales, certains de ces quatre facteurs vont devenir prépondérants ou au contraire seront tous à prendre en compte et donc s’additionneront pour former un profil de raie caractéristique pouvant être décrit par différents modèles de l’élargissement. Dans notre cas l’élargissement dû à la fonction d’appareil est d’au moins un ordre de grandeur plus important que toutes les autres contributions. Au final, le profil utilisé pour convoluer les spectres est un modèle de Voigt asymétrique obtenu en simulant le spectre de la molécule N_2 obtenu à la température ambiante (figure 9.6). Nous enregistrons ce spectre et en déduisons la fonction d’appareil avant chaque série de mesures. Cette fonction d’appareil est équivalente à celle obtenue avec une raie monochromatique très fine (laser Helium-Neon).

9.3.2 Intensité des raies et déduction des températures

Les populations des différents niveaux vibrationnels et rotationnels suivent généralement une distribution de Boltzmann décrite par les températures vibrationnelles T_v et

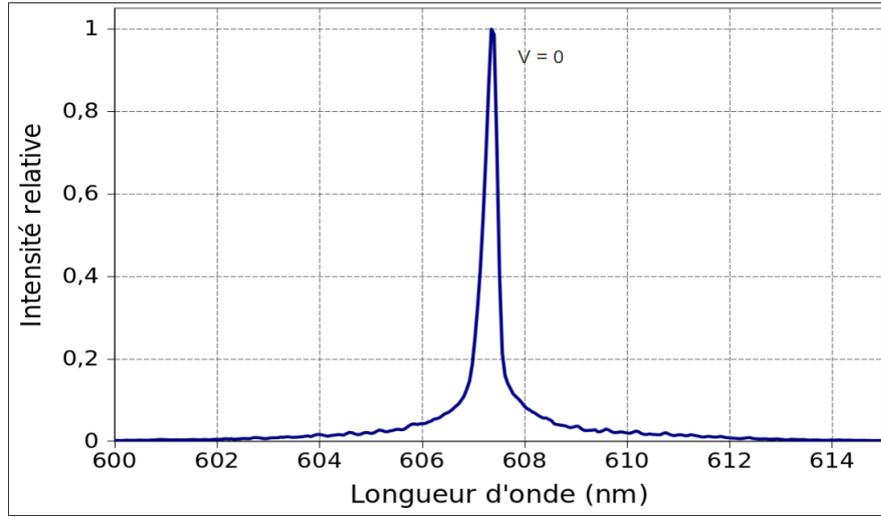


FIGURE 9.6 – Spectre de N_2 à la température ambiante obtenu par diffusion Raman spontanée Stokes

rotationnelles T_r . Mais dans notre cas, la distribution et donc l'intensité des raies ne suit pas cette loi car la décharge que nous étudions est hors-équilibre. De plus, nous constatons que le niveau $v = 1$ est sous peuplé par rapport à une distribution de Boltzmann et nous avons donc été amené à définir une température supplémentaire, θ_1 , afin de reproduire convenablement le spectre expérimental. La fonction de distribution des populations suit alors les relations :

$$N_{0,j} = \frac{N_T \cdot \exp\left(-\frac{E_1 - E_0}{k\theta_1} - \frac{E_1}{kT_v} - \frac{E_{rot}(0,J)}{kT}\right)}{Q_{vib}Q_{rot}(v)} \quad (9.10)$$

$$N_{v>0,j} = \frac{N_T \cdot \exp\left(-\frac{E_v}{kT_v} - \frac{E_{rot}(0,J)}{kT}\right)}{Q_{vib}Q_{rot}(v)} \quad (9.11)$$

avec :

$$Q_{vib} = \sum_{v>0} \exp\left(\frac{-E_v}{kT_v}\right) + \exp\left(\frac{E_1 - E_0}{k\theta_1} - \frac{E_1}{kT_v}\right) \quad (9.12)$$

$$Q_{rot}(v) = \sum_j \exp\left(-\frac{E_{rot}(v, J)}{kT}\right) \quad (9.13)$$

E_v est l'énergie du niveau vibrationnel v , $E_{rot}(v, J)$ l'énergie du niveau rotationnel (v, J) , θ_1 la température vibrationnelle entre le $v = 0$ et le $v = 1$, T_v est la température des

niveaux vibrationnels $v > 0$. Enfin, T est la température du milieu.

Finalement, nous obtenons typiquement les spectres obtenus sur la figure 9.7 (page 168). Ces spectres expérimentaux sont obtenus respectivement à partir de 200 et 250 acquisitions, chaque acquisition nécessitant 2 décharges pour diminuer le rapport signal/bruit. Les différentes transitions correspondant aux différents niveaux vibrationnels apparaissent distinctement. Nous observons que la distribution des transitions vibrationnelles n'est pas Boltzmannienne. Les spectres synthétiques présentent quelques discordances avec le spectre expérimental à cause du nombre limité d'acquisitions pour obtenir un spectre. En effet, la stabilité limitée du générateur ne nous permet pas d'effectuer plus de 300 acquisitions par spectre pour en limiter l'usure.

9.4 Résultats

9.4.1 Evolution des différentes températures près de la pointe

Décharges homogènes dans l'air à pression atmosphérique

Nous nous sommes en premier lieu placés dans les conditions d'obtention d'une décharge homogène dans l'air à la pression atmosphérique. La distance inter-électrodes est donc de $d \approx 1,65 \text{ cm}$ pour une tension crête de $\simeq 65 \text{ kV}$. Nous faisons varier la durée de la décharge de 17 à 40 ns . Les mesures sont effectuées à 1 mm de la pointe.

Le premier graphique de la figure 9.8 (page 173) présente l'évolution des différentes températures en fonction du temps pour une décharge déposant une énergie de $\simeq 105 - 115 \text{ mJ}$ sur 25 ns dans l'air. Les 3 températures évoluent différemment présentant leurs valeurs maximales en des temps différents. La mesure pour laquelle la température vibrationnelle T_v est maximale (5300 K) se situe 250 ns après la décharge. Les mesures suivantes présentent des valeurs plus faibles et toujours décroissantes à partir de 20 ns . Alors qu'en observant la température θ_1 , on remarque que la valeur la plus élevée est obtenue à $t = 10 \mu s$ après la décharge. T_v et θ_1 présentent des valeurs similaires dès 5 μs . La population des vibrations de nombres quantiques v élevés diminue donc pour aller peupler les vibrations de nombre v plus faible. La mesure de température rotationnelle la plus élevée n'est obtenue que 50 μs après la décharge. Il faut donc plusieurs dizaines de μs pour que l'énergie vibrationnelle

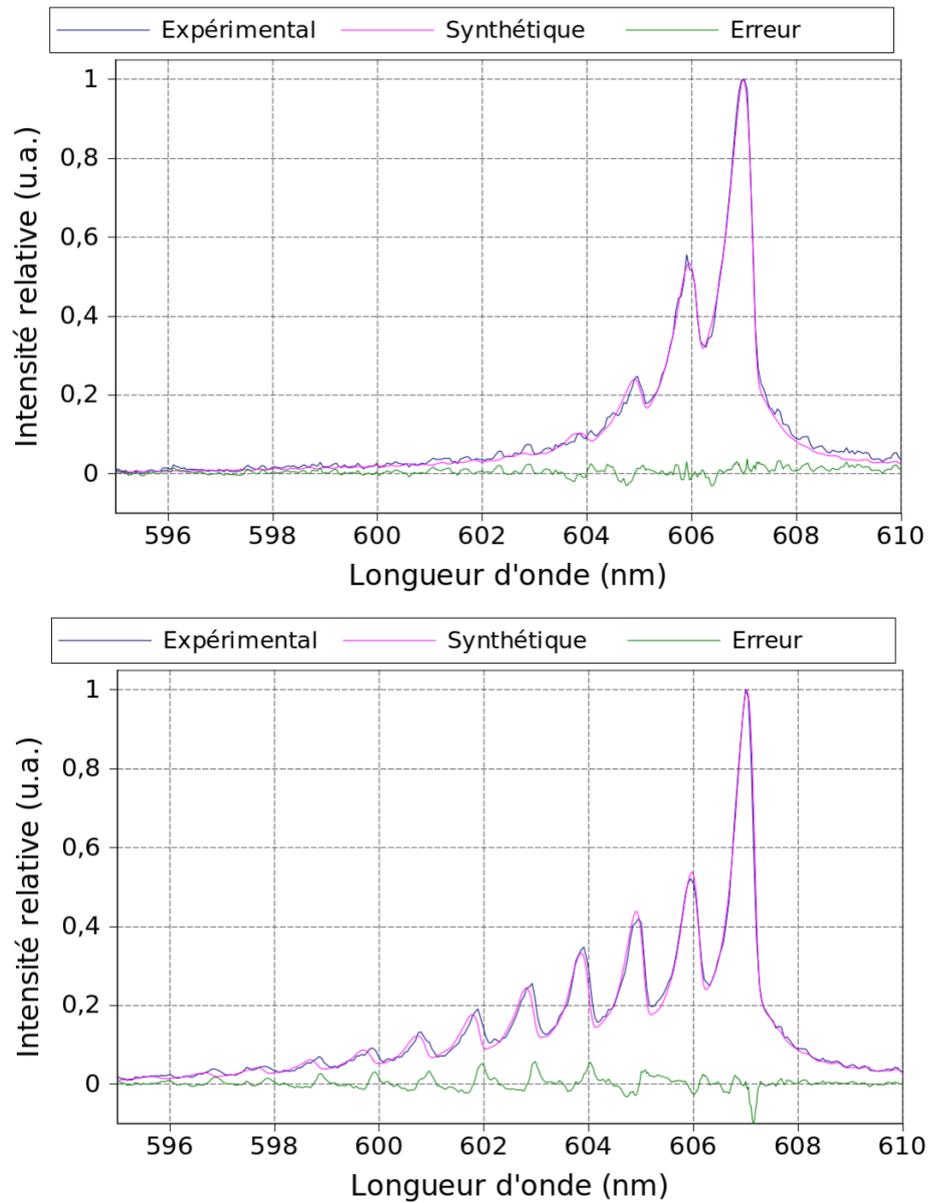


FIGURE 9.7 – Au dessus : Exemple de spectres expérimentaux et synthétiques obtenus avec une décharge homogène de $\sim 110 \text{ mJ}$ ($T_{rot} = 1240 \text{ K}$, $\theta_1 = 2050 \text{ K}$, $T_v = 2335 \text{ K}$). Au dessous : Exemple de spectres expérimentaux et synthétiques obtenus avec une décharge homogène de $\sim 110 \text{ mJ}$ ($T_{rot} = 805 \text{ K}$, $\theta_1 = 2180 \text{ K}$, $T_v = 5280 \text{ K}$)

soit transférée en énergie rotationnelle et translationnelle. Par contre, la valeur de T_r à $t = 250 \text{ ns}$ après la décharge est déjà de $\simeq 800 \text{ K}$ ce qui est assez élevé sachant que les températures rotationnelles et la température du gaz sont déjà en équilibre et que les transferts V-T sont le principal processus responsable de l'évolution en température translationnelle et qu'ils n'ont pas encore pu s'établir en un temps si court.

L'étude du profil radial de la température rotationnelle en fonction du temps nous

renseigne sur l'extension des zones les plus chaudes de la décharge. Les second et troisième graphique de la figure 9.8 (page 173) montrent qu'une zone chaude de $\simeq 720 \mu m$ de diamètre dont la température dépasse $950 K$ se développe tandis que la température dépasse $550 K$ jusqu'à $720 \mu m$ de l'axe.

Les graphiques de la figure 9.9 (page 174) présentent l'évolution des différentes températures pour une impulsion plus courte ($17 ns$) déposant une énergie de $\simeq 60 mJ$. Avec une énergie presque 2 fois moindre par rapport au cas précédent, les différentes températures n'atteignent pas de valeurs aussi élevées. La température rotationnelle, par exemple, est mesurée au maximum à $725 K$ sur l'axe à $t = 100 \mu s$. On retrouve malgré tout un comportement équivalent à celui déjà observé mais les valeurs maximales de la température rotationnelle sont mesurées à des temps plus longs, à $t = 100 \mu s$ et $t = 200 \mu s$.

Une troisième série de mesure à la pointe fut effectuée pour une série de décharges dont l'énergie est de $200 mJ$ en utilisant une impulsion longue de $40 ns$. En guise de comparaison, l'évolution des températures est présenté sur le premier graphique de la figure 9.10 (page 175). La température rotationnelle est plus élevée que pour les 2 dernières séries de mesure avec un maximum de $1720 K$, atteignant même $\simeq 1400 K$ près de la pointe dès le début de la post-décharge ($250 ns$ après la décharge). La température θ_1 est elle aussi plus élevée, dépassant $3000 K$ et de caractéristique décroissante en fonction du temps dès $250 ns$ contrairement aux exemples précédents. Les profils radiaux des températures rotationnelles et vibrationnelles en fonction du temps (2° et 3° de la figure 9.10 (page 175) montrent que l'énergie est majoritairement déposée sous forme d'excitation sur une section de diamètre $\simeq 1,5$ à $2 mm$.

Les séries de mesures précédentes, effectuées à la pointe ont été complété par une série de mesure effectuée à égale distance de la pointe et du plan avec une impulsion déposant une énergie comprise entre 100 et $120 mJ$. C'est à cet endroit que la section de la décharge homogène a une surface maximale. Le diamètre de la section apparaît souvent à l'imagerie comme étant égal à plusieurs mm voir à $1 cm$ en fonction de l'énergie déposée dans la décharge. Effectivement, plus la durée de la décharge (et donc l'énergie déposée) est importante et plus sa constriction est conséquente (voir 5.2.3, page 84). Cela dénote un dépôt d'énergie d'autant plus élevé qu'on se rapproche de l'axe pointe-plan.

Pourtant les graphiques des figures 9.11 (176), représentant les profils radiaux des températures vibrationnelles et surtout rotationnelles n'atteignent pas des valeurs élevées. T_{rot} ne dépasse pas 420 K et T_{vib} , 3000 K. De plus, même si la précision des mesures est à prendre en compte, l'énergie semble rester localisée dans une section de diamètre maximum de 1,5 à 2 mm (mesures de T_v à $t = 5, 10$ et $20\mu s$). Malgré la faible amplitude des variations de la température rotationnelle proche de l'erreur de mesure, elle semble plus élevée sur un rayon de $\simeq 1$ mm autour de l'axe montrant que la température du gaz n'augmente (légèrement) que dans cette zone. Pour les mesures suivantes, la température vibrationnelle au point à -1 mm croît montrant une légère expansion de la décharge. La température rotationnelle reste faible, les mesures ne dépassant pas 420 K. La densité d'énergie reste donc faible malgré l'énergie élevée (110 à 120 mJ) déposée dans la décharge.

Décharges en mélange air/propane à richesse $\phi = 0,42$

Les décharges en mélange air/propane se différencient des décharges homogènes étudiées précédemment par leur aspect filamentaire. La filamentation est spatialement aléatoire, les filaments n'empruntant pas le même chemin entre 2 décharges différentes. Le diagnostic de spectroscopie Raman exige d'effectuer plusieurs centaines de mesures pour obtenir un spectre correct et la mesure de températures dans les filaments n'est donc pas possible. Nous nous sommes donc limités à la mesure de la température à la pointe dans ce mélange. Nous avons utilisé un mélange contenant de l'air et une proportion de propane de 1,7 % soit une richesse $\phi = 0,42$, valeur assez proche de la limite inférieure de la zone d'inflammabilité ($\phi = 0,56$). La distance pointe-plan est changée à $D = 2,5$ cm.

La figure 9.12 présente l'évolution des différentes températures en fonction du temps pour une décharge déposant une énergie de $\simeq 30$ mJ sur 40 ns en mélange air/propane à richesse 0,42. Nous observons que la température vibrationnelle approche 4000 K au début de la post-décharge mais diminue rapidement pour s'équilibrer avec la température θ_1 qui croît jusqu'à 1200 K. La température rotationnelle n'atteint pas plus de 463 K. Nous avons choisi une énergie relativement faible pour cette mesure en comparaison de l'énergie des décharges dans l'air pour se rapprocher des limites de déclenchement observées au cours de nos expériences précédentes (voir 8). Rappelons qu'il suffit pourtant d'une décharge de 8 mJ pour déclencher à la pointe la combustion dans un mélange air/propane à richesse

$$\phi = 1.$$

Les différentes séries de mesure et leurs principales caractéristiques et résultats sont présentées dans le tableau 9.1.

Energie (mJ)	zone étudiée	T_r max (K)	θ_1 max (K)	T_v max (K)
60	pointe (1 mm)	724	1959	5876
105 – 115	pointe (1 mm)	1239	2779	5717
200	pointe (1 mm)	1720	3124	6509
105 – 115	ventre	417	912	2835
30	pointe (1 mm)	463	1273	4563

TABLE 9.1 – Résumé des différentes séries de mesures effectuées au cours des expériences de spectroscopie Raman. Les 4 premières séries sont effectuées dans l’air avec une décharge homogène et la dernière dans un mélange *air/C₃H₈ – 1,7%* avec une décharge filamentaire.

9.5 Conclusion

En résumé, nous observons que la température du gaz à la pointe augmente peu lorsque l’énergie de la décharge reste inférieure à ~ 50 mJ. Elle n’est au maximum que de 363 K lorsque l’énergie est de 30 mJ et ne devrait donc pas être beaucoup plus élevée que la température ambiante pour les décharges déposant les 8–10 mJ d’énergie limite nécessaires au déclenchement de combustion. Le déclenchement de combustion s’effectuerait donc avec une pointe froide avec tout de même une réserve quand à la distance entre la zone d’étude et la pointe elle-même qui est de 1 mm. La décharge homogène proprement dite provoque un échauffement de seulement $\simeq 400$ K à la pointe pour une décharge assez énergétique de 60 mJ (en comparaison des 8 mJ à déposer pour déclencher la combustion à richesse $\Phi = 1$). La zone centrale de la décharge homogène ne chauffe quand à elle que très peu. La décharge homogène reste donc froide sur presque tout son volume sauf à la pointe si l’énergie est élevée et peut-être au plan pour lequel nous n’avons pas pu effectuer de mesure. Nous pouvons conclure qu’il n’est pas nécessaire de chauffer le milieu pour déclencher la combustion avec nos décharges. Les radicaux joueraient alors un rôle prépondérant dans le déclenchement de combustion à la pointe avec nos décharges. Il faut cependant remarquer que nous avons déterminé la taille du noyau de flamme à $\sim 0,5$ mm. Il reste envisageable que la température soit plus importante à une distance de la pointe inférieure à 1 mm mais

la température est déjà proche de la température ambiante à 1 *mm* pour une décharge de 30 *mJ*. Il semble donc peu probable que le chauffage à la pointe soit très fort avec une décharge de 8 *mJ* pourtant capable de déclencher la combustion.

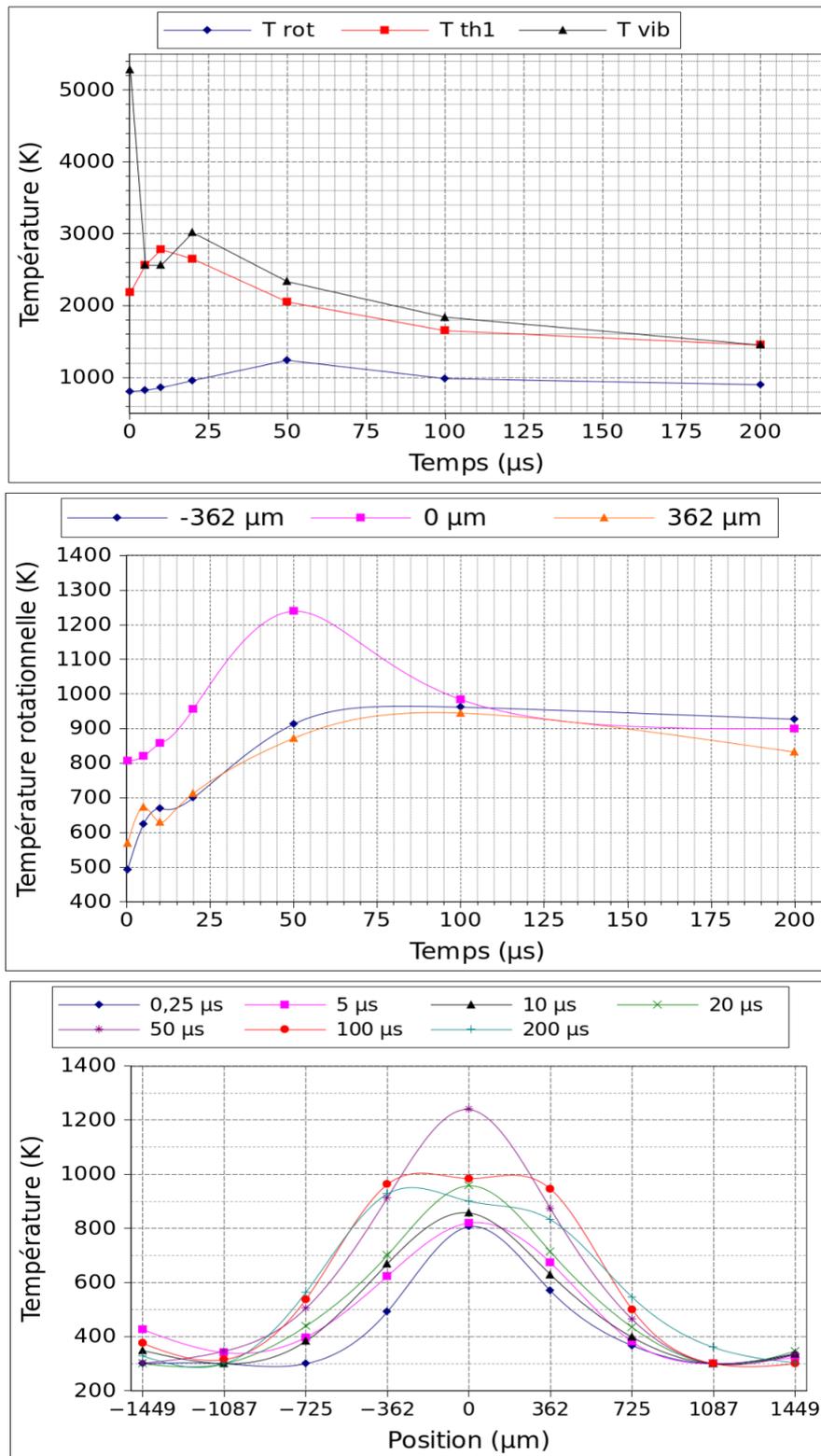


FIGURE 9.8 – En haut : Evolution temporelle des 3 températures T_r , T_v et θ_1 sur le ROI de l'axe pointe-plan pour une décharge homogène de $\simeq 110 mJ$ dans l'air. La mesure est effectuée à $1 mm$ de la pointe. Au milieu : Evolution temporelle de T_r sur les 3 ROI les plus proches de l'axe. En bas : Profils radiaux de T_r en fonction du temps ($V \simeq 65 kV$, $T = 25 ns$, $P = 1 bar$)

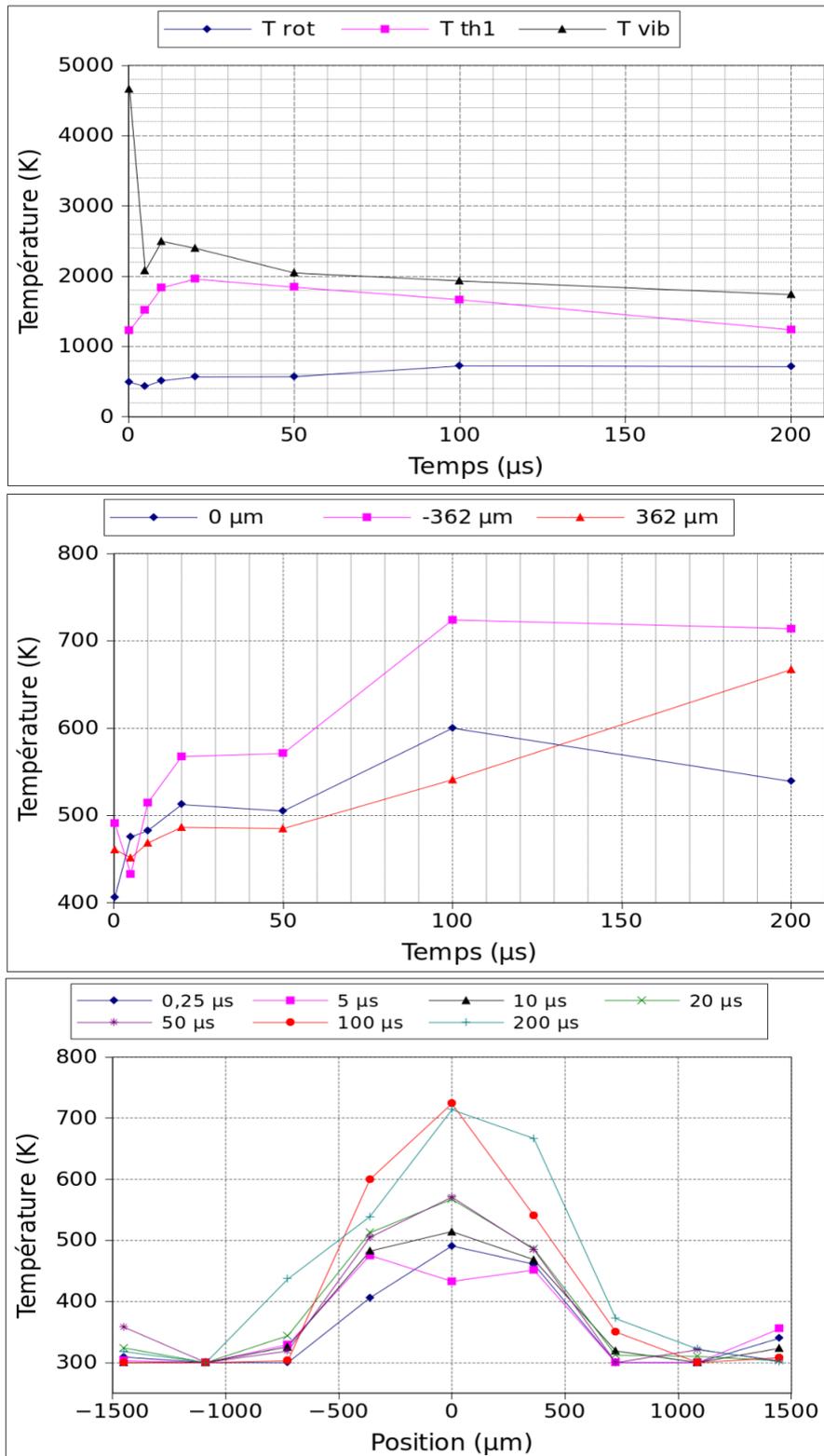


FIGURE 9.9 – En haut : Evolution temporelle des 3 températures T_r , T_v et θ_1 sur le ROI de l'axe pointe-plan pour une décharge homogène de 60 mJ. La mesure est effectuée à 1 mm de la pointe. Au milieu : Evolution temporelle de T_r sur les 3 ROI les plus proches de l'axe. En bas : Profils radiaux de T_r en fonction du temps ($V \simeq 65$ kV, $T = 17$ ns, $P = 1$ bar)

