

Université  
de Toulouse

# THÈSE

En vue de l'obtention du

## DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

Délivré par *l'Université Toulouse III - Paul Sabatier*  
Discipline ou spécialité : *Ingénierie des plasmas*

---

Présentée et soutenue par *Tommy BILLOUX*  
Le vendredi 11 octobre 2013

**Titre :** *Élaboration d'une base de données radiatives pour des plasmas  
de type  $CwHxOyNz$  et application au transfert radiatif  
pour des mélanges air,  $CO_2$  et  $CO-H_2$*

---

### JURY

*M. Olivier EICHWALD (Professeur, Université Paul Sabatier)*  
*M. Christophe LAUX (Professeur, École Centrale de Paris)*  
*M. Jean-Marie CORMIER (Professeur, Université d'Orléans)*  
*M. Laurent FULCHERI (Maître de recherche, MINES-Paristech)*  
*M. Alain GLEIZES (Directeur de recherche, Université Paul Sabatier)*  
*M. Yann CRESSAULT (Maître de conférences, Université Paul Sabatier)*

---

**Ecole doctorale :** *GEET*  
**Unité de recherche :** *LAPLACE - UMR 5213*  
**Directeur(s) de Thèse :** *M. Alain Gleizes, M. Yann CRESSAULT*  
**Rapporteurs :** *M. Christophe LAUX, M. Jean-Marie CORMIER*



## *Remerciements*

Je souhaite tout d'abord exprimer ma reconnaissance envers M. Olivier EICHWALD d'avoir accepté de présider mon jury de thèse. Je remercie M. Christophe LAUX et M. Jean-Marie CORMIER qui m'ont fait l'honneur d'accepter de rapporter sur mes travaux de thèse. Je les remercie pour le soin qu'ils ont consacré à l'examen de ce mémoire ainsi pour leurs remarques et commentaires fructueux. Je tiens à leur exprimer ici ma profonde gratitude. Je remercie également M. Laurent FULCHERI, pour l'intérêt qu'il a porté à ce travail et pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je tiens à remercier très chaleureusement mes directeurs de thèse, M. Alain GLEIZES et M. Yann CRESSAULT, qui m'ont offert l'opportunité de vivre cette expérience passionnante et enrichissante en tout point et qui m'ont permis d'effectuer cette thèse dans des conditions idéales. Je leur témoigne ma reconnaissance pour la confiance et de la grande liberté qu'ils m'ont accordé au cours de mes travaux. Mon travail a été grandement facilité par leur compétence scientifique et leur disponibilité. Je les remercie de m'avoir permis d'élargir les horizons de mon travail en participant à des collaborations annexes ainsi que de m'avoir offert l'opportunité d'enseigner en tant que moniteur. Je tiens enfin à les remercier pour les grandes qualités humaines dont ils ont fait preuve à mon égard au quotidien et pour leurs encouragements.

Je remercie Philippe TEULET, avec qui a commencé cette aventure lors de mon stage de master, pour sa générosité, sa bienveillance et sa patience devant le flot ininterrompu de questions auquel il a été soumis (à son grand désespoir parfois) pendant ces trois ans.

Je remercie Pierre FRETON pour ses précieux conseils qui m'ont régulièrement permis de sortir d'impasses numériques. Je remercie Mathieu MASQUERE pour sa bonne humeur, sa gentillesse et son humour au quotidien.

Je remercie tous les autres membres permanents de l'équipe AEPPT, M. RAZAFINIMANANA, J.J. GONZALEZ, F. VALENSI et P. FORT pour leurs qualités humaines et leur générosité, ce fut un réel plaisir de travailler au sein de cette équipe au quotidien.

Je remercie chaleureusement mes compagnons de route pendant ces trois années avec qui j'ai pu partager des moments savoureux dans le cadre du travail, mais surtout en dehors. Je remercie (par ordre d'apparition chronologique très approximatif) : Estelle pour m'avoir permis de placer Limoges sur la carte de France (et un peu aussi pour sa gentillesse), Jonathan pour sa gentillesse et les discussions scientifiques passionnantes (alors émergence ou non ?), le « roi Jan » pour m'avoir fait l'honneur de partager son bureau et m'avoir convaincu des bienfaits du « bon » café, Raja pour sa patience et son ouverture d'esprit, la Malgachie (Hery Zo, Zo Alain, Pascal, Vonjy et Manitra) pour leur gentillesse, leur ouverture d'esprit et la

richesse de leur culture, Hugues pour ses précieux conseils et sa gentillesse qui ont grandement facilité mon adaptation, Karina pour sa patience et son sourire communicatif, Romain, Marc et Gaëtan pour toutes ces discussions aussi variées qu'enrichissantes (enfin la plupart du temps...), Marine pour sa gentillesse et sa générosité, Loic ou Deva ou Dip ou Hermette « le Suédois » avec qui ne pas avoir vu combattre JohnJohn me laissera inconsolable, Vincent pour sa bonne humeur communicative, Nicolas avec qui j'ai découvert la « vraie physique », Jean « le vrai/faux breton », Malik, Enzo, Djamel, Hugo, FX, Hadi, Moises, Mario...

Je remercie l'équipe administrative (Myriam, Jean, Agnès, Vivane, ...) pour leur bonne humeur et leur compétence qui m'ont permis de me simplifier grandement la tâche en de multiples occasions.

Je remercie enfin mes parents, ma sœur, ma famille ainsi que mes amis « non-physiciens » pour leur soutien inconditionnel ainsi que pour m'avoir permis de décompresser lorsque que c'était nécessaire.





<b>Introduction .....</b>	<b>5</b>
<b>Chapitre I : Généralités sur les plasmas .....</b>	<b>9</b>
<b>I.1. Définitions des grandeurs radiométriques utilisées.....</b>	<b>9</b>
<b>I.2. Définition et propriétés d'un plasma .....</b>	<b>14</b>
I.2.1. Définition d'un plasma.....	14
I.2.2. Classification usuelle des types de plasma.....	15
I.2.3. Notion de température au sein d'un plasma .....	16
<b>I.3. Équilibres au sein d'un plasma.....</b>	<b>18</b>
I.3.1. Équilibre thermodynamique complet (ETC).....	18
I.3.1.2. Rayonnement du corps noir .....	18
I.3.2. Équilibre thermodynamique local (ETL).....	19
I.3.2.2. Critères de validité de l'ETL .....	20
I.3.3. Plasma hors-équilibre.....	21
<b>I.4. Composition d'un plasma <math>C_wH_xO_yN_z</math> à l'ETL.....</b>	<b>22</b>
I.4.1. Méthode de calcul de la composition à l'équilibre.....	22
I.4.1.1. Loi d'action de masse .....	22
I.4.1.2. Espèces prises en compte dans les mélanges C,H,O,N : .....	23
I.4.1.3. Corrections en pression : écarts au modèle du gaz parfait .....	23
I.4.2. Calcul des fonctions de partition.....	24
I.4.2.2. Fonction de partition interne atomique .....	25
I.4.2.3. Fonction de partition des molécules diatomiques .....	25
I.4.2.4. Fonction de partition des molécules polyatomiques .....	28
I.4.3. Exemples de compositions pour divers mélanges .....	29
I.4.3.1. Plasma d'air de 1 atm à 100 bar.....	29
I.4.3.2. Plasma de CO <sub>2</sub> à 1 atm et 100 bar.....	30
I.4.3.3. Plasma CO-H <sub>2</sub> à 1 atm et 40 bar .....	31
<b>I.5. Formulation théorique du transfert radiatif .....</b>	<b>34</b>
I.5.1. Généralités sur les échanges radiatifs.....	34
I.5.2. Équation du transfert radiatif stationnaire (ETR).....	35
I.5.3. Méthodes de résolution du transfert radiatif dans les modèles magnétohydrodynamiques.....	37
I.5.3.1. « Approximation du corps gris » ou « méthode du coefficient moyen par bande de fréquence » utilisées dans les modèles de résolution de l'ETR de type DOM, P <sub>1</sub> et P <sub>3</sub> .....	38
I.5.3.2. Milieu isotherme ou « méthode du coefficient d'émission nette » : .....	39
<b>Chapitre II : Élaboration de la base de données spectroscopiques pour des mélanges de type <math>C_wH_xO_yN_z</math>.....</b>	<b>43</b>
<b>II.1. Raies atomiques .....</b>	<b>43</b>
II.1.1. Structure atomique.....	44
II.1.2. Transition atomique .....	45
II.1.2.1. Définition .....	45
II.1.2.2. Description des spectres de raies atomiques.....	46
II.1.3. Calcul des élargissements de raies atomiques pour les espèces neutres et ioniques du carbone, de l'oxygène et de l'azote .....	47
II.1.3.1. Élargissement naturel .....	47
II.1.3.2. Profils de raie de type Gaussien : élargissement Doppler .....	48
II.1.3.3. Profils de raie de type lorentzien : .....	48

II.1.3.4. Élargissements de pression : .....	49
II.1.3.5. Élargissement de résonance .....	53
II.1.3.6. Élargissement total : profil de Voigt.....	53
II.1.4. Élargissement des raies d'hydrogène .....	54
II.1.5. Comparaison entre l'approximation du facteur de fuite et la description spectrale dans le cas d'un plasma d'air .....	55
<b>II.2. Calcul des bandes moléculaires diatomiques .....</b>	<b>59</b>
II.2.1. Rappels sur la théorie des spectres moléculaires diatomiques .....	59
II.2.1.1. Hamiltonien et énergies propres d'une molécule diatomique A-B .....	59
II.2.1.2. Définition des moments cinétiques au sein d'une molécule .....	64
II.2.1.3. Couplages moléculaires : cas de Hund .....	66
II.2.1.4. Hamiltoniens de structure fine et hyperfine.....	68
II.2.1.5. Nomenclature des états électroniques.....	71
II.2.1.6. Symétries des niveaux rotationnels .....	72
II.2.1.7. Définition et dégénérescence des états rotationnels .....	75
II.2.1.8. Transitions moléculaires.....	76
II.2.1.9. Classification des spectres moléculaires diatomiques .....	76
II.2.1.10. Force de raie .....	77
II.2.1.11. Règles de sélection .....	79
II.2.2. Calcul des spectres diatomiques .....	81
II.2.2.2. Intensité des raies rotationnelles .....	83
II.2.2.3. Calcul des probabilités de transition rovibrationnelles .....	85
II.2.2.4. Calcul des niveaux d'énergie d'une molécule diatomique .....	107
II.2.2.5. Calcul des élargissements pour les molécules diatomiques.....	115
II.2.3. Validation des spectres obtenus pour les systèmes moléculaires diatomiques .....	117
II.2.3.1. Validation des systèmes moléculaires par la méthode des émissivités intégrées par systèmes .....	118
II.2.3.2. Validation des spectres avec les logiciels SPECAIR et LIFBASE.....	124
<b>II.3. Calcul des bandes moléculaires polyatomiques .....</b>	<b>127</b>
II.3.1. Bases théoriques .....	127
II.3.2. Calcul des spectres lié-lié polyatomiques .....	129
II.3.2.1. Molécule CO <sub>2</sub> .....	129
II.3.2.2. Molécule H <sub>2</sub> O.....	129
II.3.2.3. Autres molécules polyatomiques.....	130
<b>II.4. Continuum atomique et continuum moléculaire .....</b>	<b>133</b>
II.4.1. Continuum atomique.....	133
II.4.1.1. Recombinaison radiative et photoionisation : .....	133
II.4.1.2. Attachement radiatif et photodétachement : .....	135
II.4.1.3. Rayonnement de freinage et bremsstrahlung inverse : .....	135
II.4.2. Continuum moléculaire.....	137
<b>II.5. Coefficient d'absorption total.....</b>	<b>141</b>
II.5.2. Définition du pas variable.....	141
II.5.3. Limitation de l'intervalle de description spectrale des raies .....	142
II.5.4. Émissivité intégrée des processus radiatifs pour un plasma C <sub>w</sub> H <sub>x</sub> O <sub>y</sub> N <sub>z</sub> .....	143
II.5.4.1. Résultats obtenus pour le rayonnement discret d'un milieu optiquement mince.....	143
II.5.4.2. Validation des émissivités intégrées totales pour les mélanges air et CO <sub>2</sub> .....	145
<b>Chapitre III : Application au transfert radiatif .....</b>	<b>147</b>



<b>III.1. Méthode de résolution approchée : Coefficient d'émission nette.....</b>	<b>148</b>
III.1.1. Air pur .....	148
III.1.1.1. Étude de la contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma d'air .....	148
III.1.1.2. Étude des contributions des continua et du rayonnement discret sur le CEN total d'un plasma d'air.....	149
III.1.1.3. Coefficient d'émission nette total pour un plasma d'air à pression atmosphérique .....	151
III.1.1.4. Coefficient d'émission nette total pour un plasma d'air à 100 bar : effet de corps noir.....	151
III.1.2. Plasma de CO <sub>2</sub> .....	152
III.1.2.1. Étude de la contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma de CO <sub>2</sub> .....	152
III.1.2.2. Étude des contributions des continua et du rayonnement discret au CEN total au sein d'un plasma de CO <sub>2</sub> .....	155
III.1.2.3. Coefficient d'émission nette total pour un plasma de CO <sub>2</sub> à pression atmosphérique .....	155
III.1.3. Mélanges de CO/H <sub>2</sub> .....	156
III.1.3.1. Contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma CO-H <sub>2</sub> en fonction des proportions molaires de CO et H <sub>2</sub> .....	156
III.1.3.2. Étude de la contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma CO-H <sub>2</sub> en fonction de la pression .....	157
III.1.3.3. Étude des contributions des continua et du rayonnement discret au CEN total au sein d'un plasma de CO-H <sub>2</sub> .....	158
III.1.3.4. Coefficient d'émission nette total pour un plasma de CO-H <sub>2</sub> pour deux proportions.....	159
<b>III.2. Étude du transfert radiatif au sein d'une configuration plane unidimensionnelle.....</b>	<b>161</b>
III.2.1. Description de la méthode paramétrique utilisée.....	161
III.2.2. Équation unidimensionnelle du transfert radiatif.....	162
III.2.3. Résultats et interprétation des phénomènes caractéristiques observés sur le transfert radiatif en fonction des paramètres d'étude. ....	164
III.2.3.1. Influence de la largeur du profil de température sur le transfert radiatif dans un plasma d'air.....	164
III.2.3.2. Influence de la température maximale du profil de température pour des températures intermédiaires (8kK-10kK) : cas d'un plasma de CO <sub>2</sub> .....	169
III.2.3.3. Influence de la température maximale du profil à basse température (6kK-8kK) : comparaison entre un plasma d'air et un plasma de CO <sub>2</sub> .....	170
III.2.3.4. Influence des proportions molaires H <sub>2</sub> /CO dans les mélanges CO-H <sub>2</sub> : comparaison entre deux milieux de ratio r=1 et r=3 .....	174
<b>Conclusion .....</b>	<b>177</b>
<b>Références bibliographiques .....</b>	<b>181</b>
<b>Annexes .....</b>	<b>201</b>
<b>Annexe A. Constantes spectroscopiques utilisées pour le calcul des énergies rotationnelles..</b>	<b>202</b>
A.1. Références bibliographiques pour les molécules de l'air : O <sub>2</sub> , N <sub>2</sub> , NO, N <sub>2</sub> <sup>+</sup> .....	202
A.2. Références bibliographiques pour les molécules des mélanges CO-N <sub>2</sub> : CO, CO <sup>+</sup> , CN, C <sub>2</sub> .....	203
A.3. Références bibliographiques pour les molécules hydrogénées : H <sub>2</sub> , OH, CH et CH <sup>+</sup> .....	205
<b>Annexe B : Spectres d'absorption pour des plasmas d'air, de CO<sub>2</sub> et CO-H<sub>2</sub> .....</b>	<b>213</b>
B.1. Spectres d'absorption à l'ETL pour un plasma d'air à 3kK, 6kK, 8kK, 10kK et 20kK à pression atmosphérique .....	213
B.2. Spectres d'absorption à l'ETL d'un plasma de CO <sub>2</sub> à 4kK, 6kK, 8kK, 10kK et 20kK à pression atmosphérique .....	216
B.3. Spectres d'absorption à l'ETL d'un plasma de CO-H <sub>2</sub> de ratio molaire $r = [H_2]/[CO] = 1$ à 2kK, 6kK et 10kK à pression atmosphérique .....	219

B.4. Spectres d'absorption à l'ETL d'un plasma de CO-H<sub>2</sub> de ratio molaire  $r = [\text{H}_2]/[\text{CO}] = 3$  à 2kK, 6kK et 10kK à 40 bar ..... 221

# *Introduction*

De très nombreuses applications font intervenir des plasmas thermiques composés d'oxygène, d'azote, de carbone et d'hydrogène. En effet ce type de mélange intervient dans des milieux très différents tels que l'air, les mélanges  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO-H}_2$ ,  $\text{CH}_4$  ou encore  $\text{CO}_2\text{-N}_2$ . La caractérisation des propriétés radiatives de ces mélanges s'avère indispensable pour quantifier les pertes radiatives et étudier le transfert radiatif dans des applications de modélisation par exemple. La connaissance de ces propriétés s'avère de plus très utile pour la caractérisation et le diagnostic de mesures spectroscopiques.

Afin de s'attaquer à l'étude et la caractérisation d'un large panel d'applications, il est préalablement nécessaire d'élaborer une base de données spectroscopiques permettant de décrire des plasma sur une large gamme de températures, de pressions et de types de mélanges. Le travail proposé au cours de cette thèse représente l'étape préalable et indispensable pour l'étude d'applications et de processus industriels et universitaires. À l'aide de ce travail, nous pouvons mettre en place des outils nécessaires à l'étude de processus de fabrication de gaz de synthèse ou de biocarburants, la valorisation de déchets et la purification des goudrons par torche plasma faisant intervenir des mélanges  $\text{CO-H}_2$ . Notre base de données doit aussi nous permettre de nous intéresser à la modélisation de l'arc de coupure d'un disjoncteur haute pression à  $\text{CO}_2$ , ou la modélisation de réacteurs de combustion assistée par plasma d'air. Nous pouvons de plus aborder les problèmes de rentrées atmosphériques très variées de type  $\text{C}_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z$  que l'on retrouve par exemple dans le cas des atmosphères terrestre, martienne, vénusienne ou encore de satellites tels que Titan. De plus, cet outil est d'une grande utilité lors de la caractérisation et le diagnostic de procédés expérimentaux. La comparaison des spectres théoriques et des spectres mesurés permet en effet l'identification des espèces présentes, la détermination des proportions des espèces au sein du milieu inconnu, l'identification d'espèces extérieures par contamination, la détermination de la température du milieu....

L'objectif de cette thèse consiste à l'élaboration d'une base de données spectroscopiques permettant de décrire les phénomènes radiatifs mis en jeu dans des plasmas composés d'éléments C, H, O, N que nous appellerons plasmas de type  $C_wH_xO_yN_z$  dans cet ouvrage. Afin de ne pas restreindre le champ d'applications possibles, nous avons développé notre base de données sur une large gamme de température (300-30.000K) et de pression (1-100 bar). Par conséquent, il s'est avéré nécessaire de prendre en compte dans notre base de données les propriétés radiatives d'espèces très variées telles que les molécules polyatomiques présentes à très basse température, les molécules diatomiques, les espèces atomiques neutres, ainsi que les ions plusieurs fois ionisés présents à haute température.

Un nombre important de bases de données spectroscopiques existe dans la littérature et sur le WEB sous forme de logiciels, principalement concernant l'étude du rayonnement moléculaire. Nous pouvons citer par exemple les logiciels SPECAIR de Laux et al. [LSKZ03] dévoué à l'étude de l'air (ainsi que certains systèmes de OH, CO, C<sub>2</sub>, CN, NH, ...), LIFBASE de Luque et Crosley [LUCR99] prenant en compte certains systèmes électroniques de fort intérêt pour la caractérisation expérimentale, la base de données HTGR [CPRS02][CDPR03][BRPS09] du laboratoire EM2C traitant de façon très complète les mélanges d'air et de CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>, le code SESAM de Lino Da Silva [LINO04] développé pour l'étude de l'atmosphère martienne (CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>), la base de données RADEN élaborée par Kuznetsova et al. [KUPS94][KUST97] proposant une remarquable travail bibliographique critique pour les mélanges composés d'oxygène, de carbone et d'azote ou encore le code MONSTER développé par Surzhikov [SURZ03] traitant un grand nombre de molécules. Ces codes et logiciels, très prisés pour la caractérisation de spectres expérimentaux, ne sont généralement pas en « open source ». Ne disposant pas des codes source en accès libre, il nous est apparu impossible d'élaborer notre base de données spectroscopiques à partir de ces travaux. De plus, aucun de ces codes ne satisfait à tous les critères exigés par notre étude, à savoir : la prise en compte de tous les principaux systèmes moléculaires mis en jeu dans les mélanges  $C_wH_xO_yN_z$ , la prise en compte des espèces polyatomiques présentes à basse température, la capacité d'utilisation pour des conditions de très hautes pressions (100 bar). Pour toutes ces raisons, il est apparu nécessaire de développer au sein de notre équipe une base de données complète traitant de façon la plus exhaustive possible les propriétés radiatives pour des mélanges  $C_wH_xO_yN_z$  sur une large gamme de température et de pression. Nous nous sommes cependant largement inspirés des études bibliographiques très complètes proposées par ces auteurs, et notre base de données a pu être validée à l'aide de ces travaux.

Dans le chapitre I, nous rappellerons les notions générales concernant les propriétés de milieux plasma et nous situerons le type de plasma considéré dans notre étude, à savoir les plasmas thermiques. Nous présenterons les propriétés principales de ces plasmas, de même que leurs limitations. Nous définirons les principales notions et outils utilisés dans ce mémoire. Nous présenterons ensuite la méthode de calcul de composition à l'équilibre thermodynamique pour des plasmas thermiques. Enfin nous définirons l'équation de transfert

radiatif et discuterons du traitement possible des spectres obtenus à l'aide de notre base de données dans les modèles magnétohydrodynamiques.