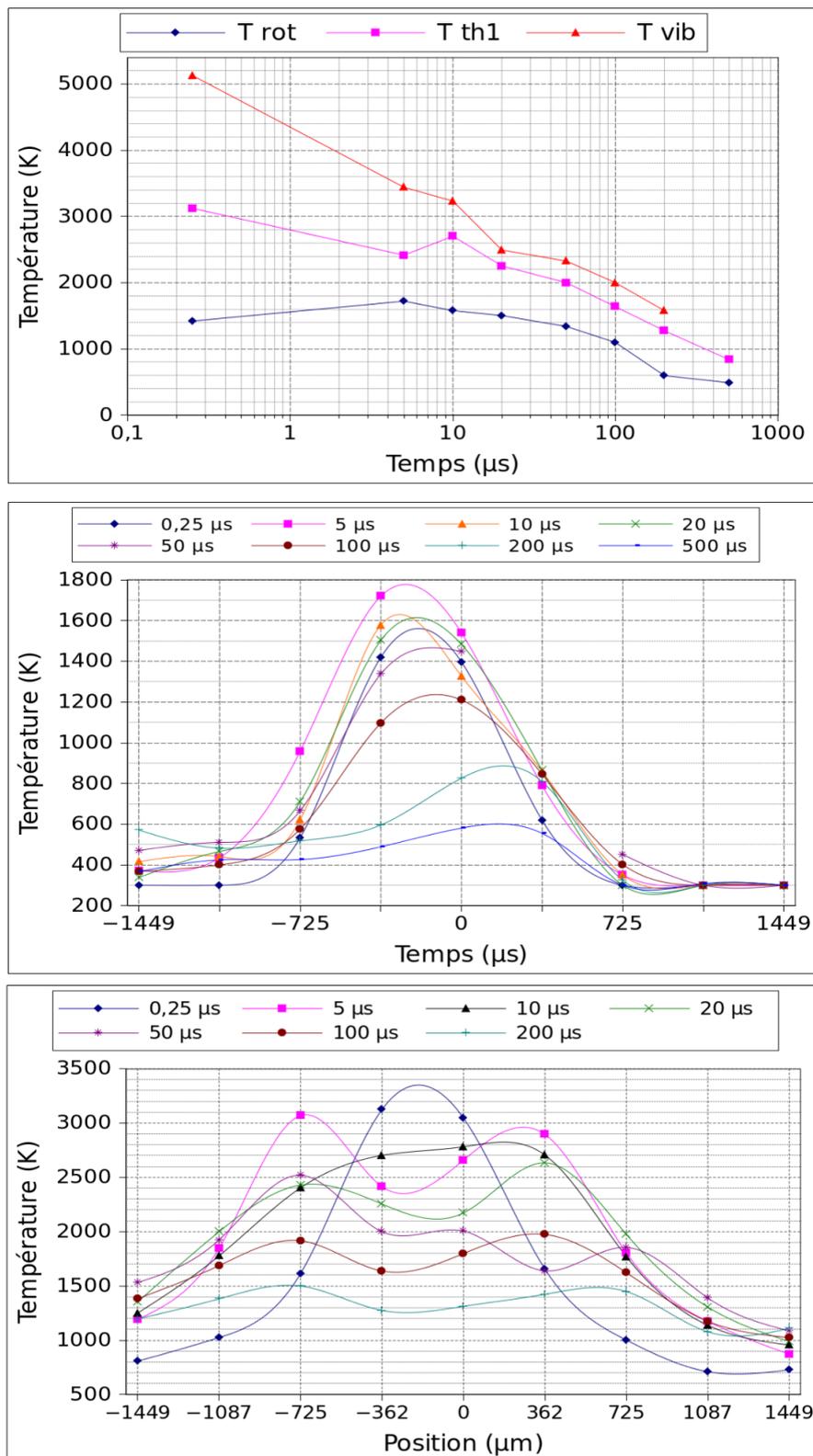


FIGURE 9.10 – En haut : Evolution temporelle des 3 températures T_r , T_v et θ_1 sur le ROI de l'axe pointe-plan pour une décharge homogène de 200 mJ. La mesure est effectuée à 1 mm de la pointe. Au milieu : Profils radiaux de T_r en fonction du temps. En bas : Profils radiaux de T_v en fonction du temps ($V \simeq 65$ kV, $T = 40$ ns, $P = 1$ bar)

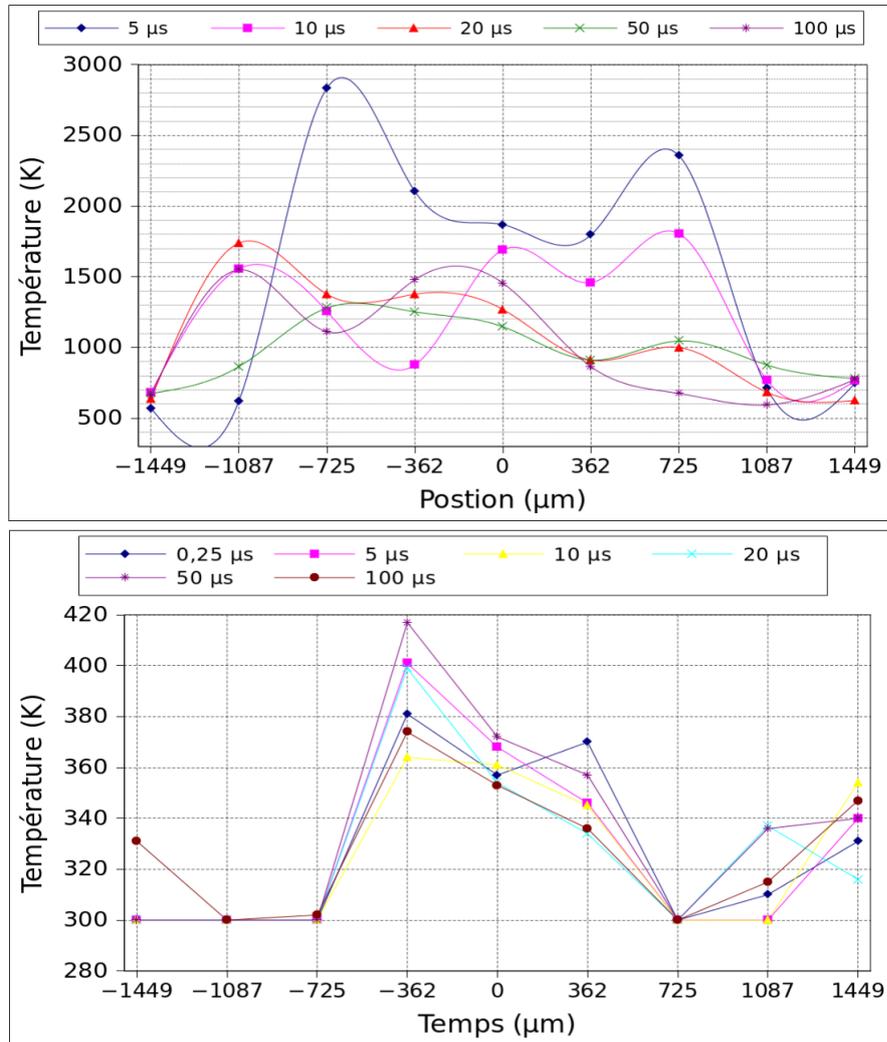


FIGURE 9.11 – En haut : Profils radiaux de T_v en fonction du temps pour une décharge homogène de $\simeq 110 \text{ mJ}$ dans l'air. La mesure est effectuée au centre du système pointe-plan à 8 mm de la pointe. En bas : Profils radiaux de T_r en fonction du temps ($V \simeq 65 \text{ kV}$, $T = 25 \text{ ns}$, $P = 1 \text{ bar}$)

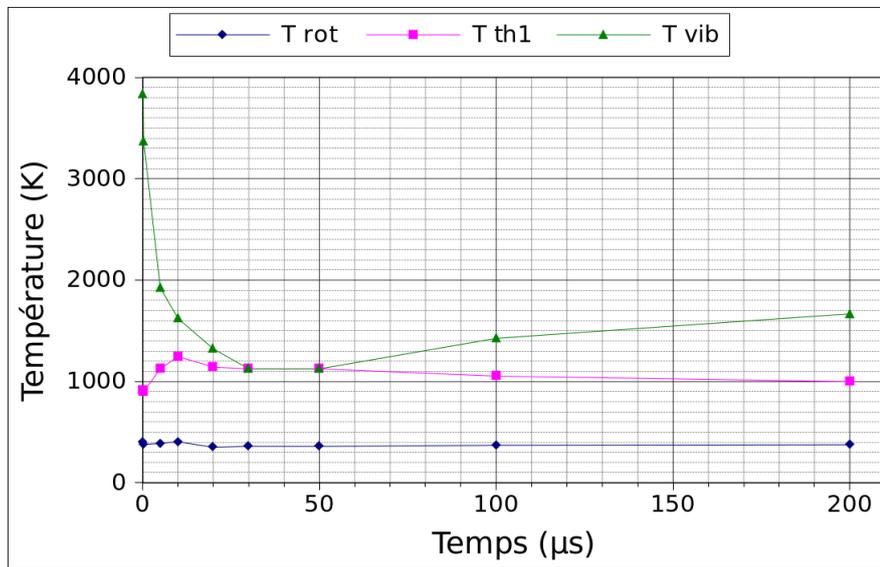


FIGURE 9.12 – Evolution temporelle des 3 températures T_r , T_v et θ_1 sur le ROI de l'axe pointe-plan pour une décharge filamentaire en mélange air/ C_3H_8 – 1,7% à $P = 1 \text{ bar}$

Troisième partie

Conclusion générale et
perspectives

Ce travail, qui a porté sur le déclenchement de combustion par décharges nanosecondes, a été effectué principalement en deux étapes. En premier lieu, l'étude des décharges obtenues en configuration pointe-plan, par imagerie rapide et mesures électriques, nous a permis de dégager leurs caractéristiques principales. Par la suite, nous nous sommes attaché à observer puis caractériser le déclenchement de combustion qu'elles pouvaient générer tout en essayant d'évaluer la part des processus thermiques et chimiques en jeu dans cet allumage.

Le signal haute-tension nanoseconde appliqué se différencie d'autres travaux par sa valeur en amplitude atteignant jusqu'à 80 kV , sa forme rectangulaire, son front de montée de 2 ns et sa durée variable de 10 à 60 ns . Le générateur nanoseconde a été entièrement assemblé au cours de ce travail de thèse sur la base d'un générateur de Marx déclenché par un thyatron auquel fut ajouté un système supplémentaire de lignes coaxiales et de commutateurs à gaz afin de générer une impulsion de forme rectangulaire. Les simulations effectuées à l'aide de PSPICE furent très utiles dans le choix des différents composants du générateur

Grâce à ce matériel adaptable, nous avons d'abord effectué une analyse des décharges nanosecondes à la pression atmosphérique dans l'air. Un nouveau type de décharge a été obtenu puis caractérisé par imagerie rapide : la décharge homogène, différente des décharges streamer habituellement observées pour ce type de géométrie d'électrodes et à cette pression (imagerie, mesures électriques, spectroscopie Raman).

Cette décharge, de symétrie axiale, est beaucoup plus volumineuse qu'une décharge streamer (de l'ordre de 1 cm^3 pour une distance inter-électrodes de $1,5\text{ cm}$) et se développe selon un schéma différent. Dans un premier temps, un glow sphérique se développe autour de la pointe et transite vers une forme de couronne en s'éloignant de la pointe. Puis la jonction entre cette couronne et le plan s'effectue quasi-instantanément. En augmentant la distance pointe-plan, la jonction est de nouveau filamentaire. A l'aide de simulations COMSOL, nous avons pu évaluer l'évolution du champ électrique en fonction du développement de la décharge dans tout le gap. Le champ électrique supérieur au champ de claquage au moins en tête de la sphère de charges ou de la couronne leur permet de s'étendre par recouvrement d'avalanche. De même la valeur du champ électrique entre la couronne et le

plan va déterminer le régime de la jonction. Si la valeur du champ électrique dépasse le champ de claquage sur le reste du gap, la jonction sera diffuse. Sinon elle sera filamentaire. Les courants mesurés sont toujours de l'ordre de l'ampère durant la phase propagative mais peuvent atteindre en quelques *ns* plusieurs centaines d'ampères durant la phase de conduction dans le cas de la décharge homogène.

Le développement d'une décharge aussi volumineuse vers le plan par recouvrement d'avalanches, tandis que les électrons se dirigent vers la pointe, ne peut s'expliquer qu'en présence d'une concentration significative d'électrons germes dans l'espace inter-électrodes. L'ionisation du milieu par le rayonnement X émis à partir de la pointe (et observé à l'aide de films au phosphore) est sans doute responsable d'une part de la concentration initiale en électrons germes. Qui plus est, l'application d'un front de montée en tension très raide permet à la décharge de s'initier et se développer vers le plan avant que l'espace inter-électrodes n'ait pu être dépeuplé par la dérive des électrons germes (y compris ceux issus du rayonnement cosmique) vers la pointe. L'effet conjugué de ces deux phénomènes permettrait d'expliquer le recouvrement d'avalanches observé mais une modélisation complète de la décharge devrait être effectuée pour confirmer et quantifier leur effet respectif.

L'analyse de la décharge en variant la pression nous a montré qu'il était possible d'obtenir la décharge homogène jusqu'à 3 *bar*. Nous n'avons jamais pu observer la décharge homogène ni la décharge streamer au-dessus de 4 *bar*. A distance pointe-plan donnée, une augmentation de la pression conduit systématiquement à une transition vers le régime filamentaire. Les décharges observées au-dessus de 4 *bar*, très ramifiées, présentent plutôt certaines caractéristiques visuelles des décharges de type leader.

L'application de ces décharges à un mélange air/propane à richesse $\phi = 1$ nous a permis de démontrer la faisabilité du déclenchement de combustion à partir de la pointe en déposant une énergie supérieure à $\simeq 8$ *mJ* en régime filamentaire (le régime homogène étant difficile à obtenir en présence de propane). Afin de déterminer si ce déclenchement est lié à un fort accroissement de température à la pointe ou plutôt à une formation importante de radicaux, une analyse de la température rotationnelle en post-décharge a été effectuée notamment près de la pointe (à 1 *mm*). Cette étude nous a révélé que la température y

est proche de l'ambiante pour une énergie de décharge inférieure à 30 *mJ*. Malgré d'autres études tendant à montrer l'importance de l'apport thermique pour le déclenchement de combustion, ce travail tend au contraire à montrer que le dépôt d'énergie chimique est primordial.

L'intérêt que porte la communauté scientifique aux décharges nanosecondes pour déclencher la combustion semble donc justifié mais il faut souligner que les radicaux n'ont pas été identifiés ni quantifiés au cours de ce travail. Récemment, certains travaux de l'équipe DIREBIO, effectués au cours de la thèse de doctorat de Sabrina Bentaleb et qui restent encore à présenter, ont justement porté sur l'évolution temporelle de la concentration du radical OH pour la décharge homogène. De plus, d'autres de ses travaux ont porté sur le déclenchement en volume en déposant une plus grande quantité d'énergie.

Par ailleurs, notre étude du déclenchement fut limitée à la pression atmosphérique. Pour des valeurs de pression proches des conditions moteurs, seules les décharges semblables aux décharges leader sont observées et leur capacité à déclencher la combustion reste encore à étudier. Dans les cas (probable) où leur énergie serait trop faible, il restera possible de multiplier le nombre d'impulsions afin de potentiellement déposer plus d'énergie. Nous avons par ailleurs montré que la proximité du plan conduisait à un passage à l'arc trop rapide (moins de 1 *ns*) dans le cas des décharges de type leader. Elles ne sont donc utilisables qu'avec un plan suffisamment éloigné voir même en absence de plan vu que sa présence ne fait pas varier la quantité d'énergie déposée si nous nous limitons à la phase propagative de cette décharge.

Dans ce dernier cas, le déclenchement serait effectué avec la pointe seule. Nous avons vu que la taille du glow de la décharge diffuse et le courant déposé sont de plus en plus importants à mesure que la tension augmente (ou que la pression diminue). La faisabilité du déclenchement par la décharge diffuse seule (que l'on observe toujours en dessous de $P = 4 \text{ bar}$ même en absence de plan) pourrait être intéressante à étudier en augmentant la tension.

Appendices

Annexe A

Précisions sur les phases d'arc et de glow

A.1 Phase d'arc

La surface de la cathode n'étant jamais lisse, des petits défauts conduisent à un renforcement local du champ rendant ces zones plus exposées au bombardement ionique. Lorsque le courant devient suffisamment intense, quelques sites d'une taille de l'ordre de $0,1 \mu m$ entrent en ébullition et émettent par intermittence des électrons. Ils auront tendance à s'attirer en raison de la force due à l'induction magnétique qu'ils génèrent et vont se regrouper sur une surface appelée spot cathodique tout en continuant à se déplacer. Ils seront une source d'électrons émis bien plus efficacement que par le bombardement ionique bien que le mécanisme sous-jacent soit encore inconnu. Certaines théories tentent d'expliquer leur origine mais aucun consensus n'a été admis pour rendre compte de densités de courant pouvant dépasser $10^{12} A.m^{-2}$. La découverte de l'émission de champ est venue combler en partie les lacunes de l'émission thermoélectronique, cette dernière fournissant un courant décrit par la formule de Richardson-Dushman :

$$J(T, \phi) = \frac{4\pi k_B e m_e}{h^3} T^2 \exp\left(-\frac{\phi - \Delta\phi}{k_B T}\right) \quad (A.1)$$

avec ϕ le travail de sorti du matériau et $\Delta\phi$ une correction due au champ électrique appliqué qui facilite le travail de sorti du matériau. L'émission de champ est basée quand à

elle sur une modification de la forme de la barrière de potentiel à la surface du métal grâce à l'application d'un fort champ électrique. L'épaisseur de la barrière énergétique devient comparable à la longueur d'onde associée des électrons les plus énergétiques du métal et l'émission par effet tunnel devient alors importante. Mais il faut rajouter des hypothèses difficilement vérifiables telles que l'émission explosive pour expliquer la valeur des courants existants au niveau de la tâche cathodique. Les densités de courant extrêmes, la taille minimale et le mouvement rapide du site en fusion limitent les possibilités d'observation des phénomènes ayant cours. Pour donner quelques ordres de grandeur, la température d'un spot, variable selon le matériau, est mesurée sur le cuivre entre 2400 et 3200 K pour une densité électronique à proximité de $5.10^{17} \text{ cm}^{-3}$ et une température T de $1 - 2 \text{ eV}$. Durant l'arc à la pression atmosphérique, le courant à la cathode est majoritairement électronique selon une fraction $s = j_e/j \sim 0,7 - 0,85$ ([106]).

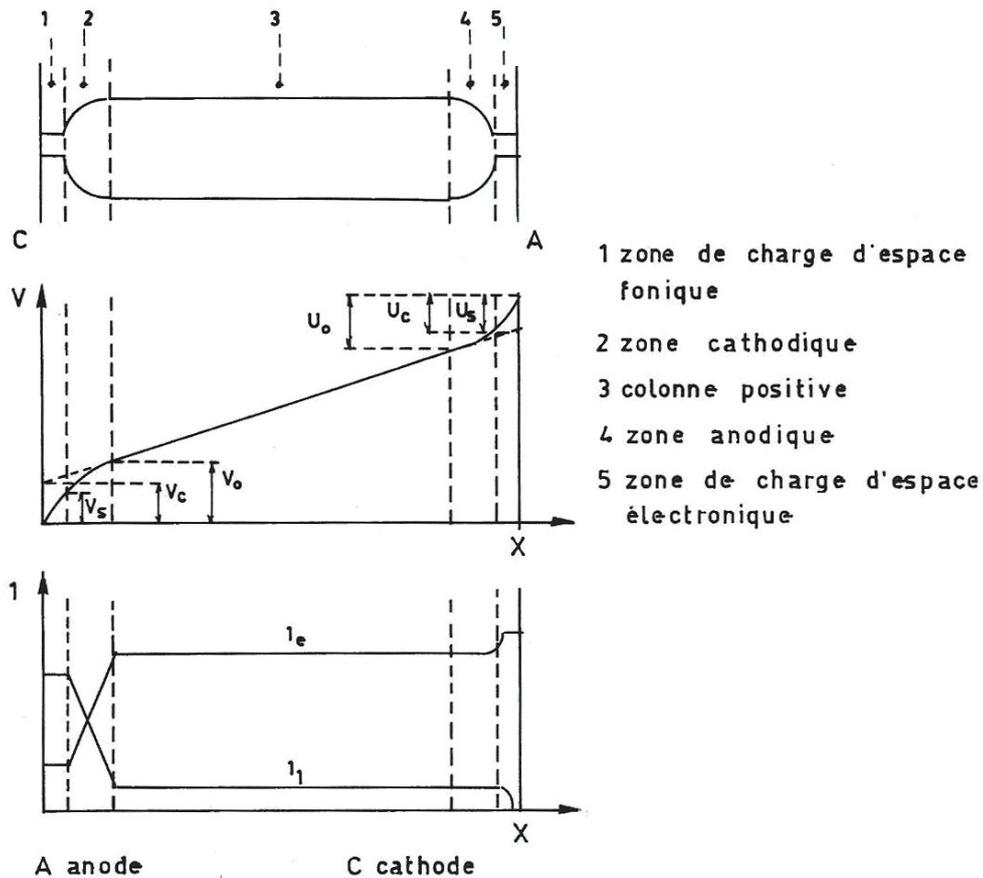


FIGURE A.1 – Distribution des potentiels et des courants entre les électrodes lors de la phase d'arc

Malgré cette domination du flux électronique sur le flux ionique, la différence de vitesse entre les électrons et les cations soumis au champ électrique est si importante qu'une zone de charge positive existe près de la cathode (fig. A.1). Elle est appelée gaine cathodique et son épaisseur, très mal connue, est supposée de l'ordre du libre parcours moyen des ions (Soit $\sim 0,6 \mu m$ pour un arc d'azote à la pression atmosphérique). C'est dans cette zone sans collisions, ni électroniques, ni ioniques, que le gradient de tension entre les électrodes est le plus élevé expliquant le fort champ électrique ($10^8 - 10^9 V.m^{-1}$) capable d'accroître le taux d'émission électronique par effet de champ et d'accélérer les électrons afin de les porter à une énergie suffisante pour leur permettre d'ioniser le gaz dans la zone cathodique (fig. A.1, [107]). La valeur de cette chute dépend avant tout du matériau de l'électrode et finalement peu des conditions de fonctionnement de l'arc. Elle s'adapte à la nécessité d'avoir une extraction efficace des électrons en comparaison du flux ionique.

De même, près de l'anode, une gaine de charge d'espace électronique, appelée gaine anodique, très peu épaisse, de l'ordre de la longueur de Debye ($\lambda_D \sim 0,01 - 0,1 \mu m$ à la pression atmosphérique) se forme. Derrière, la zone anodique (fig. A.1) se divise en 2 parties : une zone dite de chute libre d'une taille égale environ au libre parcours moyen électronique ($\sim 0,1 \mu m$ à pression atmosphérique) où les électrons ne subissent aucune collision. Et une zone dite « frontière » s'intercalant juste avant la colonne positive où les électrons induisent une ionisation par collisions sur une épaisseur supérieure d'environ 2 ordres de grandeur à la zone de chute libre.

Dans la colonne positive, le champ électrique est trop faible pour que les électrons puissent ioniser le gaz. Mais cette faible valeur, associée à la forte densité électronique (de l'ordre de $10^{16} - 10^{17} cm^{-3}$ à la pression atmosphérique) facilite l'établissement de l'équilibre entre les températures électroniques T_e et du gaz T_g . La température peut dépasser $1 eV$ dans les phases de courant soutenu pendant une durée importante.

Ce régime pourra être soutenu tant que le circuit fournit le courant nécessaire au maintien en ébullition des spots cathodiques. Dans le cas d'une bougie et dans les conditions moteur, cette limite basse se situe à $\sim 50 mA$ pour une tension de quelques V pouvant grimper jusqu'à $500 V$.

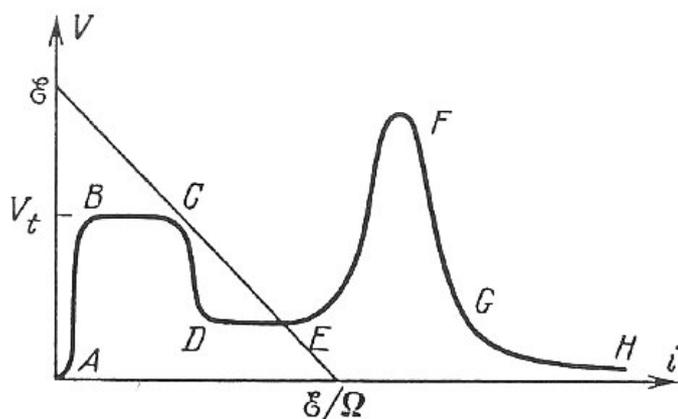


FIGURE A.2 – courant-tension-type

Comme le montre la figure A.2, la chute du courant d'arc s'accompagne d'une remontée de la tension puis d'un passage à la phase glow (H-G-F-E). La croissance de la tension soutient l'émission par effet de champ, l'émission thermoélectronique et la multiplication électronique dans la zone cathodique par élévation du champ électrique. Mais il faut aussi compter sur les fortes capacités du circuit qui peuvent bloquer ces remontées car la pente de la tension et le courant sont reliés par la relation $\frac{dV}{dt} = I/C$. Le passage de l'arc au glow devient alors impossible vu que l'intensification du flux d'électrons émis depuis la cathode n'intervient pas et que la multiplication électronique ne devient pas plus efficace. L'arc s'éteint alors brièvement jusqu'à ce que la tension remonte puis se rallume et ce cycle se répètera plusieurs fois.

A.2 Phase glow ou décharge luminescente

Si cette limite basse en courant est outrepassée et que la tension a pu remonter, les spots se solidifient et les électrons secondaires ne sont de nouveau plus émis principalement que par le processus de bombardement ionique. La tension est remontée à des valeurs de plusieurs centaines de V au niveau de la chute cathodique. Il existe 2 phases de glow, l'une est dite normale et l'autre anormale. La première se caractérise par la stabilité de la tension à mesure que le courant passant croît alors que le deuxième mode se distingue par une croissance de la tension lorsque le courant augmente (fig. A.2). En effet, lorsque le courant est accrue, le glow va d'abord s'adapter en augmentant sa surface de contact avec les électrodes

jusqu'à les recouvrir entièrement. La tension peut rester stable vu qu'aucune adaptation du champ électrique de la gaine n'est nécessaire pour changer le nombre d'électrons émis par unité de surface et de temps. Par contre, lorsque toute la surface de la décharge est occupée, le glow n'a pas d'autre moyen pour supporter une augmentation du courant que d'accroître la tension de la gaine cathodique et ainsi la multiplication électronique dans la chute cathodique, le courant ionique et donc l'émission électronique de la cathode. Le courant surfacique ne dépasse guère quelques 10^5 A.m^{-2} en ordre de grandeur car au-delà, l'émission thermoélectronique devient prédominante et les spots cathodiques apparaissent.

Durant cette phase, la zone de plus forte densité d'énergie se trouve dans la gaine étant donné que la tension à ses bornes y est très élevée pour un volume très faible lié à son épaisseur minime de quelques $10 \mu\text{m}$. C'est dans cette zone que le déclenchement de combustion se produit dans le cas d'une bougie automobile aidée par le souffle lié à l'aérodynamique qui entraîne les ions loin des électrodes réduisant ainsi les pertes d'énergie thermique du noyau de flamme sur les parois.

Annexe B

Schéma cinétique de combustion du propane par adjonction du radical oxygène

INITIATION	
C_3H_8	
$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + nC_3H_7$	$2.2e - 24 T^{2.54} \exp\left(\frac{-4715.0}{T}\right)$
$H + C_3H_8 \rightarrow H_2 + iC_3H_7$	$2.16e - 24 T^{2.4} \exp\left(\frac{-2250.0}{T}\right)$
$CH_2 + C_3H_8 \rightarrow nC_4H_{10}$	$8.14e - 18 \exp\left(\frac{-3332.0}{T}\right)$
$CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + iC_3H_7$	$2.5e - 30 T^{3.46} \exp\left(\frac{-2758.0}{T}\right)$
$CH_3 + C_3H_8 \rightarrow CH_4 + nC_3H_7$	$1.5e - 30 T^{3.65} \exp\left(\frac{-3600.0}{T}\right)$
$C_2H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + iC_3H_7$	$2.5e - 30 T^{3.46} \exp\left(\frac{-3758.0}{T}\right)$
$C_2H_5 + C_3H_8 \rightarrow C_2H_6 + nC_3H_7$	$1.5e - 30 T^{3.65} \exp\left(\frac{-4600.0}{T}\right)$
$nC_3H_7 + C_3H_8 \rightarrow iC_3H_7 + C_3H_8$	$1.4e - 33$
$iC_3H_7 + C_3H_8 \rightarrow nC_3H_7 + C_3H_8$	$1.4e - 32$
$OP + C_3H_8 \rightarrow OH + nC_3H_7$	$3.2e - 25 T^{2.68} \exp\left(\frac{-1870.0}{T}\right)$
$OP + C_3H_8 \rightarrow OH + iC_3H_7$	$7.9e - 26 T^{2.71} \exp\left(\frac{-1060.0}{T}\right)$
$OD + C_3H_8 \rightarrow OH + iC_3H_7$	$2.4e - 17$
$OD + C_3H_8 \rightarrow H + nC_3H_7O$	$1.6e - 17$
$OD + C_3H_8 \rightarrow H + C_2H_5CHOH$	$1.6e - 17$

$OD + C_3H_8 \rightarrow CH_3 + C_2H_5O$	$3.44e - 16$
$OH + C_3H_8 \rightarrow H_2O + nC_3H_7$	$8.96e - 24 T^{2.0} \exp(\frac{-227.0}{T})$
$OH + C_3H_8 \rightarrow H_2O + iC_3H_7$	$4.32e - 24 T^{2.0} \exp(\frac{233.0}{T})$
$O_2 + C_3H_8 \rightarrow HO_2 + iC_3H_7$	$6.6e - 17 \exp(\frac{-29950.0}{T})$
$O_2 + C_3H_8 \rightarrow HO_2 + nC_3H_7$	$6.6e - 17 \exp(\frac{-25633.0}{T})$
O_2	
$H + O_2 \rightarrow OH + OP$	$1.62e - 16 \exp(\frac{-7470.0}{T})$
$H + O_2 + N_2 \rightarrow HO_2 + N_2$	$1.81e - 39 T^{-1.86} \exp(\frac{0.0}{T})$
$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + H + OH$	$8.2e - 18 \exp(\frac{-750.0}{T})$
$CH_2 + O_2 \rightarrow CO + H_2O$	$8.2e - 18 \exp(\frac{-750.0}{T})$
$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H + H$	$8.2e - 18 \exp(\frac{-750.0}{T})$
$CH_2 + O_2 \rightarrow CO_2 + H_2$	$8.2e - 18 \exp(\frac{-750.0}{T})$
$CH_2 + O_2 \rightarrow CH_2O + OP$	$8.2e - 18 \exp(\frac{-750.0}{T})$
$CH_3 + O_2 \rightarrow CH_2O + OH$	$5.5e - 19 \exp(\frac{-4500.0}{T})$
$CH_3 + O_2 + N_2 \rightarrow CH_3O_2 + N_2$	$3.34e - 37 T^{-2.4} \exp(\frac{-703.0}{T})$
$C_2H_5 + O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	$1.4e - 18 \exp(\frac{-1950.0}{T})$
$C_2H_5 + O_2 + N_2 \rightarrow C_2H_5O_2 + N_2$	$3.427e - 40 T^{-1.024} \exp(\frac{-349.927}{T})$
$iC_3H_7 + O_2 + N_2 \rightarrow iC_3H_7O_2 + N_2$	$4.4e - 43$
$iC_3H_7 + O_2 + O_2 \rightarrow iC_3H_7O_2 + O_2$	$8.8e - 44$
$nC_3H_7 + O_2 + O_2 \rightarrow nC_3H_7O_2 + O_2$	$6.4e - 44$
$nC_3H_7 + O_2 + N_2 \rightarrow nC_3H_7O_2 + N_2$	$1.1e - 36 T^{-2.7} \exp(\frac{0.0}{T})$
$iC_3H_7 + O_2 \rightarrow HO_2 + C_3H_6$	$1.66e - 18 \exp(\frac{-1503.0}{T})$
$nC_3H_7 + O_2 \rightarrow HO_2 + C_3H_6$	$1.5e - 19$
$OP + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$5.17e - 39 T^{-2.8} \exp(\frac{0.0}{T})$
$OP + O_2 + N_2 \rightarrow O_3 + N_2$	$6.2e - 46 \frac{T}{300.0}^{-2.0}$
PROPAGATION	
C_3H_8	
$C_3H_8 + CH \rightarrow H + C_4H_8$	$1.91e - 16 \exp(\frac{240.0}{T})$
$C_3H_8 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + iC_3H_7$	$1.7e - 27 T^{3.1} \exp(\frac{-4443.0}{T})$
$C_3H_8 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + nC_3H_7$	$1e - 27 T^{3.3} \exp(\frac{-5285.0}{T})$

$C_3H_8 + CHO \rightarrow CH_2O + iC_3H_7$	$1.8e - 23 T^{2.9} \exp(\frac{-8558.0}{T})$
$C_3H_8 + CHO \rightarrow CH_2O + nC_3H_7$	$3.4e - 25 T^{2.5} \exp(\frac{-9275.0}{T})$
$C_3H_8 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + iC_3H_7$	$1.6e - 26 T^{2.6} \exp(\frac{-7000.0}{T})$
$C_3H_8 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + nC_3H_7$	$7.9e - 26 T^{2.55} \exp(\frac{-8300.0}{T})$
$C_3H_8 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OOH + iC_3H_7$	$3.3e - 18 \exp(\frac{-8581.0}{T})$
$C_3H_8 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OOH + nC_3H_7$	$1e - 17 \exp(\frac{-9750.0}{T})$
O_2	
$O_2a1 + H \rightarrow OH + OP$	$1.83e - 19 \exp(\frac{-1550.0}{T})$
$O_2a1 + HO_2 \rightarrow OH + OP + O_2$	$1.66e - 17$
$O_2a1 + O_3 \rightarrow 2O_2 + OP$	$9.7e - 19 \exp(\frac{-1564.0}{T})$
$O_2 + CH \rightarrow CO + OH$	$2.75e - 17$
$O_2 + C_2H_3 \rightarrow HO_2 + C_2H_2$	$2.25e - 18$
$O_2 + C_2H_3 \rightarrow CH_2O + CHO$	$2.25e - 18$
$O_2 + CH_3CHCH \rightarrow CHO + CH_3CHO$	$7.21e - 18$
$O_2 + CHO \rightarrow CO + HO_2$	$1.67e - 18$
$O_2 + CHO \rightarrow OH + CO_2$	$1.67e - 18$
$O_2 + CH_2CHO \rightarrow HO_2 + CH_2CO$	$2.6e - 19$
$O_2 + CH_2CHO \rightarrow CH_2O + OH + CO$	$3e - 20$
$O_2 + C_2H_5CHOH \rightarrow HO_2 + C_2H_5CHO$	$2.61e - 17$
$C, H \text{ et } O$	
$H + CO + N_2 \rightarrow CHO + N_2$	$5.3e - 46 \exp(\frac{-370.0}{T})$
$H + H_2O \rightarrow OH + H_2$	$7.5e - 22 T^{1.6} \exp(\frac{-9270.0}{T})$
$H + CH_2O \rightarrow H_2 + CHO$	$2.1e - 22 T^{1.62} \exp(\frac{-1090.0}{T})$
$H + CH_3OH \rightarrow CH_3O + H_2$	$7.05e - 24 T^{2.1} \exp(\frac{-2450.0}{T})$
$H + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + H_2$	$2.82e - 23 T^{2.1} \exp(\frac{-2450.0}{T})$
$H + HO_2 \rightarrow OH + OH$	$2.8e - 16 \exp(\frac{-440.0}{T})$
$H + H_2O_2 \rightarrow OH + H_2O$	$1.7e - 17 \exp(\frac{-1800.0}{T})$
$H + H_2O_2 \rightarrow H_2 + HO_2$	$2.8e - 18 \exp(\frac{-1890.0}{T})$
$H + CH_2CO \rightarrow CH_3 + CO$	$3e - 17 \exp(\frac{-1700.0}{T})$
$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_3CO$	$3.4e - 21 T^{1.16} \exp(\frac{-1210.0}{T})$

$H + CH_3CHO \rightarrow H_2 + CH_2CHO$	$3.4e - 21 T^{1.16} \exp(\frac{-1210.0}{T})$
$H + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + OH$	$1.6e - 16$
$H + O_3 \rightarrow OH + O_2$	$1.4e - 16 \exp(\frac{-480.0}{T})$
$CH + H_2O \rightarrow CH_2OH$	$9.5e - 18 \exp(\frac{380.0}{T})$
$CH + CH_2O \rightarrow CH_2CHO$	$1.6e - 16 \exp(\frac{260.0}{T})$
$CH + HO_2 \rightarrow CHO + OH$	$8.3e - 19 T^{0.5} \exp(\frac{-3000.0}{T})$
$CH + CO_2 \rightarrow CHO + CO$	$5.7e - 18 \exp(\frac{-345.0}{T})$
$CH_3 + CHO \rightarrow CH_3CHO$	$3e - 17$
$CH_3 + CH_2O \rightarrow CH_4 + CHO$	$1.3e - 37 T^{6.1} \exp(\frac{-990.0}{T})$
$CH_3 + HO_2 \rightarrow OH + CH_3O$	$3e - 17$
$CH_3 + H_2O_2 \rightarrow CH_4 + HO_2$	$2e - 20 \exp(\frac{300.0}{T})$
$CH_3 + CH_3CHO \rightarrow CH_4 + CH_3CO$	$3.3e - 36 T^{5.6} \exp(\frac{-1240.0}{T})$
$CH_3 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + CH_3O$	$4e - 17$
$CH_3 + O_3 \rightarrow CH_3O + O_2$	$5.1e - 18 \exp(\frac{-210.0}{T})$
$C_2H_3 + CO \rightarrow CH_2CCHO$	$2.5e - 19 \exp(\frac{-2420.0}{T})$
$C_2H_3 + CH_2O \rightarrow C_2H_4 + CHO$	$9e - 27 T^{2.81} \exp(\frac{-2950.0}{T})$
$C_2H_3 + HO_2 \rightarrow CH_3 + CO + OH$	$5e - 17$
$C_2H_3 + H_2O_2 \rightarrow C_2H_4 + HO_2$	$2e - 20 \exp(\frac{300.0}{T})$
$C_2H_3 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + CH_2CHO$	$4e - 17$
$C_2H_4 + C_2H_5O_2 \rightarrow C_2H_5O + C_2H_4O$	$3.8e - 14 \exp(\frac{-11002.0}{T})$
$C_2H_5 + CO \rightarrow C_2H_5CO$	$2.5e - 19 \exp(\frac{-2420.0}{T})$
$C_2H_5 + CH_2O \rightarrow C_2H_6 + CHO$	$9.21e - 27 T^{2.81} \exp(\frac{-2950.0}{T})$
$C_2H_5 + HO_2 \rightarrow CH_3 + CH_2O + OH$	$4e - 17$
$C_2H_5 + H_2O_2 \rightarrow C_2H_6 + HO_2$	$1.45e - 20 \exp(\frac{-490.0}{T})$
$C_2H_5 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + C_2H_5O$	$4e - 17$
$C_2H_5 + C_2H_5CHO \rightarrow C_2H_6 + C_2H_5CO$	$2.9e - 19 \exp(\frac{-3660.0}{T})$
$C_2H_5 + O_3 \rightarrow C_2H_5O + O_2$	$2.53e - 17$
$OP + CH_2 \rightarrow CO + H + H$	$1.2e - 16$
$OP + C_2H_2 \rightarrow CO + CH_2$	$3.6e - 24 T^{2.1} \exp(\frac{-790.0}{T})$
$OP + C_2H_2 \rightarrow HCCO + H$	$8.4e - 24 T^{2.1} \exp(\frac{-790.0}{T})$

$OP + C_2H_3 \rightarrow CHO + CH_2$	$1.67e - 17$
$OP + C_2H_4 \rightarrow CH_2O + CH_2$	$5.62e - 25 T^{1.88} \exp(\frac{-90.0}{T})$
$OP + C_2H_5OOH \rightarrow OH + C_2H_5O_2$	$1.65e - 17 \exp(\frac{-2390.0}{T})$
$OD + N_2 \rightarrow OP + N_2$	$1.8e - 17 \exp(\frac{107.0}{T})$
$OD + O_2 \rightarrow OP + O_2$	$6.4e - 18 \exp(\frac{67.0}{T})$
$OD + O_3 \rightarrow 2OP + O_2$	$1.2e - 16$
$OD + O_3 \rightarrow O_2a1 + O_2$	$2.65e - 16$
$OH + CH \rightarrow CHO + H$	$8.3e - 19 T^{0.5} \exp(\frac{-5000.0}{T})$
$OH + CH_4 \rightarrow H_2O + CH_3$	$2.6e - 23 T^{1.83} \exp(\frac{-1400.0}{T})$
$OH + C_2H_2 \rightarrow C_2H + H_2O$	$5e - 17 \exp(\frac{-6500.0}{T})$
$OH + C_2H_2 \rightarrow CH_2CO + H$	$5e - 17 \exp(\frac{-6500.0}{T})$
$OH + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H_2O$	$3.4e - 17 \exp(\frac{-2990.0}{T})$
$OH + C_2H_4 \rightarrow CH_2O + CH_3$	$3.3e - 18 \exp(\frac{-483.0}{T})$
$OH + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + H + CH_2O$	$4e - 17$
$OH + C_2H_6 \rightarrow H_2O + C_2H_5$	$1.2e - 23 T^{2.0} \exp(\frac{-435.0}{T})$
$OH + C_3H_6 + N_2 \rightarrow SHOC_3H_6 + N_2$	$8.634e - 40 T^{-1.355} \exp(\frac{-11.059}{T})$
$OH + C_3H_6 + N_2 \rightarrow PHOC_3H_6 + N_2$	$1.603e - 39 T^{-1.355} \exp(\frac{-11.059}{T})$
$OH + C_3H_6 \rightarrow CH_2CHCH_2 + H_2O$	$5.18e - 24 T^{2.0} \exp(\frac{150.0}{T})$
$OH + C_3H_6 \rightarrow CH_3CHCH + H_2O$	$3.55e - 24 T^{2.0} \exp(\frac{-1398.0}{T})$
$OH + CO \rightarrow H + CO_2$	$1.05e - 23 T^{1.5} \exp(\frac{250.0}{T})$
$OH + CH_2O \rightarrow H_2O + CHO$	$5.7e - 21 T^{1.18} \exp(\frac{225.0}{T})$
$OH + CH_2O \rightarrow CHOOH + H$	$2e - 19$
$OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_2OH$	$4.53e - 26 T^{2.5} \exp(\frac{483.0}{T})$
$OH + CH_3OH \rightarrow H_2O + CH_3O$	$6.45e - 26 T^{2.5} \exp(\frac{483.0}{T})$
$OH + H_2O_2 \rightarrow HO_2 + H_2O$	$1.3e - 17 \exp(\frac{-670.0}{T})$
$OH + CH_2CO \rightarrow CH_2OH + CO$	$8.5e - 18$
$OH + CH_2CO \rightarrow CH_2O + CHO$	$8.5e - 18$
$OH + CH_3CHO \rightarrow H_2O + CH_3CO$	$3.9e - 20 T^{0.73} \exp(\frac{560.0}{T})$
$OH + C_2H_5O_2 \rightarrow C_2H_5OH + O_2$	$1e - 16$
$OH + nC_3H_7OH \rightarrow H_2O + C_2H_5CHOH$	$5.5e - 18$

$OH + O_3 \rightarrow HO_2 + O_2$	$1.9e - 18 \exp(\frac{-1000.0}{T})$
$CHO + N_2 \rightarrow H + CO + N_2$	$2.6e - 16 \exp(\frac{-7930.0}{T})$
$CHO + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + CH_2O$	$1.6e - 26 T^{2.9} \exp(\frac{-6596.0}{T})$
$CHO + HO_2 \rightarrow OH + H + CO_2$	$5e - 17$
$CHO + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + H + CO_2$	$5e - 16$
$CH_2O + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + CHO$	$5e - 18 \exp(\frac{-6580.0}{T})$
$CH_2O + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OOH + CHO$	$3.3e - 18 \exp(\frac{-5800.0}{T})$
$CH_3OH + iC_3H_7 \rightarrow CH_2OH + C_3H_8$	$5.3e - 29 T^{3.7} \exp(\frac{-5300.0}{T})$
$CH_3OH + iC_3H_7 \rightarrow CH_3O + C_3H_8$	$2.4e - 29 T^{3.1} \exp(\frac{-5200.0}{T})$
$CH_3OH + nC_3H_7 \rightarrow CH_2OH + C_3H_8$	$5.3e - 29 T^{3.17} \exp(\frac{-4610.0}{T})$
$CH_3OH + nC_3H_7 \rightarrow CH_3O + C_3H_8$	$2.4e - 29 T^{3.1} \exp(\frac{-4500.0}{T})$
$HO_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CHCH_2O + OH$	$1.6e - 17$
$HO_2 + iC_3H_7 \rightarrow CH_3 + CH_3CHO + OH$	$4e - 17$
$HO_2 + nC_3H_7 \rightarrow nC_3H_7O + OH$	$4e - 17$
$HO_2 + CH_3CHO \rightarrow H_2O_2 + CH_3CO$	$5e - 18 \exp(\frac{-6000.0}{T})$
$HO_2 + O_3 \rightarrow OH + O_2 + O_2$	$1.4e - 20 \exp(\frac{-600.0}{T})$
$H_2O_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_3H_6 + HO_2$	$6.5e - 16 T^{2.05} \exp(\frac{-6833.0}{T})$
$H_2O_2 + iC_3H_7 \rightarrow HO_2 + C_3H_8$	$4.8e - 28 T^{2.83} \exp(\frac{-2037.0}{T})$
$H_2O_2 + nC_3H_7 \rightarrow HO_2 + C_3H_8$	$3.1e - 26 T^{2.11} \exp(\frac{-1294.0}{T})$
$H_2O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OOH + HO_2$	$4e - 18 \exp(\frac{-5000.0}{T})$
$SHOC_3H_6 \rightarrow C_3H_6 + OH$	$3.7e + 12 \exp(\frac{-13586.0}{T})$
$CH_2CHO + N_2 \rightarrow H + CH_2CO + N_2$	$6.4e - 13 \exp(\frac{-17613.0}{T})$
$CH_3O_2 + iC_3H_7 \rightarrow CH_3 + CH_3O + CH_3CHO$	$4e - 17$
$CH_3O_2 + nC_3H_7 \rightarrow CH_2O + CH_3O + C_2H_5$	$6e - 17$
$CH_3O_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_3O + CH_2CHCH_2O$	$2e - 17$
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + CH_3O + O_2$	$3.7e - 20 \exp(\frac{365.0}{T})$
$C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow C_2H_5O + C_2H_5O + O_2$	$3.23e - 20 \exp(\frac{-110.0}{T})$
$C_2H_5CO \rightarrow C_2H_5 + CO$	$2.95e + 12 \exp(\frac{-5586.0}{T})$
$C \text{ et } H$	
$H + CH_4 \rightarrow H_2 + CH_3$	$2.2e - 26 T^{3.0} \exp(\frac{-4045.0}{T})$