Le chapitre II est consacré à l'élaboration de la base de données spectroscopiques pour des mélanges  $C_wH_xO_yN_z$ . Ce travail s'est déroulé en cinq étapes distinctes correspondant aux phénomènes radiatifs constituant les spectres d'absorption et d'émission d'un plasma. Nous présenterons les méthodes de calculs relatives aux raies atomiques, aux molécules diatomiques, aux molécules polyatomiques, au continuum atomique et enfin au continuum moléculaire. Dans ce mémoire, nous avons systématiquement utilisé une approche « line by line » afin de traiter de façon précise le recouvrement des raies. Les spectres à haute résolution calculés par cette approche ont été obtenus sur un nombre de points compris entre  $1.10^6$  à  $30.000K$  et  $7.10^6$  à  $300K$  à l'aide d'un pas variable permettant de décrire de façon optimale la structure fine des spectres tout en conservant un temps de calcul confortable. En effet, pour les hautes pressions considérées dans ce mémoire, et pour l'utilisation de la base de données pour des applications de diagnostic, la méthode d'approximation du facteur de fuite ne peut être utilisée. Dans la section II-1, nous avons mis en place le calcul des spectres de raies atomiques. Nous avons considéré dans notre étude les espèces  $C$ ,  $C^+$ ,  $C^{2+}$ ,  $C^{3+}$ ,  $H$ ,  $O$ ,  $O^+$ ,  $O^{2+}$ ,  $O^{3+}$ ,  $N$ ,  $N^+$ ,  $N^{2+}$  et  $N^{3+}$ . Nous avons modélisé les spectres de raies atomiques à l'aide des bases de données fondamentales du NIST [RKRN08], de KURUCZ [KUPE95] et de Moore [MOOR49] proposant des tables plus ou moins complètes de niveaux d'énergies, de poids statistiques et de probabilités de transitions. Les élargissements atomiques ont été calculés à l'aide de travaux préalables réalisés au sein de l'équipe AEPPT. Le traitement des raies de l'hydrogène a nécessité la mise en place d'une méthode spécifique à partir de profils de raies tirés de la littérature du fait du caractère spécifique de l'élargissement Stark provoquant une asymétrie marquée des profils. Dans la section II-2, nous présenterons la méthode de calcul utilisée pour les spectres de raies moléculaires diatomiques. Cette étape représente la partie centrale de ce mémoire et la mise en place de cette méthode sera développée en détails. Nous avons sélectionné 46 systèmes électroniques majoritaires correspondant aux molécules  $C_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $CO$ ,  $CO^+$ ,  $CH$ ,  $CH^+$ ,  $OH$ ,  $NO$  et  $CN$ . Ces systèmes contribuent au rayonnement du plasma de l'infrarouge lointain à la région UV. Après un rappel des aspects théoriques relatifs à la structure et la définition des états moléculaires, largement inspiré des ouvrages de Herzberg [HERZ51] et Hougen [HOUG70], nous présenterons la méthode de calcul des spectres moléculaires. Les deux étapes fondamentales de cette section seront détaillées, à savoir le calcul des énergies rotationnelles à partir des expressions d'hamiltoniens effectifs et de constantes spectroscopiques par niveaux vibrationnels, et le calcul des probabilités de transition pour les molécules hydrogénées, nécessitant la prise en compte du couplage rotation-vibration. Enfin, nous proposerons une validation systématique des systèmes électroniques calculés à partir de puissances radiatives intégrées de référence tirées de la littérature et à partir des logiciels de simulation de spectres moléculaires cités auparavant. Le rayonnement des molécules diatomiques sera pris en compte jusqu'à  $15kK$  dans notre base de

données. Dans la section II-3, nous présenterons la méthode de calcul des spectres polyatomiques à partir des bases de données fondamentales CDSD-4000 [TAPE11] pour  $\text{CO}_2$ , HITEMP [RGBD10] pour  $\text{H}_2\text{O}$  et HITRAN [RGG09] pour les 16 autres molécules polyatomiques considérées dans ce mémoire. Une méthode d'optimisation du temps de calcul sera mise en place. Ce type de rayonnement sera pris en compte jusqu'à 5kK dans notre base de données. Dans la section II-4, nous traiterons ensuite le cas du rayonnement continu atomique. Ce calcul a été réalisé à l'aide de travaux préalables au sein de l'équipe. Les spectres du continuum atomique ont été obtenus à partir de formules caractérisant les phénomènes de photoionisation, de photo-attachement et du rayonnement de freinage pour les espèces atomiques neutres et ionisées. Enfin dans la section II-5, nous présenterons les approximations utilisées pour estimer la contribution du continuum moléculaire à l'aide de sections efficaces de photoabsorption expérimentales sélectionnées dans la littérature. Nous proposerons dans la section II-6 les résultats obtenus pour les diverses contributions détaillées auparavant.

Dans le chapitre III, nous interpréterons les résultats obtenus à l'aide de notre base de données. Nous nous focaliserons en particulier sur trois types de mélanges : des plasmas d'air, de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO-H}_2$ . Ces types de plasma seront étudiés à l'aide de deux méthodes simplifiées de transfert radiatif, à savoir dans un premier temps la méthode du coefficient d'émission nette, et dans un second temps à partir d'un modèle de transfert radiatif plan-plan à une dimension pour un large panel de profils de températures fixés. Nous tenterons de mettre en évidence les principaux phénomènes spécifiques aux mélanges considérés en se focalisant sur l'influence du rayonnement moléculaire représentant la contribution principale de ce mémoire. Nous étudierons les propriétés radiatives des plasmas considérés en fonction de la température et de la pression dans le cas de mélanges d'air et de  $\text{CO}_2$ . Dans le cas de mélanges  $\text{CO-H}_2$ , nous étudierons l'influence des proportions molaires de  $\text{CO}$  et de  $\text{H}_2$  sur les propriétés radiatives. En effet, ce paramètre de concentration relative représente un fort intérêt sur les rendements de processus de fabrication de gaz de synthèse et de gazéification de biomasse.

# *Chapitre I : Généralités sur les plasmas*

L'objectif de ce mémoire est l'élaboration d'une base de données spectroscopiques se traduisant par la simulation des spectres d'émission et d'absorption de rayonnement au sein des divers milieux étudiés. L'unité spectrale utilisée dans ce mémoire sera le nombre d'onde  $\sigma$  exprimé en  $\text{cm}^{-1}$ . Ceci se justifie par un souci de cohérence avec les unités utilisées par convention en spectroscopie pour exprimer les niveaux d'énergie atomiques et moléculaires. Afin de fixer l'unité spectrale utilisée de façon claire et définitive, nous utiliserons :

$$\sigma (\text{cm}^{-1}) = \frac{\nu (\text{s}^{-1})}{c (\text{cm} \cdot \text{s}^{-1})} = \frac{10^7}{\lambda (\text{nm})} \quad (\text{I-1})$$

Le facteur 100 accolé au nombre d'onde  $\sigma$  en unités SI sera omis volontairement dans toutes les formules de ce mémoire afin d'alléger les notations.

## ***1.1. Définitions des grandeurs radiométriques utilisées***

La propagation d'un rayonnement au sein du vide s'effectue sans interaction. En présence de matière, le rayonnement est susceptible d'interagir avec les particules rencontrées et ainsi céder une partie de son énergie au milieu. Nous allons donc dans un premier temps définir les coefficients spectraux utilisés pour quantifier les phénomènes d'absorption et d'émission locales du rayonnement.

### **Coefficient d'émission monochromatique : $\epsilon_\sigma$**

Le coefficient d'émission spontanée monochromatique  $\epsilon_\sigma$  ou  $J_\sigma$  ( $W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1} \cdot cm$ ) correspond à la puissance émise spontanément par un milieu en fonction du nombre d'onde par unité de volume et par unité d'angle solide. Cette quantité permet de caractériser totalement l'émission d'énergie locale du milieu étudié. Dans le cas de transitions discrètes

entre états atomiques ou moléculaires, nous utiliserons le coefficient d'Einstein  $A_{21}$  correspondant à la probabilité de transition par émission spontanée entre ces deux niveaux que nous noterons  $A_{hb}$ , les indices h et b correspondant respectivement aux niveaux hauts et bas.

Nous avons négligé dans ce mémoire le phénomène d'émission induite (ou émission stimulée) correspondant au coefficient d'Einstein  $B_{21}$ . Contrairement à l'émission spontanée qui peut être considérée isotrope, l'émission est en effet directionnelle et ne peut être prise en compte dans le type de calcul présenté dans ce mémoire. De plus contrairement au cas du LASER où l'émission stimulée joue un rôle clé, cette contribution peut être négligée dans des milieux à l'équilibre thermique n'admettant pas d'inversion de population.

Il est intéressant de noter le comportement spectral du coefficient d'émission monochromatique. En effet celui-ci dépendra intimement du choix d'unité spectral utilisée, ainsi :

$$\varepsilon_{\sigma} d\sigma = \varepsilon_{\lambda} d\lambda = \varepsilon_{\nu} d\nu \quad (\text{I-2})$$

### **Coefficients d'absorption monochromatiques : $\kappa(\sigma)$ , $\kappa'(\sigma)$**

Le coefficient d'absorption monochromatique  $\kappa_{\sigma}$  ou  $\kappa(\sigma)$  ( $m^{-1}$ ) caractérise la capacité du milieu à absorber localement, par unité de longueur d'un milieu traversée, les ondes électromagnétiques traversant le milieu en fonction du nombre d'onde. Dans le cas du rayonnement discret, l'absorption monochromatique est corrélée à la probabilité d'absorption exprimée par le coefficient d'Einstein  $B_{21}$ .

Étant donné que nous négligeons la contribution correspondant à l'émission stimulée dans nos calculs, il sera donc nécessaire d'appliquer la correction correspondant à l'émission stimulée à  $\kappa(\sigma)$  afin de pas violer la condition d'équilibre radiatif au sein du milieu. Nous noterons le coefficient d'absorption monochromatique corrigé de l'émission induite  $\kappa'(\sigma)$  :

$$\kappa'_{\sigma} = \kappa_{\sigma} \left( 1 - e^{-\frac{hc\sigma_{hb}}{k_B T}} \right) \quad (\text{I-3})$$

Cette relation s'obtient directement à l'aide de l'équation d'équilibre de populations mettant en jeu les coefficients d'Einstein. Le coefficient monochromatique d'absorption est indépendant de l'unité spectrale dans laquelle il est exprimé, ainsi :

$$\kappa(\sigma) = \kappa(\lambda) = \kappa(\nu) \quad (\text{I-4})$$



Par souci de commodité afin d'alléger les notations nous noterons en indice l'unité spectrale utilisée pour les coefficients d'absorption  $\kappa_\sigma$  et d'émission  $\varepsilon_\sigma$  monochromatiques tout en gardant à l'esprit ces différences de comportement.

**Épaisseur optique  $\tau_\sigma$  et transmission  $T_\sigma$  :**

Nous appellerons épaisseur optique la fraction de rayonnement absorbée pour un intervalle spectral donné le long de la trajectoire curviligne  $[0,S]$ . La fraction de rayonnement absorbée par le milieu lors de la traversée d'une couche infinitésimale d'épaisseur  $ds$  est donnée par :

$$d\tau_\sigma = \kappa_\sigma ds \quad (I-5)$$

Ainsi, l'épaisseur optique totale  $\tau_\sigma$  (sans dimension) correspondant au trajet  $[0,S]$  sera obtenue par intégration le long de la trajectoire:

$$\tau_\sigma = \int_0^S \kappa_\sigma ds \quad (I-6)$$

L'intensité d'un rayonnement monochromatique traversant un milieu semi-transparent subit une diminution exponentielle fonction de la distance parcourue. Nous appellerons la transmission  $T_\sigma$  la fraction de rayonnement non absorbée après un trajet  $[0,S]$  au sein du milieu transparent:

$$T_\sigma = \exp(-\tau_\sigma) \quad (I-7)$$

Nous parlerons de milieux optiquement minces ou transparents lorsque  $\tau_\sigma = 0$ , ce qui est le cas dans le vide, mais cette condition peut aussi être remarquablement approchée pour certaines régions spectrales dans certaines conditions particulières.

Nous parlerons de milieux semi-transparentes ou épais lorsque  $\tau_\sigma > 0$  avec un rayonnement qui n'est pas totalement absorbé localement.

Nous parlerons de milieux opaques lorsque  $\exp(-\tau_\sigma) \rightarrow 0$ , ce qui correspond à l'approximation du corps noir.

**Angle solide :  $\Omega$  (sr)**

Bien que dans les milieux rayonnants considérés dans ce travail nous considérerons uniquement les modes d'émission locale d'énergie comme étant isotropes, nous exprimerons les grandeurs radiatives calculées en unité d'angle solide afin de ne pas restreindre les résultats obtenus aux approximations spatiales prises en compte dans ce mémoire. En effet certaines grandeurs radiatives peuvent avoir un comportement directionnel. L'angle solide

sous lequel est vue une surface correspond à la surface qu'occupe sa projection sur une sphère unitaire centrée sur l'observateur. Nous ne développerons pas plus en avant le concept bien connu d'angle solide.

**Flux radiatif  $\Phi_R$  (W) et densité de flux de rayonnement  $F_R$  ( $W.m^{-2}$ )**

Le **flux radiatif  $\Phi_R$**  représente la puissance traversant sous forme de rayonnement une surface donnée. En pratique l'utilisation de cette quantité n'est pas recommandée car c'est une variable extensive non-locale dépendant explicitement de la surface S traversée.

Nous lui préférons donc une variable intensive, la **densité de flux de rayonnement  $F_R$** , correspondant au flux radiatif par unité de surface selon une direction  $\vec{r}$  inclinée d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale  $\vec{n}$  à la surface  $\overrightarrow{dS}$  :

$$\vec{F}_R = \frac{d\Phi_R}{dS \cdot \vec{n}} \quad (I-8)$$

**Luminance radiative monochromatique :  $L_\sigma$  ( $W.m^{-2}.sr^{-1}.cm$ )**

La luminance radiative monochromatique représente la puissance radiative émise par un élément de surface  $\overrightarrow{dS}$  et transmise sous forme de rayonnement électromagnétique par unité de surface apparente selon une direction  $\vec{r}$  inclinée d'un angle  $\theta$  par rapport à la normale  $\vec{n}$  et par unité d'angle solide  $\overrightarrow{d\Omega}$  entourant cette direction :

$$L_\sigma(\vec{r}, \vec{s}) = \frac{d^5\Phi_R}{d\Omega(\overrightarrow{dS} \cdot \vec{n})d\sigma} \quad (I-9)$$

Cette unité est à la base même des études mettant en jeu les échanges d'énergie par radiation car elle intervient directement dans l'équation du transfert radiatif. En effet cette quantité permet de décrire de façon exhaustive la nature spatiale et directionnelle du rayonnement émis par tout élément émetteur.

**Luminance radiative :  $L$  ( $W.m^{-2}.sr^{-1}$ )**

Nous appellerons luminance radiative la luminance radiative monochromatique intégrée sur tout le spectre, conservant ainsi uniquement la distribution spatiale du transport d'énergie :

$$L(\vec{r}, \vec{s}) = \int_{\sigma=0}^{\infty} L_\sigma(\vec{r}, \vec{s}) d\sigma = \frac{d^4\Phi_R}{d\Omega(\overrightarrow{dS} \cdot \vec{n})} \quad (I-10)$$

Il est alors possible de relier cette luminance radiative  $L(\vec{r}, \vec{s})$  à la densité de flux de rayonnement  $F_R$  à l'aide de la relation :

$$L(\vec{r}, \vec{s}) = \frac{d^4\Phi_R}{d\Omega(d\vec{S} \cdot \vec{n})} = \frac{d^2F_R}{d\Omega} \quad (\text{I-11})$$

Ou encore :

$$F_R = \int_0^{4\pi} L(\vec{r}, \vec{s}) \vec{s} \cdot \vec{n} d\Omega \quad (\text{I-12})$$

## ***I.2. Définition et propriétés d'un plasma***

### ***I.2.1. Définition d'un plasma***

Un plasma peut être défini de façon générale comme un gaz ionisé macroscopiquement neutre. Considéré comme le quatrième état de la matière avec les états solide, liquide et gazeux, un plasma se crée par apport d'énergie à un milieu neutre sous la forme d'énergie électrique, par chauffage, par accroissement de densité, bombardement par un faisceau de particules, etc....

Un milieu plasma sera donc composé en proportions variables d'électrons, d'atomes et de molécules (pouvant être potentiellement excités, ionisés, métastables) et de photons.

L'état plasma se différencie de l'état gazeux neutre par les phénomènes d'interaction entre particules chargées au sein du milieu. Leur comportement et leur trajectoire seront directement influencés par les variations spatiales des champs électrique  $\vec{E}(x, y, z, t)$  et magnétique  $\vec{B}(x, y, z, t)$ . La différence entre un gaz neutre et un plasma provient principalement de l'importance relative des interactions coulombiennes impliquant les particules chargées et des interactions collisionnelles entre particules neutres. Pour quantifier cela on utilise le degré d'ionisation  $\alpha$  :

$$\alpha = \frac{n_e}{n_e + n_g} \quad (\text{I-13})$$

avec  $n_e$  et  $n_g$  les densités respectives des espèces électroniques et neutres.

En fonction des conditions physiques, la structure interne du plasma peut prendre une grande variété de comportements qualifiés usuellement de plasma thermique, hors-équilibre, dense, quantique, corrélé, relativiste, classique, naturel, synthétique, de fusion, de décharge, turbulent, collisionnel, non-linéaire... La méthodologie à adopter pour définir l'approche la plus judicieuse pour décrire les propriétés du milieu sera intimement corrélée aux conditions physiques régnant dans le milieu telles que la température, la pression, la densité des espèces ioniques, la densité électronique, les champs électromagnétiques, etc....

La description du comportement d'un plasma va donc largement faire appel à une grande variété de domaines physiques tels que la physique atomique et moléculaire, la physique statistique, l'électromagnétisme, la physique quantique, la mécanique des fluides, la thermodynamique, la chimie...

## ***1.2.2. Classification usuelle des types de plasma***

Les plasmas sont généralement classés en plusieurs catégories selon leurs propriétés. Pour les différencier, on peut par exemple comparer la température électronique  $T_e$  (reliée à l'énergie cinétique d'agitation thermique des électrons) et la température moyenne des éléments plus lourds  $T_g$  tels que les molécules, atomes ou ions composant le plasma. De plus, on s'intéresse à la densité électronique  $n_e$  du plasma qui sera fortement reliée aux propriétés physiques et chimiques observées car, du fait de leur agitation thermique importante, ce sont les électrons qui seront majoritairement impliqués au niveau des réactions chimiques. Ceci va nous permettre de définir différentes classes de plasmas en fonction de leurs propriétés physiques.

Lorsque la densité du milieu (basse pression) et la température électronique  $T_e$  sont faibles, on parlera de **gaz ionisé** plutôt que de plasma, le degré d'ionisation est alors faible ( $\alpha < 10^{-3}$ ). Les particules chargées se déplacent globalement dans une «mer» de particules neutres. C'est par exemple le cas de l'ionosphère terrestre, des flammes en combustion ou des gaz interstellaires. Lorsque le degré d'ionisation devient important ( $\alpha > 10^{-3}$ ), on peut alors parler à juste titre de plasma.

Il existe une multitude de classifications possibles en fonction des caractéristiques propres mises en évidence. Dans un souci de clarté et pour situer notre étude, nous définirons trois catégories principales de plasmas :

**Les plasmas « chauds »** : ils représentent les milieux dilués complètement ionisés. La température est de l'ordre de  $10^7$  K. L'agitation thermique des particules est très élevée et peut atteindre l'énergie nécessaire aux réactions de fusion. C'est ce type de plasma que l'on rencontre au cœur des étoiles ou dans les projets de fusion contrôlée comme le projet ITER.

**Les plasmas « froids », hors d'équilibre, « bi-températures »** : ils se caractérisent traditionnellement par une pression faible, limitant les interactions collisionnelles. L'équilibre entre l'agitation thermique des électrons « chauds » ( $T_e \approx 10^4$  K) et des particules lourdes « froides » ( $T_g \approx T_{\text{ambiante}}$ ) n'est pas établi dans ce type de milieu. Notons cependant que le critère de pression n'est pas suffisant pour caractériser de façon définitive ce type de plasma, les conditions d'équilibre dépendant également de la densité électronique, du courant injecté, de la stationnarité du milieu.... Notons que de nombreuses applications actuelles se fondent sur des plasmas hors d'équilibre à pression atmosphérique (décharges DBD), voire à haute pression (étincelle, arc hors-équilibre).

**Les plasmas « thermiques »** : ils se caractérisent le plus souvent par une pression et une densité importantes ( $P > 1$  bar). Ainsi les collisions au sein du plasma sont nombreuses et jouent un rôle prépondérant dans l'établissement rapide de l'équilibre thermique du plasma ( $T_e \approx T_g$ ). C'est ce type de plasma qui va nous intéresser au cours de notre étude du fait des pressions importantes considérées (1-100 bar). Ce type de plasma se rencontre typiquement

dans le cas de plasmas générés par un arc électrique. La température électronique est typiquement de l'ordre de  $10^4$  K, la densité électronique pouvant atteindre  $10^{23}$  m<sup>-3</sup> pour un arc électrique à fort courant.

### ***1.2.3. Notion de température au sein d'un plasma***

La notion de température au sein d'un plasma n'est pas triviale et traduit les équilibres opérant au sein du milieu. Nous définirons deux niveaux d'équilibre permettant de caractériser les plasmas.

#### **Équilibre « cinétique »**

- Si les collisions élastiques ne sont pas assez efficaces ou fréquentes pour tendre vers un équilibre cinétique entre les espèces présentes dans le milieu, le milieu sera appelé hors-équilibre. Ce déséquilibre peut être causé par l'existence de forces extérieures ou du fait de la prédominance des collisions inélastiques (rayonnement,...) dans le milieu.
- Dans le cas où un équilibre cinétique s'opère entre les espèces lourdes d'une part (atomes, molécules), et les électrons d'autre part, l'équilibre cinétique peut être partiellement atteint et nous parlerons de plasma bi-températures, quasi-thermique ou de plasma partiellement hors-équilibre. Il est alors possible de définir deux températures cinétiques, une pour les espèces lourdes  $T_g$ , et une pour les électrons  $T_e$ . En considérant une distribution maxwellienne des vitesses, ces températures s'expriment ainsi :

$$\langle E_c \rangle_e = \frac{3}{2} k_B T_e = \frac{1}{2} m_e \langle v_e \rangle^2 \quad (\text{I-14})$$

$$\langle E_c \rangle_g = \frac{3}{2} k_B T_g = \frac{1}{2} m_i \langle v_i \rangle^2 \quad (\text{I-15})$$

- Lorsque les collisions élastiques entre particules sont très fréquentes et efficaces dans le milieu, les énergies cinétiques des particules lourdes et des électrons tendent à s'harmoniser autour d'une même valeur moyenne  $\langle E_c \rangle$ . La distribution des vitesses des particules au sein du milieu peut alors être décrite par une fonction de distribution maxwellienne. Selon les lois de la thermodynamique des milieux à l'équilibre, on peut alors définir une température commune  $T$  appelée température cinétique (ou thermodynamique) :

$$\langle E_c \rangle = \frac{3}{2} k_B T = \frac{1}{2} m_i \langle v_i \rangle^2 \quad (\text{I-16})$$

Ainsi définie, la température  $T$  est calculée à partir de l'énergie cinétique de translation dans les trois directions de l'espace et ne prend pas en compte les mouvements éventuels de rotation et vibration dans le cas des molécules.

### Équilibre « statistique »

Les phénomènes radiatifs, assimilables à des collisions inélastiques, tendent à éloigner le milieu de l'équilibre maxwellien. La micro-réversibilité des phénomènes radiatifs peut ne plus être assurée par collisions élastiques, induisant des écarts sur la distribution de peuplement des niveaux de Boltzmann. Trois cas peuvent être envisagés :

- Si les phénomènes collisionnels élastiques sont majoritaires devant les phénomènes radiatifs, le milieu est à l'équilibre cinétique. Le peuplement des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels pourra être décrit à l'aide de la fonction de distribution de Boltzmann et de la seule température thermodynamique  $T$ .
- Dans le cas de milieu bi-températures, l'équilibre de peuplement des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels par collisions élastiques dépend de la nature des phénomènes collisionnels mis en jeu (électron-électron, électron-lourd,...). Les plasmas bi-températures se caractérisent par une énergie cinétique moyenne différente pour les espèces lourdes et les électrons. L'efficacité d'une collision élastique entre deux particules dépend directement de l'écart entre les énergies cinétiques mises en jeu. Ainsi le peuplement des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels pourra être approximé par une distribution de Boltzmann avec une température caractéristique  $T_e$ ,  $T_v$  et  $T_r$  traduisant le processus collisionnel majoritaire impliqué.
- Si le milieu est complètement hors-équilibre et la distribution maxwellienne des vitesses invalidée, le peuplement des niveaux ne peut être décrit à l'aide de lois statistiques.