$H + C_2H_2 + N_2 \rightarrow C_2H_3 + N_2$	$5.6869e - 43 T^{-0.0214} \exp(\frac{-1122.574}{T})$
$H + C_2H_4 + N_2 \rightarrow C_2H_5 + N_2$	$4.8663e - 39 T^{-1.1178} \exp(\frac{-1437.926}{T})$
$H + C_2H_4 \rightarrow C_2H_3 + H_2$	$9e - 16 \exp(\frac{-7500.0}{T})$
$H + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + CH_3$	$6e - 17$
$H + C_2H_6 \rightarrow H_2 + C_2H_5$	$2.4e - 21 T^{1.5} \exp(\frac{-3730.0}{T})$
$H + CH_2CCH_2 \rightarrow CH_2CHCH_2$	$2e - 19 \exp(\frac{-1513.0}{T})$
$H + CH_2CCH_2 \rightarrow CH_2CCH_3$	$1.41e - 17 \exp(\frac{-1006.0}{T})$
$H + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_2H_3 + CH_3$	$1.4e - 16$
$H + C_3H_6 \rightarrow CH_2CHCH_2 + H_2$	$2.87e - 25 T^{2.5} \exp(\frac{-1254.0}{T})$
$H + C_3H_6 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	$7.51e - 18 \exp(\frac{-655.0}{T})$
$H + C_3H_6 \rightarrow CH_2CCH_3 + H_2$	$6.48e - 25 T^{2.5} \exp(\frac{-2929.0}{T})$
$H + C_3H_6 \rightarrow nC_3H_7$	$2.16e - 17 \exp(\frac{-1641.0}{T})$
$H + C_3H_6 \rightarrow iC_3H_7$	$2.16e - 17 \exp(\frac{-785.0}{T})$
$H_2 + CH \rightarrow CH_3$	$1.2e - 16 \exp(\frac{-1760.0}{T})$
$H_2 + CH_3 \rightarrow CH_4 + H$	$1.14e - 26 T^{2.74} \exp(\frac{-4740.0}{T})$
$H_2 + OH \rightarrow H_2O + H$	$1.7e - 22 T^{1.6} \exp(\frac{-1660.0}{T})$
$H_2 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + H$	$5e - 26 T^{2.63} \exp(\frac{-4298.0}{T})$
$H_2 + nC_3H_7 \rightarrow H + C_3H_8$	$3e - 27 T^{2.84} \exp(\frac{-4600.0}{T})$
$H_2 + iC_3H_7 \rightarrow H + C_3H_8$	$5.8e - 28 T^{3.28} \exp(\frac{-4363.0}{T})$
$CH + CH_4 \rightarrow C_2H_4 + H$	$5e - 17 \exp(\frac{200.0}{T})$
$CH + C_2H_4 \rightarrow CH_2CHCH_2$	$2.2e - 16 \exp(\frac{173.0}{T})$
$CH + C_2H_6 \rightarrow nC_3H_7$	$1.8e - 16 \exp(\frac{132.0}{T})$
$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H + H$	$1.8e - 16 \exp(\frac{-400.0}{T})$
$CH_3 + C_2H_2 \rightarrow CH_2CHCH_2$	$1e - 18 \exp(\frac{-3900.0}{T})$
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow CH_4 + C_2H_3$	$6.9e - 18 \exp(\frac{-5600.0}{T})$
$CH_3 + C_2H_4 \rightarrow nC_3H_7$	$3.5e - 19 \exp(\frac{-3700.0}{T})$
$CH_3 + C_2H_6 \rightarrow CH_4 + C_2H_5$	$2.5e - 37 T^{6.0} \exp(\frac{-3043.0}{T})$
$CH_4 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_4 + CH_3$	$2.5e - 30 T^{4.02} \exp(\frac{-2754.0}{T})$
$CH_4 + iC_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_3H_8$	$1.2e - 33 T^{4.4} \exp(\frac{-5434.0}{T})$
$CH_4 + nC_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_3H_8$	$4e - 32 T^{4.02} \exp(\frac{-5473.0}{T})$

$C_2H_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5C_2H_2$	$5.6e - 20 \exp(\frac{-3520.0}{T})$
$C_2H_2 + iC_3H_7 \rightarrow CH_3 + CH_2CHCHCH_2$	$4.6e - 20 \exp(\frac{-3273.0}{T})$
$C_2H_2 + iC_3H_7 \rightarrow iC_3H_7C_2H_2$	$5.3e - 20 \exp(\frac{-3470.0}{T})$
$C_2H_2 + nC_3H_7 \rightarrow nC_3H_7C_2H_2$	$1.2e - 18 \exp(\frac{-4531.0}{T})$
$C_2H_3 + N_2 \rightarrow C_2H_2 + H + N_2$	$22700000.0 T^{-6.05} \exp(\frac{-23359.0}{T})$
$C_2H_3 + C_2H_6 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$	$1e - 27 T^{3.3} \exp(\frac{-5285.0}{T})$
$C_2H_3 + C_3H_6 \rightarrow CH_2CHCHCH_2 + CH_3$	$1.2e - 18 \exp(\frac{-2520.0}{T})$
$C_2H_4 + C_2H_5 \rightarrow nC_4H_9$	$1.8e - 19 \exp(\frac{-3670.0}{T})$
$C_2H_4 + iC_3H_7 \rightarrow C_2H_5 + C_3H_6$	$4.4e - 20 \exp(\frac{-3324.0}{T})$
$C_2H_5 + N_2 \rightarrow C_2H_4 + H + N_2$	$0.0127 T^{-3.0} \exp(\frac{-21900.0}{T})$
$C_2H_6 + iC_3H_7 \rightarrow C_2H_5 + C_3H_8$	$1.4e - 32 T^{4.2} \exp(\frac{-4386.0}{T})$
$C_2H_6 + nC_3H_7 \rightarrow C_2H_5 + C_3H_8$	$4.2e - 31 T^{3.82} \exp(\frac{-4550.0}{T})$
$iC_3H_7 \rightarrow H + C_3H_6$	$2.19e + 12 \exp(\frac{1.83}{T})$
$nC_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	$1.2e + 13 \exp(\frac{-15249.0}{T})$
$nC_3H_7 \rightarrow H + C_3H_6$	$1.26e + 13 \exp(\frac{-19373.0}{T})$
PROPAGATION RALENTIE	
<i>C, H et O</i>	
$H + OP + N_2 \rightarrow OH + N_2$	$6.05e - 41 T^{-1.0} \exp(\frac{0.0}{T})$
$H + OH \rightarrow H_2 + OP$	$8.1e - 27 T^{2.8} \exp(\frac{-1950.0}{T})$
$H + HO_2 \rightarrow H_2O + OP$	$5e - 17 \exp(\frac{-866.0}{T})$
$CH + OP \rightarrow CO + H$	$6.6e - 17$
$CH_2 + OH \rightarrow CH_2O + H$	$3e - 17$
$CH_2 + CHO \rightarrow CH_3 + CO$	$3e - 17$
$CH_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_2O + CH_3O$	$3e - 17$
$CH_3 + OP \rightarrow CH_2O + H$	$1.4e - 16$
$CH_3 + OH \rightarrow H_2O + CH_2$	$1.2e - 16 \exp(\frac{-1400.0}{T})$
$OP + C_2H_3 \rightarrow OH + C_2H_2$	$1.67e - 17$
$OP + C_2H_3 \rightarrow CO + CH_3$	$1.67e - 17$
$OP + C_2H_3 \rightarrow H + CH_2CO$	$8.33e - 18$
$OP + C_2H_5 \rightarrow CH_3CHO + H$	$9.13e - 17$

$OP + C_2H_5 \rightarrow CH_2O + CH_3$	$1.87e - 17$
$OP + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CHCHO + H$	$3e - 16$
$OP + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2O + C_2H_3$	$1.5e - 16$
$OP + nC_3H_7 \rightarrow CH_2O + C_2H_5$	$3.57e - 17$
$OP + nC_3H_7 \rightarrow H + C_2H_5CHO$	$2.14e - 16$
$OP + iC_3H_7 \rightarrow H + CH_3COCH_3$	$8e - 17$
$OP + iC_3H_7 \rightarrow CH_3 + CH_3CHO$	$8e - 17$
$OP + OH \rightarrow O_2 + H$	$2.3e - 17 \exp(\frac{110.0}{T})$
$OP + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$2.7e - 17 \exp(\frac{224.0}{T})$
$OP + CHO \rightarrow CO_2 + H$	$5e - 16$
$OP + CHO \rightarrow OH + CO$	$5e - 16$
$OP + CH_3O_2 \rightarrow CH_3O + O_2$	$6e - 17$
$OD + HO_2 \rightarrow OH + O_2$	$2.7e - 17 \exp(\frac{224.0}{T})$
$OH + C_2H_5 \rightarrow C_2H_5OH$	$1.28e - 16$
$OH + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CHCHO + 2 H$	$1.25e - 17$
$OH + OH \rightarrow H_2O + OP$	$2.5e - 21 T^{1.14} \exp(\frac{-50.0}{T})$
$nC_3H_7O_2 + nC_3H_7O_2 \rightarrow O_2 + N_2C_3H_7O$	$1.5e - 19$
$iC_3H_7O_2 + iC_3H_7O_2 \rightarrow i_2C_3H_7O + O_2$	$8.96e - 19 \exp(\frac{-2200.0}{T})$
<i>C et H</i>	
$H + CH \rightarrow H_2 + C$	$1e - 18 T^{0.5} \exp(\frac{-4000.0}{T})$
$H + CH_2 \rightarrow H_2 + CH$	$1e - 17 \exp(\frac{900.0}{T})$
$H + CH_3 \rightarrow H_2 + CH_2$	$1e - 16 \exp(\frac{-7600.0}{T})$
$CH_2 + CH_3 \rightarrow C_2H_4 + H$	$7e - 17$
$CH_2 + C_2H_3 \rightarrow CH_3 + C_2H_2$	$3e - 17$
$CH_2 + C_2H_5 \rightarrow CH_3 + C_2H_4$	$3e - 17$
$CH_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_2H_3 + C_2H_4$	$8e - 17$
$CH_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CHCHCH_2 + H$	$4e - 16$
$CH_2 + iC_3H_7 \rightarrow H + C_4H_8$	$2.75e - 18$
$CH_2 + iC_3H_7 \rightarrow CH_3 + C_3H_6$	$6.7e - 17$
$CH_2 + nC_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + CH_3$	$3e - 18$

$CH_2 + nC_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_5$	$8e - 17$
$C_2H_3 + C_2H_5 \rightarrow C_2H + C_2H_6$	$8e - 19$
$iC_3H_7 + iC_3H_7O_2 \rightarrow i_2C_3H_7O$	$1.66e - 17$
RAMIFICATION	
O_2	
$O_2 + CH \rightarrow CHO + OP$	$2.75e - 17$
$O_2 + C_2H_3 \rightarrow CH_2CHO + OP$	$2.25e - 18$
$OD + O_2 \rightarrow OP + O_2a1$	$2.6e - 17 \exp(\frac{67.0}{T})$
<i>CetHetO</i>	
$OP + H_2 \rightarrow OH + H$	$8.5e - 26 T^{2.67} \exp(\frac{-3160.0}{T})$
$OP + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	$1.2e - 21 T^{1.56} \exp(\frac{-4270.0}{T})$
$OP + C_2H_4 \rightarrow CHO + CH_3$	$1.35e - 23 T^{1.88} \exp(\frac{-92.0}{T})$
$OP + C_2H_4 \rightarrow H + CH_2CHO$	$7.87e - 24 T^{1.88} \exp(\frac{-92.0}{T})$
$OP + C_2H_6 \rightarrow C_2H_5 + OH$	$1.66e - 21 T^{1.5} \exp(\frac{-2920.0}{T})$
$OP + CH_2CCH_2 \rightarrow H + CH_2CCHO$	$1.1e - 16 \exp(\frac{-1535.0}{T})$
$OP + C_3H_6 \rightarrow C_2H_5 + CHO$	$8e - 19$
$OP + C_3H_6 \rightarrow CH_2CHO + CH_3$	$8e - 19$
$OP + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2.5e - 20 T^{1.14} \exp(\frac{-8684.0}{T})$
$OP + H_2O_2 \rightarrow OH + HO_2$	$1.1e - 18 \exp(\frac{-2000.0}{T})$
$OP + CH_2O \rightarrow OH + CHO$	$6.9e - 19 T^{0.57} \exp(\frac{-1390.0}{T})$
$OP + CH_3OH \rightarrow CH_2OH + OH$	$6.44e - 25 T^{2.5} \exp(\frac{-1550.0}{T})$
$OP + CH_2CO \rightarrow CHO + H + CO$	$1.25e - 18 \exp(\frac{-680.0}{T})$
$OP + CH_2CO \rightarrow CHO + CHO$	$1.25e - 18 \exp(\frac{-680.0}{T})$
$OP + CH_3CHO \rightarrow OH + CH_3CO$	$4.85e - 18 \exp(\frac{-910.0}{T})$
$OP + CH_3CHO \rightarrow OH + CH_2CHO$	$4.85e - 18 \exp(\frac{-910.0}{T})$
$OP + C_2H_5O \rightarrow O_2 + C_2H_5$	$2.2e - 17$
$OP + C_2H_5O \rightarrow OH + CH_3CHO$	$3e - 18$
$OP + CH_3COCH_3 \rightarrow OH + CH_3COCH_2$	$1.66e - 17 \exp(\frac{-3000.0}{T})$
$OP + C_2H_5CHO \rightarrow OH + C_2H_5CO$	$1.29e - 17 \exp(\frac{-870.0}{T})$
$OP + nC_3H_7OH \rightarrow OH + C_2H_5CHOH$	$5e - 20$

$OD + H_2 \rightarrow OH + H$	$1.1e - 16$
$OD + CH_4 \rightarrow CH_3O + H$	$5e - 17$
$OD + H_2O \rightarrow OH + OH$	$2.2e - 16$
$OD + CH_4 \rightarrow OH + CH_3$	$5e - 17$
$O_3 + N_2 \rightarrow O_2 + OP + N_2$	$7.3e - 16 \exp(\frac{-11400.0}{T})$
<i>CetH</i>	
$O_3 + C_2H_4 \rightarrow OH + CHO + CH_2O$	$1.1e - 21 \exp(\frac{-2580.0}{T})$
$CH + H_2 \rightarrow CH_2 + H$	$1.2e - 16 \exp(\frac{-1760.0}{T})$
$CH + C_2H_2 \rightarrow H + C_2H_3$	$3.5e - 16 \exp(\frac{61.0}{T})$
$H_2 + O_2 \rightarrow HO_2 + H$	$2.41e - 16 \exp(\frac{-29111.0}{T})$
$H_2 + N_2 \rightarrow H + H + N_2$	$7.6e - 11 T^{-1.4} \exp(\frac{-52531.0}{T})$
TERMINAISON	
O_2	
$O_2 + C_2H_3 \rightarrow CH_2CHO_2$	$2.25e - 18$
$O_2 + CH_2CHCH_2 + N_2 \rightarrow C_3H_5O_2 + N_2$	$2.4e - 44$
$O_2 + SHOC_3H_6 \rightarrow SHOC_3H_6O_2$	$3.92e - 18$
$O_2 + PHOC_3H_6 \rightarrow PHOC_3H_6O_2$	$1.16e - 17$
<i>C, H et O</i>	
$H + OH + N_2 \rightarrow H_2O + N_2$	$6.1e - 38 T^{-2.0} \exp(\frac{0.0}{T})$
$H + HO_2 \rightarrow H_2 + O_2$	$7.1e - 17 \exp(\frac{-710.0}{T})$
$H + CHO \rightarrow H_2 + CO$	$1.5e - 16$
$CH + CO \rightarrow HCCO$	$4.6e - 19 \exp(\frac{860.0}{T})$
$CH_2 + CO_2 \rightarrow CH_2O + CO$	$1.83e - 19 \exp(\frac{-500.0}{T})$
$CH_2 + OP \rightarrow CO + H_2$	$8e - 17$
$CH_3 + OH + N_2 \rightarrow CH_3OH + N_2$	$7.11e - 42 T^{-0.09} \exp(\frac{-22.0}{T})$
$CH_3 + CHO \rightarrow CH_4 + CO$	$2e - 16$
$C_2H_3 + CHO \rightarrow CH_2CHCHO$	$3e - 17$
$C_2H_3 + CHO \rightarrow C_2H_4 + CO$	$1.5e - 16$
$C_2H_5 + CHO \rightarrow C_2H_6 + CO$	$2e - 16$
$C_2H_5 + CHO \rightarrow C_2H_5CHO$	$3e - 17$

$CH_2CHCH_2 + CHO \rightarrow C_3H_6 + CO$	$1e - 16$
$CH_2CHCH_2 + CHO \rightarrow C_3H_5CHO$	$2e - 17$
$OP + C_2H_4 \rightarrow H_2 + CH_2CO$	$5.62e - 25 T^{1.88} \exp(\frac{-92.0}{T})$
$OP + CH_2CCH_2 \rightarrow CO + C_2H_4$	$1.29e - 17 \exp(\frac{-806.0}{T})$
$OP + C_3H_6 \rightarrow C_2H_5CHO$	$1.2e - 18$
$OP + C_3H_6 \rightarrow C_3H_6O$	$1.2e - 18$
$OD + OP + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$9.9e - 45$
$OP + OP + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$2.76e - 46 \exp(\frac{720.0}{T})$
$OP + OP + O_2 \rightarrow O_2 + O_2$	$2.41e - 43 \frac{T}{1.0}^{-0.63}$
$OP + CO + N_2 \rightarrow CO_2 + N_2$	$8.3e - 46 \exp(\frac{-1530.0}{T})$
$OP + CH_2CO \rightarrow CH_2O + CO$	$1.25e - 18 \exp(\frac{-680.0}{T})$
$OP + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$2e - 17 \exp(\frac{-2300.0}{T})$
$OD + O_3 \rightarrow O_2 + O_2$	$1.2e - 16$
$OD + CH_4 \rightarrow CH_2O + H_2$	$5e - 17$
$OD + H_2O \rightarrow H_2 + O_2$	$2.2e - 18$
$OH + OH + N_2 \rightarrow H_2O_2 + N_2$	$1.6e - 35 T^{-3.0} \exp(\frac{0.0}{T})$
$OH + C_2H_2 + N_2 \rightarrow HOC_2H_2 + N_2$	$1.34e - 42 T^{-0.17} \exp(\frac{-866.0}{T})$
$OH + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H_2O$	$5e - 17$
$OH + C_2H_3 \rightarrow CH_3CHO$	$5e - 17 \exp(\frac{-480.0}{T})$
$OH + C_2H_4 + N_2 \rightarrow HOCH_2CH_2 + N_2$	$1.83e - 39 T^{-1.27} \exp(\frac{-432.0}{T})$
$OH + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H_2O$	$4e - 17$
$OH + CH_2CHCH_2 \rightarrow H_2O + CH_2CCH_2$	$1e - 17$
$OH + CH_2CHCH_2 + N_2 \rightarrow C_3H_5OH + N_2$	$5.1e - 43$
$OH + nC_3H_7 \rightarrow H_2O + C_3H_6$	$4e - 17$
$OH + nC_3H_7 \rightarrow nC_3H_7OH$	$4e - 17$
$OH + iC_3H_7 \rightarrow H_2O + C_3H_6$	$4e - 17$
$OH + iC_3H_7 \rightarrow iC_3H_7OH$	$4e - 17$
$OH + CHO \rightarrow H_2O + CO$	$1.7e - 16$
$OH + HO_2 \rightarrow H_2O + O_2$	$4.8e - 17 \exp(\frac{250.0}{T})$
$OH + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OH + O_2$	$1e - 16$

$OH + C_2H_5CHO \rightarrow H_2O + C_2H_5CO$	$2e - 17$
$OH + CH_3COCH_3 \rightarrow H_2O + CH_3COCH_2$	$1.1e - 18 \exp(\frac{-520.0}{T})$
$OH + nC_3H_7O_2 \rightarrow nC_3H_7OH + O_2$	$1e - 16$
$OH + iC_3H_7O_2 \rightarrow iC_3H_7OH + O_2$	$1e - 16$
$CHO + iC_3H_7 \rightarrow nC_3H_7CHO$	$3e - 17$
$CHO + nC_3H_7 \rightarrow nC_3H_7CHO$	$2e - 17$
$CHO + iC_3H_7 \rightarrow CO + C_3H_8$	$2e - 16$
$CHO + nC_3H_7 \rightarrow CO + C_3H_8$	$1e - 16$
$CHO + CHO \rightarrow CH_2O + CO$	$5e - 17$
$CHO + CHO \rightarrow H_2 + CO + CO$	$3.63e - 17$
$CH_2O + iC_3H_7 \rightarrow CHO + C_3H_8$	$1.8e - 19 \exp(\frac{-3500.0}{T})$
$CH_2O + nC_3H_7 \rightarrow CHO + C_3H_8$	$5e - 27 T^{2.9} \exp(\frac{-2950.0}{T})$
$HO_2 + HO_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2$	$2.2e - 19 \exp(\frac{600.0}{T})$
$HO_2 + HO_2 + N_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 + N_2$	$1.9e - 45 \exp(\frac{980.0}{T})$
$HO_2 + HO_2 + O_2 \rightarrow H_2O_2 + O_2 + O_2$	$1.6e - 45 \exp(\frac{980.0}{T})$
$HO_2 + CH_2 \rightarrow P1_2$	$3e - 17$
$HO_2 + CH_3 \rightarrow CH_4 + O_2$	$6e - 18$
$HO_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + O_2$	$5e - 19$
$HO_2 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H_2O_2$	$5e - 19$
$HO_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_3H_6 + O_2$	$1.22e - 17 \exp(\frac{-659.0}{T})$
$HO_2 + CH_2O \rightarrow HOCH_2OO$	$9.7e - 21 \exp(\frac{625.0}{T})$
$HO_2 + CH_3O_2 \rightarrow O_2 + CH_3OOH$	$4.1e - 19 \exp(\frac{790.0}{T})$
$HO_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow O_2 + C_2H_5OOH$	$3.8e - 19 \exp(\frac{900.0}{T})$
$HO_2 + nC_3H_7O_2 \rightarrow nC_3H_7OOH + O_2$	$1.92e - 19 \exp(\frac{1250.0}{T})$
$HO_2 + iC_3H_7O_2 \rightarrow iC_3H_7OOH + O_2$	$1.92e - 19 \exp(\frac{1250.0}{T})$
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OH + CH_2O + O_2$	$3.7e - 20 \exp(\frac{365.0}{T})$
$CH_3O_2 + CH_3O_2 \rightarrow CH_3OOCH_3 + O_2$	$3.7e - 20 \exp(\frac{365.0}{T})$
$O_2a1 + N_2 \rightarrow O_2 + N_2$	$3e - 27$
$O_2a1 + O_2 \rightarrow {}_2O_2$	$2.2e - 24 \frac{T}{300.0}^{0.8}$
${}_2O_2a1 \rightarrow O_2 + O_2b1$	$1.85e - 23$

$2O_2 + O_2 \rightarrow 3O_2$	$1e - 43$
$O_3 + C_2H_4 \rightarrow CO_2 + H_2 + CH_2O$	$1.19e - 21 \exp(\frac{-2580.0}{T})$
$O_3 + C_2H_4 \rightarrow CO + H_2O + CH_2O$	$3.47e - 21 \exp(\frac{-2580.0}{T})$
$O_3 + iC_3H_7 \rightarrow iC_3H_7O + O_2$	$4.65e - 17$
$O_3 + C_2H_4 \rightarrow CHOOH + CH_2O$	$3.38e - 21 \exp(\frac{-2580.0}{T})$
$C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow C_2H_5OH + CH_3CHO + O_2$	$3.23e - 20 \exp(\frac{-110.0}{T})$
$C_2H_5O_2 + C_2H_5O_2 \rightarrow C_4H_{10}O_2 + O_2$	$3.23e - 20 \exp(\frac{-110.0}{T})$
$nC_3H_7O_2 + nC_3H_7O_2 \rightarrow O_2 + nC_3H_7OH + C_2H_5CHO$	$1.5e - 19$
$iC_3H_7O_2 + iC_3H_7O_2 \rightarrow iC_3H_7OH + CH_3COCH_3 + O_2$	$7.04e - 19 \exp(\frac{-2200.0}{T})$
<i>C et H</i>	
$H + H + N_2 \rightarrow H_2 + N_2$	$1.5e - 41 T^{-1.3} \exp(\frac{0.0}{T})$
$H + CH_3 + N_2 \rightarrow CH_4 + N_2$	$2.8936e - 38 T^{-1.1463} \exp(\frac{-175.022}{T})$
$H + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$2e - 17$
$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6$	$7.5e - 17$
$H + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + H_2$	$3e - 18$
$H + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_3H_6$	$1.4e - 16$
$H + CH_2CHCH_2 \rightarrow H_2 + CH_2CCH_2$	$3e - 17$
$H + CH_2CCH_3 \rightarrow H_2 + CH_2CCH_2$	$2e - 17$
$H + iC_3H_7 \rightarrow H_2 + C_3H_6$	$6e - 18$
$H + iC_3H_7 \rightarrow C_3H_8$	$3.32e - 17$
$H + nC_3H_7 \rightarrow H_2 + C_3H_6$	$3e - 18$
$CH_2 + CH_2 \rightarrow C_2H_2 + H_2$	$0.0 \exp(\frac{-400.0}{T})$
$CH_2 + C_2H_2 \rightarrow CH_3CCH$	$2e - 17 \exp(\frac{-3330.0}{T})$
$CH_2 + C_2H_4 \rightarrow C_3H_6$	$5.2e - 18 \exp(\frac{-2600.0}{T})$
$CH_2 + C_3H_6 \rightarrow DC_4H_8$	$2.71e - 18 \exp(\frac{-2660.0}{T})$
$CH_3 + CH_3 + N_2 \rightarrow C_2H_6 + N_2$	$1.2309e - 39 T^{-0.7841} \exp(\frac{-310.2378}{T})$
$CH_3 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + CH_4$	$6.5e - 19$
$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow CH_4 + C_2H_4$	$1.9e - 18$
$CH_3 + C_2H_5 \rightarrow C_3H_8$	$5.6e - 17$
$CH_3 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_4 + CH_2CCH_2$	$3.5e - 19$