En conclusion, dans ce mémoire nous étudierons des plasmas thermiques à l'équilibre thermodynamique local. Nous baserons nos calculs sur une distribution statistique des vitesses de Maxwell et le peuplement des niveaux atomique et moléculaires sera obtenu à l'aide d'une distribution de Boltzmann à partir de la température thermodynamique du milieu.

## I.3. Équilibres au sein d'un plasma

### I.3.1. Équilibre thermodynamique complet (ETC)

Un milieu sera en équilibre thermodynamique complet (ETC) lorsque tous les processus collisionnels et radiatifs sont à l'équilibre. Chaque processus est alors statistiquement contrebalancé par son processus inverse du fait du très grand nombre de collisions causées par agitation thermique entre électrons et particules lourdes. Ainsi dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique complet, la température est homogène et stationnaire en tout point :

$$T_{plasma}(x, y, z, t) = T_{plasma} = T_e = T_g \quad (I-17)$$

Dans le cas d'un plasma à l'équilibre thermique local, la description et l'évolution du milieu seront décrites par :

- La loi de distribution des vitesses de Maxwell
- La loi de peuplement des niveaux de Boltzmann
- La loi d'équilibre des processus d'ionisation de Saha
- La loi d'équilibre de dissociation de Guldberg-Waage

#### I.3.1.2. Rayonnement du corps noir

A l'ETC, les propriétés radiatives du milieu dépendent uniquement de la température. Ce milieu isotherme peut alors être assimilé au modèle théorique du corps noir.

La luminance monochromatique du corps noir ( $W.m^{-2}.sr^{-1}.s$ ) s'exprime alors en fréquence à partir de la loi de distribution du rayonnement de Planck :

$$L_v^0(T) = \frac{2hv^3}{c^2} \left[ \left( \frac{hv}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (I-18)$$

En nombre d'onde, la loi de Planck devient alors ( $W.m^{-2}.sr^{-1}.cm$ ) :

$$L_\sigma^0(T) = 2hc\sigma^3 \left[ \left( \frac{hc\sigma}{k_B T} \right) - 1 \right]^{-1} \quad (I-19)$$

Dans un tel milieu, les flux étant isotropes en tout point, leur valeur sera algébriquement nulles en tout point, autrement dit la quantité d'énergie perdue par un volume élémentaire est très exactement compensée par l'énergie absorbée dans ce volume. Hormis au sein des étoiles



et/ou pour des conditions de températures et de pressions très élevées, cet état d'équilibre complet n'est en réalité jamais validé dans les applications pratiques. Ce modèle du corps noir demeure cependant à la base même de nombreux modèles radiatifs dérivés.

### ***1.3.2. Équilibre thermodynamique local (ETL)***

Dans la réalité de nos applications physiques, le milieu étudié ne sera jamais totalement à l'équilibre thermodynamique complet (ETC). En effet pour les applications possibles de ce mémoire telle que la modélisation d'un arc électrique par exemple, de forts gradients existent entre la région centrale chaude et les régions périphériques froides de l'arc, l'équilibre radiatif n'est alors plus vérifié. En plus de l'existence de forts gradients de température, de pression et de densité électronique, une fraction importante des photons émis localement par le milieu s'échappe du volume local mais aussi du plasma lui-même. L'hypothèse de l'équilibre thermodynamique complet, ou approximation du corps noir, ne sera donc pas valable et la loi du rayonnement de Stefan-Boltzmann non plus.

Nous allons donc devoir utiliser un concept plus raffiné pour notre étude permettant de prendre en compte divers gradients affectant les paramètres physiques du milieu, c'est l'équilibre thermodynamique local, ou ETL. Cet équilibre thermodynamique local se traduit par le fait que le milieu, bien qu'en déséquilibre thermique, se trouve à l'équilibre chimique du fait des collisions très fréquentes entre particules qui vont thermaliser le système localement. Cet état d'ETL est globalement validé si la pression est importante (égale ou supérieure à la pression atmosphérique), ainsi la densité importante d'espèces présentes induit un établissement de l'équilibre thermique rapide.

La **loi d'équilibre du rayonnement de Kirchhoff** s'applique alors, permettant de traduire l'équilibre des processus radiatifs au sein du milieu, c'est-à-dire l'équilibre qui s'opère entre les processus émissifs et absorbants. Cette loi permet de relier l'émission monochromatique localement émise par le milieu à l'absorption monochromatique de ce même milieu, la loi de Kirchhoff s'exprime alors comme suit :

$$\frac{\epsilon_{\sigma}}{\kappa'(\sigma)} = L_{\sigma}^0(T) \quad (\text{I-20})$$

$L_{\sigma}^0(T)$  correspond à la loi de distribution du rayonnement du corps noir de Planck. Notons cependant que cette loi ne stipule absolument pas que les probabilités de transition des phénomènes émissifs et absorbant sont égales, car le peuplement des niveaux entre directement en jeu dans les expressions de  $\epsilon_{\sigma}$  et  $\kappa'_{\sigma}$ .

Un milieu à l'équilibre thermodynamique local aura donc une température locale dépendant des variables d'espace et de temps. De façon générale, il est dans la majorité des cas admis que pour des densités électroniques  $n_e > 10^{22} \text{m}^{-3}$ , les processus collisionnels

deviennent prépondérants par rapport aux processus radiatifs. Il est ainsi possible de définir une température unique pour le plasma, qui sera locale et donc dépendante des coordonnées d'espace.

$$T(x, y, z, t) = T_{plasma}(x, y, z) = T_e = T_g \quad (I-21)$$

### 1.3.2.2. Critères de validité de l'ETL

Il n'existe pas de consensus sur le critère de validité de l'ETL au sein d'un milieu, nous allons donc référencer les divers critères proposés dans la littérature.

Griem [GRIE64] a proposé la condition d'existence de l'ETL lorsque les transitions spontanées entre le premier niveau excité et le fondamental sont dix fois moins importantes que les transitions par collision électroniques. La densité électronique critique  $n_e^{cr}$  (en  $m^{-3}$ ) est alors donnée par la condition :

$$n_e^{cr} > 9,0 \cdot 10^{17} (E_1 - E_0) \sqrt{T_e} \quad (I-22)$$

avec  $(E_1 - E_0)$  en eV.

En se basant sur les travaux de Griem, Drawin [DRAW69] a proposé une formulation du critère d'existence de l'ETL correspondant à :

$$n_e^{cr} > 6.5 \cdot 10^{22} \frac{g_{\max}}{g_{\min}} \left( \frac{E_{\max} - E_{\min}}{E_H} \right)^3 \sqrt{\frac{k_B T_e}{E_H}} \Phi_{a,i}(\Delta U_{\max}) \quad (I-23)$$

avec  $(E_{\max} - E_{\min})$  l'écart d'énergie maximal entre les niveaux d'excitation de l'atome,  $g_{\max}$  et  $g_{\min}$  les poids statistiques correspondants,  $E_H$  le potentiel d'excitation, et  $\Phi_{a,i}(\Delta U_{\max})$  correspondant aux atomes et ions des fonctions tabulées par Drawin [DRAW69].

Ces conditions strictes de validité de l'ETL sont cependant basées sur l'hypothèse d'un milieu optiquement mince ou tout le rayonnement émis s'échappe du milieu. En tenant compte de l'auto-absorption importante des raies atomiques au sein du milieu, Griem [GRIE64], Drawin [DRAW69] et Vacquié [VACQ00] proposent de réduire d'un facteur 10 le critère de densité électronique critique proposé. De plus, ces auteurs mettent en évidence la restriction de ces critères aux densités électroniques et température locale. En réalité les déséquilibres au sein du milieu dépendent fortement des gradients de pressions partielles au sein du milieu par diffusion. Ainsi la définition d'un critère d'existence de l'ETL définitif est une tâche très complexe. Les travaux réalisés dans ce mémoire étant destinés à un large panel d'application, il n'est pas possible de définir définitivement la validité de l'hypothèse de l'ETL pour toutes les applications possible. De plus, ces critères concernent exclusivement les

plasmas constitués d'espèces atomiques et ne définissent pas de conditions claires concernant les plasmas à dominante moléculaire.

Cependant, du fait des pressions importantes considérées dans notre étude (1-100 bar) impliquant une fréquence importante de collisions, nous considérerons notre milieu à l'ETL tout en gardant à l'esprit les écarts possibles à l'équilibre thermodynamique local pour certaines applications et pour certaines gammes de températures intermédiaires.

### ***1.3.3. Plasma hors-équilibre***

Lorsque la pression au sein du milieu est faible, les collisions entre particules se font plus rares et l'équilibre thermodynamique n'est plus assuré. En effet les électrons accélérés par le champ électrique présent dans le milieu ne peuvent communiquer avec une fréquence de collision suffisante leur énergie aux particules lourdes environnantes. Si la température (ou vitesse) des particules lourdes est faible, on parlera alors de plasma froid, l'énergie cinétique des particules lourdes présentes n'est pas suffisante pour ioniser le milieu, et même possiblement insuffisante pour exciter les états électroniques des atomes et les états électroniques et vibrationnels des molécules. Le déséquilibre peut alors être créé par toute perturbation affectant le milieu. Pour décrire ce type de plasma, il est alors nécessaire de considérer de façon individuelle chacune des températures caractéristiques (et de façon analogue les énergies cinétiques) des électrons et des éléments lourds composant le milieu, on parle alors de plasma à deux températures. Il serait en fait possible de définir une multitude de températures telles que les températures de translation pour les éléments lourds et les électrons, ainsi que les températures d'excitation électronique, vibrationnelles et rotationnelles. Cependant, en considérant une distribution des vitesses Maxwellienne, il est possible de déduire globalement un équilibre cinétique entre les énergies rotationnelles et translationnelles d'une part, et des énergies vibrationnelles et électroniques d'autre part. Ainsi notre plasma peut être décrit à l'aide des températures électroniques  $T_e$  et des températures des éléments lourds  $T_g$ .

Ce travail représente l'étape préliminaire à l'élaboration d'une base de données complète, au travers de la mise en place d'un modèle collisionnel-radiatif (basé sur une prise en compte explicite de la chimie), incluant les contributions atomiques et moléculaires pour un milieu à deux températures. Dans cette thèse nous nous limiterons cependant au cas d'un plasma à l'équilibre thermodynamique local.

## I.4. Composition d'un plasma $C_wH_xO_yN_z$ à l'ETL

Afin d'effectuer le calcul des propriétés radiatives d'un mélange, l'étape préliminaire consiste à déterminer les densités respectives de chacune des espèces présentes sur la totalité de la gamme de température (300-30kK) et de pression (1-100 bar) considérée en fonction des ratios molaires élémentaires constituants du mélange (C,H,O,N). Le plasma sera considéré à l'équilibre thermodynamique local (ETL).

### I.4.1. Méthode de calcul de la composition à l'équilibre

#### I.4.1.1. Loi d'action de masse

La méthode numérique de calcul de la composition d'équilibre du plasma est basée sur les concepts de bases chimiques et sur la loi d'action de masse selon la procédure proposée initialement par Godin et Trépanier [GOTR04]. La loi d'action de masse s'exprime pour chaque processus chimique (ionisation et dissociation) présent au sein du mélange :

$$\prod_{i=1}^{N_{esp}} (Q_{TOT,i}^{vol})^{\nu_i} = \prod_{i=1}^{N_{esp}} (n_i)^{\nu_i} \quad (I-24)$$

$\nu_i$  sont les coefficients stœchiométriques de réaction et  $Q_{TOT,i}^{vol}$  représente la fonction de partition totale volumique pour l'espèce  $i$  exprimée ainsi :

$$Q_{TOT,i}^{vol}(T) = \left( \frac{2\pi m_i k_B T}{h^2} \right)^{3/2} Q_{int,i}(T) \exp\left( \frac{-E_{i,0}}{k_B T} \right) \quad (I-25)$$

avec  $Q_{int,i}(T)$  la fonction de partition totale interne,  $m_i$  la masse et  $E_{i,0}$  l'énergie de référence (ou enthalpie de formation à 0 K) de l'espèce chimique  $i$  issue des tables thermochimiques JANAF [CDDF85].

La loi d'action de masse permet de retrouver de façon explicite les lois d'équilibre de dissociation de Guldberg-Waage et d'équilibre d'ionisation de Saha. Aux équations de conservations tirées de la loi d'action de masse s'ajoutent les lois de conservation usuelles que sont :

- L'équation de conservation de la pression :

$$P(T) = \sum_{i=1}^{N_{esp}} n_i(T) k_B T + \Delta P_{viriel} + \Delta P_{Debye} \quad (I-26)$$

où  $N$  est le nombre total d'espèces chimiques dans le plasma,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $n_i$  la densité volumique ( $\text{m}^{-3}$ ) de l'espèce chimique  $i$ .  $\Delta P_{\text{viriel}}$  et  $\Delta P_{\text{Debye}}$  sont des termes de correction en pression à loi des gaz parfaits que nous détaillerons plus loin.

- L'équation de conservation de la neutralité électrique du plasma (avec  $Z_i$  la charge de l'espèce  $i$ ) :

$$\sum_{i=1}^N Z_i n_i = 0 \quad (\text{I-27})$$

- L'équation de conservation des ratios molaires élémentaires.

Les densités des espèces de la base chimique sont alors obtenues par résolution itérative (méthode de Newton) du système d'équations couplées. À partir des densités des espèces de la base, il est dès lors possible de générer les densités des espèces hors base en utilisant la loi d'action de masse.

#### **I.4.1.2. Espèces prises en compte dans les mélanges C,H,O,N :**

Dans nos calculs, nous avons négligé les espèces présentes en phases condensées (solide ou liquide). Ainsi, les 88 espèces gazeuses prises en compte dans notre mélange sont :

- Les électrons :  $e^-$
- 17 espèces atomiques :  $N, N^+, N^{2+}, N^{3+}, C, C^-, C^+, C^{2+}, C^{3+}, O, O^-, O^+, O^{2+}, O^{3+}, H, H^-, H^+$ .
- 26 espèces moléculaires diatomiques :  $N_2, N_2^+, NO, NO^+, H_2, H_2^+, H_2^-, O_2, O_2^+, O_2^-, C_2, C_2^+, C_2^-, OH, OH^+, OH^-, CH, CH^+, CH^-, CO, CO^+, NH, NH^+, CN, CN^+, CN^-$ .
- 45 espèces moléculaires polyatomiques :  $CO_2, H_2O, CH_2, CH_3, CH_4, C_2H_2, C_2H_4, C_2O, HO_2, O_3, CHO, CH_2O, C_2H_4O, H_2O_2, C_3O_2, C_2H, CO_2^-, CHO^+, C_3, C_3^-, C_4, CNN, NCN, C_2N, NH_2, NO_2, NO_2^-, N_2O, N_2O^+, N_3, HNO, CHN, CNO, C_2N_2, NH_3, H_2N_2, H_4N_2, NO_3, CHON, HNO_3, N_2O_3, N_2O_4, N_2O_5, HNO_2(\text{cis}), HNO_2(\text{trans})$ .

#### **I.4.1.3. Corrections en pression : écarts au modèle du gaz parfait**

Pour les milieux complexes étudiés dans ce mémoire et pouvant atteindre des pressions élevées (100 bar), l'hypothèse du gaz parfait traitant les interactions entre particules selon l'approximation des sphères rigides est discutable. La loi des gaz parfaits n'étant plus valable (la taille des particules n'est plus négligeable devant la distance internucléaire moyenne), il faut alors utiliser une loi des gaz réels du type :

$$\frac{P}{\sum n_i k_B T} = 1 + \beta T + \gamma T^2 + \dots \quad (\text{I-28})$$

Dans ce mémoire, nous avons pris en compte deux termes correctifs du premier ordre permettant une meilleure approximation du gaz réel :

- i) La correction en pression de Debye-Hückel pour la gamme des hautes températures du fait de la présence d'espèces chargées en quantité importante engendrant des interactions coulombiennes à longue distance entre particules. La correction en pression  $\Delta P_{\text{Debye}}$  est donnée par l'expression suivante avec  $r_D$  la longueur de Debye :

$$\Delta P_{\text{Debye}} = \frac{k_B T}{24\pi r_D^3} \quad (\text{I-29})$$

- ii) La correction en pression du viriel pour les basses températures et les hautes pressions où les espèces neutres sont dominantes. Cette correction est indispensable pour les milieux soumis à une très haute pression. La théorie du viriel a été explicitée en détail par Hirschfelder et al. [HICB54]. En se limitant au 1er ordre, la correction en pression  $\Delta P_{\text{Viriel}}$  est donnée par l'expression suivante avec  $B(T)$  le coefficient du Viriel d'ordre 2 :

$$\Delta P_{\text{Viriel}} = -k_B T \left( \sum_{i=1}^N n_i \right)^2 B(T) \quad (\text{I-30})$$

### ***I.4.2. Calcul des fonctions de partition***

Comme nous venons de le voir, la connaissance des fonctions de partition est impérative pour la mise en place des calculs de composition. Ce calcul nécessite le recueil d'un grand nombre de données. La fonction de partition interne de toute espèce présente dans le mélange obéit à la relation générale :

$$Q_{\text{int}} = \sum_{\text{niveaux}} g_i e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (\text{I-31})$$

Cependant le calcul direct à partir de cette équation s'avère la plupart du temps délicat car cela requiert la connaissance exhaustive de tous les états possibles de l'espèce considérée. Les fonctions de partition seront en pratique déterminées soit à partir de la littérature par lissage numérique de valeurs tabulées (espèces atomiques), soit à l'aide des formules d'approximation respectives aux cas des espèces moléculaires diatomiques, polyatomiques linéaires ou polyatomiques non-linéaires.

Nous allons détailler brièvement les modalités de calcul de cette expression et les approximations nécessaires dans les cas atomiques et moléculaires.

### **I.4.2.2. Fonction de partition interne atomique**

Les fonctions de partition pour les espèces atomiques sont issues des travaux de Drawin et Felenbok [DRFE65]. Ces valeurs ont été complétées par un calcul à partir de la relation I.31 pour les domaines de température non considérés par ces auteurs.  $E_i$  correspond alors à l'énergie de chacun des états électroniques, et  $g_i$  correspond au poids statistique de chaque niveau. Ces données ont été extraites du NIST [RKRN08] le cas échéant.

La sommation sur les niveaux électroniques divergeant au voisinage de la limite d'ionisation, il s'avère nécessaire de limiter le nombre de niveaux pris en compte dans la sommation à l'aide la méthode de l'abaissement du potentiel d'ionisation (API).

Remarques :

- Pour les électrons la fonction de partition interne vaut 2.
- Pour les ions négatifs l'abaissement du potentiel d'ionisation n'est pas considéré et le nombre de niveaux pris en compte est très réduit, le plus souvent limité au seul niveau fondamental.

#### **I.4.2.2.1. Calcul des abaissements de potentiel d'ionisation (API)**

La méthode de l'abaissement du potentiel d'ionisation (API) consiste à prendre en compte l'interaction d'un atome isolé avec le milieu environnant. Cette interaction crée un abaissement du potentiel de l'atome et permet de borner les niveaux à une valeur d'énergie finie. L'API est calculé au moyen de la théorie de Debye-Hückel. L'API s'exprime alors (en eV) de la manière suivante :

$$API = (r + 1) \cdot 2,087 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{n_e + \sum Z_i^2 n_i}{T}} \quad (\text{I-32})$$

$r$  est le degré d'ionisation de l'espèce considérée ( $r = 0$  pour les neutres,  $r = 1$  pour les ions une fois chargés, ...),  $Z_i$  est la charge de l'espèce  $i$  et  $n_i$  est la densité volumique exprimée en  $\text{m}^{-3}$ .

### **I.4.2.3. Fonction de partition des molécules diatomiques**

La structure fine des molécules diatomiques sera explicitée en détail dans le chapitre 4, mais en première approximation (couplage rotation-vibration négligé) l'énergie d'un état moléculaire correspond à la somme des énergies électronique  $T_e$ , vibrationnelle  $G(v)$  et rotationnelle  $F_v(J)$ . Nous ne prendrons pas en compte en détail l'éventuelle structure fine des états moléculaires dans le calcul des fonctions de partition.

Les énergies vibrationnelles et rotationnelles ont été calculées à l'aide de la formule issue de Herzberg [HERZ51] :

$$E_{vib} = G(v) = \left(v + \frac{1}{2}\right) \omega_e - \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e x_e + \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 \omega_e y_e + \dots \quad (\text{I-33})$$

$$E_{rot} = F_v(J) = B_v J(J+1) - D_v [J(J+1)]^2 + \dots \quad (\text{I-34})$$

avec :

$$B_v = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (\text{I-35})$$

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (\text{I-36})$$

Sous ces approximations, la fonction de partition interne d'une molécule diatomique correspond au produit des fonctions de partition électronique, vibrationnelle et rotationnelle :

$$Q_{int}(T) = Q_{elec}(T) Q_{vib}(T) Q_{rot}(T) \quad (\text{I-37})$$

Pour les états électroniques non pris en compte dans les calculs fins de la section 2, nous avons utilisé les constantes spectroscopiques à l'équilibre données par Herzberg [HERZ51] et Huber et Herzberg [HUHE79]. Pour les systèmes électroniques étudiés dans notre base de données, nous avons utilisé les jeux de constantes spectroscopiques à l'équilibre les plus récents détaillés dans le chapitre 4.

Les états vibrationnels ne sont pas dégénérés, ainsi  $g_v = 1$ . Le poids statistique des niveaux rotationnels est  $(2J+1)$ . Enfin  $\sigma'$  correspond à l'approximation des poids statistiques nucléaires dépendant des symétries des fonctions d'onde, ce point sera développé en détail dans le chapitre 4. Ici,  $\sigma' = 1$  pour les espèces hétéronucléaires et  $\sigma' = 2$  pour les molécules homonucléaires.

Selon les approximations considérées dans notre calcul, la fonction de partition interne d'une molécule diatomique obéit à la relation :

$$Q_{int}(T) = \sum_n \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S_i + 1)}{\sigma'} \sum_{v=0}^{v_{max}(n)} \sum_{J=0}^{J_{max}(v)} (2J+1) \exp\left(-\frac{T_e + G(v) + F_v(J)}{k_B T}\right) \quad (\text{I-38})$$

$\Lambda$  est le nombre quantique orbital total de l'état électronique  $n$ ,  $S$  et le spin total de l'état électronique et  $\delta_{0,\Lambda}$  correspond au symbole de Kronecker.

La sommation des fonctions de partition doit être limitée aux états effectivement réels concernant les niveaux vibrationnels  $v_{max}(n)$  et rotationnels  $J_{max}(v)$ .



#### **I.4.2.3.2. Limitation des niveaux vibrationnels**

La méthode de calcul du nombre de niveaux vibrationnels consiste à calculer l'énergie limite pour chaque niveau électronique d'une molécule donnée avant dissociation. Ainsi la condition d'existence des niveaux vibrationnels s'exprime comme suit :

$$G(v_{max}(n)) < D_e \quad (I-39)$$

#### **I.4.2.3.3. Limitation des niveaux rotationnels**

La limitation des niveaux rotationnels peut être effectuée à l'aide de trois types de méthodes.