$CH_3 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_4H_8$	$1.7e - 16 T^{-0.32} \exp(\frac{66.0}{T})$
$CH_3 + nC_3H_7 \rightarrow CH_4 + C_3H_6$	$1.9e - 17 \frac{T}{1.0}^{-0.32}$
$CH_3 + nC_3H_7 \rightarrow nC_4H_{10}$	$3.2e - 16 \frac{T}{1.0}^{-0.32}$
$CH_3 + iC_3H_7 \rightarrow iC_4H_{10}$	$2.27e - 15 \frac{T}{1.0}^{-0.68}$
$CH_3 + iC_3H_7 \rightarrow CH_4 + C_3H_6$	$3.63e - 16 \frac{T}{1.0}^{-0.68}$
$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow CH_2CHCH_2$	$1.6e - 17$
$C_2H_3 + C_2H_3 \rightarrow C_2H_2 + C_2H_4$	$1.6e - 18$
$C_2H_3 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_4 + C_2H_4$	$8e - 19$
$C_2H_3 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_5H_8$	$8e - 17$
$C_2H_3 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_3H_6 + C_2H_2$	$8e - 18$
$C_2H_3 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CCH_2 + C_2H_4$	$4e - 18$
$C_2H_3 + iC_3H_7 \rightarrow iC_5H_{10}$	$1.41e - 15 T^{0.7} \exp(\frac{0.0}{T})$
$C_2H_3 + iC_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6$	$2.54e - 16 T^{0.7} \exp(\frac{0.0}{T})$
$C_2H_3 + iC_3H_7 \rightarrow C_2H_2 + C_3H_8$	$2.54e - 16 T^{0.7} \exp(\frac{0.0}{T})$
$C_2H_3 + nC_3H_7 \rightarrow nC_5H_{10}$	$1.6e - 17$
$C_2H_3 + nC_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_2H_4$	$2e - 18$
$C_2H_3 + nC_3H_7 \rightarrow C_3H_8 + C_2H_2$	$2e - 18$
$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow C_2H_6 + C_2H_4$	$2.4e - 18$
$C_2H_5 + C_2H_5 \rightarrow nC_4H_{10}$	$1.9e - 17$
$C_2H_5 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_2H_6 + CH_2CCH_2$	$1.6e - 18 \exp(\frac{66.0}{T})$
$C_2H_5 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_6$	$4.3e - 18 \exp(\frac{66.0}{T})$
$C_2H_5 + CH_2CHCH_2 \rightarrow nC_5H_{10}$	$3.3e - 17 \exp(\frac{66.0}{T})$
$C_2H_5 + iC_3H_7 \rightarrow iC_5H_{12}$	$1.91e - 16 \frac{T}{1.0}^{-0.35}$
$C_2H_5 + iC_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8$	$3.02e - 17 \frac{T}{1.0}^{-0.35}$
$C_2H_5 + iC_3H_7 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$3.83e - 17 \frac{T}{1.0}^{-0.35}$
$C_2H_5 + nC_3H_7 \rightarrow nC_5H_{12}$	$3.3e - 17$
$C_2H_5 + nC_3H_7 \rightarrow C_2H_6 + C_3H_6$	$2.41e - 18$
$C_2H_5 + nC_3H_7 \rightarrow C_2H_4 + C_3H_8$	$1.92e - 18$
$CH_2CHCH_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CH_2CCH_2 + C_3H_6$	$1e - 19 \exp(\frac{132.0}{T})$
$CH_2CHCH_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow C_6H_{10}$	$1.7e - 17 \exp(\frac{132.0}{T})$

$CH_2CHCH_2 + iC_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_6$	$3.8e - 17 T^{-0.35} \exp(\frac{66.0}{T})$
$CH_2CHCH_2 + iC_3H_7 \rightarrow iC_6H_{12}$	$1.9e - 16 T^{-0.35} \exp(\frac{66.0}{T})$
$CH_2CHCH_2 + iC_3H_7 \rightarrow CH_2CCH_2 + C_3H_8$	$7.61e - 18 T^{-0.35} \exp(\frac{66.0}{T})$
$CH_2CHCH_2 + nC_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_6$	$2.4e - 18 \exp(\frac{66.0}{T})$
$CH_2CHCH_2 + nC_3H_7 \rightarrow nC_6H_{12}$	$3.4e - 17 \exp(\frac{66.0}{T})$
$CH_2CHCH_2 + nC_3H_7 \rightarrow CH_2CCH_2 + C_3H_8$	$1.2e - 18 \exp(\frac{66.0}{T})$
$iC_3H_7 + iC_3H_7 \rightarrow iiC_6H_{14}$	$5.42e - 16 \frac{T}{1.0}^{-0.7}$
$iC_3H_7 + iC_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	$3.52e - 16 \frac{T}{1.0}^{-0.7}$
$nC_3H_7 + iC_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	$8.6e - 17 \frac{T}{1.0}^{-0.35}$
$nC_3H_7 + nC_3H_7 \rightarrow nC_6H_{14}$	$1.69e - 17$
$nC_3H_7 + nC_3H_7 \rightarrow C_3H_6 + C_3H_8$	$2.81e - 18$
$iC_3H_7 + nC_3H_7 \rightarrow iC_6H_{14}$	$2.14e - 16 \frac{T}{1.0}^{-0.35}$
NON CLASSES	
$C_2H_4 + iC_3H_7 \rightarrow PC_5H_{11}$	$7.5e - 20 \exp(\frac{-3470.0}{T})$
$OD + C_3H_6 \rightarrow P31$	$6e - 16$
$OH + CH_2CCH_2 \rightarrow P31$	$5.86e - 18 \exp(\frac{153.0}{T})$
$OH + C_3H_6O \rightarrow H_2O + P31$	$7.5e - 18$
$OH + nC_3H_7OH \rightarrow H_2O + P31$	$5.5e - 18$
$O_3 + C_3H_6 \rightarrow P33$	$5.5e - 21 \exp(\frac{-1880.0}{T})$
$O_3 + nC_3H_7 \rightarrow P33$	$2.44e - 17$
$HO_2 + CH_2CHCH_2 \rightarrow CO + P21$	$1.56e - 17 \exp(\frac{-352.0}{T})$
$CH_3O_2 + iC_3H_7O_2 \rightarrow P44$	$1.03e - 18$

Annexe C

Article complémentaire sur la
dissociation du propane par plasma
hors équilibre en mélange N_2/C_3H_8

Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma

N Moreau, S Pasquiers, N Blin-Simiand, L Magne, F Jorand, C Postel and J-R Vacher

Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas, CNRS (UMR8578), Université Paris-Sud, Bâtiment 210, 91405 Orsay Cedex, France

E-mail: stephane.pasquiers@u-psud.fr

Received 13 April 2010, in final form 14 April 2010

Published 28 June 2010

Online at stacks.iop.org/JPhysD/43/285201

Abstract

The removal and the conversion processes of propane in N_2/C_3H_8 mixtures (concentration of hydrocarbon molecules up to 5500 ppm) energized by a photo-triggered discharge (homogeneous plasma) are studied at 460 mbar total pressure, both experimentally and theoretically. A self-consistent 0D discharge and kinetic model is used to interpret chromatographic measurements of propane and some by-products' concentrations (hydrogen and hydrocarbons with two or three carbon atoms). It is suggested, from the comparison between measurements and model predictions, that quenching processes of nitrogen metastable states by C_3H_8 lead to the dissociation of the hydrocarbon molecule, and are the most important processes for the removal of propane. Such a result is obtained using the quenching coefficient value previously determined by Callear and Wood (1971 *Trans. Faraday Soc.* **67** 272) for the $A^3\Sigma_u^+$ state, whereas the coefficient for collisions of the singlet states with C_3H_8 is estimated to be $3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$ in order to explain the measured propane disappearance in the N_2/C_3H_8 mixture excited by the photo-triggered discharge. The hydrogen molecule is the measured most populated by-product and, also from the comparison between experimental results and model predictions, the most probable dissociation products of propane appear to be H_2 and C_3H_6 . The propene molecule is also efficiently dissociated by the quenching processes of N_2 states, and probably leads to the production of hydrogen atoms and methyl radicals with equivalent probabilities. The kinetic model predicts that the carbon atom is distributed amongst numerous molecules, including HCN, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 and C_3H_6 .

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

1. Introduction

The kinetics of propane dissociation in non-thermal plasmas of atmospheric gases ($N_2/O_2/H_2O$ mixtures) are currently under study owing to various applications such as cleaning of polluted air streams [1–6], or more recently, plasma assisted ignition and combustion [7–13]. Owing to other types of previously developed applications of low pressure plasmas, for example production of carbon compounds thin films [14], numerous works have been performed in the past about electron collisions on this hydrocarbon molecule [15–18], in particular on ionization processes. However, there is a lack of knowledge about dissociation processes of propane, in particular through

quenching collisions of the nitrogen metastable electronic states [19, 20], in high-pressure and low-temperature pulsed discharge plasmas of molecular gases. In order to get more information about such processes, which could be involved in plasmas used for ignition or used for treatment of flue gases coming from combustion, we have studied the conversion kinetics of propane in the binary N_2/C_3H_8 mixture energized by a photo-triggered discharge.

The photo-triggering technique allows one to achieve homogeneous transient high-pressure plasmas in various types of gas mixtures and at various total pressure values, typically ranging from 100 mbar up to several bars [21]. Measurements can be compared with confidence to predictions

of a self-consistent 0D discharge and kinetic model which takes into account all relevant reactions for the hydrocarbon molecule. We have recently used such a discharge and modelling to study the production and reactivity of the hydroxyl radical in a N_2/O_2 mixture with an addition of volatile organic compounds (VOCs: acetone or isopropyl alcohol) [22] or light olefins (ethene and ethane) [23, 24]. It was shown that N_2 metastable states ($A^3\Sigma_u^+$, with an excitation threshold at 6.17 eV, but also singlets: $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ and $w^1\Delta_u$, with a threshold at 8.4 eV) play an important role in the kinetic chain leading to the production of OH, owing to dissociative quenching collisions of these states on the carbonated molecules. Such processes must be taken into account to explain the degradation of VOCs and hydrocarbons. For ethane, the corresponding rate constant for the singlet states has been estimated to be a factor of 300 higher than the one for the A state [24]. A higher rate constant for the quenching of singlets than for $A^3\Sigma_u^+$ has been previously demonstrated for methane [25] and for ethene [26]. The most probable exit channel for quenching collisions by ethane appears to be the production of ethene and hydrogen molecules. Afterwards C_2H_4 is dissociated by the same types of processes, to produce H and H_2 with similar rate constants [24].

In this work, we discuss the role of quenching collisions of N_2 states in the conversion of propane. Oxygen was not added to the N_2/C_3H_8 mixture in order to avoid oxidation of the hydrocarbon by reactions with O atoms, either in the 3P or in 1D states, and by reactions with OH which can be efficiently produced by the three body H- and O-atoms recombination process [23]. Through comparison between measurements and predictions of the 0D model, a rate constant for the collision of the singlet states with C_3H_8 is estimated (the rate constant for the A state is known [19]), and the possible exit pathways are proposed for both reactions involving A and singlet states. The concentrations of the molecular products (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 and unsaturated C_2 compounds) are measured together with the residual propane concentration, once the reactivity of the excited medium has ended, as a function of the initial concentration of hydrocarbon molecules in nitrogen. Dissociation processes of one of these products, propane, are also examined.

2. Experimental set-up

The photo-triggered reactor used in this study, called 'UV510', has been described in previous publications [21–24]. It allows one to create a homogeneous plasma volume, V_D , of 50 cm^3 , with a discharge current pulse of 60 ns for duration. The total pressure of the studied mixtures is fixed to 460 mbar, at ambient temperature, and the initial propane concentration in nitrogen is chosen between 200 and 5500 ppm. The initially applied reduced electric field between the gap, $(E/N)_0$, given by $(E/N)_0 = V_0/(d \cdot N)$ where N is the total density of the gas mixture and d is the electrode gap, is fixed to 200 Td ($V_0 = 23\text{ kV}$). The deposited energy in the discharge, E_D , is chosen to be constant and equal to 4.6 J, which gives a specific energy, $E_{SD} = E_D/V_D$, equal to 92 J l^{-1} per current pulse. A gas

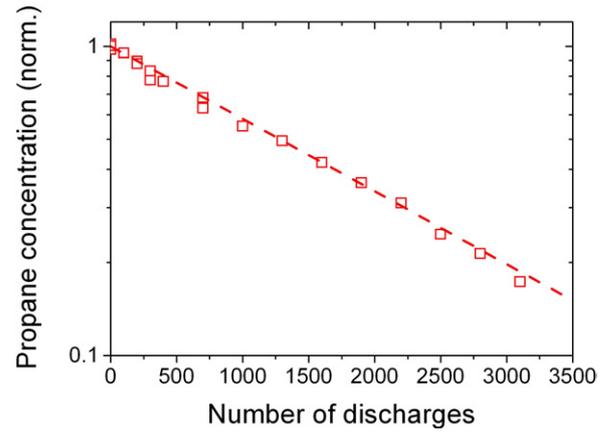


Figure 1. Normalized propane concentration measured in the whole experimental device volume for a mixture with 5000 ppm of hydrocarbon.

compressor is used to produce a gas flow through the discharge gap (1 cm). The discharge frequency, 1.25 Hz, is chosen such that the whole reactor volume, 500 cm^3 , is renewed between two discharges. The volume of the experimental device, $V_T = 9\text{ L}$, which corresponds to the total volume of the gas mixture studied, is much higher than the discharge one (volume ratio equal to 180) owing to the use of a tank in the loop. We also define the specific energy, E_{ST} , deposited in the whole device volume by $E_{ST} = \varepsilon E_D/V_T$, where ε is the number of discharges in this mixture at a repetition frequency of 1.25 Hz.

3. Chromatographic measurements

The concentration value of propane and its by-products was monitored using chromatographic techniques. For a given mixture composition, a gas mixture sample is pumped in a syringe and introduced either in a FID chromatograph (ThermoQuest Trace GC equipped with a Varian CP Porabond Q column, $25\text{ m} \times 0.25\text{ mm} \times 3\text{ }\mu\text{m}$) or in a CP 4900 Micro Gaschromatograph (Varian) with a TCD detector using two channels: CP-Sil 5 CB column for analysis of hydrocarbons and Molsieve 5 \AA column for analysis of hydrogen.

The decrease in the propane concentration, $[C_3H_8]$, was measured in the whole device volume, V_T , as function of the number of discharges, ε , performed in the N_2/C_3H_8 mixture for different values of the initial hydrocarbon concentration, $[C_3H_8]_0$. In figure 1 the result obtained for $[C_3H_8]_0$ equal to 5130 ppm is plotted.

It appears that, for all initial concentration values studied, $[C_3H_8]$ follows a single exponential law,

$$[C_3H_8] = [C_3H_8]_0 \exp(-\varepsilon/\varepsilon_C), \quad (\text{eq.1})$$

where ε_C can be understood as a characteristic number of discharges. This law can be written as,

$$[C_3H_8] = [C_3H_8]_0 \exp[-E_{ST}/E_C], \quad (\text{eq.2})$$

where E_C is a specific characteristic energy. Such a law has also been established for ethane [24] and acetaldehyde [27] using the same photo-triggered reactor, but in mixtures containing oxygen. We found here very similar results to those obtained for the removal of various VOCs by filamentary discharges (DBD or corona) in dry or wet air [28, 29]. It has been explained by some authors using a simplified global kinetic model [29]. The exponential law equivalent to (eq.2) can be obtained when a linear termination reaction is the dominant process for the radical, R , responsible for the conversion of the pollutant molecule:



where BG is a molecule of the background gases. However, instead of one type of highly reactive species R (i.e. oxygen atom for mixtures with O_2), the removal of a particular VOC is more likely due to more than one kinetic process, involving different types of radicals (O , OH , etc) or even various molecular excited states (in particular in the N_2 plasma). Using a DBD reactor, we have obtained recently the same type of law as (eq.2) (at the lowest deposited energy values studied) in the case of formaldehyde or toluene diluted in nitrogen [30, 31]. Kinetic discussions below emphasize that N_2 metastable states play a very important role in the conversion of propane by a photo-triggered discharge in the N_2/C_3H_8 mixture.

Various molecules were issued from the removal of propane and detected by chromatography: H_2 , HCN , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , and also C_2H_2 and C_2H_4 but these two hydrocarbons were not separated on chromatographs. Other small peaks were also observed, corresponding to unidentified species.

The main molecules (H_2 , CH_4 , C_2H_6 , C_3H_6 and the group C_2H_2 plus C_2H_4) were quantified after adequate calibration of the apparatus. Quantification was not done for HCN , but one peak on the chromatograms can be unambiguously attributed to this compound by comparison with data obtained in various studies. Indeed, we have previously detected HCN by infrared spectroscopy (FTIR) during treatment of hydrocarbons (ethane, toluene) and of VOCs (formaldehyde) in nitrogen by different types of discharges, DBD or photo-triggered [31–33], helping in the identification of cyanic acid by GC-FID for the present experiment. However, it was not possible to perform FTIR measurement on the UV510 reactor.

For example, the measured concentrations of methane, ethane and propene in the whole device volume are plotted in figure 2 (in ppmC; a concentration of 100 ppm of a molecule containing α carbon atoms corresponds to $\alpha \cdot 100$ ppmC) for $[C_3H_8]_0 = 5000$ ppm. All concentrations increase linearly when the number of discharges increases (dashed lines in figure 2), up to a value for which the treatment of molecules by the discharge leads to a reduction of the increased rates, or even leads to a decrease in concentrations. This effect is more pronounced for unsaturated hydrocarbons like propene, but it also occurs for saturated ones. Under the conditions of figure 2, the maximum discharge number before treatment of products (limit for the linear increase in the concentration,

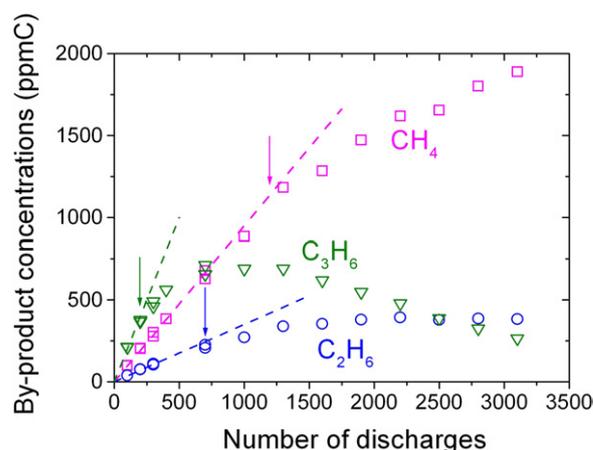


Figure 2. Concentrations of some by-products (in ppmC) measured in the whole experimental device volume for a mixture with 5000 ppm of propane.

Table 1. Concentration of products measured, for one current pulse, in the discharge volume.

Molecule	Minimum concentration (ppm)	Maximum concentration (ppm)
Hydrogen	180	400
Methane	10	150
Acetylene + ethene	10	70
Ethane	3	35
Propene	4	110

spotted by arrows in figure 2) is 1200 for CH_4 , 700 for C_2H_6 and 200 for C_3H_6 .

The propane concentration removed in the discharge volume V_D (50 cm^3), $[C_3H_8]_D$, for one current pulse ($\varepsilon = 1$) can be determined straightforwardly. It is given by

$$[C_3H_8]_D = [C_3H_8]_0 \cdot [1 - \exp(-1/\varepsilon_C)] \cdot V_T / V_D, \quad (\text{eq.3})$$

whereas for each by-product, the concentration produced in the discharge volume for one current pulse is simply given by

$$[\text{by-product}] = \eta \cdot V_T / V_D, \quad (\text{eq.4})$$

where η is the slope of the linear increase in concentration measured in V_T at low discharge numbers. In table 1 the range of concentration values measured for each species is given. It emphasizes that hydrogen is the most populated product, followed by methane, and thereafter heavier hydrocarbons. Amongst them, propene is the most populated.

The interpretation of these measurements needs a kinetic model with adequate description of each compound reactivity, gain and loss processes. This is the subject of the following part.

4. Kinetic analysis

4.1. Self-consistent modelling

Experimental results were compared with predictions of a self-consistent 0D modelling of the discharge and of the plasma

Table 2. Quenching collisions of the nitrogen metastable states on propane, propene, ethane, ethene, acetylene, methane and hydrogen. Numbers in parentheses in the left column refer to a citation in the text. Reaction coefficients are given by the Arrhenius function $K = AT_g^n \exp(-E/(RT_g))$, where T_g is the gas mixture temperature (in K). A is given in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

	A	n	-E/R	Reference
<i>Propane dissociation</i>				
(6) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	1.3 (-12)	0	0	[19, 20] This work
(7) $\text{N}_2(a') + \text{C}_3\text{H}_8 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	3.0 (-10)	0	0	This work
<i>Propene dissociation (case A in figures 5 and 6, agreement with experimental results)</i>				
(12) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{H} + \text{N}_2$	1.4 (-10)	0	0	[20, 43] This work
(13) $\text{N}_2(a') + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{H} + \text{N}_2$	1.4 (-10)	0	0	This work
(14) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	1.4 (-10)	0	0	[20, 43] This work
(15) $\text{N}_2(a') + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3 + \text{N}_2$	1.4 (-10)	0	0	This work
<i>Propene dissociation (case B in figures 5 and 6, alternative dissociation process, see text)</i>				
(16) $\text{N}_2(a') + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_2 + \text{N}_2$	2.8 (-10)	0	0	This work
<i>Ethane dissociation</i>				
(R3) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	1.8 (-10)	0	-1980	[20, 24]
(R4) $\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	5.0 (-8)	0	-1980	[24]
<i>Ethene dissociation</i>				
(R5) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{N}_2$	5.5 (-11)	0	0	[20, 24]
(R6) $\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{H} + \text{N}_2$	2.0 (-10)	0	0	[24, 26]
(R7) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	5.5 (-11)	0	0	[20, 24]
(R8) $\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2 + \text{N}_2$	2.0 (-10)	0	0	[24, 26]
<i>Acetylene dissociation</i>				
(R9) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{N}_2$	2.0 (-10)	0	0	[20, 44]
(R10) $\text{N}_2(a') + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{H} + \text{N}_2$	3.0 (-10)	0	0	estimated
<i>Methane dissociation</i>				
(R11) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2$	1.2 (-10)	0	-3170	[20]
(R12) $\text{N}_2(a') + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H} + \text{N}_2$	3.0 (-10)	0	0	[25]
<i>Hydrogen dissociation</i>				
(8) $\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{N}_2$	4.4 (-10)	0	-3500	[20]
(9) $\text{N}_2(a') + \text{H}_2 \rightarrow \text{H} + \text{H} + \text{N}_2$	2.6 (-11)	0	0	[25]

kinetics. This model couples (i) the solution of the Boltzmann equation for the electrons, (ii) the kinetic equations describing the temporal evolution of the various species (molecular excited states, ions, atoms, radicals, molecules) produced during the discharge or during the afterglow and (iii) the electric circuit equations given by the Kirchoff laws. The gas temperature time evolution is taken into account through the resolution of the energy conservation equation. The model has been described in detail previously, together with the kinetic scheme adopted for the nitrogen molecule [21, 23, 34]. For this molecule, the excited species correspond to effective states clustering real molecular levels. Details about molecular excited states and cross sections taken into account are given in [35, 36] and references therein. Data on propane are from [15]. The kinetics of the mixture include electron collisions on molecules, reactions of negative and positive ions (recombination and charge transfers), collisions of ions with neutrals, Penning collisions, v-v and v-T processes of N_2 , radiative de-excitation and quenching processes of excited states, excitation transfers, radical and molecule reactions. Coefficients for electron collisions are directly obtained from the solution of the Boltzmann equation, while those for reactions between the heavy species (neutrals and ions) are taken mostly from a critical review of various compilations and from databases [37–42].

In appendix A ions and neutral species taken into account in the full kinetic model developed for the $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture are listed (except for nitrogen molecular excited states, see

[23]). Appendices B and C, together with other tables in the main text, give the list of processes for ions and for neutral species given in appendix A (carbonated compounds). In table 2 the dissociation reactions for propane and for its by-products, involving the metastable states of nitrogen, are given; other reactions taken into account for these particular states are listed in table 3. Table 4 gives the most important reactions (not recalled in appendix C) for the species whose concentration values were measured. These sets of reactions were determined following computations using the full kinetic scheme for the whole range of initial propane concentrations experimentally studied. Processes listed in appendix C were also employed in order to estimate, by the model, the carbon atom distribution following the electrical excitation of the $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture (see section 5.2).

4.2. The photo-triggered discharge in pure nitrogen

In figure 3 the predicted time evolutions of the electron density, the N-atom density and the densities of nitrogen excited states are plotted, under the conditions of the experiment.

The maximum electron density is $1.57 \times 10^{14} \text{ cm}^{-3}$, and the most populated N_2 states are metastables except at the very beginning of the current pulse. In table 3 the production and loss reactions taken into account for these states (apart from electron collisions: excitation and superelastic ones), together with their coefficient, are given. In this table, $\text{N}_2(B)$ denotes the group of states: $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$ and $B'^3\Sigma_u^-$, together with

Table 3. Reactions for the nitrogen metastable states in the nitrogen plasma. Reaction coefficients are given by the function $K = A \exp(-E/(RT_g))$, where T_g is the gas mixture temperature (in K). A is given in units of s^{-1} (radiative decay), $cm^3 s^{-1}$ (two body collisions) or $cm^6 s^{-1}$ (three body collisions).

Reaction	A	$-E/R$
(R1) $N + N + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) + N_2$	1.38 (-34)	500
(R2) $N + N + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5-9) + N_2$	1.38 (-34)	500
(R3) $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5-9) + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) + N_2$	1.0 (-11)	0
(R4) $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	3.0 (-16)	0
(R5) $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5-9) + N_2 \rightarrow N_2 + N_2$	3.0 (-16)	0
(R6) $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) \rightarrow N_2(B) + N_2$	2.0 (-10)	0
(R7) $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) \rightarrow N_2(C) + N_2$	1.5 (-10)	0
(R8) $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) + N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) \rightarrow N_2(E) + N_2$	1.0 (-11)	0
(R9) $N_2(B) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4)$	1.1 (5)	0
(R10) $N_2(B) + N_2 \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5-9) + N_2$	2.0 (-11)	0
(R11) $N_2(a') + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	2.3 (-13)	0
(R12) $N_2(C) \rightarrow N_2(B)$	2.8 (7)	0
(R13) $N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(B) + N_2$	8.2 (-11)	0
(R14) $N_2(C) + N_2 \rightarrow N_2(a') + N_2$	1.0 (-11)	0
(R15) $N_2(E) + N_2 \rightarrow N_2(C) + N_2$	1.0 (-11)	0
(R16) $N_2(a') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0-4) \rightarrow N_4^+ + e^-$	5.0 (-11)	0
(R17) $N_2(a') + N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 5-9) \rightarrow N_4^+ + e^-$	5.0 (-11)	0
(R18) $N_2(a') + N_2(a') \rightarrow N_4^+ + e^-$	2.0 (-10)	0

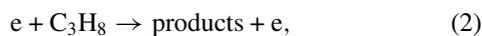
Table 4. Bond energies in propane and propene molecules, following calculations performed with the 6-311G(d,p) basic set and using the B3LYP theoretical method [53].

Bond	Energy (eV)
<i>Propane</i>	
C-H (CH ₃ group)	4.325
C-H (CH ₂ group)	4.134
C-C	3.6
<i>Propene</i>	
C-H (CH ₃ group)	3.657
C-H (CH ₂ group)	4.731
C-H (vinyl group carbon)	4.532
C-C	4.160
C=C	7.266

the high vibrational levels of $A^3\Sigma_u^+$, $v > 9$, $N_2(C)$ is the $C^3\Pi_u$ state, $N_2(E)$ is the group: $E^3\Sigma_g^+$ together with $a''^1\Sigma_g^+$, and $N_2(a')$ denotes the group of singlets: $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$ and $w^1\Delta_u$ [21, 23, 34–36].

4.3. Role of metastable states of nitrogen in the removal of propane

A first step kinetic model for propane takes into account charge transfer reactions for the four main ions produced by electron ionization collisions, $C_3H_8^+$, $C_3H_7^+$, $C_2H_5^+$ and $C_2H_4^+$, and reactions for the corresponding ionic by-products. The hydrocarbon can also be dissociated by electronic collisions producing neutral species,

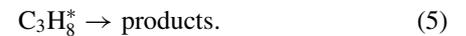


where either optically forbidden (with an electron energy threshold at 3.6 eV) or allowed (threshold at 9.13 eV) transitions are involved [15]. For traces of propane diluted in nitrogen and for the reduced electric field of our experiment

(maximum value of 200 Td), the allowed transitions play a minor role compared with the forbidden transitions owing to their higher threshold energy, although their maximum cross section value is higher. Moreover, the dissociation of the molecule is more probable through forbidden transitions. Reaction (2) leads to various radicals and molecules: H, H₂, CH₂, CH₃, CH₄, C₂H₄, C₂H₅, C₂H₆, C₃H₆, C₃H₇, following the excitation of anti-bonding excited states of propane, and bound states that quickly pre-dissociate [18]. In the first step, all these products (and their respective kinetics) were not taken into account in the model, in order to determine the role of reaction (2) as well as the role of the nitrogen ions (reactions (B1)–(B7) in appendix B) in the removal of propane with respect to quenching processes of the most populated nitrogen excited states, i.e. the metastables:



followed by,



This set of reactions is only suppositional, because no data exist in the literature about exit pathways for collisions between nitrogen states and propane. Writing of reaction (5) follows from the comparison between our experimental results and kinetic model predictions. It is discussed in more detail hereafter. $C_3H_8^*$ denotes an electronically excited state (or a group of states) with an energy below 6.17 eV (energy of the $v = 0$ level of $A^3\Sigma_u^+$) or slightly above. It should be a triplet [45–48] and it should also be created by electron collisions included in the group of optically forbidden transitions (maximum excitation cross section at 6.1 eV [15]). We suppose that it dissociates in times that are short as compared with those required for internal vibrational energy redistribution, so that the propane molecule is effectively lost through reactions (3) and (4).

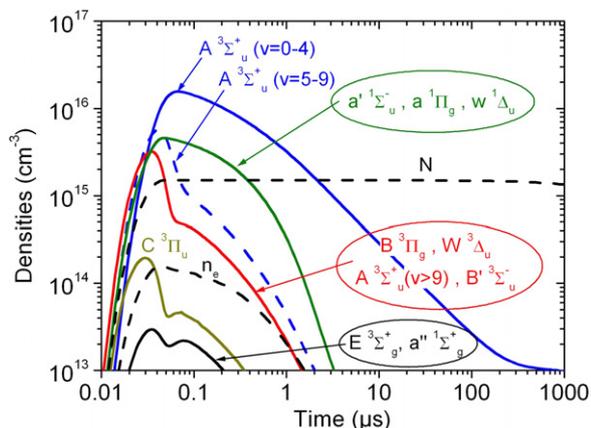


Figure 3. Predicted time evolutions of species created by the UV510 photo-triggered discharge in nitrogen, for a pressure of 460 mbar and an applied voltage of 23 kV.

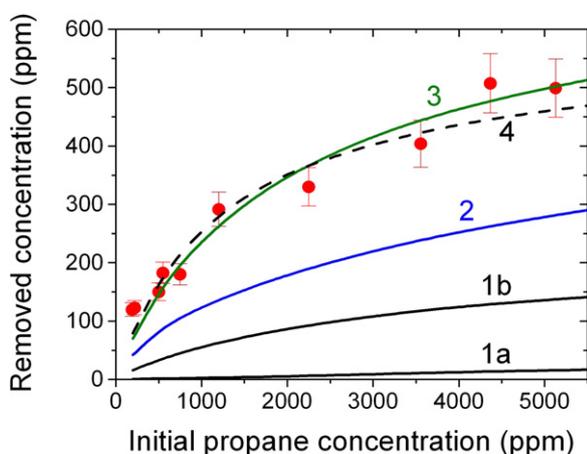


Figure 4. Propane concentration removed per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Full lines: model predictions for simplified kinetic schemes, see text. Dashed line: model predictions for the full kinetic scheme.

Figure 4 presents the propane concentration removed in the discharge volume per current pulse, as a function of the initial concentration in the N_2/C_3H_8 mixture. Symbols are for experimental results, and lines correspond to model predictions according to different kinetic schemes (only concerning C_3H_8 , all reactions relevant for the nitrogen plasma being taken into account) as described below:

- case 1: only electron collisions (line 1a), reaction (2), or these collisions together with the ion kinetics (line 1b, see appendix B) are taken into account;
- case 2 (line 2): quenching processes of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and $N_2(a')$ by the propane molecule are added, reactions (3) and (4), with the rate constant value $k_3 = k_4 = 1.3 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, previously determined by Callear and Wood for the $A^3\Sigma_u^+$ state [19];
- case 3 (line 3): the rate constant for the $N_2(a')$ quenching is increased by about two orders of magnitude, i.e. $1.25 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, in order to fit experimental points.

For all these three cases, no reaction is included for the dissociation products coming from propane. The constant k_4 was also estimated using the full kinetic scheme, i.e. taken into account all dissociation processes, as well as conversion (reactions (C12)–(C17)) and production (reactions (C19)–(C27), and (R22) in table 5) processes of C_3H_8 through interactions between neutral species. It gives $k_4 = 3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$; predictions obtained using this constant value, plotted as dashed line 4 in figure 4, are very close to line 3.

As already written above, we suppose that quenching collisions of the nitrogen metastable states with propane leads only to the dissociation of the hydrocarbon molecule. This assumption deserves to be discussed with respect to the available literature on the subject. For the $A^3\Sigma_u^+$ state, Golde [46] argued that there is only one mechanism for quenching, electronic to electronic energy transfer to an excited state of the collision partner, which can then decompose. Later Herron [40] discussed this process in a review, and recalled that the dissociation reaction may be dependent on the acceptor species. In fact the dissociation of the collision partner with $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ has been observed for several molecules and it has been measured to be the dominant channel for numerous compounds [40, 43–48]. About hydrocarbons, Meyer *et al* [43] have previously suggested that the decomposition of C_2H_4 and *cis*- C_4H_8 follows the creation of an electronically excited triplet state of the olefin. Unfortunately there is no published work about propane. There is no product data for most alkanes, but many studies have been performed on methane [40] and the hydrogen atom has been detected as a product [48]. It can be also noted that the hydrocarbon dissociation has been widely invoked in non-thermal plasma modelling to support experimental studies on methane conversion by different types of discharges in N_2/CH_4 mixtures [49–52].

Clearly the predictions corresponding to cases 1 and 2 in figure 4 differ strongly from measurement results. The disagreement for case 2 should be more pronounced if one considers that the quenching processes of the N_2 states are in part non-dissociative. Otherwise the coefficient previously determined for $A^3\Sigma_u^+$ [19] must be increased in order to fit our experimental points. We choose not to do that because good agreement can be achieved if only the constant for the $N_2(a')$ quenching is increased, cases 3 and 4. Looking at the literature, it must be pointed out that a higher rate constant for the quenching of singlets than for $A^3\Sigma_u^+$ has been previously demonstrated for methane [25], ethene [26] and ethane [24] (see also table 2). So, from our experimental data and modelling results, it seems that the measured removal of the propane molecule cannot be explained without considering that C_3H_8 is effectively lost following the collision on $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ and on $N_2(a')$, i.e. considering that such a collision is a dissociation process. Predictions for case 1 largely underestimate the propane removal, demonstrating that neither the electronic collisions nor the ion kinetics can explain our measurement results on the C_3H_8 concentration. The only way to describe these results is to consider reactions (3) and (4) as purely dissociative processes, i.e. followed by (5). This

Table 5. List of neutral reactions for the minimum kinetic scheme. Reaction coefficients are given by the Arrhenius function: $K = AT_g^n \exp(-E/(RT_g))$, where T_g is the gas mixture temperature (in K). A is given in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ for two body collisions and in $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ for three body collisions.

(R1)	$\text{N} + \text{H} + \text{N}_2 \rightarrow \text{NH} + \text{N}_2$	5.50 (-31)	-0.5	0
(R2)	$\text{N} + \text{NH} \rightarrow \text{N}_2 + \text{H}$	1.05 (-12)	0.5	0
(R3)	$\text{NH} + \text{NH} \rightarrow \text{H} + \text{N}_2\text{H}$	1.32 (-12)	0.5	-500
(R4)	$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	3.90 (-11)	0	-420
(R5)	$\text{N} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{CN} + \text{H}$	3.90 (-10)	0	-420
(R6)	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH} + \text{HCN}$	2.70 (-15)	0	0
(R7)	$\text{N} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{HCN} + \text{CH}_3$	3.30 (-14)	0	-353
(R8)	$\text{N} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{HCN} + \text{C}_2\text{H}_5$	1.94 (-13)	0	-654
(R9)	$\text{N} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{NH}$	6.70 (-11)	0	0
(R10)	$\text{H} + \text{H}_2\text{CN} \rightarrow \text{HCN} + \text{H}_2$	2.90 (-11)	0.5	0
(R11) ^a	$\text{H} + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{N}_2$	2.89 (-26)	-1.15	-175
(R12)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}_2$	2.00 (-11)	0	0
(R13)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{CH}_3$	6.00 (-11)	0	0
(R14)	$\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6$	7.50 (-11)	0	0
(R15)	$\text{H} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	1.40 (-10)	0	0
(R16)	$\text{H} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_3$	1.40 (-10)	0	0
(R17)	$\text{H} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{H}_2 + \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	3.00 (-11)	0	0
(R18)	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{H}_2$	2.87 (-19)	2.5	-1250
(R19)	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	7.51 (-12)	0	-655
(R20)	$\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{iso-C}_3\text{H}_7$	2.16 (-11)	0	-785
(R21) ^a	$\text{CH}_3 + \text{CH}_3 + \text{N}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{N}_2$	1.23 (-27)	-0.784	-310
(R22)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_8$	5.60 (-11)	0	0
(R23)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}_3$	1.70 (-10)	-0.32	66
(R24)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow (\text{E})-\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1.60 (-11)	0	0
(R25)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.60 (-12)	0	0
(R26) ^b	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	8.00 (-11)	0	0
(R27)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	8.00 (-12)	0	0
(R28)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	4.00 (-12)	0	0
(R29)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow n-\text{C}_4\text{H}_{10}$	1.90 (-11)	0	0
(R30)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	3.30 (-11)	0	66
(R31)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1.70 (-11)	0	132

^a Rate constant valid only under the experimental conditions (total pressure and temperature values) of this work.

^b Exit route suppositional.

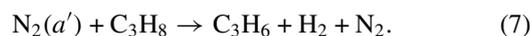
approach is also consistent with the results obtained about by-products, discussed in the following section. However, the proposed dissociation pathways, and the estimated coefficient for the singlet states, should be understood more as primary data rather than definitive ones. These data should be useful for the understanding of non-equilibrium plasmas in the $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture, but more dedicated experiments using other techniques making use of a less complex reactive medium are needed in order to explore in more detail the collisional processes described by reactions (3) and (4). This remark is also valid for other C_2 and C_3 hydrocarbon molecules cited in table 2.

4.4. Propane dissociation products

Table 4 gives the dissociation energies for different bonds in propane and propene molecules. Nitrogen metastable states have enough energy to induce the breaking of either C–C or C–H bonds in C_3H_8 , as can be seen by comparison of the states energy ($A^3\Sigma_u^+$: 6.17 eV, singlets a' : 8.4 eV) with the bonding energy values given in this table.

Therefore reactions (3)–(5) should produce various radicals such as H, CH_3 , C_2H_5 , $n-\text{C}_3\text{H}_7$ and $\text{iso-C}_3\text{H}_7$.

However, we have found that such dissociation pathways (only one atom or radical and the complementary species) are unable to explain experimental results for both hydrogen and propene concentrations (within a factor less than 2), over the whole range of initial propane concentrations studied. The results of the full kinetic scheme plotted in figure 4 were obtained assuming that the propane dissociation products are only hydrogen and propene molecules:



Thus the intermediate excited states C_3H_8^* should dissociate to produce two molecules instead of radicals. Such a process has been suggested to occur for ethane, and to a lesser extent, for ethene based on a comparison of experimental plasma results with modelling [24]. Moreover, it is noteworthy that molecular hydrogen elimination from propane has also been found to be a significant channel for the VUV photo-dissociation of C_3H_8 at 157 nm (7.87 eV) [54], although this dissociation is assigned to the excitation of electronic states with a higher energy value [55].

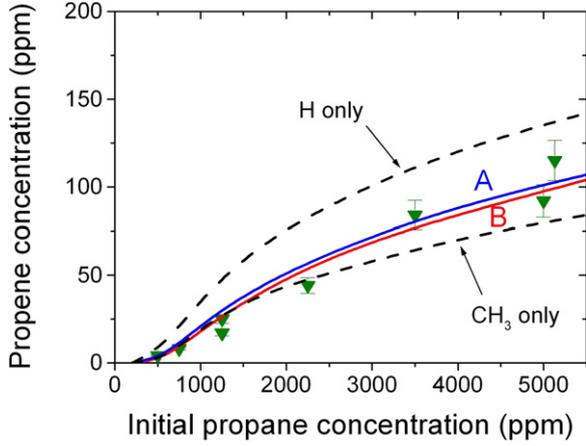
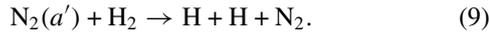
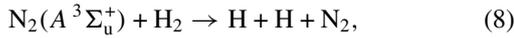
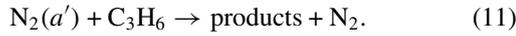
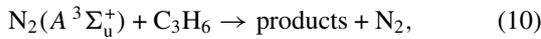


Figure 5. Propene concentration produced per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Lines: model predictions, see text for the corresponding kinetic schemes, with different dissociation pathways for propene.

The quenching of N_2 states by hydrogen is known and it has been taken into account in our model [20, 25], see table 2:



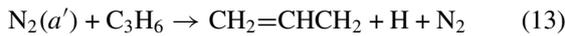
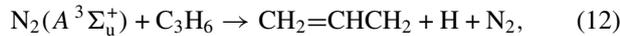
However there is little information in the literature about collisions of $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ with C_3H_6 [20, 43] (only the rate constant value is known), but no data exist for the singlet states. Therefore we have assumed that the two following reactions have the same rate constant, $k_{10} = k_{11} = 2.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$:



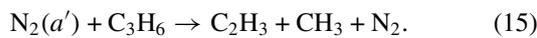
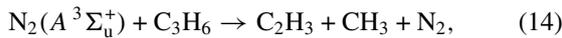
This rate constant was taken from Meyer *et al* [43].

The products and the branching ratios given in table 2 for collisions of the nitrogen states with propene were determined in order to explain the measured concentration values for propene, ethane and methane. In figure 5 the results for C_3H_6 are plotted.

The simplest hypothesis about C_3H_6 dissociation is to consider either the extraction of an hydrogen atom coming from the methyl group:



or the breaking of the C–C bond:



Here we applied the same reasoning as for propane, i.e. an intermediate excited state is produced which promptly dissociates. It gives results plotted in dashed lines in figure 5 (respectively, denoted ‘H only’ and ‘CH₃ only’). The experimental points are within these predictions. For an initial

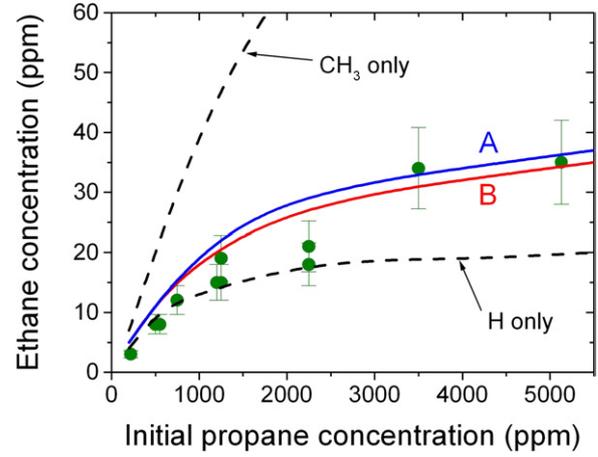
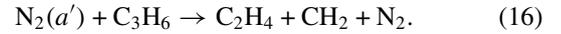


Figure 6. Ethane concentration produced per current pulse in the discharge volume of the UV510 reactor. Lines: model predictions, see text for the corresponding kinetic schemes (A and B: same as in figure 5), with different dissociation pathways for propene.

propane concentration below 2500 ppm, the best agreement is obtained when only reactions (14) and (15) are taken into account. However, the agreement can be roughly achieved on the whole range of propane concentrations, line denoted by A in figure 5 (case A), if one considers that both H and CH₃ are produced with the same probabilities.

The singlet states have enough energy to break the double C=C bond (see table 4), i.e.



Such a reaction is not energetically possible for the $A^3\Sigma_u^+$ state but it cannot *a priori* be disregarded for the a' state, and so it was included in the kinetic scheme, with $k_{14} = 2.8 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, case B (line B in figure 5); in this case reactions (13) and (15) are not taken into account for the singlets. The results for cases A and B are very close. Then the role of reaction (16) on the concentration of propene appears not to be important, and we cannot really conclude about the most probable products of collisions between the singlet states and propene. This remark is also valid for the ethane concentration, as it can be seen in figure 6. However, the ethane concentration is very sensitive to the type of dissociation pathways, H or CH₃, taken into account for the quenching of the N_2 metastable states by propene. If only reaction (14) is considered, and (15) for $N_2(a')$, the concentration is strongly overestimated by the model. Much better agreement, over the whole range of C_3H_8 concentration values studied, between predictions and measurements is achieved for cases A and B (equal probability for the production of H and CH₃), as it was established above for propene, figure 5. The ‘H only’ case is not so far from experimental points in figure 6, but this case is not compatible with measurements for propene.

The dissociation processes given in table 2 for C_2H_4 [20, 24, 26] and C_2H_2 [20, 44] were also taken into account in the full kinetic scheme, for all cases whose results are plotted in figures 5 and 6. For acetylene, in the absence of any data we chose a rate constant for the quenching of $N_2(a')$ a little

higher than the known one for the $A^3\Sigma_u^+$ state [41]. The sum of acetylene and ethene concentrations, denoted hereafter as $[C_2 \text{ unsat.}]$, was measured in our experiment, so we do not discuss separately model results for these two hydrocarbons. The measured $[C_2 \text{ unsat.}]$ values ranges from 10 up to 70 ppm when the initial propane concentration, $[C_3H_8]_0$, increases from 500 up to 5000 ppm. The model predictions for case A agree with measurements for $[C_3H_8]_0$ around 2000 ppm, but it is not so good at lower and higher $[C_3H_8]_0$ values (overestimation of $[C_2 \text{ unsat.}]$ for $[C_3H_8]_0 < 1500$ ppm, underestimation for $[C_3H_8]_0 > 3000$ ppm); nevertheless, the mean difference is only a factor of 2. The model gives an acetylene concentration higher than the ethylene one (concentration ratio between 2.5 and 10). At this stage of our study, a more precise knowledge of the acetylene kinetics is necessary to improve the agreement between computed and measured values for $[C_2 \text{ unsat.}]$. Studies are needed for the N_2/C_2H_2 mixture, in particular in order to get more precise data about collisions between the nitrogen metastable states and C_2H_2 . This is out of the scope of this paper and will be the subject of future works.

4.5. A minimum reaction scheme for propane and for the studied hydrocarbon by-products

In table 5 the most important processes (between neutral species) for propane, propene, ethane, methane and hydrogen are listed. This set of reactions, in addition to the quenching processes of nitrogen states given in table 2 for case A, stands for the minimum kinetic scheme necessary to explain our experimental results. Of course it cannot be used to determine the carbon atom distribution following the electrical excitation of the N_2/C_3H_8 mixture, because some species are considered as non-reactive with radicals or molecules in table 5 and this is not correct for a comprehensive carbon balance. However, this simplified kinetic scheme gives the same results as those displayed in figures 4–6, case A.

5. Overall description of propane conversion

5.1. Experimental results compared with kinetic model predictions

Figure 7 gives final results about the concentrations of propane molecules and of the detected by-products in the N_2/C_3H_8 mixture, per current pulse in the discharge volume, for an initial hydrocarbon concentration value up to 5500 ppm. The dotted line shows the initial concentration, and other lines are model predictions for the full kinetic scheme (case A) discussed in the previous section.

An overall agreement is achieved between computation results and measurements if one considers, over the whole range of initial propane concentration values studied, the relative populations of by-products: the most populated are H_2 and CH_4 , followed by others.

An example of time evolution of species densities is plotted in figure 8(a) (most populated radicals) and figure 8(b) (detected molecules), together with densities of N_2 metastable

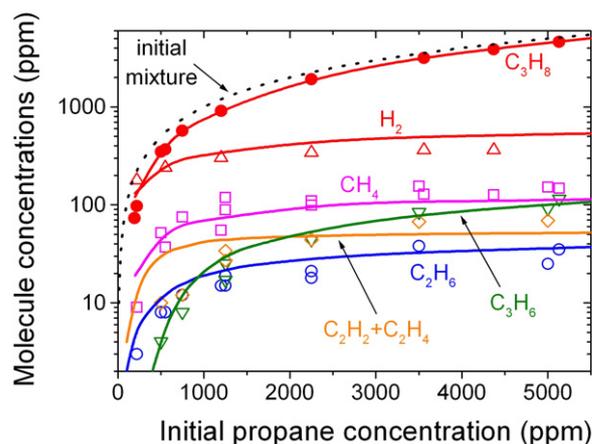


Figure 7. Propane and main by-products concentrations in the discharge volume of the UV510 reactor. Full lines: model predictions; full symbols: C_3H_8 ; open symbols: H_2 (up triangles), CH_4 (squares), C_2H_2 and C_2H_4 (diamond), C_2H_6 (circles), C_3H_6 (down triangles).

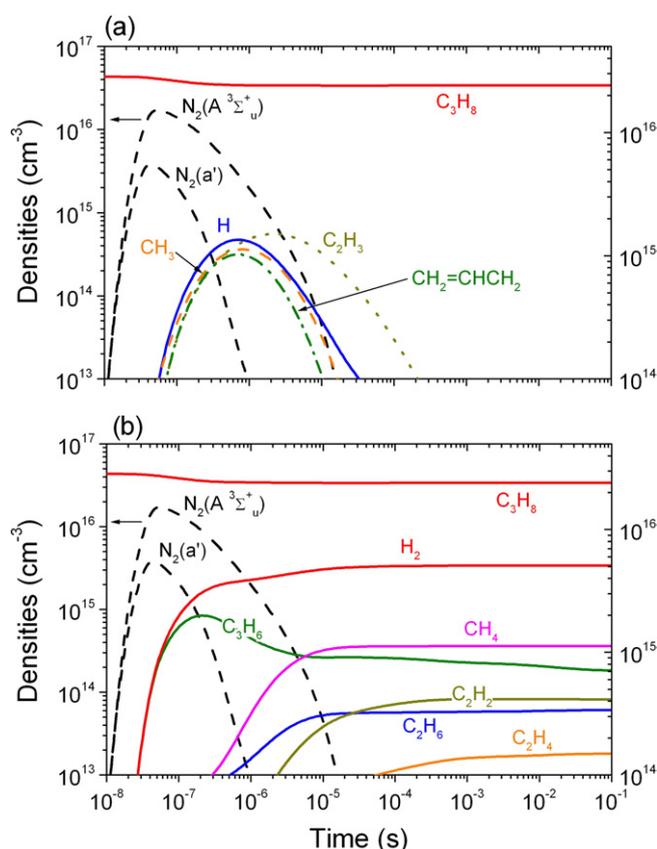


Figure 8. Time evolutions of species as predicted by the self-consistent discharge and kinetic model in the N_2/C_3H_8 mixture at 460 mbar, for 2500 ppm of hydrocarbon. The left-hand Y-axis is for the N_2 metastable states only.

states (dashed lines) and propane. For the chosen conditions the reactivity of the photo-triggered discharge excited mixture at 460 mbar total pressure is ended at 0.1 s (the zero time in these figures corresponds to the time of pre-ionization). The removal of propane arises mainly before 1 μs , and the effect of

Table 6. Predicted concentration (higher than 0.1 ppm) of species (other than those detected and quantified by chromatography) in the late afterglow, under conditions of figure 8.