- i) La plus triviale consiste à limiter les niveaux rotationnels selon la limite de dissociation. Cette méthode présente l'inconvénient de négliger un nombre important d'états rotationnels situés au-dessus de la limite de dissociation  $D_e$  du fait de l'apparition d'états liés au-dessus de la limite de dissociation sous l'effet du potentiel centrifuge.
- ii) La seconde méthode consiste à minimiser la fonction de potentiel obtenue par sommation d'un potentiel de Morse et du potentiel centrifuge [BALM82],[BOUL94]. Ainsi la méthode consiste à déterminer la valeur limite  $J_{max}$  pour laquelle le potentiel total n'admet plus de minimum local permettant l'existence potentielle d'états liés. Cette méthode permet de prendre en compte les états rotationnels existant au-dessus de la limite de dissociation mais ne permet pas de déterminer si réellement des états liés existent. Dans le cas du calcul des fonctions de partition, cette approche semble cependant très performante et a été largement utilisée dans les calculs de fonctions de partition internes.
- iii) Babou et al. [BRPS07] a proposé une amélioration notable à cette méthode consistant à incorporer le critère supplémentaire d'existence de ces états rotationnels dans le minimum local en limitant la valeur  $J_{max}$  à la double condition d'existence d'un minimum local dans le potentiel total et la présence effective de niveaux rotationnels liés. Bien que les faibles différences observées pour le calcul des fonctions de partition ne soit pas d'un intérêt crucial sur les valeurs de densités obtenues, le calcul plus élaboré des niveaux rotationnels limites aura une importance déterminante lors du calcul des propriétés radiatives des systèmes moléculaires à haute température du fait de l'importance des niveaux rotationnels élevés dans les phénomènes radiatifs. Nous avons donc implémenté cette méthode pour les systèmes électroniques pris en compte dans notre base de données. Ce point sera discuté plus en avant dans ce travail dans la section 4.1.

#### **I.4.2.4. Fonction de partition des molécules polyatomiques**

Les fonctions de partition polyatomiques sont trop complexes pour être calculées de façon analytique par sommation sur chaque niveau. Nous avons donc utilisé les approximations classiques pour le calcul des fonctions de partition proposées dans l'ouvrage de Herzberg [HERZ66]. Les molécules polyatomiques n'existant qu'à basse température, nous avons considéré que seul l'état électronique fondamental est peuplé de façon significative.

La fonction de partition interne électronique sera donc égale au poids statistique  $P_S$  du niveau fondamental, ainsi  $Q_{elec} = P_S$  extrait des tables JANAF [CDDF85].

À basse température seuls les niveaux vibrationnels les plus bas seront peuplés. L'anharmonicité des potentiels internucléaires pouvant être négligée pour les tout premiers niveaux vibrationnels, nous avons donc approximé les fonctions de partition des molécules polyatomiques à l'aide de l'approximation de l'oscillateur harmonique, ainsi :

$$Q_{vib} = \prod_{i=1}^N \left[ 1 - \exp\left(-\frac{\omega_i hc}{kT}\right) \right]^{-d_i} \quad (I-40)$$

avec  $d_i$  le degré de dégénérescence de la fréquence de vibration  $\omega_i$ . Les valeurs de  $d_i$  et  $\omega_i$  ont été extraites des tables JANAF [CDDF85].

Pour le calcul des fonctions de partition rotationnelles, deux cas doivent être envisagés, le cas des molécules linéaires et non-linéaires.

D'après Herzberg [HERZ66], pour les molécules polyatomiques linéaires, il existe un unique axe principal d'inertie, ainsi la fonction de partition rotationnelle peut être approximée au premier ordre à l'aide de l'expression :

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T}{hcB} \quad (I-41)$$

La constante de rotation B et le nombre de symétries  $\sigma$  ont été extraites des tables JANAF [CDDF85].

Pour les molécules non-linéaires, la molécule possédant trois axes principaux d'inertie, la fonction de partition doit alors prendre en compte les divers modes de rotation. Nous avons utilisé la formule donnée par Herzberg [HERZ66] :

$$Q_{rot} = \frac{1}{\sigma} \sqrt{\frac{\pi}{ABC}} \left( \frac{k_B T}{hc} \right)^3 = \frac{1}{\sigma} 6,935 \cdot 10^{57} \sqrt{T^3 I_A I_B I_C} \quad (I-42)$$

Les paramètres A, B et C correspondent aux constantes de rotation associées aux moments d'inerties principaux  $I_A$ ,  $I_B$ ,  $I_C$  de la molécule. Ces paramètres, ainsi que la correction éventuelle de rotation libre interne, ont été extraites des tables JANAF [CDDF85].

### ***1.4.3. Exemples de compositions pour divers mélanges***

Afin d'illustrer les résultats obtenus à l'aide de notre algorithme de calcul, nous avons représenté sur les figures II-(1-8) les compositions à l'équilibre obtenues dans le cas d'un plasma d'air ou CO<sub>2</sub> pur à pression atmosphérique et 100 bar ainsi que dans le cas d'un mélange CO-H<sub>2</sub> pour des pressions de 1 atm et 40 bar pour un ratio molaire  $r = (H_2)/(CO)$  égal à 1 et 3 correspondant aux cas limites usuels pour les applications de production de gaz de synthèse. Ces compositions ont été calculées tous les 100K sur une gamme de température allant de 300K à 30kK. Du fait de la variété de mélanges étudiés dans cette thèse, nous ne procéderons pas au commentaire exhaustif des compositions obtenues pour chacun des mélanges en fonction de la température et de la pression. Nous justifierons simplement les espèces prises en compte dans les calculs de spectres radiatifs par une interprétation directe des compositions obtenues.

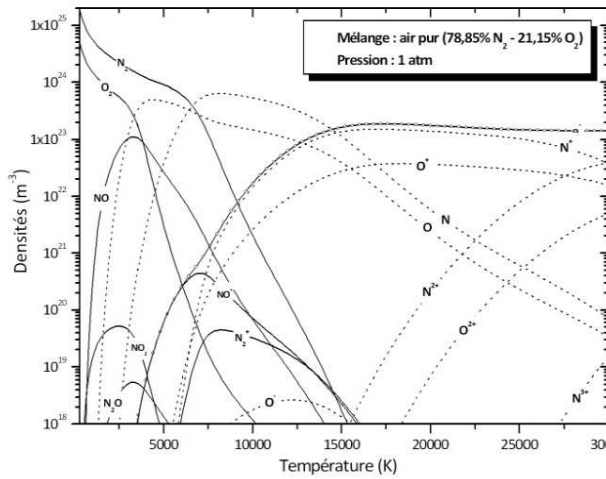
#### ***1.4.3.1. Plasma d'air de 1 atm à 100 bar***

Les figures I-1 et I-2 représentent la composition obtenue à l'ETL pour un plasma d'air à pression atmosphérique et 100 bar. L'air est un milieu relativement simple du fait de la seule présence de deux constituants élémentaires.

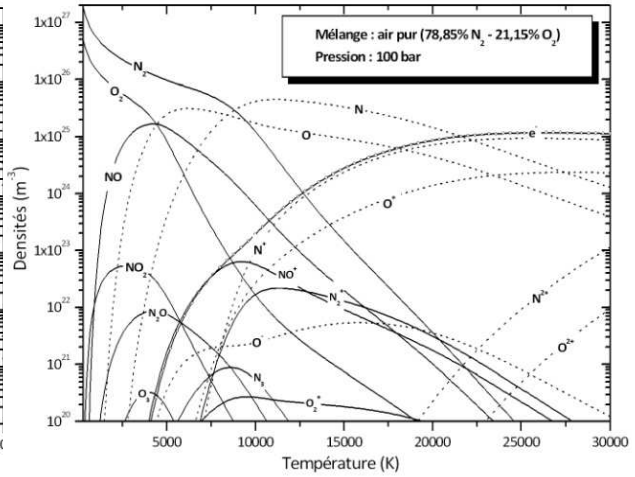
Les principaux aspects remarquables de ce type de mélange sont les suivants :

- Le milieu est composé majoritairement des espèces O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> jusqu'à leurs températures de dissociation respectives de 3,4kK et 6,7kK à pression atmosphérique, 4,4kK et 8,8kK à 100 bar. La molécule N<sub>2</sub> se dissocie à relativement haute température, d'autant plus lorsque la pression augmente. Ainsi un plasma d'air sera typiquement dominé par les molécules jusqu'à des températures de l'ordre de 8kK.
- La présence d'espèces polyatomiques, dans la région 300-5kK est relativement marginale quelle que soit la pression.
- La molécule NO se forme rapidement dans le mélange pour atteindre des densités significatives autour de 5kK. Les autres espèces significatives sont les molécules ionisées NO<sup>+</sup> et N<sub>2</sub><sup>+</sup>. N<sub>2</sub><sup>+</sup> peut prendre une certaine importance autour de 10kK car elle se dissocie très lentement.
- À partir de 6.7kK à pression atmosphérique et 8,9kK à 100 bar, les espèces atomiques deviennent majoritaires dans le mélange. Les cations atomiques une ou plusieurs fois ionisés deviennent ensuite majoritaires au-delà de 15kK (resp. 22,2kK).

#### 1.4. Composition d'un plasma $C_wH_xO_yN_z$ à l'ETL



**Figure I-1 :** Composition à l'ETL pour un plasma d'air à pression atmosphérique.



**Figure I-2 :** Composition à l'ETL pour un plasma d'air à 100 bar.

- L'ion négatif  $O^-$  est minoritaire dans le mélange mais doit être pris en compte pour le calcul du continuum atomique car sa contribution en absorption par photodétachement peut ne pas être négligeable.
- Nous observons enfin le phénomène habituel de fort décalage des densités moléculaires vers les hautes températures à haute pression dû à la loi d'action de masse. Ceci justifie la nécessité d'étendre les calculs des bandes moléculaires jusqu'à des températures élevées de l'ordre de 15kK pour notre étude. Notons enfin que l'on observe par conséquent un fort décalage de la densité électronique vers les hautes températures.

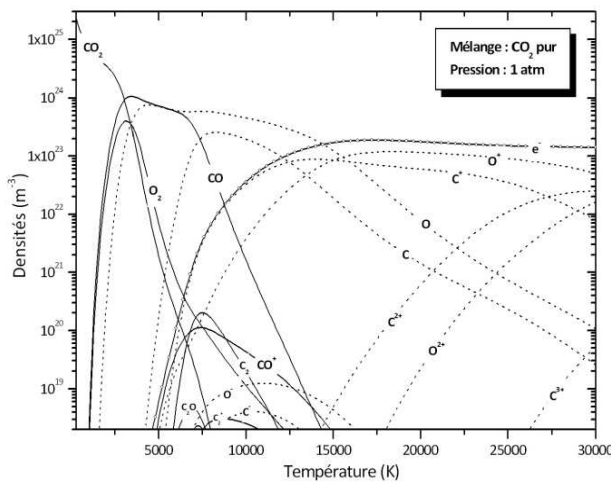
Ce constat nous a permis de sélectionner les espèces moléculaires majoritaires à prendre en compte pour le calcul du rayonnement discret dans notre base de données spectroscopique. Nous avons donc retenu dans le cas d'un plasma d'air les molécules  $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$  et  $N_2^+$ , ainsi que les molécules polyatomiques  $N_2O$  et  $NO_2$  pouvant jouer un rôle dans la région infrarouge. Nous n'avons pas pris en compte la molécule  $NO^+$  d'une part pour des raisons de manque de données disponibles et d'autre part parce que cette molécule est totalement dominée par les espèces  $N_2$  et  $O_2$  quelle que soit la température contrairement à  $N_2^+$  qui devient la molécule prédominante pour des températures au-delà de 10-12kK. Concernant les espèces atomiques, nous avons pris en compte les atomes neutres jusqu'aux ions positifs triplement ionisés d'oxygène et d'azote dans notre base de données ce qui est largement justifié jusqu'à 30kK.

##### **1.4.3.2. Plasma de $CO_2$ à 1 atm et 100 bar**

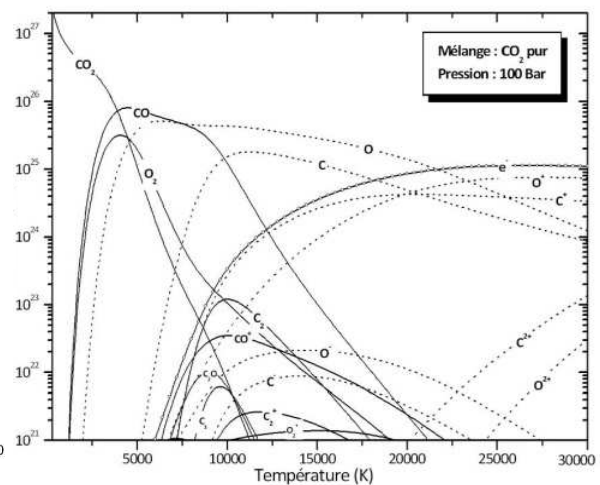
Les figures II-3 et II-4 représentent la composition obtenue à l'ETL pour un plasma de  $CO_2$  pur à pression atmosphérique et 100 bar. Les remarques générales concernant la description de ce type de mélange sont sensiblement analogues au cas d'un plasma d'air, le mélange étant dans ce cas composé uniquement de deux éléments C et O. Nous allons tenter

de mettre en évidence les différences notables par rapport à un plasma d'air sans rappeler les constats précédemment observés pour l'oxygène qui restent valables :

- Nous observons que l'espèce polyatomique  $\text{CO}_2$  domine complètement la composition jusqu'à des températures élevées de 3,5kK et 5kK à pression atmosphérique et 100 bar respectivement. Cela nécessitera comme nous le verrons dans le chapitre II d'utiliser une base de données étendue à haute température pour traiter le rayonnement du  $\text{CO}_2$ .
- Lorsque la température augmente, le  $\text{CO}_2$  se dissocie peu à peu pour former deux espèces majoritaires :  $\text{CO}$  et de façon moindre  $\text{O}_2$ . Le  $\text{CO}$  se dissocie assez tardivement autour de 7,5kK (resp. 10kK), constituant l'espèce moléculaire majoritaire pour des températures intermédiaires.
- Les molécules  $\text{C}_2$  et  $\text{CO}^+$  apparaissent dans la région 5kK-15kK de façon non négligeable sans pour autant atteindre des valeurs élevées.



**Figure I-3 : Composition à l'ETL pour un plasma de  $\text{CO}_2$  à 1 bar.**



**Figure I-4 : Composition à l'ETL pour un plasma de  $\text{CO}_2$  à 100 bars.**

- Les ions négatifs  $\text{C}^-$  et  $\text{O}^-$  deviennent d'autant plus importants que la pression augmente et joueront un rôle non négligeable dans le continuum.

Pour ce plasma de  $\text{CO}_2$  pur, nous avons donc considéré dans notre base de données concernant le rayonnement discret : la molécule polyatomique  $\text{CO}_2$ , les espèces diatomiques  $\text{CO}$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{C}_2$  et  $\text{CO}^+$ , ainsi que les espèces atomiques neutres jusqu'aux ions positifs triplement ionisés pour l'oxygène et le carbone.

#### **I.4.3.3. Plasma $\text{CO-H}_2$ à 1 atm et 40 bar**

Les figures I-5 et I-6 représentent la composition obtenue à l'ETL pour un mélange  $\text{CO-H}_2$  de proportion  $r = H_2/\text{CO} = 1$  à pression atmosphérique et 40 bar. Les figures I-7 et I-8 représentent la composition obtenue à l'ETL pour un mélange  $\text{CO-H}_2$  de proportion  $r = H_2/\text{CO} = 3$  à pression atmosphérique et 40 bar.

Nous observons que la composition pour ce type de mélange devient très complexe du fait de la présence de trois espèces élémentaires que sont  $\text{C}$ ,  $\text{H}$  et  $\text{O}$ . Nous ne reviendrons pas

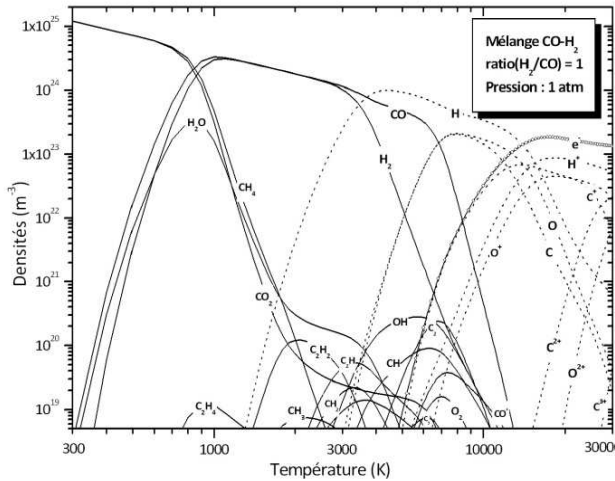


Figure I-5 : Composition à l'ETL pour un plasma CO-H<sub>2</sub> de ratio 1 à 1 bar.

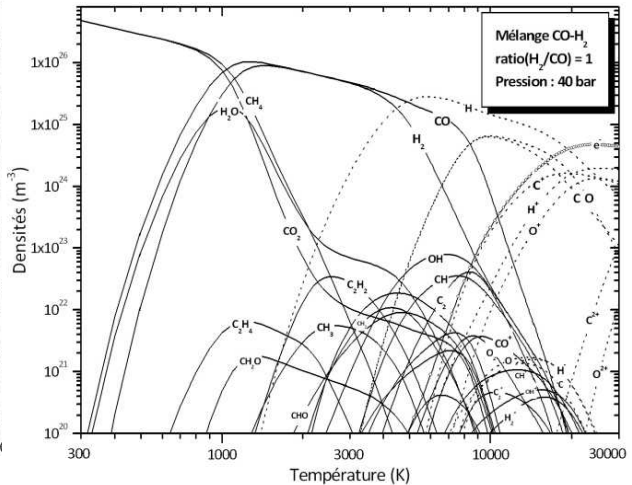


Figure I-6 : Composition à l'ETL pour un plasma CO-H<sub>2</sub> de ratio 3 à 1 bars.

sur les remarques faites précédemment concernant le comportement des espèces atomiques O et C. Ce type de mélange étant plutôt destiné à des applications mettant en jeu des températures inférieures à 10kK, nous nous intéresserons principalement à l'aspect moléculaire. Les principaux points d'intérêt concernant l'étude des densités en fonction des mélanges dans le cas d'un mélange avec  $r = 1$  sont :

- En dessous de 1kK, la composition est totalement dominée par les espèces polyatomiques  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_4$ . Ces espèces disparaissent progressivement au-delà de 2kK à 1atm et 3kK à 40 bars. De plus nous observons l'apparition d'espèces polyatomiques significatives ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $CH_3$ ,  $CH_2$ , ...) jusqu'à 3kK lorsque la pression augmente.
- Les espèces diatomiques CO et  $H_2$  deviennent totalement majoritaires après dissociation des molécules polyatomiques.  $H_2$  se dissocie rapidement autour de 3kK (resp 4,5kK) donnant lieu à l'apparition des raies atomiques d'hydrogène à température relativement faible qui seront en concurrence avec le rayonnement moléculaire. Cependant, si l'on ne considère pas H, les molécules restent prédominantes dans le mélange par rapport aux espèces atomiques C et O jusqu'à des températures importantes de l'ordre de 6,5kK (resp. 8,5kK).
- De plus, les espèces moléculaires hydrogénées CH et OH, ainsi que  $C_2$ , bien que minoritaires devant CO et  $H_2$ , ne peuvent être négligées et seront prises en compte. Enfin, les molécules  $O_2$ ,  $CH^+$  et  $CO^+$  peuvent jouer un rôle relativement marginal pour des températures au-delà de 10kK.

Lorsque les proportions changent, pour  $r = 3$ , augmentant sensiblement la proportion d'hydrogène dans le mélange, nous n'observons pas de changement majeur sur le comportement des espèces du mélange.

- Nous n'observons pas de différence notable sur le comportement des espèces polyatomiques.
- La molécule  $H_2$  devient l'espèce majoritaire devant  $CO$  sur toute la gamme de température allant de 1kK à 3,5kK (resp. 4,5kK).

En conclusion, pour des mélanges de type  $CO-H_2$ , nous devons accorder un soin particulier à la description des spectres discrets polyatomiques dus à la présence de  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_4$ , et d'espèces plus complexes citées ci-dessus de façon plus marginale. Les molécules diatomiques  $CO$ ,  $H_2$ ,  $CH$ ,  $OH$ ,  $C_2$ ,  $CO^+$  et  $CH^+$  ont été prises en compte dans notre base de données spectroscopiques. Enfin, nous avons pris en compte, en plus des espèces atomiques précédentes, les raies de l'atome d'hydrogène d'intérêt crucial dans ce type de mélange.

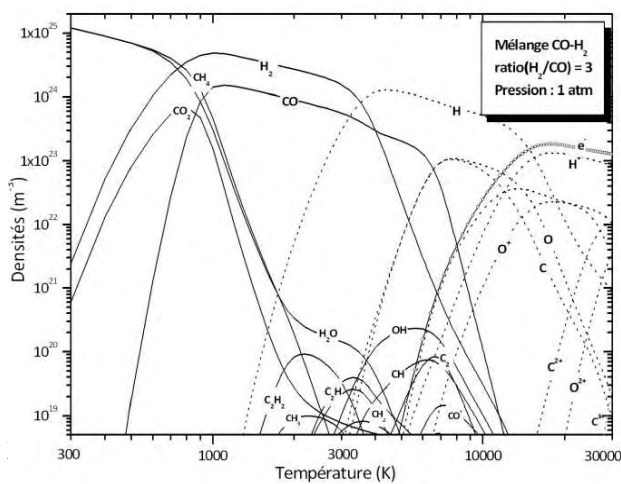


Figure I-7 : Composition à l'ETL pour un plasma  $CO-H_2$  de ratio 3 à 1 bar.

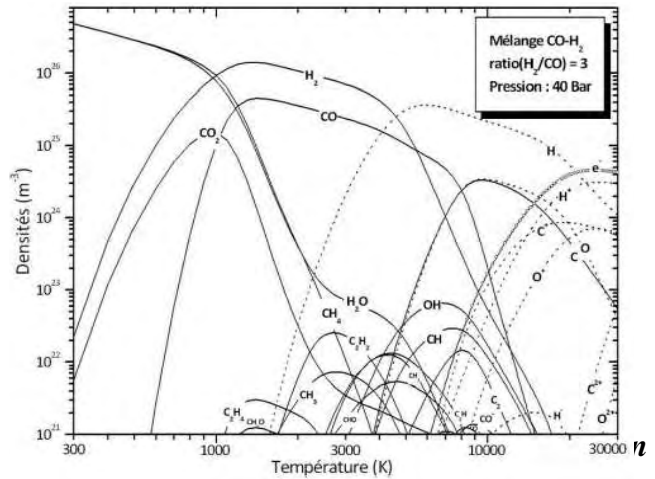


Figure I-8 : Composition à l'ETL pour un plasma  $CO-H_2$  de ratio 3 à 40 bar.