Molecules	Concentration	
	ppm	ppmC
HCN	90	90
(E)-CH ₂ =CHCH=CH ₂	51	204
CH ₂ =CHCH ₂ CH=CH ₂	42	210
CH ₂ =C=CH ₂	12	36
CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃	9.1	36
CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ CH=CH ₂	5.1	31
(CH ₃) ₂ CHCH=CH ₂	3.4	17
n-C ₄ H ₁₀	2.4	9.6
CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH ₂	1.9	9.5
iso-C ₅ H ₁₂	1.3	6.5
(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂	0.54	3.2
CH ₂ =CHCH ₂ C≡CH	0.44	2.2
iso-C ₆ H ₁₄	0.42	2.5
iso-C ₄ H ₁₀	0.38	1.5
HC≡CC≡CH	0.38	1.5
n-C ₅ H ₁₂	0.31	1.5
C ₂ H ₅ C≡CH	0.29	1.2
CH ₃ C≡CH	0.26	0.8
CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂	0.18	1.1
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH=CH ₂	0.15	0.9

Table A1. Ions and neutral species, radicals and molecules (up to 6 carbon atoms).

N ⁺	N	C	HC≡CC≡CH
N ₂ ⁺	NH	CH	CH ₂ =CHC≡CH
N ₃ ⁺	NH ₂	CH ₂	C ₂ H ₅ C≡CH
N ₄ ⁺	NH ₃	CH ₃	CH ₂ =C=CHCH ₃
C ₂ H ₂ ⁺	N ₂ H	CH ₄	(E)CH ₂ =CHCH=CH ₂
C ₂ H ₃ ⁺	N ₂ H ₂	C ₂	CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃
C ₂ H ₄ ⁺	N ₂ H ₄	C ₂ H	CH ₃ CH=CHCH ₃
C ₂ H ₅ ⁺	CN	C ₂ H ₂	1-C ₄ H ₉
C ₂ H ₆ ⁺	HCN	C ₂ H ₃	n-C ₄ H ₁₀
C ₃ H ₃ ⁺	H ₂ CN	C ₂ H ₄	iso-C ₄ H ₁₀
C ₃ H ₄ ⁺	CH ₂ NH	C ₂ H ₅	CH ₂ =CHCH ₂ C≡CH
C ₃ H ₅ ⁺	CHCN	C ₂ H ₆	CH ₂ =CHCH ₂ CH=CH ₂
HCN ⁺	CH ₂ N ₂ =CH ₂	CH ₂ =C=CH	CH ₃ (CH ₂) ₂ CH=CH ₂
H ₂ CN ⁺		CH ₂ =C=CH ₂	(CH ₃) ₂ CHCH=CH ₂
C ₂ N ⁺		CH ₃ C≡CH	n-C ₅ H ₁₂
CHCN ⁺		CH ₂ =CHCH ₂	iso-C ₅ H ₁₂
		CH ₂ =CCH ₃	CH ₂ =CH(CH ₂) ₂ CH=CH ₂
		CH ₃ CH=CH	CH ₃ (CH ₂) ₃ CH=CH ₂
		C ₃ H ₆	(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH=CH ₂
		n-C ₃ H ₇	n-C ₆ H ₁₄
		iso-C ₃ H ₇	iso-C ₆ H ₁₄
		C ₃ H ₈	(CH ₃) ₂ CHCH(CH ₃) ₂

Table B1. Reaction coefficients are given in units of cm³ s⁻¹.

Reaction	Coefficient
(B1) N ₂ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₃ H ₅ ⁺ + H ₂ + H + N ₂	1.7 (-10)
(B2) N ₂ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₃ + N ₂	3.9 (-10)
(B3) N ₂ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₄ ⁺ + CH ₄ + N ₂	2.2 (-10)
(B4) N ₂ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₃ ⁺ + CH ₃ + H ₂ + N ₂	5.2 (-10)
(B5) N ₂ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₃ H ₇ ⁺ + H + H ₂ + N ₂ + N ₂	1.2 (-10)
(B6) N ₂ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₃ + N ₂ + N ₂	6.7 (-10)
(B7) N ₂ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₄ ⁺ + CH ₄ + N ₂ + N ₂	4.3 (-10)
(B8) C ₂ H ₃ ⁺ + N → CHCN ⁺ + H ₂	2.2 (-10)
(B9) C ₂ H ₃ ⁺ + H → C ₂ H ₂ ⁺ + H ₂	1.0 (-10)
(B10) C ₂ H ₃ ⁺ + CH ₄ → C ₃ H ₅ ⁺ + H ₂	1.9 (-10)
(B11) C ₂ H ₃ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₃ CH=CH	3.35 (-10)
(B12) C ₂ H ₃ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₃ H ₅ ⁺ + C ₃ H ₆	3.35 (-10)
(B13) C ₂ H ₄ ⁺ + H → C ₂ H ₃ ⁺ + H ₂	3.3 (-10)
(B14) C ₂ H ₄ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₃ H ₇ ⁺ + C ₂ H ₅	8.5 (-10)
(B15) C ₂ H ₅ ⁺ + H → C ₂ H ₄ ⁺ + H ₂	1.0 (-11)
(B16) C ₂ H ₅ ⁺ + CH ₄ → C ₃ H ₇ ⁺ + H ₂	9.0 (-14)
(B17) C ₂ H ₅ ⁺ + C ₃ H ₈ → C ₃ H ₇ ⁺ + C ₂ H ₆	6.3 (-10)
(B18) C ₂ H ₅ ⁺ + N → C ₂ H ₄ ⁺ + HCN	1.1 (-10)
(B19) C ₃ H ₅ ⁺ + C ₃ H ₈ → product + C ₂ H ₆	1.8 (-10)

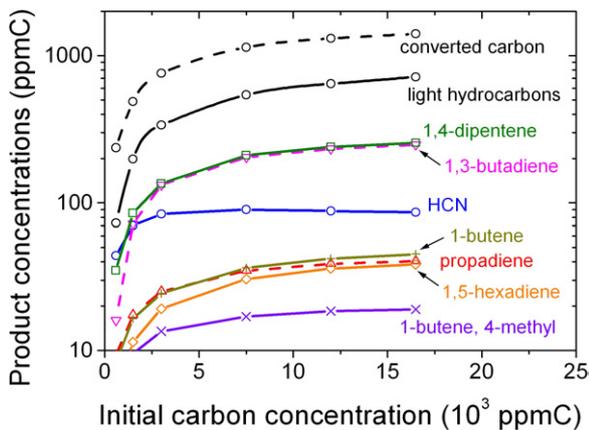


Figure 9. Concentrations (in ppmC) of the most populated carbonated species as predicted by the self-consistent discharge and kinetic model in the N₂/C₃H₈ mixture at 460 mbar, for one current pulse, in the discharge volume. The line denoted as light hydrocarbons refers to the group (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆).

the by-products' dissociation processes (in particular propene) is clearly seen up to a time of 10 μs.

5.2. Predicted carbon atom distribution

The model emphasizes that a significant number of carbonated molecules should be produced for one current pulse in the N₂/C₃H₈ mixture, in the discharge volume. In table 6 the species whose predicted concentration value is higher than 0.1 ppm at 1 s under conditions of figures 8 are given. The molecules HCN, (E)-CH₂=CHCH=CH₂ (1,3-butadiene) and CH₂=CHCH₂CH=CH₂ (1,4-dipentene) are the most populated ones, followed by CH₂=C=CH₂ (propadiene), CH₂=CHCH₂CH₃ (1-butene), CH₂=CH(CH₂)₂CH=CH₂

(1,5-hexadiene) and (CH₃)₂CHCH=CH₂ (1-butene, 4-methyl). The concentrations of these compounds, in ppmC unit, are plotted in figure 9 as a function of the initial carbon concentration, together with the converted carbon and the carbon contained in lighter molecules (CH₄, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆, C₃H₆) which were experimentally detected and quantified.

Cyanic acid has been detected in various experiments about atmospheric pressure discharges in N₂/hydrocarbon (either aliphatic or aromatic) mixtures [31–33, 50, 51]. For the conditions of figure 8, the main processes involved in the production of this molecule are, at a short time during the afterglow, the reaction of the nitrogen atom with the methyl radical to form directly HCN or H₂CN, (R4) and (R5) in table 5, followed by reactions of N and H atoms with H₂CN, (R9) and (R10), and thus the reaction of N with propene, (R8).

Table C1. Reaction coefficients are given by the Arrhenius function $K = AT_g^n \exp(-E/(RT_g))$, where T_g is the gas mixture temperature (in K). A is given in units of $\text{cm}^3 \text{s}^{-1}$ for two body collisions and in $\text{cm}^6 \text{s}^{-1}$ for three body collisions.

	A	n	-E/R
<i>Nitrogen compounds</i>			
(C1) N + CH → CN + H	2.10 (-11)	0	0
(C2) N + CH ₂ → H ₂ + CN	1.60 (-11)	0	0
(C3) H + NH ₂ → NH + H ₂	1.00 (-11)	0	0
(C4) ^a H + HCN + N ₂ → H ₂ CN + N ₂	4.84 (-30)	0	-2440
(C5) NH + NH → NH ₂ + N	3.30 (-13)	0.5	-1000
(C6) NH + NH ₂ → H + N ₂ H ₂	5.25 (-11)	0	-500
(C7) NH ₂ + NH ₂ → H ₂ + N ₂ H ₂	6.60 (-11)	0	-6000
(C8) NH ₂ + NH ₂ → NH + NH ₃	8.30 (-11)	0	-5030
(C9) NH ₂ + NH ₂ → N ₂ H ₄	8.00 (-11)	0	0
(C10) H ₂ CN + H ₂ CN → CH ₂ N ₂ =CH ₂	2.00 (-12)	0	0
(C11) H ₂ CN + H ₂ CN → HCN + CH ₂ NH	3.85(-12)	0	0
<i>Propane reactions</i>			
(C12) H + C ₃ H ₈ → H ₂ + n-C ₃ H ₇	2.20 (-18)	2.54	-3400
(C13) H + C ₃ H ₈ → H ₂ + iso-C ₃ H ₇	2.16 (-18)	2.40	-2250
(C14) CH + C ₃ H ₈ → H + CH ₂ =CHCH ₂ CH ₃	1.91 (-10)	0	240
(C15) CH ₂ + C ₃ H ₈ → n-C ₄ H ₁₀	8.14 (-12)	0	-3330
(C16) C ₂ H + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₂ + n-C ₃ H ₇	6.00 (-12)	0	0
(C17) C ₂ H + C ₃ H ₈ → C ₂ H ₂ + iso-C ₃ H ₇	2.00 (-12)	0	0
(C18) H + iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈	3.32 (-11)	0	0
(C19) C ₂ H ₃ + iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + C ₂ H ₂	2.54 (-10)	-0.7	0
(C20) C ₂ H ₃ + n-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + C ₂ H ₂	2.00 (-12)	0	0
(C21) C ₂ H ₅ + iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + C ₂ H ₄	3.06 (-11)	-0.35	0
(C22) C ₂ H ₅ + n-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + C ₂ H ₄	1.92 (-12)	0	0
(C23) CH ₂ =CHCH ₂ + iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + CH ₂ =C=CH ₂	7.61 (-12)	-0.35	66
(C24) CH ₂ =CHCH ₂ + n-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + CH ₂ =C=CH ₂	1.20 (-12)	0	66
(C25) iso-C ₃ H ₇ + iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆	4.25 (-12)	0	0
(C26) iso-C ₃ H ₇ + n-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆	2.69 (-14)	-0.35	0
(C27) n-C ₃ H ₇ + n-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₈ + C ₃ H ₆	2.81 (-12)	0	0
<i>Other reactions</i>			
(C28) H + H + N ₂ → H ₂ + N ₂	1.50 (-29)	-1.30	0
(C29) H + CH → H ₂ + C	1.00 (-12)	0.5	-4000
(C30) H + CH ₂ → H ₂ + CH	1.00 (-11)	0	900
(C31) H + CH ₃ → H ₂ + CH ₂	1.00 (-10)	0	-7600
(C32) H + CH ₄ → H ₂ + CH ₃	2.20 (-20)	3	-4050
(C33) H + C ₂ H → C ₂ H ₂	3.00 (-10)	0	0
(C34) ^a H + C ₂ H ₂ + N ₂ → C ₂ H ₃ + N ₂	5.69 (-31)	-0.021	-1120
(C35) ^a H + C ₂ H ₄ + N ₂ → C ₂ H ₅ + N ₂	4.87 (-27)	-1.12	-1440
(C36) H + C ₂ H ₄ → C ₂ H ₃ + H ₂	9.00 (-10)	0	-7500
(C37) H + C ₂ H ₅ → C ₂ H ₄ + H ₂	3.00 (-12)	0	0
(C38) H + C ₂ H ₆ → H ₂ + C ₂ H ₅	2.40 (-15)	1.5	-3730
(C39) H + CH ₂ =C=CH ₂ → CH ₂ =CHCH ₂	2.00 (-13)	0	-1510
(C40) H + CH ₂ =C=CH ₂ → CH ₂ =CCH ₃	1.41 (-11)	0	-1010
(C41) H + CH ₃ C≡CH → CH ₂ =CHCH ₂	3.32 (-11)	0	-1200
(C42) H + CH ₃ C≡CH → CH ₃ CH=CH	9.61 (-12)	0	-1560
(C43) H + CH ₃ C≡CH → CH ₂ =CCH ₃	1.08 (-11)	0	-1010
(C44) H + CH ₂ =CCH ₃ → H ₂ + CH ₂ =C=CH ₂	2.00 (-11)	0	0
(C45) H + C ₃ H ₆ → CH ₂ =CCH ₃ + H ₂	6.48 (-19)	2.5	-2930
(C46) H + C ₃ H ₆ → n-C ₃ H ₇	2.16 (-11)	0	-1640
(C47) H + iso-C ₃ H ₇ → C ₃ H ₆ + H ₂	6.00 (-12)	0	0
(C48) H + n-C ₃ H ₇ → H ₂ + C ₃ H ₆	3.00 (-12)	0	0
(C49) CH + H ₂ → CH ₂ + H	1.20 (-10)	0	-1760
(C50) CH + H ₂ → CH ₃	1.20 (-10)	0	-1760
(C51) CH + CH ₄ → C ₂ H ₄ + H	5.00(-11)	0	200
(C52) CH + C ₂ H ₂ → H + C ₂ H ₃	3.50 (-10)	0	61
(C53) CH + C ₂ H ₄ → CH ₂ =CHCH ₂	2.20 (-10)	0	173
(C54) CH + C ₂ H ₆ → n-C ₃ H ₇	1.80 (-11)	0	132
(C55) CH + CH ₃ C≡CH → C + CH ₂ =CCH ₃	4.60 (-10)	0	0
(C56) CH ₂ + CH ₂ → C ₂ H ₂ + H ₂	2.00 (-11)	0	-400
(C57) CH ₂ + CH ₂ → C ₂ H ₂ + H + H	1.80 (-10)	0	-400
(C58) CH ₂ + CH ₃ → C ₂ H ₄ + H	7.00 (-11)	0	0
(C59) CH ₂ + C ₂ H → CH + C ₂ H ₂	3.00 (-11)	0	0
(C60) CH ₂ + C ₂ H ₂ → CH ₃ C≡CH	2.00 (-11)	0	-3330
(C61) CH ₂ + C ₂ H ₃ → CH ₃ + C ₂ H ₂	3.00 (-11)	0	0

Table C1. Continued

	A	n	-E/R	
(C62)	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6$	5.20 (-12)	0	-2600
(C63)	$\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	3.00 (-11)	0	0
(C64)	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_4$	8.00 (-11)	0	0
(C65)	$\text{CH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow (\text{E})\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{H}$	4.00 (-10)	0	0
(C66)	$\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCH}_3$	2.71 (-12)	0	-2660
(C67)	$\text{CH}_2 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	5.00 (-11)	0	0
(C68)	$\text{CH}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_3$	3.00 (-12)	0	0
(C69)	$\text{CH}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	3.00 (-11)	0	0
(C70)	$\text{CH}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}$	1.14 (-20)	2.74	-4740
(C71)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH} + \text{H}$	4.00 (-11)	0	0
(C72)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2$	1.00 (-12)	0	-3900
(C73)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_4$	6.50 (-13)	0	0
(C74)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_3$	5.90 (-12)	0	-5600
(C75)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{n-C}_3\text{H}_7$	3.50 (-13)	0	-3700
(C76)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	1.90 (-12)	0	0
(C77)	$\text{CH}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	2.50 (-31)	6.0	-3040
(C78)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH} \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CHCH}_3$	2.50 (-12)	0	0
(C79)	$\text{CH}_3 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_4 + \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	5.00 (-12)	-0.32	66
(C80)	$\text{CH}_3 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{iso-C}_4\text{H}_{10}$	2.26 (-9)	-0.68	0
(C81)	$\text{CH}_3 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	1.56 (-13)	0.68	0
(C82)	$\text{CH}_3 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{n-C}_4\text{H}_{10}$	3.20 (-10)	-0.32	0
(C83)	$\text{CH}_3 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{CH}_4$	4.96 (-13)	-0.32	0
(C84)	$\text{C}_2\text{H} + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{H}$	1.80 (-11)	0	-1090
(C85)	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{CH}_3$	3.00 (-12)	0	-250
(C86)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{C}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	3.00 (-12)	0	0
(C87)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H} \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH}$	3.00 (-11)	0	0
(C88)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{HC}\equiv\text{CC}\equiv\text{CH} + \text{H}$	1.50 (-10)	0	0
(C89)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	1.60 (-12)	0	0
(C90)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_3 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH}$	3.00 (-11)	0	0
(C91)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHC}\equiv\text{CH} + \text{H}$	2.00 (-11)	0	0
(C92)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_4$	3.00 (-12)	0	0
(C93)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH} + \text{CH}_3$	3.00 (-12)	0	0
(C94)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_2 + \text{C}_2\text{H}_5$	6.00 (-12)	0	0
(C95) ^b	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{C}\equiv\text{CH}$	8.00 (-11)	0	0
(C96)	$\text{C}_2\text{H} + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	1.20 (-11)	0	0
(C97)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_3$	2.00 (-11)	0	0
(C98)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{C}_2\text{H}_2$	6.00 (-12)	0	0
(C99)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{C}\equiv\text{CH} + \text{CH}$	2.00 (-11)	0	0
(C100)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}=\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_2$	2.00 (-12)	0	0
(C101)	$\text{C}_2\text{H} + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow \text{CH}_2=\text{CCH}_3 + \text{C}_2\text{H}_2$	2.00 (-12)	0	0
(C102)	$\text{C}_2\text{H} + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	6.00 (-12)	0	0
(C103)	$\text{C}_2\text{H} + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH} + \text{C}_2\text{H}_5$	2.00 (-11)	0	0
(C104)	$\text{C}_2\text{H} + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_2$	1.00 (-11)	0	0
(C105)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{H}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$	5.00 (-20)	2.63	-4300
(C106)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{CH}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{CH}_3$	2.50 (-24)	4.02	-2750
(C107)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_4$	8.00 (-13)	0	0
(C108)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H} + \text{C}_2\text{H}_6$	8.00 (-13)	0	0
(C109)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_2\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_2\text{H}_5$	1.00 (-21)	3.3	-5290
(C110)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{C}_3\text{H}_6 \rightarrow (\text{E})\text{CH}_2=\text{CHCH}=\text{CH}_2 + \text{CH}_3$	1.20 (-12)	0	-2520
(C111)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}=\text{CH}_2$	1.41 (-9)	-0.7	0
(C112)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.54 (-10)	-0.7	0
(C113)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1.60 (-11)	0	0
(C114)	$\text{C}_2\text{H}_3 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	2.00 (-12)	0	0
(C115)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_2 \rightarrow \text{radical products}$	5.60 (-14)	0	-3520
(C116)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{1-C}_4\text{H}_9$	1.80 (-13)	0	-3670
(C117)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{C}_2\text{H}_5 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_4$	2.40 (-12)	0	0
(C118)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_6 + \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2$	1.60 (-12)	0	66
(C119)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{C}_3\text{H}_6$	4.30 (-12)	0	66
(C120)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{iso-C}_5\text{H}_{12}$	1.91 (-10)	-0.35	0
(C121)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$	3.82 (-11)	-0.35	0
(C122)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{n-C}_5\text{H}_{12}$	3.30 (-11)	0	0
(C123)	$\text{C}_2\text{H}_5 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_2\text{H}_6$	2.41 (-12)	0	0
(C124)	$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH} + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{radical products}$	8.30 (-15)	0	0
(C125)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{CH}_2=\text{CHCH}_2 \rightarrow \text{CH}_2=\text{C}=\text{CH}_2 + \text{C}_3\text{H}_6$	1.00 (-13)	0	132
(C126)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	3.80 (-11)	-0.35	66

Table C1. Continued

(C127)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}_2\text{CH}=\text{CH}_2$	1.90 (-10)	-0.35	66
(C128)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_6 + \text{C}_3\text{H}_6$	2.40 (-12)	0	66
(C129)	$\text{CH}_2=\text{CHCH}_2 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}=\text{CH}_2$	3.40 (-11)	0	66
(C130)	$\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{iso-C}_3\text{H}_7 \rightarrow (\text{CH}_3)_2\text{CHCH}(\text{CH}_3)_2$	5.40 (-10)	-0.7	0
(C131)	$\text{iso-C}_3\text{H}_7 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{iso-C}_6\text{H}_{14}$	2.13 (-10)	-0.35	0
(C132)	$\text{n-C}_3\text{H}_7 + \text{n-C}_3\text{H}_7 \rightarrow \text{n-C}_6\text{H}_{14}$	1.69 (-11)	0	0

^a Rate constant valid only under the experimental conditions (total pressure and temperature values) of this work.

^b Exit route suppositional.

1,3-butadiene is produced mainly by the reaction of CH_2 with $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ((C65) in appendix C) and by the self-reaction of C_2H_3 ((R24) in table 5), whereas 1,4-dipentene should be obtained by addition of C_2H_3 to $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2$ ((R26), the exit route of this reaction is suppositional), all these radicals coming from C_3H_6 . Nitrogen states are also efficiently quenched by 1,3-butadiene [20] and probably also by 1,4-dipentene, but we have checked for 1,3-butadiene that such collisions have a negligible effect on the results presented above. The quenching of N_2 states by HCN [20] also has a weak influence.

All the species cited above were not identified by chromatography in the total device volume. Species should be detectable at the condition that, firstly, the produced concentration is high enough in the discharge volume and, secondly, it is not effectively treated by the following current pulse after dilution (dilution factor equal to 180). According to the results displayed in figure 2, it appears to be fulfilled for hydrogen and light hydrocarbons.

6. Conclusion

The removal and conversion processes of propane in $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixtures (concentration of hydrocarbon molecules up to 5500 ppm) energized by a photo-triggered discharge (homogeneous plasma) were studied at 460 mbar total pressure by chromatography and comparison of experimental results with predictions of a 0D self-consistent discharge and detailed plasma kinetic model.

Quenching of nitrogen metastable states is the most important process for the removal of the hydrocarbon molecule. As previously found for ethane, the estimated rate constant for collisions of the singlet states with C_3H_8 , $3.0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \text{ s}^{-1}$, is more than two order of magnitude higher than the one for the $A^3\Sigma_u^+$ state. The more probable dissociation products are H_2 and C_3H_6 . Following the removal of propane, the carbon atoms are distributed amongst many compounds. The most populated ones are HCN, CH_4 , C_2H_2 , C_2H_4 , C_2H_6 , C_3H_6 , 1,3-butadiene and probably 1,4-dipentene. The propene molecule is also efficiently dissociated by the quenching processes of N_2 states, and probably leads to the production of hydrogen atoms and methyl radicals with equivalent probabilities. The hydrogen molecule is the most populated by-product coming from the $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ mixture excited by the photo-triggered discharge.

Further studies should be dedicated to a more precise analysis of minor by-products (identification of compounds

and measurement of their concentrations). The relative production of acetylene and ethene also deserves to be studied in more detail. In this way experiments and modelling of the C_2H_2 removal by a photo-triggered discharge should be of interest. Moreover, our results are deduced from a global analysis of the $\text{N}_2/\text{C}_3\text{H}_8$ plasma kinetics. More dedicated experiments for each proposed dissociation mechanism should provide more information on such processes.

Acknowledgments

This work was supported by the French National Agency of Research (Agence Nationale pour la Recherche) under contract no ANR-05-BLAN-0181.

Appendix A.

Ions and neutral species taken into account in the model, for the full kinetic scheme (except nitrogen molecular excited states, see [23]) are given in table A1.

Appendix B.

The kinetic processes taken into account in the model for collisions between carbonated ions and molecules given in appendix A are listed in table B1.

Appendix C.

The kinetic processes taken into account in the model for neutral species given in appendix A are listed in table C1.