## ***1.5. Formulation théorique du transfert radiatif***

### ***1.5.1. Généralités sur les échanges radiatifs***

L'étude de la distribution spatio-temporelle du rayonnement au sein d'un milieu de géométrie donnée correspondant à la résolution du transfert radiatif peut être scindée en deux parties distinctes :

- Le calcul théorique, empirique ou semi-empirique des propriétés locales du rayonnement en fonction de paramètres locaux tels que la (ou les) température(s), les densités des espèces présentes, la pression... Cette étape consiste dans notre cas à élaborer une base de données radiatives (ou spectroscopiques) la plus complète possible prenant en compte les divers mécanismes radiatifs.
- La modélisation des échanges d'énergie radiative en tout point de l'espace et en fonction du temps. Cette étape peut prendre diverses formes telles que la résolution analytique, statistique, ou pour le cas qui nous intéresse l'utilisation d'un modèle de transfert radiatif.

Dans un volume élémentaire du milieu, trois types d'échanges d'énergie par radiation peuvent avoir lieu :

- L'absorption d'une partie ou totalité du rayonnement incident, l'énergie totale au sein du volume élémentaire augmente alors.
- L'émission spontanée (ou stimulée) de rayonnement, le volume élémentaire voit alors son énergie totale décroître.
- La diffusion du rayonnement incident pouvant entraîner une modification de la trajectoire des photons impliqués (diffusion élastique), ou une modification de la fréquence de ces mêmes photons (diffusion inélastique).

La description du rayonnement local en tout point d'un milieu spatio-temporel requiert la connaissance des paramètres suivants :

- Trois paramètres spatiaux permettant de se positionner dans le repère choisi (les trois variables d'espace cartésiennes  $x$ ,  $y$  et  $z$  par exemple).
- Deux variables (deux angles par rapport à un axe de référence par exemple) permettant de caractériser la direction du rayonnement.
- Une variable de temps.
- Une variable spectrale (longueur d'onde, nombre d'onde, fréquence).

La caractérisation du transfert radiatif représente donc un problème à sept dimensions. De plus, le rayonnement interagit avec la matière traversée, modifiant les variables locales des régions voisines. Le problème s'avère donc fortement non-linéaire en plus de la multiplicité du nombre de variables. Ceci rend, pour la majorité des applications rencontrées, la résolution exacte du transfert radiatif insolvable pour la technologie actuelle. L'approche de résolution



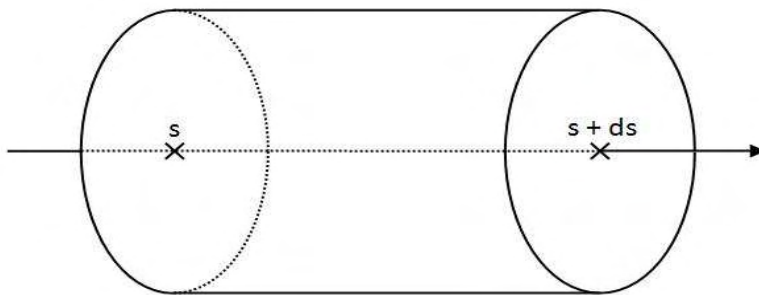
itérative s'avère indispensable dans la majorité des cas. Il sera donc nécessaire d'élaborer un modèle de résolution consistant à déterminer des approximations raisonnables afin de simplifier le problème. Ces approximations et hypothèses concerneront divers aspects :

- Une simplification de la dépendance temporelle du problème : problème stationnaire, périodique...
- Une simplification de la dépendance spatiale : géométries simplifiées de symétrie axiale, sphérique, plane...
- Une simplification de la dépendance directionnelle : sources isotropes, orthotrope...
- Une simplification de la dépendance spectrale : approximation par intervalles spectraux, modèle du corps gris, rayonnement monochromatique...

### ***I.5.2. Équation du transfert radiatif stationnaire (ETR)***

L'évolution de l'intensité et la nature spectrale du rayonnement traversant un milieu actif peuvent être décrites à partir d'une équation différentielle fonction des coordonnées spatiales et du temps appelée équation du transfert radiatif.

Considérons le volume élémentaire  $dV$  limité par les surfaces élémentaires  $dS(s)$  et  $dS(s + ds)$  normales à la trajectoire  $\vec{s}$  définie par son abscisse curviligne  $s$  représenté sur la figure I-9.



***Figure I-9 : Représentation schématique d'un volume élémentaire utilisé pour la résolution de l'équation du transfert radiatif***

Dans nos hypothèses de travail, nous négligerons la diffusion du rayonnement, nous supposerons le milieu stationnaire et à l'ETL, et nous considérerons l'indice de réfraction du milieu purement réel et égal à 1. Nous négligerons les phénomènes de diffusion dans notre étude du fait de la géométrie simplifiée 1D utilisée.

Nous restreindrons la formulation proposée ici au cas stationnaire, ainsi :

$$L_{\sigma}(s + ds, t + dt) = L_{\sigma}(s, t) + \frac{dL_{\sigma}(s)}{ds} ds \quad (\text{I-43})$$

La description des échanges radiatifs au sein du milieu peut alors être décrite à l'aide de l'équation de transfert radiatif stationnaire permettant de calculer la distribution spatiale de la luminance radiative :

$$\frac{dL_\sigma(s)}{ds} = \kappa'_\sigma(s)L_\sigma^0(s) - \kappa'_\sigma(s)L_\sigma(s) = \varepsilon_\sigma(s) - \kappa'_\sigma(s)L_\sigma(s) \quad (\text{I-44})$$

Avec  $\varepsilon_\sigma(s) = \kappa'_\sigma(s) L_\sigma^0(s)$  donné par la loi de Kirchhoff. Les paramètres locaux tels que la température  $T(s)$ , la pression  $P(s)$  et les concentrations d'espèces présentes  $n_i(s)$  dépendent directement de l'abscisse curviligne.

Si l'on considère un trajet rectiligne  $[0,X]$ , la luminance spectrale au point  $X$  s'obtient par intégration de l'équation I.44 le long de la trajectoire.

$$L_\sigma(X) = L_\sigma(0) \exp\left(-\int_0^X \kappa'_\sigma(\xi) d\xi\right) + \int_0^X L_\sigma^0(\xi) \kappa'_\sigma(\xi) \exp\left(-\int_\xi^X \kappa'_\sigma(\eta) d\eta\right) d\xi \quad (\text{I-45})$$

Le terme de gauche représente la luminance initiale au point 0, c'est-à-dire l'énergie radiative provenant du milieu extérieur dans la direction considérée et absorbée tout au long du parcours  $[0,X]$ . Le terme de droite correspond à l'intégrale de l'émission monochromatique émise par le milieu en  $\xi$  et absorbée dans l'épaisseur  $(X - \xi)$ .

Afin de mieux comprendre le sens physique de cette équation, divisons maintenant les termes de l'équation I.44 par  $\kappa'_\sigma$ . En introduisant l'épaisseur optique  $\tau_\sigma$  nous obtenons :

$$\frac{dL_\sigma(s)}{d\tau_\sigma} = L_\sigma^0(s) - L_\sigma(s) \quad (\text{I-46})$$

Et sous sa forme intégrée le long de la trajectoire  $[0,S]$  :

$$L_\sigma(s) = L_\sigma(0) e^{-\tau_\sigma(s)} + \int_0^{\tau_\sigma(s)} L_\sigma^0(\tau'_\sigma(s)) e^{-\tau'_\sigma(s)} d\tau'_\sigma(s) \quad (\text{I-47})$$

avec  $\tau'_\sigma(s) = \int_s^S \kappa'_\sigma(\xi) d\xi$  l'épaisseur optique entre les abscisses curvilignes  $s'$  et  $s$ .

Le terme de gauche représente la luminance initiale au point 0, c'est-à-dire l'énergie radiative provenant du milieu extérieur dans la direction considérée et absorbée tout au long du parcours  $[0,s]$ .

Le terme de droite correspond à l'intégrale cumulée des émissions monochromatiques locales émises par le milieu en  $\xi$  et absorbées dans l'épaisseur  $(X - \xi)$ .

En supposant qu'aucun rayonnement n'arrive de l'extérieur du milieu isolé, la luminance totale intégrée en X dépend seulement de l'émission propre du milieu et peut être obtenue à l'aide de la relation :

$$L(X) = \int_0^\infty \int_0^X L_\sigma^0(\xi) k'_\sigma(\xi) \exp\left(-\int_\xi^X k'_\sigma(\eta) d\eta\right) d\xi d\sigma = \int_0^\infty L_\sigma(X) d\sigma \quad (\text{I-48})$$

La résolution de l'équation de transfert radiatif permet de décrire l'évolution de la puissance rayonnée en tout point du plasma et les transferts d'énergie par rayonnement entre diverses régions du plasma. Cependant, l'équation de transfert radiatif s'avère très difficile à résoudre pour une géométrie complète car ces équations doivent être résolues en fonction de la géométrie du plasma, la variable spectrale (fréquence, longueur d'onde ou nombre d'onde), la température locale  $T(x, y, z)$ , la pression locale  $P(x, y, z)$ , la composition locale du plasma  $n_i(T, P, x, y, z)$

### ***1.5.3. Méthodes de résolution du transfert radiatif dans les modèles magnétohydrodynamiques***

Le calcul du transfert radiatif pris en compte dans la plupart des modèles hydrodynamiques requiert la description des échanges d'énergie par rayonnement en chaque point du maillage. Deux difficultés majeures apparaissent lorsque l'équation de transfert radiatif nécessite d'être couplée aux équations de conservation de la masse, l'énergie, la quantité de mouvement. En effet l'équation du transfert radiatif doit en principe être résolue pour chacune des longueurs d'onde et selon chacune des directions, ce qui représente un temps de calcul colossal.

Certaines simplifications sont alors envisagées, pouvant être de deux types :

- Une simplification spectrale du rayonnement (approximation des coefficients d'absorptions moyens par intervalles spectraux par exemple)
- Une simplification géométrique ou spatiale de la propagation du rayonnement au sein de la structure (approximation du coefficient d'émission nette)

Pour toutes ces raisons, nous allons maintenant présenter les modèles d'approximation utilisés dans ce mémoire afin de simplifier la résolution de l'équation de transfert radiatif pour des géométries simples.

**1.5.3.1. « Approximation du corps gris » ou « méthode du coefficient moyen par bande de fréquence » utilisées dans les modèles de résolution de l'ETR de type DOM, P<sub>1</sub> et P<sub>3</sub>**

**1.5.3.1.1. Modèles de résolution de l'ETR**

Dans la communauté des plasmas thermiques, les méthodes de résolution de l'ETR dans les modèles magnétohydrodynamiques sont principalement :

- La méthode P<sub>1</sub> consistant à considérer le rayonnement comme étant isotrope en tout point. Cela revient à approximer la distribution spatiale directionnelle du rayonnement. L'ETR peut alors être développée sous forme d'harmoniques sphériques tronquées au premier ordre (P<sub>1</sub>). Cette méthode peut être étendue à l'ordre 3 (P<sub>3</sub>) afin de prendre en compte l'anisotropie. Ce type de méthode est particulièrement bien adapté aux milieux épais, ou aux intervalles spectraux épais dans le cas d'un modèle mixte P<sub>n</sub>-DOM.
- La méthode DOM représente une simplification spatiale du rayonnement en discrétisant les directions angulaires autour des points émetteurs, en affectant un poids statistique à chaque direction (ou angle solide). Cette méthode traite bien l'anisotropie du rayonnement au sein du milieu.

Ces deux méthodes sont dans le cas général beaucoup trop exigeantes en temps de calcul pour résoudre l'ETR point par point à l'aide de spectres à haute résolution spectrale. Pour résoudre l'ETR via ces approximations, la dépendance spectrale du rayonnement sera traitée de façon approchée à l'aide de l'approximation du corps gris ou méthode des coefficients d'absorption moyens par bandes de fréquence.

**1.5.3.1.2. Coefficients moyens d'absorption**

Un corps gris se définit comme un milieu fictif pour lequel le coefficient d'absorption ne dépend pas de la fréquence et peut donc être considéré constant par intervalle de fréquence (ou de nombre de d'onde). Si ce coefficient n'est pas constant, on peut calculer une moyenne du type :

$$\bar{\kappa} = \frac{1}{\Delta\nu} \int_{\nu}^{\nu+d\nu} \kappa_{\nu} d\nu \quad (\text{I-49})$$

La moyenne naturelle présentée ici sera remplacée en pratique par des expressions plus élaborées. Cette méthode fonctionne bien si la contribution des continus atomiques ou moléculaires est prédominante sur les spectres radiatifs, les raies atomiques et les bandes moléculaires ne jouant pas un rôle fondamental.

On découpe le spectre en intervalles de fréquence sur lesquels on considérera le plasma comme un corps gris, c'est-à-dire en émettant l'hypothèse que le coefficient d'absorption ne varie pas avec la fréquence. Sur un intervalle de fréquence, le coefficient d'absorption sera considéré constant pour une température donnée, et varie donc avec T.

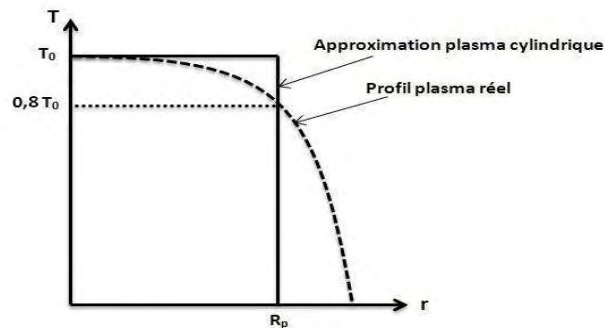
On calcule alors sur chaque intervalle un coefficient moyen d'absorption total en sommant les contributions des divers processus que sont les continua atomiques et moléculaires, les raies atomiques et les bandes moléculaires. La détermination des intervalles spectraux se base sur les variations réelles du coefficient d'absorption continu des espèces présentes dans le milieu et non en fonction de la température.

**I.5.3.2. Milieu isotherme ou «méthode du coefficient d'émission nette» :**

Une méthode de simplification géométrique de l'équation du transfert radiatif appelée approximation du coefficient d'émission nette (CEN) a été proposée initialement par Lowke [LOWK74] et Liberman et Lowke [LILO76]. Sous certaines hypothèses fortes, cette méthode permet une simplification très importante sur la géométrie du plasma tout en maintenant la dépendance spectrale inchangée. Cette méthode ne requiert pas la résolution systématique de l'ETR.

Le coefficient d'émission total d'un plasma traduit la puissance totale émise par unité de volume d'un plasma. L'émission nette est une grandeur analogue prenant en compte l'auto-absorption du rayonnement. Le CEN correspond à la puissance rayonnée localement par l'élément de volume à laquelle on soustrait la puissance émise par le reste du plasma et absorbée par l'élément de volume. Selon certaines conditions, le CEN correspond alors à la divergence du flux radiatif supposé isotrope.

Le plasma doit être supposé sphérique, isotherme, homogène, isobare et à l'équilibre thermodynamique local. La simplification géométrique consiste alors à approximer le plasma à une sphère de rayon  $R_p$ . Le rayon  $R_p$  est déterminé comme étant le rayon de plasma maximal pour lequel le milieu peut être considéré isotherme (écart de 20% maximal entre le point émetteur et le milieu qui l'entoure). Cela correspond typiquement aux caractéristiques du profil radial de température d'un plasma d'arc pouvant être décrit par une lente décroissance en température dans la partie centrale puis une rapide chute de température sur les bords. Nous avons représenté un profil de ce type sur la figure I-10.



**Figure I-10 : Profils de températures réels et approximation selon le CEN**

Selon Lowke [LOWK74], un profil radial de température rectangulaire appliqué à un plasma cylindrique isotherme infini permet d'approximer à 90% les résultats obtenus pour une sphère isotherme.

Lowke a démontré que cette hypothèse est satisfaisante pour la partie centrale de l'arc correspondant aux régions « chaudes », là où les gradients de température et de densités sont faibles et les processus d'émission atomiques prépondérants.

Dans le cas où le rayon du plasma est fixé à  $R_p = 0$ , nous parlerons du cas fictif appelé milieu optiquement mince où l'on ne tient pas compte de l'auto-absorption, ainsi l'émission nette correspond exactement à l'émission intégrée sur tout le spectre et la totalité du rayonnement émis localement par le plasma s'échappe sans interaction avec le milieu extérieur. Ce cas idéal est utilisé pour la validation des résultats obtenus à l'aide de résultats de référence mais ne représente pas en général les cas pratiques étudiés.

Dans la réalité, le rayonnement émis par les raies atomiques dans les régions chaudes sera très fortement absorbé dès le premier millimètre de milieu traversé. Quand le rayon du plasma  $R_p$  augmente, l'émission nette  $\varepsilon_N$  diminue du fait de la forte absorption des raies de résonance qui augmente avec l'épaisseur optique, c'est à dire avec le rayon du plasma.

Le coefficient d'émission nette (CEN)  $\varepsilon_N$  au centre de la sphère est fonction des trois paramètres que sont la pression du milieu  $P$ , sa température  $T$  et le rayon du plasma  $R_p$  :

$$\varepsilon_N(P, T, R_p) = \int_0^{\infty} L_{\sigma}^0(T) \kappa'_{\sigma}(P, T) e^{-\kappa'_{\sigma}(P, T) R_p} . d\sigma \quad (\text{I-50})$$

Avec  $L_{\sigma}^0(T)$  la luminance du corps noir,  $\kappa'_{\sigma}$  le coefficient d'absorption monochromatique corrigé de l'émission induite,  $R_p$  le rayon de la sphère ou cylindre considéré. Le terme exponentiel traduit l'auto-absorption subie du rayonnement.

**Avantage de l'approximation du CEN :**

- Simplification extrême du calcul du rayonnement dans les modèles, la divergence du flux radiatif pouvant être approximée par  $4\pi\varepsilon_N$
- Bonne estimation du rayonnement émis dans les régions chaudes de l'arc, d'où un calcul correct de la température dans les régions chaudes de l'arc
- Prise en compte de la dépendance en fréquence du rayonnement

**Inconvénients du CEN :**

- Simplification drastique du plasma envers les variables d'espace (sphère isotherme), donc ne marche pas bien si les gradients près du centre sont forts
- Aucune prise en compte de l'absorption des régions périphériques de l'arc

Dans les modèles numériques, l'approximation du coefficient d'émission nette est une bonne approximation de la puissance émise et auto-absorbée par les régions chaudes. Il est cependant important de noter que le coefficient d'émission nette dépend intimement du profil de température utilisé du fait de la présence du terme  $R_p$ . Or, dans les modèles numériques, le profil de température est déterminé itérativement au cours de la convergence. Ainsi, le rayon du plasma peut évoluer tout au long du calcul. Notons cependant que la limitation principale de cette méthode concerne son incapacité à traiter l'absorption des régions froides.





# *Chapitre II : Élaboration de la base de données spectroscopiques pour des mélanges de type $C_wH_xO_yN_z$*

Les processus d'émission (et d'absorption) du rayonnement au sein d'un plasma peuvent être de nature très différente, faisant intervenir des transitions entre états liés et libres. Les spectres obtenus traduisent la complexité des phénomènes mis en jeu. De façon générale, un spectre est formé par une composante continue correspondant aux transitions dont un (ou les deux) niveau mis en jeu correspond à un état libre et donc un continuum d'énergie. Sur ce fond continu se superposent alors les raies atomiques et/ou moléculaires correspondant aux transitions entre deux états liés d'énergies quantifiées.

Nous allons détailler largement dans ce chapitre les divers processus mis en jeu que sont les raies atomiques, les raies moléculaires diatomiques et polyatomiques, le continuum atomique et le continuum moléculaire. Ces contributions seront finalement sommées pour obtenir le spectre total d'émission (ou d'absorption) correspondant à un jeu de paramètres physiques donnés (température, pression, composition du milieu).

## *II.1. Raies atomiques*

Dans ce mémoire, la théorie des spectres atomiques ne sera pas détaillée. Nous nous sommes en effet largement inspirés des travaux antérieurs effectués au sein de l'équipe concernant le traitement des raies atomiques [CRES01][NAGH99][RAND11]. Nous rappellerons simplement les notions de bases nécessaires à cette étude. Pour une description exhaustive de la structure atomique, nous invitons le lecteur à consulter l'ouvrage de Herzberg [HERZ44].

### II.1.1. Structure atomique

Du point de vue classique, un atome peut être décrit par un noyau chargé positivement autour duquel gravitent les électrons du cortège dans le champ central créé par le noyau. L'essentiel des propriétés physiques et chimiques d'un atome peut être décrit par l'étude des électrons du cortège électronique. Dans ce mémoire, nous nous intéressons à l'émission de rayonnement par les transitions électroniques du cortège, la description fine des propriétés nucléaires ne sera par conséquent pas abordée. Les spectres atomiques seront calculés à partir des niveaux d'énergie des électrons dans le potentiel nucléaire et des forces de raies correspondant à l'intensité des transitions électroniques.

Un électron lié peut être référencé sans ambiguïté à partir d'une combinaison de 4 nombres quantiques correspondant aux états propres de l'équation de Schrödinger atomique. Ces nombres quantiques sont le nombre quantique principal  $n$  désignant la couche électronique, le nombre quantique orbital  $l$  définissant la sous-couche électronique, le nombre quantique magnétique  $m_l$  définissant l'orientation de l'orbitale atomique et le nombre quantique de spin  $m_s$  définissant le moment orbital intrinsèque de l'électron.

Deux types de couplages peuvent intervenir au sein d'un atome :

- Les moments de spin  $\vec{s}$  et orbitaux  $\vec{l}$  se couplent pour chaque électron individuel formant le moment cinétique total de l'électron  $\vec{j} = \vec{s} + \vec{l}$ . Il est alors utile de définir un nombre quantique supplémentaire  $m_j$  correspondant aux projections du moment cinétique total électronique correspondant à la somme des moments orbitaux et de spin de l'électron.
- Les moments cinétiques totaux orbitaux  $\vec{L} = \sum \vec{l}_i$  et de spin  $\vec{S} = \sum \vec{s}_i$  se couplent entre eux (couplage spin-orbite ou de Russel-Saunders), générant le moment cinétique total  $\vec{J} = \vec{S} + \vec{L}$  de l'atome.

#### Définition du terme spectroscopique d'une configuration électronique

La description d'une configuration électronique est définie par le moment orbital total  $\vec{L}$  et par son spin total  $\vec{S}$ . Les nombres quantiques L et S prennent alors les valeurs :

$$L = 0, 1, 2, 3, 4, \dots \quad (\text{II-1})$$

$$S = 0, \frac{1}{2}, 1, \frac{3}{2}, 2, \dots \quad (\text{II-2})$$

Seuls les électrons non appariés du cortège électronique contribuent aux propriétés chimiques d'un atome. Ainsi, il est d'usage d'adopter la notation de Russel-Saunders pour désigner une configuration électronique donnée. Cette notation appelée terme

(spectroscopique) traduit sous forme condensée toutes les informations nécessaires permettant de caractériser sans ambiguïté une configuration électronique donnée. Ainsi, le terme correspondant à une configuration atomique donnée correspond, selon les notations conventionnelles définies dans le tableau II-1 à :

$$^{2S+1}L_J \quad (\text{II-3})$$

**Tableau II-1 : Les notations du moment cinétique orbital total  $L$**

L	0	1	2	3	4	5	...
notation	S	P	D	F	G	H	...

Ainsi les configurations de l'atome d'oxygène  $^{16}_8\text{O}$  (8 électrons) dans son état fondamental  $(1s)^2(2s)^2(2p)^4$  seront désignées sous la forme  $^3P_{0,1,2}$ ,  $^1D_2$  ou  $^1S_0$  selon la répartition des électrons sur les orbitales atomiques décrites à l'aide des nombres quantiques  $l$ ,  $m_l$  et  $m_s$ .

L'énergie totale correspondant à une configuration électronique donnée peut être déterminée de façon expérimentale ou par une approche *ab initio* prenant en compte les divers couplages. Nous ne développerons pas ces méthodes car nous avons utilisé directement les énergies tirées dans la littérature pour la description des raies atomiques.

### Dégénérescence des niveaux atomiques

Les électrons d'orbitales atomiques ayant un même nombre quantique  $m_l$  auront la même énergie lorsque l'atome est isolé des champs extérieurs. La dégénérescence d'un niveau électronique  $(n, l)$  sera par conséquent égale à  $(2m_l + 1)$ .

Dans le cas particulier de l'atome d'hydrogène, la symétrie supplémentaire sur le champ coulombien de l'atome ne permet plus de lever la dégénérescence sur les niveaux de même nombre quantique  $l$ . Les états de même nombre quantique principal  $n$  auront la même énergie, ainsi la dégénérescence des états électroniques  $n$  de hydrogène sera  $2n^2$ .

## **II.1.2. Transition atomique**

### **II.1.2.1. Définition**

Le passage d'une configuration électronique donnée à une autre s'opère par l'émission ou l'absorption d'une quantité d'énergie quantifiée. Si cette variation d'énergie s'opère par émission ou absorption d'un photon, nous l'appellerons transition radiative. Selon la loi de Planck, l'énergie du photon mis en jeu correspond à la différence d'énergie entre les deux configurations, ainsi :

$$\Delta E = E_h - E_b = h\nu_{hb} = hc\sigma_{hb} \quad (\text{II-4})$$

L'intensité d'une raie atomique se définit comme la distribution statistique des photons émis (ou absorbés) par des transitions équivalentes entre deux configurations électroniques données par l'ensemble des espèces présentes au sein d'un volume élémentaire. Plus simplement, une raie atomique représente la superposition de toutes les transitions individuelles émises localement par une espèce donnée lors du passage d'une configuration électronique donnée à une autre.

Le calcul des spectres radiatifs correspondant aux raies atomiques requiert une base de données spectroscopiques permettant de caractériser chacune des transitions considérées. Notre base de données contient les propriétés de 22276 raies dans le cas d'un mélange  $C_wH_xO_yN_z$ , soit 6672 raies pour le carbone C et ses ions  $C^+$ ,  $C^{2+}$  et  $C^{3+}$ , 6217 raies pour l'oxygène O et ses ions  $O^+$ ,  $O^{2+}$  et  $O^{3+}$ , 9313 raies pour l'azote N et ses ions  $N^+$ ,  $N^{2+}$  et  $N^{3+}$  et 74 pour l'hydrogène (22 premiers niveaux des séries de Lyman et Balmer, séries de Paschen et Brackett jusqu'au vingtième niveau). Nous avons discuté dans le chapitre II de la nécessité de prendre en compte les ions doublement et triplement ionisés en relation avec les compositions obtenues pour les gammes de températures et de pression considérées dans ce mémoire.

### II.1.2.2. Description des spectres de raies atomiques

Selon le formalisme proposé par Ladenburg et Minkowski [LAMI21], le coefficient d'absorption spectral des raies atomiques peut être décrit de façon équivalente du point de vue quantique ou de l'oscillateur classique. La force d'oscillateur  $f_{bh}$  traduit alors le nombre d'oscillateurs dipolaires classiques impliqués dans la transition. Le coefficient d'absorption monochromatique d'une raie atomique  $\kappa'_\sigma$  (corrigé de l'émission induite) s'exprime (en  $m^{-1}$ ) en nombre d'onde sous la forme :

$$\kappa'_{\sigma,RA} = n_b \left( \frac{\pi e^2}{m_e c} f_{bh} \right) \frac{P(\sigma - \sigma_0)}{c} \left( 1 - e^{-\frac{hc\sigma}{k_B T}} \right) \quad (II-5)$$

avec  $e$  la charge de l'électron,  $\sigma$  le nombre d'onde,  $m_e$  la masse électronique,  $n_b$  la densité du niveau absorbant en  $m^{-3}$ ,  $f_{bh}$  la force d'oscillateur en absorption correspondant à la transition et  $P(\sigma - \sigma_0)$  le profil spectral de la raie en cm (ou m).

Notons que selon l'hypothèse d'ETL, la loi d'équilibre du rayonnement de Kirchhoff implique l'équivalence entre les profils de raies en émission et en absorption. Cependant il nous a semblé préférable de décrire les raies atomiques en absorption afin d'éviter les effets de surestimation du coefficient d'absorption sur les ailes lointaines du fait du terme de la luminance du corps noir au numérateur de la loi de Kirchhoff ( $\kappa'_\sigma = \varepsilon_\sigma / L_\sigma^0$ ) lorsque les profils sont décrits en émission. Ces aberrations numériques ne dérivent pas de l'invalidité de la loi de Kirchhoff mais bien de certaines incertitudes sur les ailes lointaines concernant l'hypothèse du caractère lorentzien et gaussien des profils utilisés.

La description complète d'une raie atomique requiert quatre paramètres fondamentaux qui sont :

- La densité du niveau émetteur ou absorbant impliqué dans la transition  $n_b$ . La population du niveau absorbant a été obtenue à l'aide des densités données par le calcul de composition à l'équilibre décrit dans le chapitre II. La distribution de population électronique obéit à la loi Boltzmann à l'ETL. Le poids statistique des niveaux électroniques correspond à  $(2J + 1)$  selon la convention énoncée précédemment où l'on ne tient pas compte des dégénérescences de spin nucléaire dans les calculs des fonctions de partition.
- La position du centre de raie correspond à la différence d'énergie entre les niveaux non perturbés impliqués dans la transition. Ces niveaux d'énergie ont été extraits de la base de données du NIST [RKRN08], que nous avons complétée à l'aide de la base de données de Kurucz [KUPE95] et des tables de Moore [MOOR49].
- Les probabilités de transition correspondant à la durée de vie de l'état excité ont été obtenues à l'aide des forces d'oscillateur et coefficients d'Einstein extraits de la base de données du NIST [RKRN08] que nous avons complétée à l'aide de la base de données de Kurucz [KUPE95].
- Le profil de raie décrivant l'élargissement de la raie atomique par interaction avec le milieu extérieur dont les calculs seront détaillés dans la section suivante.

### ***II.1.3. Calcul des élargissements de raies atomiques pour les espèces neutres et ioniques du carbone, de l'oxygène et de l'azote***

Dans le cas idéal d'une transition s'opérant sans interaction avec le milieu environnant, l'élargissement statistique des raies atomiques observées correspond à la somme de l'incertitude quantique sur les niveaux d'énergies et de l'effet Doppler. Dans le cas plus réaliste d'une particule interagissant avec le milieu extérieur au sein d'un milieu dense, les niveaux d'énergie vont de plus être modifiés par divers types d'interactions donnant lieu aux élargissements Stark, Van Der Waals et de résonance. Les calculs d'élargissement seront effectués dans les unités SI.

#### ***II.1.3.1. Élargissement naturel***

L'élargissement naturel d'une raie correspond à l'élargissement minimal en l'absence de perturbation extérieure pour un atome isolé. En effet, en vertu du principe d'Heisenberg, l'énergie d'un niveau électronique ayant une durée de vie finie ne peut être connue de manière exacte. Cela implique donc statistiquement une incertitude naturelle sur le niveau d'énergie des états excités. L'élargissement naturel correspond à la somme des incertitudes quantiques sur les énergies électronique haut et bas impliquées dans la transition.

Ce type d'élargissement sera négligé dans notre étude du fait de la prépondérance totale des effets de perturbation et de l'effet Doppler dans des milieux à pression atmosphérique.

**II.1.3.2. Profils de raie de type Gaussien : élargissement Doppler**

L'élargissement des raies par effet Doppler intervient du fait de la vitesse relative des atomes émetteurs par rapport au référentiel fixe du laboratoire. Le rayonnement émis au nombre d'onde  $\sigma_0$  par un atome en mouvement par rapport au référentiel fixe sera déplacé de sa valeur d'origine :

$$\Delta\sigma = \sigma - \sigma_0 = \pm \frac{v_{at/obs}}{c} \sigma_0 \quad (\text{II-6})$$

avec  $v_{at/obs}$  la vitesse relative de l'atome émetteur par rapport à l'observateur.

Considérant une distribution Maxwellienne des vitesses, la répartition statistique des vitesses conduit à une distribution de probabilité Gaussienne. Ainsi l'intensité spectrale reçue par l'observateur sera donnée par le profil :

$$P_D(\sigma) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_D} \exp \left[ -\ln 2 \left( \frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D} \right)^2 \right] \quad (\text{II-7})$$

avec la demi-largeur à mi-hauteur (en  $\text{cm}^{-1}$ ) pour l'effet Doppler calculée à partir de l'expression :

$$\gamma_D = \sigma \sqrt{\frac{2 k_B T \ln 2}{m_e c^2}} \quad (\text{II-8})$$

L'élargissement des raies par effet Doppler sera d'autant plus important que l'espèce émettrice est légère et que la température (et donc l'agitation thermique) augmente. L'effet Doppler n'induit pas de déplacement de la position du centre de la raie.

**II.1.3.3. Profils de raie de type lorentzien :**

Les élargissements naturels, Van der Waals, de résonance et Stark obéissent en première approximation à une distribution de probabilité lorentzienne et seront donc décrits à l'aide d'un profil de Lorentz tel que :

$$P_L(\sigma) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_L}{\gamma_L^2 + (\sigma - \sigma_0 - \delta)^2} \quad (\text{II-9})$$

$\delta$  correspond à la somme des déplacements du centre de la raie. Ainsi la probabilité maximale d'énergie du photon émis au cours de la transition ne correspond pas nécessairement à la différence d'énergie entre les deux niveaux d'énergie non perturbés. La demi-largeur à mi-hauteur lorentzienne  $\gamma_L$  correspond à la somme des élargissements de ce type lorentzien :

$$\gamma_L = \gamma^{nat} + \gamma^{rés} + \gamma^{VdW} + \gamma^{Stark} \quad (II-10)$$

#### **II.1.3.4. Élargissements de pression :**

Les élargissements de pression sont causés par les interactions par collisions entre la particule émettrice et son environnement perturbateur. Ces perturbations tendent à augmenter avec la pression, les collisions devenant fréquentes et de courtes portées. La description de l'interaction entre la particule émettrice et son environnement dépend de la nature (masse, charge) de l'espèce perturbatrice. Nous traiterons séparément les interactions avec les particules neutres (élargissements de type Van der Waals, élargissements de résonance) et avec les particules chargées (effet Stark).

Ces interactions peuvent engendrer un élargissement de la raie observée (dans le cas de perturbations affectant les niveaux d'énergie symétriquement à la valeur initiale non perturbée) et un déplacement du centre de raie (dans le cas de perturbations non symétriques).

Les calculs des élargissements de raies sont complexes et nécessitent d'être abordés dans le cadre d'approximations simplificatrices :

- L'approximation des impacts : cette approximation consiste à considérer la durée des collisions négligeables devant l'intervalle de temps moyen entre deux collisions. Cette approche sera particulièrement bien adaptée dans le cas d'électrons perturbateurs pour lesquels l'effet moyen des collisions est alors faible. Dans l'approximation des impacts, les phénomènes collisionnels sont appréhendés comme une succession de collisions binaires entre l'espèce perturbée et les espèces perturbatrices. Le potentiel d'interaction entre ces particules peut alors être exprimé à partir d'une expansion multipolaire du potentiel électrostatique d'interaction sous la forme :

$$V(r) = \sum_{k=2}^{\infty} C_k \cdot r^{-k} \quad (II-11)$$

Le nombre entier  $k$  représente la nature de l'interaction entre les deux particules, ainsi les valeurs  $k = 2,3,4$  correspondent respectivement au cas d'une interaction dipolaire linéaire, quadripolaire et dipolaire quadratique.

- L'approximation quasi-statique : cette approximation consiste à considérer le temps entre deux collisions comme négligeable devant la durée d'une collision. La vitesse des particules est considérée faible, générant des collisions entre particules peu

énergétiques. Ainsi la perturbation sera considérée constante dans le temps. Ce traitement s'adapte particulièrement bien au cas des ions.

#### II.1.3.4.2. Élargissement Stark

L'élargissement Stark correspond aux perturbations des niveaux d'énergie de l'atome par collision ou interaction avec les particules chargées perturbatrices du milieu. Ces perturbations sont dues à la levée de dégénérescence sur les nombres quantiques magnétiques des électrons sous l'action du champ électrique induit  $\vec{E}$ . Le champ électrique créé localement au sein du milieu plasma polarise l'atome en modifiant la distribution des charges créant l'apparition de moments dipolaires et quadripolaires induits.

L'éclatement de la structure fine des niveaux électroniques engendre l'apparition d'un pseudo élargissement des raies correspondant en fait à la juxtaposition de niveaux d'énergie très proches les uns des autres. L'effet Stark est abordé par la théorie des perturbations, le décalage en énergie entre les états perturbés et l'état initial par effet Stark peut être mis sous la forme :

$$W = aE + bE^2 + cE^3 + \dots \quad (\text{II-12})$$

Les coefficients a, b, c correspondent respectivement à l'effet Stark linéaire, quadratique, cubique... Le calcul des élargissements par effet Stark sera en pratique beaucoup plus complexe et nécessite la mise en place de corrections et la prise en compte de l'effet Stark quadripolaire. Pour les atomes et ions du carbone, de l'azote et de l'oxygène, l'effet Stark quadratique est prépondérant. Pour les atomes et ions hydrogénoïdes, le coefficient a est prépondérant et l'effet Stark linéaire devient linéaire, nécessitant un traitement particulier qui sera détaillé à part.

Pour les atomes de carbone, d'oxygène et d'azote, les champs électriques créés étant faibles et variables, ils ne sont pas suffisants pour séparer de façon nette les niveaux. Ces profils d'élargissements seront décrits à l'aide d'une distribution de probabilité lorentzienne.

#### Le potentiel dipolaire quadratique :

Si le perturbateur est un électron, l'interaction pourra être décrite à l'aide du potentiel d'interaction dipolaire quadratique en  $C_4.r^{-4}$ . Selon Traving [TRAV68], en utilisant l'approximation des impacts, la demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma_e^{dip}$  (en m) et le déplacement de la raie  $\delta_e^{dip}$  (en m) seront calculés à partir des relations suivantes :

- Pour les atomes neutres :

$$\gamma_e^{dip} = \frac{11,37}{2} (C_4)^{2/3} (v_e)^{1/3} n_e \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-13})$$

$$\delta_e^{dip} = 9,94 (C_4)^{2/3} (v_e)^{1/3} n_e \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-14})$$



- Pour les ions :

$$\gamma_e^{dip} = \frac{200,8}{631 \times 2} (C_4)^{2/5} \frac{Z^{4/5}}{T^{1/2}} (v_e)^{1/3} n_e \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-15})$$

avec  $v_e$  la vitesse statistique moyenne des électrons dans le milieu :

$$v_e = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_e}} \quad (\text{II-16})$$

avec  $C_4$  la constante relative à l'effet Stark dipolaire quadratique pour la transition considérée,  $n_e$  la densité électronique,  $\lambda_0$  la position du centre de la raie, et  $Z$  la charge de l'ion émetteur.

La constante  $C_4$  se calcule à partir des expressions suivantes :

$$C_4 = C_{4i} + C_{4j} \quad (\text{II-17})$$

$$C_{4i} = \frac{e^2}{8\pi^2 \hbar m_e c^2} \sum_n f_{ni} \lambda_{ni}^2 \quad (\text{II-18})$$

avec  $f_{ni}$  et  $\lambda_{ni}$  respectivement la force d'oscillateur et la longueur d'onde de la transition entre les niveaux  $n$  et  $i$ .

Nous avons adopté les corrections proposées par Griem [GRIE64][GRIE74] et Traving [TRAV68] afin de prendre en compte l'influence de la perturbation ionique selon l'approximation quasi-statique. Ce terme correctif a été rajouté à l'élargissement  $\gamma_e^{dip}$ .

### Le potentiel quadripolaire :

Si le perturbateur est un électron, l'interaction pourra être décrite selon la méthode proposée par Sahal-Brechot [SAHA69] à l'aide du potentiel d'interaction quadripolaire en  $C_3 r^{-3}$ . La demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma_e^{quad}$  (en m) sera calculée à partir des relations suivantes :

- Pour les atomes neutres :

$$\gamma_e^{quad} = \frac{6,05 \cdot 10^{-14}}{2} (\beta_i - \beta_f) n_e \quad (\text{II-19})$$

- Pour les ions :

$$\gamma_e^{quad} = \frac{4,96 \cdot 10^{-11}}{2} Z^{2/3} (\beta_i - \beta_f) n_e T^{-1/2} \quad (\text{II-20})$$

avec  $\beta$  la constante relative à l'effet Stark quadripolaire pour la transition considérée calculée à partir de l'expression :

$$\beta = \left[ \frac{4}{15} (2L + 1) C_{L2L} \right]^{\frac{1}{2}} \bar{r}^2 \quad (\text{II-21})$$

avec :

$$\bar{r}^2 = \frac{n_*}{2Z} [5n_*^2 + 1 - 3L(L + 1)] \quad (\text{II-22})$$

$L$  est le nombre quantique orbital total,  $C_{L2L}$  une constante dépendant de  $L$  comme indiqué dans le tableau II-2 et  $n_*$  le nombre quantique effectif défini selon la méthode du défaut quantique et calculé comme suit :

$$n_* = Z \left( \frac{hcR_z}{E_{\text{lim}} - E_n} \right) \quad (\text{II-23})$$

avec  $R_z$  le rayon de Rydberg,  $E_{\text{lim}}$  l'énergie d'ionisation et  $E_n$  l'énergie du niveau  $n$ .

**Tableau II-2 : Valeurs des paramètres  $C_{L2L}$  et  $(2L + 1)C_{L2L}$  en fonction de  $L$**

<b>L</b>	0	1	2	3	$\gg 1$
<b><math>C_{L2L}</math></b>	0	$4/5$	$4/35$	$8/105$	
<b><math>(2L + 1)C_{L2L}</math></b>	0	$4/5$	$4/7$	$8/15$	$1/2$

#### II.1.3.4.3. Élargissement Van der Waals :

Lorsque le perturbateur est un atome neutre et que le niveau électronique émetteur n'est pas couplé avec le niveau fondamental, nous parlerons d'interaction de Van der Waal. D'après Traving [TRAV68], l'interaction entre les deux particules peut être décrite à l'aide de la théorie des impacts par un potentiel d'interaction de la forme  $C_6 \cdot r^{-6}$ . Selon cette théorie, Traving [TRAV68] et Walkup et al. [WASP84] définissent la demi-largeur à mi-hauteur  $\gamma^{v_{dv}}$  (en m) et le déplacement de la raie  $\delta^{v_{dv}}$  (en m) à partir des relations suivantes :

$$\gamma^{v_{dv}}(\text{nm}) = \frac{8,16}{2} (C_6)^{2/5} (\bar{v}_0)^{3/5} n_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-24})$$

$$\delta^{v_{dv}} = 2,94 (C_6)^{2/5} (\bar{v}_0)^{3/5} n_0 \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-25})$$

avec  $n_0$  la densité des perturbateurs neutres et  $v_0$  la vitesse relative moyenne entre les deux particules en interaction.  $C_6$  est la constante relative à l'élargissement Van der Waals pour la transition considérée. Ces paramètres ont été calculés comme suit :

$$\bar{\nu}_0 = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi} \left( \frac{m_1 + m_2}{m_1 m_2} \right)} \quad (\text{II-26})$$

$m_1$  et  $m_2$  étant les masses respectives de l'espèce émettrice et perturbatrice en interaction.

$$C_6 = C_{6i} - C_{6j} \quad (\text{II-27})$$

$$C_{6i} = \alpha_P \frac{e^2}{\hbar} \left( \frac{1}{2Z^2} a_0 n_* [5n_*^2 + 1 - 3L(L + 1)] \right)^2 \quad (\text{II-28})$$

avec  $\alpha_P$  la polarisabilité de l'atome émetteur et  $a_0$  le rayon de Bohr.

### **II.1.3.5. Élargissement de résonance**

Pour les transitions dipolaires électriques, lorsque l'atome perturbateur et l'atome émetteur sont de même nature et que le niveau émetteur est couplé avec le niveau fondamental, nous parlerons d'effet de résonance. Ce type d'interaction peut être décrit par un potentiel de la forme  $C_3 \cdot r^{-3}$ .

Les demi-largeurs à mi-hauteur pour les élargissements de résonance ont été calculées à partir des travaux d'Ali et Griem [ALGR65] selon la théorie des impacts :

$$\gamma^{rés} = \frac{5,48}{2} \left( \frac{g_f}{g_r} \right)^{\frac{1}{2}} n_0 \left( \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \right) \frac{f_r}{2\pi c} \frac{\lambda_0}{m_e} \frac{\lambda_0^2}{2\pi c} \quad (\text{II-29})$$

$g_f$  et  $g_r$  représentent respectivement les poids statistiques du niveau fondamental et du niveau résonant,  $n_0$  désigne le densité du niveau fondamental et  $f_r$  représente la force d'oscillateur du niveau résonant.

L'effet de résonance n'induit pas de déplacement du centre de la raie.

### **II.1.3.6. Élargissement total : profil de Voigt**

Le profil spectral total des raies atomiques correspond à la convolution des élargissements des raies par effet Doppler (profil Gaussien), et des élargissements de type lorentzien. Les raies atomiques du carbone, de l'oxygène et de l'azote ont donc été décrites par un profil de Voigt correspondant à la convolution des contributions gaussiennes et lorentziennes à l'élargissement de la raie :

$$P_{voigt}(\sigma - \sigma_0) = \frac{\gamma_L \ln 2}{\gamma_D^2 \pi^{3/2}} \int_0^{\infty} \frac{\exp(-y^2)}{\left(\frac{\gamma_L \sqrt{\ln 2}}{\gamma_D}\right)^2 + \left(\frac{(\sigma - \sigma_0) \sqrt{\ln 2}}{\gamma_D} - y\right)^2} dy \quad (\text{II-30})$$

avec  $\gamma_D$  et  $\gamma_L$  respectivement les demi-largeurs à mi-hauteur Doppler et lorentziennes (naturel, Van Der Waal, résonance et Stark).

Nous avons utilisé l'algorithme proposé par Drayson [DRAY76] afin d'optimiser le temps de calcul du profil de Voigt, l'intégrale numérique intervenant dans l'équation (2) étant approximée de façon analytique selon les régions.

#### II.1.4. Élargissement des raies d'hydrogène

Le traitement des raies de l'hydrogène ne peut être effectué de façon analogue à celles des raies de carbone, de l'oxygène et l'azote. En effet, le profil de Voigt est bien adapté pour décrire des profils de raies dominés par l'effet Doppler ou par l'effet Stark quadratique ou quadripolaire.