References

- [1] Yamamoto T 1999 *J. Hazard. Mater. B* **67** 165
- [2] Dorai R and Kushner M 2000 *J. Appl. Phys.* **88** 3739
- [3] Shin H-H and Yoon W-S 2003 *Plasma Chem. Plasma Process.* **23** 681
- [4] Jarrige J and Vervisch P 2006 *J. Appl. Phys.* **99** 113303
- [5] Hill S, Whitehead J and Zhang K 2007 *Plasma Process. Polym.* **4** 710
- [6] Aubry O and Cormier J-M 2009 *Plasma Chem. Plasma Process.* **29** 13
- [7] Wang F, Jiang C, Kuthi A, Gundersen M, Brophy C, Sinibaldi J and Lee L 2004 *42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit (Reno, NV, 5–8 January 2004)* paper AIAA-2004-0834

- [8] Rosocha L, Coates D, Platts D and Stange S 2004 *Phys. Plasmas* **11** 2950
- [9] Starikovskaia S 2006 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **39** R265
- [10] Pancheshnyi S, Lacoste D, Bourdon A and Laux C 2006 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 2478
- [11] Kim Y, Ferreri V, Rosocha L, Anderson G, Abbate S and Kim K-T 2006 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **34** 2532
- [12] Kosarev I, Aleksandrov N, Kindysheva S, Starikovskaia S and Starikovskii A 2009 *Combust. Flame* **156** 221
- [13] Adamovich I, Choi I, Jiang N, Kim J-H, Keshav S, Lempert W, Mintussov E, Nishihara M, Saminy M and Uddi M 2009 *Plasma Sources Sci. Technol.* **18** 034018
- [14] Chingsungnoen A, Wilson J, Amornkitbamrung V, Thomas C and Burinprakhon T 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 434
- [15] Chouki A 1994 *PhD Thesis* Université Paul Sabatier, France
- [16] Huo W and Kim Y-K 1999 *IEEE Trans. Plasma Sci.* **27** 1225
- [17] Shirai T, Tabata T, Tawara H and Itikawa Y 2002 *At. Data Nucl. Data Tables* **80** 147
- [18] Janev R and Reiter D 2004 *Collision Processes of Hydrocarbon Species in Hydrogen Plasmas: II. Ethane & Propane Families* Juel-Report 4005, <http://www.eirene.de>
- [19] Callear A and Wood P 1971 *Trans. Faraday Soc.* **67** 272
- [20] Herron J 1999 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** 1453
- [21] Lacour B, Puech V and Pasquiers S 2003 *Recent Res. Dev. Appl. Phys.* **6** 149
- [22] Magne L, Blin-Simiand N, Gadonna K, Jeanney P, Jorand F, Pasquiers S and Postel C 2009 *Eur. Phys. J.: Appl. Phys.* **47** 22816
- [23] Magne L, Pasquiers S, Blin-Simiand N and Postel C 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 3112
- [24] Magne L, Pasquiers S, Gadonna K, Jeanney P, Blin-Simiand N, Jorand F and Postel C 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 165203
- [25] Piper L 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1625
- [26] Fresnet F, Baravian G, Magne L, Pasquiers S, Postel C, Puech V and Rousseau A 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 4118
- [27] Magne L, Pasquiers S, Edon V, Jorand F, Postel C and Amorim J 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38** 3446
- [28] Rosocha L and Korzekwa R 1999 *J. Adv. Oxid. Technol.* **4** 247
- [29] Yan K, van Heesch E, Pemen A and Huijbrechts A 2001 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **21** 107
- [30] Blin-Simiand N, Jorand F, Magne L, Pasquiers S, Postel C and Vacher J-R 2008 *Plasma Chem. Plasma Proc.* **28** 429
- [31] Blin-Simiand N, Pasquiers S, Jorand F, Postel C and Vacher J-R 2009 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42** 122003
- [32] Blin-Simiand N, Koeta O, Pasquiers S, Bary A, Jorand F, Magne L and Postel C 2009 *XIXth Int. Symp. on Plasma Chemistry (Bochum, Germany)*
- [33] Blin-Simiand N, Jorand F, Magne L, Pasquiers S and Postel C 2008 *11th Int. Symp. on High Pressure Low Temperature Plasma Chemistry (St Pierre d'Oléron, France)*
- [34] Rozoy M, Postel C and Puech V 1999 *Plasma Sources Sci. Technol.* **8** 337
- [35] Fresnet F, Baravian G, Magne L, Pasquiers S, Postel C, Puech V and Rousseau A 2002 *Plasma Sources Sci. Technol.* **11** 152
- [36] Pasquiers S, Postel C, Magne L, Puech V and Lombardi G 2004 *J. Adv. Oxid. Technol.* **7** 108
- [37] Kossyi I, Kostinsky A, Matveyev A and Silakov V 1992 *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** 207
- [38] IUPAC Subcommittee on Gas Kinetic Data Evaluation, <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk/>
- [39] Mallard W, Westley F, Herron J, Hampson R and Frizzell D 1998 *NIST Chemical Kinetics Database* (version 2Q98) (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology) and on the web: <http://kinetics.nist.gov/kinetics/index.jsp>
- [40] Herron J 1999 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **28** 1453
- [41] Anicich V 1993 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **22** 1469
- [42] Tsang W 1988 *J. Phys. Chem. Ref. Data* **17** 887
- [43] Meyer J, Klosterboer D and Setser D 1971 *J. Chem. Phys.* **55** 2084
- [44] Bohmer E and Hack W 1991 *Z. Phys. Chem.* **170** 15
- [45] Clark W and Setser D 1980 *J. Phys. Chem.* **84** 2225
- [46] Golde M 1988 *Int. J. Chem. Kinet.* **20** 75
- [47] Tao W, Golde M, Ho G and Moyle A 1987 *J. Chem. Phys.* **87** 1045
- [48] Golde M, Ho G, Tao W and Thomas J 1989 *J. Phys. Chem.* **93** 1112
- [49] Pintassilgo C, Jaoul C, Loureiro J, Belmonte T and Czerwiec T 2007 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40** 3620
- [50] Pringle K, Whitehead J, Wilman J and Wu J 2004 *Plasma Chem. Plasma Process.* **24** 421
- [51] Jauberteau J, Jauberteau I, Cinelli M and Aubretton J 2002 *New J. Phys.* **4** 39.1
- [52] Legrand J-C, Damiy A-M, Hrach R and Hrachova V 1997 *Contrib. Plasma Phys.* **37** 521
- [53] Frisch M et al 2004 *Gaussian 03*, Revision C.02, Gaussian Inc., Wallingford, CT
- [54] Wu S, Lin J, Lee Y and Yang X 2000 *J. Chem. Phys.* **112** 8027
- [55] Galasso V 1992 *Chem. Phys.* **161** 189

Bibliographie

- [1] A. Chouki. *Détermination des sections efficaces de collision électron-molécule dans l'éthane, le propane et l'isobutane*. PhD thesis, Université de Toulouse 3, Toulouse, France, 1994.
- [2] Myriam Rozoy. *Etude d'une décharge photo-déclenchée dans l'air. Application au traitement des effluents gazeux*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 1997.
- [3] Yu. P. Raizer. *Gas discharges*. Springer-Verlag, 1987.
- [4] S.M. Starikovskaia, N.B. Anikin, S.V. Pancheshnyi, D.V. Zatsepin, and A.Yu. Starikovskii. Pulsed breakdown at high overvoltage : development, propagation and energy branching. *Plasmas sources Sci. Technology*, 10 :344–355, 2001.
- [5] E. M. van Veldhuizen and W. R. Rutgers. Corona discharges : fundamentals and diagnostics. *Invited paper, Proc. Frontiers in Low. Temp. Plasma Diagn. IV, Rodulc, The netherlands*, pages 40–49, mars 2001.
- [6] H. Raether. *Electron avalanches and breakdown in gases*. Butterworths, 1964.
- [7] M. B. Zheleznyak, A. K. Mnatsakanyan, and S. V. Sizykh. *High Temp.*, 20 :357, 1982.
- [8] A. A. Kulikovskiy. The role of photoionization in positive streamer dynamics. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 33 :1514–24, 2000.
- [9] E.E. Kunhardt and W.W. Byszewsky. Development of overvoltage breakdown at high gas pressure. *Phys. Rev. A*, 21 :2069–2077, 1980.
- [10] L.V. Tarasova, L.N. Khudyakova, T.V. Loiko, and V.A. Tsukerman. The fast electron and x-radiation of nanosecond pulsed discharges at pressures of 0,1 - 760 torr. *ibid.*, 44 :564–568, 1974.

- [11] L. P. Babich, T. V. Loiko, and V. A. Tsukerman. High-voltage nanosecond discharge in a dense gas at a high overvoltage with runaway electrons. *Sov. Phys. Usp.*, 33 :521–40, 1990.
- [12] Nguyen C.V., van Deursen A.P.J., and Erbert U. Multiple x-ray bursts from long discharges in air nguyen. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 41.
- [13] J.R. Dwyer et al. Energetic radiation produced during rocket-triggered lightning. *Science*, 299(5607) :694–697, juin 2003.
- [14] N. Yu Babaeva and G. V. Naidis. Two-dimensional modelling of positive streamer dynamics in non-uniform electric fields in air. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 29 :2423–31, 1996.
- [15] E. Marode, D. Djermoune, P. Dessante, C. Deniset, P. Ségur, F. Bastien, A. Bourdon, and C.O. Laux. Physics and applications of atmospheric non-thermal air plasma with reference to environment. *Plasma Phys. Control. Fusion*, 51, 2009.
- [16] C. Wu and E.E. Kunhardt. Formation and propagation of streamers in N2 and N2-SF6 mixtures. *Phys. Rev. A*, 37(11) :4396–4406.
- [17] E.E. Kunhardt and Y. Tzeng. Development of an electron avalanche and its transition into streamers. *Phys. Rev. A*, 38(3) :1410–21, 1988.
- [18] E. M. van Veldhuizen and W. R. Rutgers. Pulsed positive corona streamer propagation. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 35 :2169–79, 2002.
- [19] Erbert Ute and Sentman Davis D. Streamers, sprites, leaders, lightning : from micro- to macroscales. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 41, 2008.
- [20] N. Liu and V.P. Pasko. Effects of photoionization on propagation and branching of positive and negative streamers in sprites. *J. Geophys. Res.*, 109, 2004.
- [21] Emanuel Marode. *J. Appl. Phys.*, 46 :2005–2016, 1975.
- [22] R. S. Sigmond. The residual streamer channel : Return strokes and secondary streamers. *J. Appl. Phys.*, 56 :1355–1369, 1984.
- [23] A. Aigneray and E. Morillon. Allumage et phase initiale de la combustion. Technical Report 45, Renault, Paris, mai 1997.
- [24] Rudolf Maly. *Fuel economy in road vehicles powered by spark ignition engines*, chapter 3. Hilliard, Springer, 1984.

- [25] J.D. Dale, M.D. Checkel, and P.R. Smy. Application of high energy systems to engines. *Prog. Energy Combustion. Sci.*, 23 :379–398, 1997.
- [26] M. Weis and N. Zarzalis. Model, software development for calculation of markstein numbers and ignition energies. Technical report, Safinex, 2004.
- [27] M. Weis and N. Zarzalis. Calculation of markstein numbers, their influence on the minimum ignition energy and implementation of practical software. Technical report, Safinex, 2006.
- [28] B. Eliasson, U. Kogelschatz, and W. Egli. Dielectric-barrier discharges. principles and applications. *J. Phys. IV*, 7 :47–66, 1997.
- [29] M. A. Bagirov, N. E. Nuraliev, and M. A. Kurbanov. Investigation of discharge in air gap with dielectric and technique for determination of number of partial discharges. *J. Tech. Phys.*, 43 :629, 1972.
- [30] M. A. Bagirov, K. S. Burziev, and M. A. Kurbanov. Investigation of energetic parameters of discharge in air between electrodes covered by dielectric at low pressures. *J. Tech. Phys.*, 49 :339, 1979.
- [31] I. Muller. Selforganized filaments in dielectric barrier glow discharges. *IEEE Trans. Plasma Science*, 27 :20, 1999.
- [32] K.V. Kozlov, H-E. Wagner, R. Brandenburg, and P. Michel. Spatio-temporally resolved spectroscopic diagnostics of the barrier discharge in air at atmospheric pressure. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :3164–76, 2001.
- [33] C. Lukas, M. Spaan, V. Schulz-von der Gathen, M. Thomson, R. Wegst, H.F. Doebele, and M. Neiger. Dielectric barrier discharges with steep voltage rise : mapping of atomic nitrogen in single filaments measured by laser induced fluorescence spectroscopy. *Plasmas sources Sci. Technology*, 10 :445–50, 2001.
- [34] R. Ono, Y. Yamashita, K. Takezawa, and T. Oda. Behaviour of atomic oxygen in a pulsed dielectric barrier discharge measured by laser-induced fluorescence. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 38 :2812–16, 2005.
- [35] N.K. Bibinov, A.A. Fateev, and K. Wiesemann. Variations of the gas temperature in He/N₂ barrier discharges. *Plasmas sources Sci. Technology*, 10 :579–88, 2001.

- [36] J.M. Williamson, P. Bletzinger, and B.N. Ganguly. Gas temperature determination in N₂/ar dielectric barrier discharge by diode-laser absorption spectroscopy and resolved plasma emission. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 37 :1658–63, 2004.
- [37] N.B. Anikin, E.I. Mintoussov, S. Pancheshnyi, D.V. Roupasov, V.E. Sych, and A.Yu. Starikovskii. Nonequilibrium plasmas and its applications for combustion and hypersonic flow control. 2003.
- [38] K. Criner. *Stabilisation de flammes de diffusion turbulentes assistée par plasma hors-équilibre et par champ électrique*. PhD thesis, Université de Rouen, 2008.
- [39] L.A. Rosocha, D.M. Platts D. Coates, and S. Stange. Plasma-enhanced combustion of propane using a silent discharge. *Physics of Plasmas*, 11 :2950–2956, 2004.
- [40] A.G. Gaydon and H.G. Wolfhard. *Flame : their structure, radiation and temperature* Wolf. London : UK, chapman & hall edition, 1970.
- [41] Y. Kim, V.W. Ferreri, L.A. Rosocha, K.A. Graydon, S. Abbate, and K. Kwan-Tae. Effect of plasma chemistry on activated plasma/air flames. *IEEE Trans. Plasma Science*, 34(6) :2532–2536, decembre 2006.
- [42] L.A. Rosocha, Y. Kim, G.K. Anderson, J.O. Lee, and S. Abbate. Decomposition of ethane in atmospheric-pressure dielectric-barrier discharges : Experiments. *IEEE Trans. Plasma Science*, 34(6), 2006.
- [43] X. Jaffrezic. *Etude de l'amorçage de la combustion dans un mélange air-propane par un plasma non thermique. Application à l'optimisation de l'allumage sur un moteur*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 1995.
- [44] S. Achat. *Etude d'un Plasma de Décharge pour le Déclenchement des Réactions de Combustion dans un Mélange Air-Propane*. PhD thesis, Université Paris Sud 11, 1992.
- [45] F. Auzas. *Décharge radiofréquence produite dans les gaz à pression élevée pour le déclenchement de combustion*. PhD thesis, Université Paris Sud 11, Décembre 2008.
- [46] N. Chintala, A. Bao, G Lou, and I.V. Adamovich. Measurements of combustion efficiency in nonequilibrium rf plasma-ignited flows. *Combustion and flame*, 144 :744–756, 2006.

- [47] R. Delorme. *Applications des décharges de type streamer nanoseconde aux domaines de la combustion et de la spectroscopie*. PhD thesis, Université de Rouen, 2004.
- [48] *Spatio-temporal post-discharge analysis of nanosecond scale discharges in atmospheric pressure air*, Paris - France, Octobre 2010.
- [49] F. Wang, A. Kuthi, and A. Gundersen. Technology for transient plasma ignition. *42nd AIAA Aerospace Sciences Meeting, Reno*, 2005.
- [50] E. Eliasson and U. KogelSchatz. *J. Phys. B : At. Mol. Phys.*, 19 :1241, 1979.
- [51] J Liu, F. Wang, G Li, A. Kuthi, J. Gutmark, P.D. Ronney, and A. Gundersen. Transient plasma ignition. *IEEE Trans. Plasma Science*, 33, 2005.
- [52] M. Alden, H. Edner, G. Holmstedt, S. Svanberg, and T. Hogberg. Single-pulse laser-induced OH fluorescence in an atmospheric flame, spatially resolved with a diode array detector. *Appl. Optics*, 21(7) :1236–1240.
- [53] J. Liu, F. Wang, L.C. Lee, N. Theiss, P.D. Ronney, and M.A. Gundersen. Effect of discharge energy and cavity geometry on flame ignition by transient plasma. 2004.
- [54] J. Liu, F. Wang, L.C. Lee, P.D. Ronney, and M.A. Gundersen. Effect of fuel type on flame ignition by transient plasma discharges. 2004.
- [55] P. Tardiveau. *Contribution à l'étude du déclenchement de la combustion par décharge électrique en milieu diphasique*. PhD thesis, Université Paris-Sud 11, 2002.
- [56] S. Pancheshnyi, D.A. Lacoste, A. Bourdon, and C.O. Laux. Ignition of propane-air mixtures by a repetitively pulsed nanosecond discharge. *IEEE Trans. Plasma Science*, 34(6), decembre 2006.
- [57] I.N. Kosarev, N.L. Aleksandrov, S.V. Kindysheva, S.M. Starikovskaia, and A.Yu. Starikovskii. Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma : CH₄-containing mixtures. *Combustion and flame*, 154(3) :569–586, 2008.
- [58] I.N. Kosarev, N.L. Aleksandrov, S.V. Kindysheva, S.M. Starikovskaia, and A.Yu. Starikovskii. Kinetics of ignition of saturated hydrocarbons by nonequilibrium plasma : C₂H₆- to C₅H₁₂-containing mixtures. *Combustion and flame*, 156(1) :221–233, 2009.
- [59] S.A. Bozhenkov, S.M. Starikovskaia, and A.Yu. Starikovskii. Nanosecond gas discharge ignition of H₂ - and CH₄ - containing mixtures. *Combustion and flame*, (133), 2003.

- [60] S.M. Starikovskaia, E.N. Kukaev, A.Yu. Kuksin, M.M. Nudnova, and A.Yu. Starikovskii. Analysis of the spatial uniformity of the combustion of a gaseous mixture initiated by a nanosecond discharge. *Combustion and flame*, 139 :177–187, 2004.
- [61] S.M. Starikovskaia, I.N. Kosarev, A.V. Krasnochub, E.I. Mintousov, and A.Yu. Starikovskii. Control of combustion and ignition of hydrocarbon-containing mixtures by nanosecond pulsed discharges. Reno, Nevada, 2005.
- [62] I. V. Grekhov, V. M. Efanov, A. F. Kardo-Sysoev, and S. V. Shenderei. Power drift step recovery diodes. *Solid-State Electronics*, 28 :597–599, 1985.
- [63] I. V. Grekhov. New principles of high power switching with semiconductor devices. *Solid-State Electronics*, 32 :923–930, 1989.
- [64] V. S. Belkin and G. I. Shulzchenko. Forming of high voltage nanosecond and subnanosecond pulses using standard power rectifying diodes. *Review of Scientific Instruments*, 35 :751–753, 1993.
- [65] R. J. Focia, E. Schamiloglu, and C. B. Fleddermann. Simple techniques for the generation of high peak power pulses with nanosecond and subnanosecond rise times. *Rev. Sci. Instr.*, 67 :2626–2629, 1996.
- [66] V. M. Efanov, A. F. Kardo-Sysoev, M.A. Larionov, I.G. Tchashnikov, P.M. Yarin, and A.V. Kriklenko. Powerful semiconductor 80 kv nanosecond pulser. volume 2, pages 985–987, Baltimore, MA, USA, 1997.
- [67] F. Lacassie. *Contribution à l'étude de la génération d'impulsions hyperfréquences de grandes puissances par photoconducteurs activés par laser : étude des limitations en courant d'un commutateur à photoconducteur en Arséniure de Gallium déclenché par laser Nd : Yag*. PhD thesis, Université de Pau, 1996.
- [68] J.C. Martin. *On pulsed power*. 1996.
- [69] M. Blanchet. Impulsions haute tension brèves. In *Compte rendu de la journée d'études organisées par le SEE sur la commutation rapide d'énergies élevées*, 1990.
- [70] Laurent Pecastaing. *Conception et réalisation d'un système de génération d'impulsions haute tension ultra-brèves. Application aux radars larges bandes*. PhD thesis, Université de Pau, dec 2001.

- [71] P. Tardiveau, E. Marode, and A. Aigneray. Tracking an individual streamer branch. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 35 :2823–9, 2002.
- [72] E.M. Bazelyan and Yu. P. Raizer. *Spark discharge*. 1991.
- [73] T. M. P. Briels, E. M. van Veldhuizen, and U. Ebert. *IEEE Trans. Plasma Science*, 36 :908, 2008.
- [74] Yu. D. Korolev and G. A. Mesyats. *Physics of pulsed breakdown in gases*. 1998.
- [75] J.I. Levatter and S. Lin. Necessary conditions for the homogeneous formation of pulsed avalanche discharges at high gas pressures. *J. Appl. Phys.*, 51(1), janvier 1980.
- [76] G. A. Mesyats. *Phys.-Usp*, 49 :1045–65, 2006.
- [77] P. Tardiveau, N. Moreau, F. Jorand, C. Postel, S. Pasquiers, and P. Vervisch. Nano-second scale discharge dynamics in high pressure air. *IEEE Trans. Plasma Science*, 36 :894, 2008.
- [78] P. Tardiveau, E. Marode, A. Aigneray, and M. Cheaib. Pressure effects on the development of an electric discharge in non-uniform fields. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 34 :1690–96, 2001.
- [79] E.M. Bazelyan and Yu. P. Raizer. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 40 :4133–44, 2007.
- [80] N. Moreau, S. Pasquiers, N. Blin-Simiand, L. Magne, F. Jorand, C. Postel, and J-R Vacher. Propane dissociation in a non-thermal high-pressure nitrogen plasma. *J. Phys. D : Appl. Phys.*, 43, 2010.
- [81] A. C. Hindmarsh. Odepack, a systematized collection of ode solvers. In *Scientific Computing (vol. 1 of IMACS Transactions on Scientific Computation)*, pages 55–64, North-Holland, Amsterdam, 1983. R. S. Stepleman et al.
- [82] A. Burcat. Burcat’s thermodynamic data. site web - [http ://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html](http://garfield.chem.elte.hu/Burcat/burcat.html).
- [83] DR. Stull and H. Prophet. Janaf thermochemical tables. Technical report, U.S. Departement of Commerce, Washington DC, and Addenda, 1971.
- [84] R.J. Kee, FM. Rupley, and JA. Miller. The chemkin thermodynamic database. Technical report, Sandia National Laboratories, Livermore CA, 1987.

- [85] A. Burcat. *Combustion chemistry*. Springer, New York, 1984.
- [86] D.L. Baulch et al. Summary table of evaluated kinetic data for combustion modeling : supplement 1. *Combustion and flame*, 98 :59–79, 1994.
- [87] W. Tsang and R.F. Hampton. Chemical kinetic data base for combustion chemistry. part 3 : Propane. *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 :887, 1988.
- [88] R. Atkinson, D.L. Baulch, et al. *Phys. Chem. Ref. Data*, (26) :521–1011, 1997.
- [89] N. Peters. Flame calculations with reduced mechanisms. *Lectures notes in physics monographs*, 15 :3–14, 1993.
- [90] S. William, S. Popovic, L. Vuskovic, C. Carter, L. Jacobson, S. Kuo, D. Bivolaru, S. Corera, M. Kahadawala, and S. Sidhu. Model and igniter development for plasma-assisted combustion. 2004.
- [91] N. Aggadi, M. Redolfi, X. Duten, A Michau, and K Hassouni. Investigation of discharge dynamics and chemical kinetics in microdischarges generated in nanosecond multipin-to-plane pulsed n₂/o₂ corona systems. *Plasma Process. Polym.*, 6 :347–359, 2009.
- [92] I. Glassman. *Combustion*. Academic Press, 3 edition, 1996.
- [93] Nist chemistry webbook. <http://webbook.nist.gov/chemistry/>.
- [94] S. Bentaleb. *Physico-chimie d'une décharge nanoseconde diffuse et filamentaire dans un mélange air/hydrocarbure à haute pression*. PhD thesis, Université Paris Sud 11, A venir : 2010-11.
- [95] N.M. Laurendeau. Temperature measurements by light-scattering methods. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 14 :147–170, 1988.
- [96] A.C. Eckbert. *Laser diagnostics for combustion Temperature and Species*. Gordon and Breach Publishers, combustion science and technologies book series edition, 1996.
- [97] V. Bergmann, W. Meier, D. Wolff, and W. Stricker. Application of spontaneous raman and rayleigh scattering and 2D LIF for the characterization of a turbulent CH₄/H₂/N₂ jet diffusion flame. *Applied Physics B : Laser and Optics*, 66(4) :489–502.
- [98] O. Werquin. *Diagnostics de scalaires par plan laser dans les jets diphasiques denses*. PhD thesis, Université de Rouen, 2001.

- [99] A. Cessou and D. Stepowski. Diffusion raman spontanée en milieu diphasique (conception d'un dispositif stretcher). *Rapport R1336*, 1999.
- [100] A. Cessou, O. Werquin, and D. Stepowski. Visualisation du raman du lox et faisabilité des mesures de concentration des espèces gazeuses, campagne mascotte 2000. *Rapport du CORIA au GDR Moteur Fusée*, 2000.
- [101] D.A. Long. *Raman spectroscopy*. McGraw-Hill International Book Company, 1977.
- [102] T.C. James and W. Klemperer. Line intensities in the raman effect of diatomic molecules. *J. Chem. Phys.*, 31 :130, 1959.
- [103] G. Cleon. *Diffusion Raman spontanée pour l'étude de flammes cryotechniques haute pression*. PhD thesis, Université de Rouen, décembre 2007.
- [104] G. Cleon, D. Stepowski, and A. Cessou. Long-cavity nd :yag laser used in single-shot spontaneous raman scattering measurements. *Optic letters*, 32 :3290–3292, 2007.
- [105] C. Dreyer, T. Parker, and M.A. Linne. Raman scattering at 532 and 355 nm in atmospheric pressure propane/air flames; with and without liquid fuels. *Applied Physics B*, 79 :121–130, 2004.
- [106] K. C. Hsu and E. Pfender. Analysis of the cathode region of a free burning high intensity electric arc. *J. appl. phys.*, 54 :3818, 1983.
- [107] S. Vacquié. *L'arc électrique*. 1984 - 2nd édition : 2000.