Or dans le cas de l'hydrogène, l'effet Stark linéaire devient dans la majorité des cas prépondérant. De plus l'interaction avec les ions perturbateurs devient prédominante, créant une asymétrie marquée des profils de raies. Pour certaines raies, il est observé un creux ou « dip » au centre de la raie caractéristique des raies d'hydrogène. Ce creux traduit la séparation importante des composantes d'un multiplet par le champ dû à l'effet Stark linéaire.

Les calculs de profils spécifiques aux raies de l'hydrogène sont très complexes et trop coûteux en temps de calculs (plusieurs jours ou semaines) pour être mis en place de façon systématique pour un calcul raie par raie correspondant à l'objectif poursuivi au cours de ce mémoire. Pour ces raisons, nous avons choisi d'utiliser les profils tabulés proposés par Lemke [LEMK97] pour décrire les raies d'hydrogène. Ces travaux représentent une extension des travaux antérieurs de Vidal et al. [VICS73] basés sur la méthode VCS (Vidal-Cooper-Smith) à une plus grande quantité de niveaux électroniques et de séries de raies. La théorie VCS conduit à calculer les profils d'élargissement de l'hydrogène selon la théorie unifiée. Le traitement de l'élargissement par effet Stark s'effectue à l'aide de l'approximation des impacts pour le centre de la raie et de l'approximation quasi-statique pour les ailes.

Lemke propose les profils de raies tabulés pour les 22 premières raies des séries de Lyman ( $n'' = 1$ ), Balmer ( $n'' = 2$ ), Paschen ( $n'' = 3$ ) et de Brackett ( $n'' = 4$ ). Ces profils sont donnés en fonction d'un maillage dépendant de la température  $T$ , la densité électronique  $n_e$ , et la longueur d'onde normalisée par le champ normal  $F_0$  avec  $\Delta\alpha = \Delta\lambda/F_0$ .  $F_0$  s'exprime (en unités esu) comme suit :

$$F_0 = 1,25 \cdot 10^{-9} (n_e)^{3/2} \quad (\text{II-31})$$

Les profils tabulés pour chacune des raies sont repérés par  $S_{Lemke}(n', n'', \Delta\alpha_i, T_i, n_{e,i})$ . Nous avons retenu les profils pour lesquels la convolution des effets Doppler et des effets collisionnels est effectuée.

L'interpolation des profils a été réalisée à l'aide d'une succession de splines cubiques afin d'interpoler les valeurs de profils entre les nœuds du maillage tridimensionnel  $(\Delta\alpha, T, n_e)$ . Tout d'abord nous avons interpolé pour la température  $T$  comprise entre les points de maillage  $T_{i+1}$  et  $T_i$  les profils donnés par Lemke pour chacune des longueurs d'onde pour les valeurs  $n_{e,i}$  et  $n_{e,i+1}$ . De façon analogue nous avons alors ensuite interpolé, pour la température  $T$ , le profil de raie correspondant à la densité électronique  $n_e$  voulue. Enfin nous avons interpolé le profil entre les points  $\Delta\alpha_i$  pour obtenir le profil de raie total correspondant au quartet de paramètres caractérisant la raie étudiée  $(n', n'', T, n_e)$ .

Ainsi les profils normalisés en nombre d'onde ont été convertis en nombre d'onde à partir des relations :

$$\sigma = \sigma_0 + F_0 \Delta\alpha \sigma^2 \quad (\text{II-32})$$

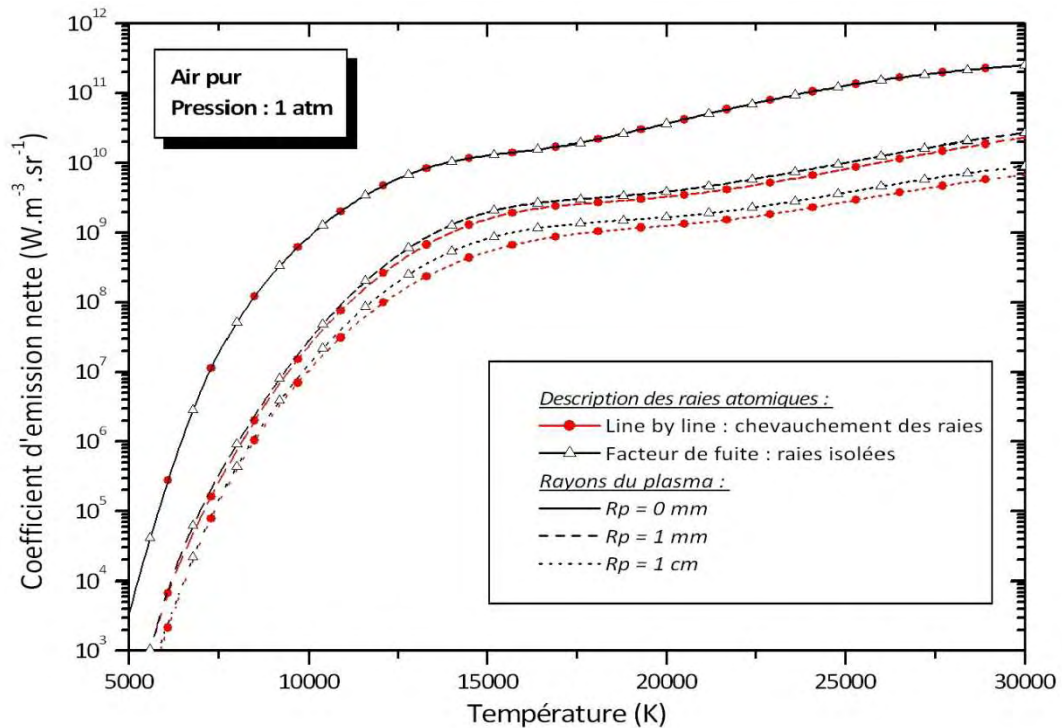
$$P_{Lemke}(\sigma) = \frac{S_{Lemke}(n', n'', \Delta\alpha, T, n_e)}{F_0 \sigma^2} \quad (\text{II-33})$$

### ***II.1.5. Comparaison entre l'approximation du facteur de fuite et la description spectrale dans le cas d'un plasma d'air***

Au cours de travaux antérieurs au sein de l'équipe [NACG02], [CRES01], l'influence du recouvrement des raies avait été négligé par l'utilisation de l'approximation du facteur de fuite [DREM73]. En effet, cette méthode consiste à traiter l'auto-absorption de chacune des raies individuellement à l'aide de facteurs d'auto-absorption (facteurs de fuite  $\Lambda$ ) tabulés en fonction de l'épaisseur optique de la raie et des paramètres d'élargissements. Cette méthode est motivée par un gain conséquent de temps de calcul lors du traitement des raies atomiques.

Malheureusement, l'utilisation du facteur de fuite restreint l'utilisation des calculs aux applications de modélisation utilisant des puissances radiatives intégrées spectralement et n'est pas adaptée à la caractérisation de spectres expérimentaux. De plus, cette approximation devient critique lorsque la pression au sein du milieu augmente, amplifiant le phénomène de recouvrement des raies et donc l'erreur inhérente à cette approche de raies isolées.

Nous avons illustré les écarts observés entre les résultats obtenus à l'aide de l'approximation du facteur de fuite et ceux obtenus dans le cas d'une description fine des spectres de raies atomiques dans le cas d'un plasma d'air. Afin d'illustrer les améliorations apportées par la méthode de description point par point des raies atomiques, nous nous



**Figure II-1 : Influence de la prise en compte du recouvrement des raies atomiques sur les valeurs de CEN pour un plasma optiquement fin à pression atmosphérique**

sommes limités au cas d'un seul type de mélange pour cette étude, le type de mélange n'influant que très peu sur les conclusions obtenues.

Dans le cas du calcul des spectres fins, le recouvrement des raies atomiques a été traité par sommation des coefficients d'émission et d'absorption monochromatiques de la totalité des raies en chaque point.

La figure II-1 illustre les résultats obtenus pour le coefficient d'émission nette avec et sans prise en compte du recouvrement des raies. Nous constatons qu'à pression atmosphérique, les écarts induits par l'approximation du facteur de fuite n'excèdent pas un facteur 2. Logiquement, l'approximation du facteur de fuite tend à surestimer les valeurs de CEN obtenues. Cette différence reste acceptable pour la plupart des modèles radiatifs opérant à pression atmosphérique. Notons que l'écart entre ces deux méthodes augmente lorsque les dimensions du plasma augmentent. Comme attendu, les résultats sont identiques dans le cas d'un milieu transparent (ou optiquement mince).

La figure II-2 illustre les résultats obtenus dans le cas d'un plasma d'air à haute pression (100 bars). Les écarts observés entre les deux méthodes peuvent alors dépasser un ordre de grandeur, soit un facteur 10 quand la pression ou l'épaisseur de plasma augmente. Ceci s'explique largement par l'augmentation simultanée des valeurs absolues du coefficient d'absorption monochromatique avec la densité des espèces présentes, et l'augmentation des élargissements de raies favorisant un recouvrement important. Ces écarts n'étant pas

acceptables à pression élevée, ceci justifie la nécessité de traiter le recouvrement des raies atomiques dans nos calculs.

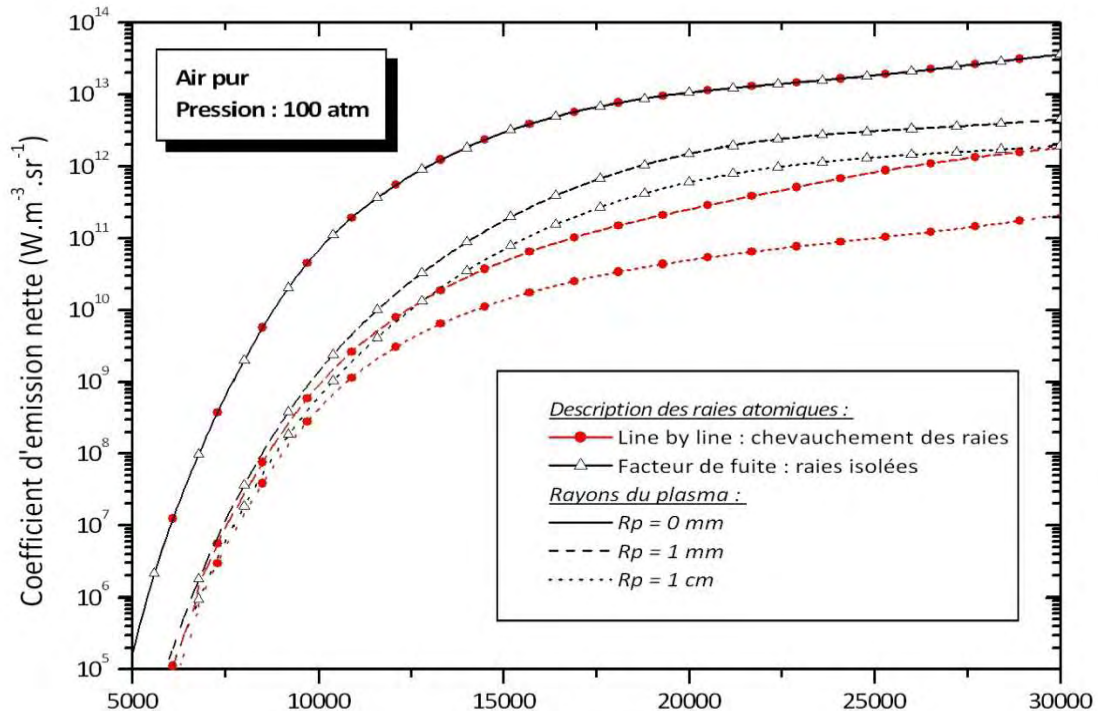


Figure II-2 : Influence de la prise en compte du recouvrement des raies atomiques sur les valeurs de CEN pour un plasma à une pression de 100 bars





## II.2. Calcul des bandes moléculaires diatomiques

Dans ce chapitre, nous allons calculer les spectres d'émission et d'absorption correspondant aux transitions entre les différents états d'une molécule diatomique. Dans un premier temps, nous tacherons de rappeler de façon synthétique les notions nécessaires à la description des spectres moléculaires en se basant largement sur les travaux et le formalisme proposés dans les ouvrages de référence de Herzberg [HERZ51], Hougen [HOUG70] et Kovács [KOVA69]. Nous présenterons ensuite la méthode utilisée pour le calcul des énergies des états moléculaires et discuterons des différents couplages opérant entre les différents moments cinétiques d'une molécule. Nous poursuivrons par la présentation de la procédure mise en œuvre pour le calcul des probabilités de transitions en développant la méthode de calcul utilisée dans le cas particulier des molécules hydrogénées. Nous définirons ensuite les formules utilisées pour la simulation des spectres de raies moléculaires. Nous terminerons enfin par une validation système par système des résultats obtenus par comparaison avec les résultats extraits de la littérature.

### II.2.1. Rappels sur la théorie des spectres moléculaires diatomiques

#### II.2.1.1. Hamiltonien et énergies propres d'une molécule diatomique A-B

L'équation de Schrödinger stationnaire  $H\psi = E\psi$  contient toute l'information nécessaire à la description des états moléculaires.  $H$  représente l'hamiltonien total de la molécule et  $E$  les énergies propres des états moléculaires correspondant aux fonctions d'onde totales  $\psi$  de la molécule. Pour une molécule diatomique isolée, l'hamiltonien total  $H_{tot}$  s'exprime par la somme des énergies cinétiques électroniques et nucléaires, des potentiels d'interaction coulombiens, et du potentiel d'un hamiltonien de perturbation :

$$H_{tot} = - \sum_{\alpha}^{\text{noyaux}} \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_{\alpha}} \nabla_{\alpha}^2 - \sum_i^{\text{électrons}} \frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 + V_{\text{noy,noy}} + V_{\text{noy,el}} + V_{\text{el,el}} + H_{\text{pert}} \quad (\text{II-34})$$

avec  $m_{\alpha}$  la masse des noyaux  $\alpha$ ,  $m_e$  la masse électronique,  $\nabla^2$  l'opérateur laplacien,  $V_{\text{noy,noy}}$ ,  $V_{\text{noy,el}}$ ,  $V_{\text{el,el}}$  les opérateurs d'énergie potentielle d'attraction et de répulsion coulombiennes et  $H_{\text{pert}}$  l'hamiltonien de perturbation prenant en compte la structure fine et hyperfine ainsi que des termes correctifs dus au changement de référentiel. Ce dernier terme sera abordé dans les sections suivantes, la structure fine de la molécule étant alors traité comme une perturbation. Les deux premiers termes représentent les opérateurs d'énergie cinétique des noyaux  $T_{\text{noy}}$  et des électrons  $T_{\text{ele}}$ .

L'hamiltonien total sera exprimé dans le référentiel du centre de masse (RCM) de la molécule. L'énergie cinétique de translation du centre de masse dans le référentiel du

laboratoire ne sera pas prise en compte car celle-ci correspond simplement à une constante additionnelle identique pour les énergies des états internes d'une molécule. La masse des nucléons étant très supérieure à celle des électrons du cortège électronique, le centre de masse est presque confondu avec l'axe internucléaire. L'étude du mouvement des deux noyaux A et B peut alors être ramenée à l'étude d'un mobile fictif de position  $\vec{R} = \vec{R}_1 - \vec{R}_2$  et de masse  $\mu = m_A m_B / (m_A + m_B)$ . Ainsi, dans le RCM, l'énergie cinétique des noyaux  $\alpha$  peut se résumer simplement à :

$$T_{noy} = T(\vec{R}) = \frac{\hbar^2}{8\pi^2 M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \quad (\text{II-35})$$

Ce changement de référentiel permet d'alléger sensiblement la description des mouvements nucléaires, décrits dorénavant à partir de la seule distance internucléaire  $\vec{R}$ . Les autres termes de l'hamiltonien ne sont pas modifiés par ce changement de référentiel. L'hamiltonien total de la molécule dans le RCM sera séparé selon ses composantes électronique et nucléaire (et l'hamiltonien de perturbation que nous négligerons pour le moment en première approche) selon :

$$H_{tot} = (T_{noy} + V_{noy,noy}) + H_{elec} + H_{pert} \quad (\text{II-36})$$

$H_{elec}$  regroupe l'opérateur d'énergie cinétique des électrons du cortège électronique et les interactions coulombiennes électron-noyaux et électron-électron.

### ❖ Approximation de Born-Oppenheimer et approximation adiabatique

Ce hamiltonien étant trop complexe pour être résolu analytiquement en l'état, Born et Oppenheimer ont proposé de tirer profit de la masse très largement supérieure des noyaux par rapport aux électrons, et par conséquent du mouvement des noyaux beaucoup plus lent que celui des électrons. L'approximation de Born-Oppenheimer permet de découpler la description des mouvements nucléaires et électroniques, la distance internucléaire des noyaux figés dans une configuration donnée devenant un simple paramètre lors de la résolution de l'hamiltonien électronique. Cette approximation induit généralement l'approximation adiabatique qui consiste à considérer que la fonction d'onde électronique s'ajuste instantanément aux variations des coordonnées nucléaires du fait de la vitesse largement supérieure des électrons par rapport aux noyaux.

Sous ces hypothèses, la fonction d'onde totale de la molécule peut être séparée selon sa partie électronique et sa partie nucléaire, ainsi :

$$\psi_{tot} = \psi_{elec} \psi_{nucl} \quad (\text{II-37})$$

❖ **Ière étape : résolution de l'hamiltonien électronique :**

L'équation de Schrödinger électronique est tout d'abord résolue pour toute une partition de configurations nucléaires figées, représentée par la distance internucléaire  $R$  devenant un simple paramètre. Le problème électronique se résume donc à résoudre l'équation de Schrödinger électronique suivante :

$$[H_{elec} + V_{nucl}(R)] \psi_{elec,n}(\vec{r}_e, R) = U_n(R) \psi_{elec,n}(\vec{r}_e, R) \quad (\text{II-38})$$

$V_{nucl}$  n'est pas à proprement parler un potentiel dépendant explicitement des coordonnées électroniques mais est conventionnellement pris en compte dans les calculs des fonctions d'onde électroniques car l'attraction coulombienne noyau-noyau est une constante pour une configuration nucléaire donnée.  $U(R)$  correspond à l'énergie propre électronique (répulsion nucléaire comprise) en fonction de la distance internucléaire  $R$  pour une configuration électronique donnée  $n$ . Par la suite nous ne répéterons pas l'indice  $n$  afin d'alléger les notations.

La fonction  $U(R)$  correspond aux potentiels internucléaires classiquement utilisés pour représenter les états électroniques d'une molécule. Cet état sera associatif si les interactions coulombiennes attractives (entre le noyau de l'atome A et les électrons de l'atome B et inversement) compensent la répulsion nucléaire (et la répulsion de Pauli). Ces états seront dissociatifs si la répulsion nucléaire est prépondérante et ne permet pas l'apparition d'un minimum d'énergie et donc d'états liés. Conventionnellement nous noterons  $T_e$  l'énergie électronique minimale de la molécule stable correspondant à un état associatif. L'énergie nécessaire pour séparer complètement les deux atomes sera notée  $D_e$  correspondant à l'énergie de dissociation de l'état électronique. En toute rigueur, les courbes de potentiel  $U(R)$  correspondent donc à la somme de l'énergie électronique et du potentiel répulsif nucléaire :

$$U(R) = E_{elec}(R) + V_{nucl}(R) \quad (\text{II-39})$$

Notons que dans le cas de molécules polyatomiques, la méthodologie est analogue au cas diatomique aux différences près que les courbes de potentiels  $U(R)$  deviennent des surfaces pluridimensionnelles de potentiels  $U(R_\alpha)$  appelées surfaces de potentiels de Born-Oppenheimer.

❖ 2eme étape : résolution de l'hamiltonien nucléaire :

La résolution de l'hamiltonien électronique ne représente que la moitié du problème moléculaire. Il est nécessaire dans une deuxième étape de s'attaquer au calcul des fonctions d'onde nucléaires pour obtenir les niveaux d'énergies de la molécule. Les mouvements de rotation et de vibration nucléaires sont alors décrits à partir des résultats obtenus dans le cas précédent, ce qui revient à résoudre l'hamiltonien nucléaire sur la base des fonctions d'onde électroniques obtenues lors de la première étape. Les énergies propres électroniques obtenues précédemment correspondent alors à un terme d'énergie potentielle supplémentaire dans l'hamiltonien nucléaire.

L'équation de Schrödinger nucléaire d'une molécule diatomique s'exprime, dans le référentiel du centre de masse défini précédemment, comme suit :

$$H_{nucl} \psi_{nucl}(R, \theta, \varphi) = E \psi_{nucl}(R, \theta, \varphi) \quad (\text{II-40})$$

avec  $H_{nucl}$  l'hamiltonien total de la molécule :

$$H_{nucl} = T_{nucl} + U(R) \quad (\text{II-41})$$

$E$  représente alors l'énergie propre totale de la molécule car le terme  $U(R)$  traduisant l'énergie électronique a été sommé à l'hamiltonien nucléaire. Les fonctions d'onde de la molécule vont donc être calculées dans le contexte préparé par l'approximation de Born-Oppenheimer. Notons que la fonction  $U(R)$  traduit le lien entre l'aspect électronique et nucléaire du problème.

La description des mouvements vibrationnel et rotationnel des noyaux s'obtient en décomposant l'opérateur laplacien décrivant l'énergie cinétique des noyaux dans le système de coordonnées sphériques du RCM. Nous ne détaillerons pas ici toute la démonstration permettant de passer de l'équation II.40 à la forme développée sur les harmoniques sphériques  $Y_j^m(\theta, \varphi)$ . Le lecteur trouvera la démonstration complète dans l'ouvrage de Herzberg [HERZ51]. Notons simplement que, pour un système soumis à un potentiel radial, cette transformation dérive du fait que les harmoniques sphériques correspondent aux valeurs propres de l'opérateur  $L^2$  décrivant la composante angulaire du mouvement, ainsi :

$$L^2 Y_j^m(\theta, \varphi) = \hbar^2 j(j+1) Y_j^m(\theta, \varphi) \quad (\text{II-42})$$

En découplant la description des mouvements de vibration et de rotation des noyaux, les solutions recherchées pour la fonction d'onde totale seront donc de la forme :

$$\psi(\vec{r}_i, R, \theta, \phi) = \psi_{elec}(\vec{r}_i, R)\psi_{nucl}(R, \theta, \phi) = \psi_{elec}(\vec{r}_i, R) \frac{\psi_{vib}(R)}{R} \psi_{rot}(\theta, \phi) \quad (\text{II-43})$$

Le problème nucléaire se résume alors à la recherche des fonctions d'onde vibrationnelles sous la forme :

$$-\frac{\hbar^2}{2\mu R^2} \frac{d}{dR} \left( R^2 \frac{d\psi_{vib}(R)}{dR} \right) - \frac{\hbar^2 J(J+1)}{2\mu R^2} \psi_{vib}(R) + U(R)\psi_{vib}(R) = E \psi_{vib}(R) \quad (\text{II-44})$$

Le premier terme correspond à l'énergie cinétique radiale, le deuxième terme à l'énergie cinétique de rotation, le troisième terme à l'énergie électronique, et  $E$  aux énergies propres totales des états moléculaires. Il est important de noter que la dépendance en  $R$  de l'énergie cinétique de rotation ne permet pas de séparer complètement le mouvement rotationnel du mouvement vibrationnel, donnant lieu au couplage vibration-rotation que nous aborderons ultérieurement.

### Calcul des états d'énergie de la molécule sans structure fine :

En négligeant la structure fine de la molécule, les niveaux d'énergie peuvent être calculés en première approche sous la forme d'un développement polynomial (formalisme matriciel de Klein-Dunham) sur les niveaux électronique, vibrationnel et rotationnel (ici  $J$  désigne seulement le nombre quantique de rotation nucléaire pure de la molécule comme nous le verrons par la suite) comme suit :

$$E_{evJ} = T_e + \omega_e \left( v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left( v + \frac{1}{2} \right)^2 + B_v J(J+1) - D_v J(J+1)^2 + \dots \quad (\text{II-45})$$

Nous allons expliciter ici les constantes spectroscopiques utilisées en rappelant le modèle d'approximation sous-jacent :

- $T_e$  correspond à l'énergie électronique lorsque les noyaux sont à la distance internucléaire d'équilibre.
- $\omega_e$  correspond à la fréquence caractéristique des énergies vibrationnelles selon le modèle de l'oscillateur harmonique.
- $\omega_e x_e$  correspond à la correction apportée aux énergies vibrationnelles par le modèle de l'oscillateur anharmonique.
- $B_v$  correspond à la constante de rotation dans le modèle du rotateur vibrant. Ce modèle apporte une correction au modèle du rotateur rigide par la prise en compte du niveau vibrationnel de la molécule dans la constante de rotation  $B_v$ . Cela revient à prendre en compte le couplage vibration-rotation décrit précédemment.

- $D_v$  correspond à la constante de distorsion centrifuge traduisant l'augmentation du moment d'inertie (et donc la diminution de la constante de rotation  $B_v$ ) de la molécule lorsque sa rotation augmente.

Les paramètres spectroscopiques définis ci-dessus sont donnés à titre d'illustration et seront en pratique développés à des ordres supérieurs afin d'ajuster plus finement les paramètres spectroscopiques sur les spectres observés expérimentalement.

### **II.2.1.2. Définition des moments cinétiques au sein d'une molécule**

De façon analogue au cas atomique, les électrons individuels du cortège seront décrits à partir des nombres quantiques  $(n, l, m_l, m_s)$ . Cependant, du fait de la symétrie cylindrique d'une molécule diatomique l'apparition selon l'axe internucléaire d'un champ électrique résultant complexifie sensiblement la description des états moléculaires. Nous allons nous intéresser dans cette section aux divers couplages induits apparaissant alors entre les moments cinétiques.

Nous décrirons dans un premier temps les différents moments cinétiques permettant de décrire les couplages possibles au sein de la molécule. Nous supposerons connues les notions basiques concernant la quantification des moments orbitaux. Nous invitons le lecteur à consulter l'ouvrage de Herzberg [HERZ51] pour de plus amples détails et pour une démonstration exhaustive de la structure moléculaire.

Le moment cinétique de spin nucléaire ne sera pas pris en compte par convention comme énoncé précédemment au chapitre I.4.

#### **Moment cinétique nucléaire orbital total $\vec{R}$ :**

Le moment cinétique orbital des noyaux autour du barycentre de la molécule sera noté  $\vec{R}$ . La projection de ce moment cinétique sur l'axe internucléaire sera nécessairement nulle et ne nécessite pas l'introduction d'un nombre quantique supplémentaire.

#### **Moment cinétique orbital électronique total $\vec{L}$ :**

Le moment cinétique orbital électronique total, noté  $\vec{L}$ , représente la somme vectorielle des moments orbitaux individuels  $\vec{l}_i$  des électrons du cortège électronique :

$$\vec{L} = \sum \vec{l}_i = \sum m_e \vec{v}_i \wedge \vec{r} \quad (\text{II-46})$$

Du fait de la symétrie moléculaire,  $\vec{L}$  est en précession autour de l'axe internucléaire, créant un champ magnétique important le long de l'axe selon la direction de sa résultante sur l'axe  $\vec{\Lambda}$ .  $\vec{\Lambda}$  peut alors prendre  $(2L + 1)$  valeurs  $M_L$  selon l'axe de quantification :

$$M_L = L, L - 1, \dots, -L \quad (\text{II-47})$$

$$\Lambda = |M_L| = 0, 1, 2, \dots, L \quad (\text{II-48})$$

En l'absence de champs extérieurs, les états caractérisés par une même valeur  $|M_L|$  auront la même énergie propre. Nous utiliserons alors le nombre quantique  $\Lambda = |M_L|$ , pouvant prendre toutes les valeurs entières comprises entre 0 et  $L$ . Ainsi, les états pour lesquels  $\Lambda \neq 0$ , seront dégénérés, c'est le phénomène appelé **dédoublé-ment-lambda**. Cette dégénérescence pourra être levée par couplage avec le moment cinétique de rotation pure des noyaux de la molécule.

Notons que ce dédoublement n'existe pas pour les états  $\Sigma (\Lambda = 0)$  et demeure faible pour les états  $\Delta (\Lambda = 2)$  (les moments orbitaux tendent à s'annuler par symétrie). Dans ces deux cas, cet effet ne sera, sauf exception, pas pris en compte dans nos calculs. Cet effet sera cependant important pour les états  $\Pi (\Lambda = 1)$  et sera pris en compte pour le calcul des énergies rotationnelles correspondantes.

### Moment cinétique orbital total $\vec{N}$ :

Le moment cinétique orbital total (ou rotation pure d'un point de vue classique) de la molécule, noté  $\vec{N} = \vec{R} + \vec{\Lambda}$ , représente la somme des moments cinétiques orbitaux nucléaires et électroniques de la molécule.

### Moment cinétique électronique de spin total $\vec{S}$ :

Le moment cinétique de spin électronique total  $\vec{S}$  correspond à la résultante des spins individuels des électrons composant le cortège électronique :

$$\vec{S} = \sum \vec{s}_i \quad (\text{II-49})$$

#### - États $\Pi$ et $\Delta$ : cas où $\Lambda \neq 0$

La précession rapide du moment cinétique électronique orbital  $\vec{L}$  induit un fort champ magnétique au sein de la molécule dirigé selon l'axe internucléaire dans la direction  $\vec{\Lambda}$ .  $\vec{S}$  se couple alors fortement avec le champ magnétique. Il est alors possible de définir la résultante de spin selon l'axe de quantification, notée  $\Sigma$ , dont les  $(2S + 1)$  projections possibles seront :

$$\Sigma = S, S - 1, \dots, -S \quad (\text{II-50})$$

Ainsi, les niveaux rotationnels de la molécule seront éclatés en  $2S+1$  niveaux associés à chaque valeur possible de  $\Sigma$ , donnant lieu aux composantes de **multiplet de spin**. Cet effet correspond au couplage LS.

- États  $\Sigma$  : cas où  $\Lambda = 0$

Dans ce cas, le mouvement des électrons du cortège ne crée pas de champ magnétique résultant selon l'axe internucléaire, le couplage LS ne s'opère donc pas dans ce cas,  $\vec{\Sigma}$  n'est pas défini. La dégénérescence des composantes de spin multiplet pourra cependant être levée par couplage de spin-rotation.

Moment cinétique total  $\vec{J}$  :

Le moment cinétique total de la molécule noté  $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$  représente la somme de tous les moments cinétiques de la molécule (excepté le spin nucléaire omis par convention). Le nombre quantique correspondant sera noté  $J$ , appelé nombre quantique de rotation total.

En l'absence de champs magnétiques extérieurs, les états rotationnels de même valeur  $J$  seront dégénérés en  $2J + 1$  états hyperfins de même énergie. Cette dégénérescence traduit les  $M$  projections possibles de  $\vec{J}$  selon l'axe de quantification dans le référentiel du laboratoire. Le poids statistique des niveaux rotationnels sera donc  $2J + 1$ .

Moment cinétique électronique total  $\vec{\Omega}$  le long de l'axe internucléaire :

Lorsque  $\vec{\Lambda}$  et  $\vec{\Sigma}$  sont définis, le moment cinétique électronique total le long de l'axe internucléaire de la molécule sera noté  $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$  et correspond à la somme des projections des moments cinétiques orbitaux et de spin des électrons.

#### II.2.1.3. Couplages moléculaires : cas de Hund

Au sein d'une molécule, les moments associés au spin électronique, au moment orbital électronique et au moment orbital des noyaux peuvent se coupler. L'intensité de ces couplages dépend de l'intensité relative de l'interaction électrostatique  $E_{elec}$  (donnée par l'écart d'énergie entre deux niveaux électroniques adjacents de valeurs  $\Lambda$  différentes), de l'interaction de spin-orbite  $E_{so}$  (couplage L-S ou de Russel-Saunders) et de l'interaction spin-rotation  $E_{sr}$ .

Hund a proposé 5 cas correspondant aux cas limites de ces couplages définis ainsi :

$$\text{Cas de Hund a : } E_{elec} \gg E_{so} \gg E_{sr}$$

$$\text{Cas de Hund b : } E_{elec} \gg E_{sr} \gg E_{so}$$

$$\text{Cas de Hund c : } E_{so} \gg E_{elec} \gg E_{sr}$$

$$\text{Cas de Hund d : } E_{sr} \gg E_{elec} \gg E_{so}$$

$$\text{Cas de Hund e : } E_{so} \gg E_{sr} \gg E_{elec}$$

Nous nous intéresserons uniquement aux cas a et b qui sont les seuls cas rencontrés pour les états électroniques considérés dans ce mémoire.



### Couplage de Hund a :

Lorsque l'interaction entre la rotation du noyau et la rotation des électrons est très faible, ce cas de couplage sera appelé « couplage de Hund a ». Du fait de la précession rapide de  $\vec{L}$  autour de l'axe internucléaire, un fort couplage se crée entre  $\vec{S}$  et l'axe intermoléculaire du fait du champ magnétique créé par les électrons. Le moment angulaire électronique total le long de l'axe sera défini par le nombre quantique  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ . Le spin peut prendre les différentes valeurs de projection  $\Sigma = -S, -S+1, \dots, +S$ . Le moment angulaire total sera donc défini par  $\Omega = |\Lambda - S|, \dots, \Lambda + S$ . Le nombre quantique rotationnel total sera alors défini par  $\vec{J} = \vec{R} + \vec{L} + \vec{S}$  pouvant avoir les projections  $\Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$

Dans ce cas de couplage, les bons nombres quantiques permettant de décrire la structure moléculaire seront donc :  $\Lambda, S, \Sigma, \Omega$  et  $J$ . Les états moléculaires seront exprimés dans une base  $|nv, \Lambda\Sigma, \Omega JM\rangle$  avec  $n$  désignant le niveau électronique,  $v$  désignant le niveau vibrationnel et  $M$  la composante de structure hyperfine.

Ce cas de couplage se rencontre la plupart du temps pour les niveaux rotationnels bas des états moléculaires du fait de l'importance prépondérante du couplage spin-orbite devant le couplage spin-rotation.

### Couplage de Hund b :

Dans le cas de « couplage de Hund b », le champ magnétique induit par précession de  $\vec{L}$  autour de l'axe internucléaire est si faible que  $\vec{S}$  n'est plus couplé avec l'axe internucléaire. La projection de  $\vec{S}$  sur l'axe internucléaire n'est plus définie, le nombre quantique  $\Sigma$  ne peut alors plus être utilisé pour décrire la molécule. Le moment cinétique orbital total est alors défini à l'aide de  $\vec{N} = \vec{\Lambda} + \vec{R}$  pouvant avoir les différentes projections  $N = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$ . Le moment cinétique total est alors défini par  $\vec{J} = \vec{N} + \vec{S}$  avec ses projections  $J = |N - S|, |N - S| + 1, N + S, \dots$

Pour ce couplage, les bons nombres quantiques permettant de décrire la structure moléculaire seront donc :  $\Lambda, S, N$  et  $J$ . Les états moléculaires seront exprimés dans une base  $|nv, \Lambda S, N JM\rangle$ .

Ce cas sera particulièrement adapté aux états électroniques pour lesquels  $\Lambda = 0$ . En effet le champ magnétique associé aux électrons en mouvement est nul et le vecteur  $\vec{S}$  est totalement découplé de l'axe internucléaire. De plus, ce cas sera particulièrement adapté aux molécules légères hydrogénées (ayant une constante de rotation  $B_v$  élevée) car la rotation nucléaire augmente très rapidement avec  $\vec{R}$ .

### Couplage de Hund intermédiaire a/b :

Certains états électroniques n'appartiennent pas strictement à l'un des couplages et il s'opère une transition de l'un à l'autre lorsque  $J$  augmente. Ces états seront alors traités dans

un cas de « couplage intermédiaire a/b ». La prise en compte de la transition d'un état de couplage à l'autre se traduit par la constante de couplage :

$$Y_v = \frac{A_v}{B_v} \quad (\text{II-51})$$

avec  $A_v$  la constante de couplage de spin-orbite correspondant à la rotation autour de l'axe internucléaire, et  $B_v$  la constante rotationnelle correspondant au mouvement de rotation selon l'axe d'inertie principal.

Lorsque  $|Y_v| \gg J(J + 1)$ , l'interaction de spin-orbite est prépondérante devant le mouvement de rotation nucléaire et la molécule sera décrite selon le cas de couplage de Hund a. A l'inverse, si  $|Y_v| \ll (J + 1)$ , le mouvement de rotation de la molécule est totalement gouverné par la rotation des noyaux autour du barycentre, cela correspond au cas de couplage de Hund b. Cela confirme la remarque précédente concernant les molécules hydrogénées pouvant être décrites en couplage de Hund b.

De plus, si  $Y_v > 0$  l'état est dit normal ou régulier, et si  $Y_v < 0$  l'état sera dit inversé.

### Cas de Hund utilisé pour le calcul des énergies des états moléculaires

Dans la majorité des cas, pour les faibles valeurs de  $\vec{J}$ , ces états appartiendront au cas de couplage a. Lorsque le mouvement de rotation augmente, la rotation de la molécule devient comparable à la vitesse de précession de  $\vec{S}$  autour de l'axe internucléaire.  $\vec{S}$  se découple alors de l'axe intermoléculaire et le système doit alors être décrit dans un cas de couplage de Hund b. Ceci est dû au fait que le vecteur  $\vec{S}$  est de norme constante tandis que  $\vec{L}$  et  $\vec{R}$  ne le sont pas.

Nous avons référencé dans le tableau II-3 les cas de Hund auquel appartiennent les divers types d'états électroniques étudiés dans ce mémoire.

**Tableau II-3 : Cas de couplages recommandé en fonction du type d'état moléculaire**

État	Couplage	État	Couplage	État	Couplage
$^1\Sigma$	Hund b	$^2\Sigma$	Hund b	$^3\Sigma$	Hund b
$^1\Pi$	Hund a=Hund b	$^2\Pi$	Hund a/b	$^3\Pi$	Hund a/b
$^1\Delta$	Hund a=Hund b	$^2\Delta$	Hund a/b	$^3\Delta$	Hund a/b

Enfin nous avons rappelé dans le tableau II-4 la nomenclature associée aux moments cinétiques et leurs nombres quantiques associés pour les cas de couplage rencontrés.

#### II.2.1.4. Hamiltoniens de structure fine et hyperfine

Jusqu'à présent nous avons négligé les termes de structure fine dans la hamiltonien total (II.34) pour se concentrer sur les énergies propres des hamiltoniens électroniques et nucléaires non perturbés. Ainsi un état moléculaire pouvait être décrit sur une base d'états propres  $|nv\rangle$ .

Afin de décrire la structure fine des états moléculaires, il est alors nécessaire d'introduire les nombres quantiques de structure fine définis dans la section I.2.1.(2-3). Les états propres seront notés  $|nv\rangle|\Lambda\Omega S\Sigma\rangle$ . Nous avons vu précédemment comment définir les « bons » nombres quantiques en fonction du cas de couplage considéré. Autrement dit, seuls les nombres quantiques les plus judicieux sont conservés afin de ne pas compliquer inutilement les calculs de hamiltoniens.

**Tableau II-4 : Moments cinétiques et nombres quantiques associés pour une molécule diatomique dans le cas de couplages de Hund a et b**

Moment cinétique	Nombres quantiques	Valeurs
$\vec{L}$	$M_L$	$0, \pm 1, \pm 2, \dots$
	$\Lambda =  M_L $	$0, 1, 2, \dots$
$\vec{S}$	$S$	$0, \frac{1}{2}, 1, \dots$
	$\Sigma$	<i>Défini si <math>\Lambda \neq 0</math></i> $-S, -S + 1, \dots, S$
$\vec{\Omega}$	$\Omega$	<i>Défini si <math>\Lambda \neq 0</math></i> $ \Lambda - S ,  \Lambda - S  + 1, \Lambda + S, \dots$
$\vec{N}$	$N$	$\Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$
$\vec{J}$	$J$	<i>Cas de Hund a :</i> $\Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$
		<i>Cas de Hund b :</i> $ \Lambda - S ,  \Lambda - S  + 1, \Lambda + S$

La structure hyperfine des niveaux n'étant pas décrite dans ce mémoire, l'hamiltonien de perturbation peut être défini comme suit :

$$H_{pert} = H_{SO} + H_{SS} + H_{SR} \quad (\text{II-52})$$

$H_{SO}$  traduit le couplage spin-orbite (couplage LS) avec la constante de spin orbite  $A(r)$  tel que :

$$H_{SO} = A(r)\vec{L} \cdot \vec{S} \quad (\text{II-53})$$

$H_{SR}$  traduit le couplage spin-rotation (couplage SR) faisant intervenir la constante de spin rotation  $\gamma(r)$  et défini par :

$$H_{SR} = \gamma(r)\vec{R} \cdot \vec{S} \quad (\text{II-54})$$

$H_{SR}$  traduit le couplage spin-spin (de constante d'interaction  $J_v$ ) considéré négligeable pour les molécules étudiées dans ce mémoire et ne sera pas développé.

L'hamiltonien total de la molécule peut être décomposé en quatre termes, l'hamiltonien électro-vibrationnel indépendant de la rotation de la molécule, l'hamiltonien de rotation, et enfin les hamiltoniens de structure fine, ainsi :

$$H_{\text{tot}} = H_{nv} + H_{rot} + H_{SR} + H_{SO} \quad (\text{II-55})$$

#### **Procédures numériques de résolution de l'hamiltonien moléculaire :**

Les énergies rotationnelles des états moléculaires correspondent aux valeurs propres de l'hamiltonien total tenant compte des termes de perturbation diagonaux. L'hamiltonien total moléculaire s'avérant extrêmement difficile à résoudre, une méthode très largement répandue consiste à ajuster un jeu de paramètres spectroscopiques de dimension variable sur les positions des raies rotationnelles observées expérimentalement. Bien qu'apparaissant comme une méthode numérique de « fit » très classique, celle-ci se révèle délicate à mettre en œuvre et requiert de calquer le modèle d'ajustement utilisé sur une bonne approximation de l'hamiltonien moléculaire réel perturbé.

Il existe trois grandes familles d'algorithmes numériques permettant l'ajustement des paramètres spectroscopiques sur les raies rotationnelles observées :

- La méthode «term value» développée par Åslund [ÅSLU74] qui consiste à ajuster les paramètres spectroscopiques en se focalisant sur un état électronique unique. Cette méthode a été critiquée par Zare et al. [ZSHA73] car elle répercute la totalité des perturbations observées sur l'état pour lequel les constantes sont ajustées.
- Zare et al. [ZSHA73] a proposé une approche directe consistant à prendre en compte les états électroniques impliqués dans le système électronique en définissant plusieurs hamiltoniens effectifs. Cette méthode s'avère plus précise mais requiert un temps de calcul et un stockage de mémoire conséquent. Cependant cette méthode semble communément admise actuellement.
- Albritton et al. [ALSZ77], Coxon [COXO78], et Tellinguisen [TELL96] ont proposé une approche d'ajustement bande par bande pondérée afin d'alléger le temps de calcul tout en gardant une très bonne précision.

Les hamiltoniens effectifs utilisés lors de la procédure d'ajustement correspondent en fait aux hamiltoniens réels des états isolés auquel on rajoute la somme des perturbations extérieures (corrections de second ordre) perturbant les niveaux.

Les jeux de constantes spectroscopiques utilisées pour le calcul des énergies correspondent aux deux dernières méthodes décrites et peuvent être utilisés directement sous condition de connaître l'hamiltonien effectif utilisé lors de la procédure d'ajustement. De plus, une attention toute particulière doit être portée au sens réel des constantes

spectroscopiques publiées. En effet, deux types de formalismes sont utilisés pour exprimer l'hamiltonien effectif de la molécule lors de la procédure d'ajustement des constantes, le formalisme proposé par Zare et al. [ZSHA73], et celui proposé par Brown et al. [BCWW79]. La différence majoritaire entre ces deux approches réside dans le traitement des perturbations, principalement concernant les effets de dédoublement lambda par interaction avec les états électroniques voisins. De plus, selon la méthode utilisée, les constantes rotationnelles peuvent perdre tout lien avec les modèles classiques d'approximation décrits dans la section III. La méthode proposée par Zare est basée sur l'approximation du perturbateur unique. Cela revient à considérer uniquement le perturbateur majoritaire ou la moyenne des perturbations extérieures. Le formalisme de Brown permet la prise en compte individuelle des perturbateurs. Globalement Brown propose d'extraire les paramètres indépendants des perturbations extérieures des éléments diagonaux de l'hamiltonien ce qui tend à modifier le sens physique des paramètres initialement utilisés par Zare. Cependant, ces deux méthodes donnent toutes deux des résultats tout à fait équivalents si les perturbations sont développées à des ordres assez élevés lors de la procédure d'ajustement.

La précision des paramètres ajustés dépend principalement de la précision et l'étendue des données expérimentales recueillies, de l'ordre sur lequel les éléments de matrice de l'hamiltonien sont calculés et donc du modèle d'hamiltonien utilisé, et enfin des contraintes imposées lors de la procédure d'ajustement des constantes.

Il est globalement très délicat de relier directement les paramètres spectroscopiques ajustés aux propriétés physiques individuelles des contributions. En effet les procédures utilisées tendent à limiter au maximum le nombre de paramètres corrélés à ajuster pour obtenir la meilleure description possible des énergies rotationnelles observées sans forcément conserver le sens physique initial des paramètres.

### **II.2.1.5. Nomenclature des états électroniques**

Par convention, les configurations électroniques d'une molécule seront définies à l'aide du formalisme suivant :

$$X^{2S+1}A_{g,u}^{+,-} \quad (\text{II-56})$$

- $(2S + 1)$  représente la multiplicité de spin de l'état.
- La lettre  $X$  correspond aux lettres latines  $X = X, A, B, D, a, b, c \dots$  selon que l'on désigne l'état électronique fondamental d'une molécule ou ses divers états excités. Les lettres capitales désignent les états électroniques excités de même multiplicité de spin que l'état fondamental  $X$  et sont classées par ordre croissantes d'énergies. Les lettres minuscules désignent les états moléculaires excités de multiplicité différente du niveau électronique fondamental.

- La lettre A désigne la valeur de la projection du moment orbital électronique total selon l'axe internucléaire comme défini dans le tableau II-5.

**Tableau II-5 : Nomenclature pour la projection du moment cinétique orbital électronique total**

$\Lambda$	0	1	2	3
A	$\Sigma$	$\Pi$	$\Delta$	$\Phi$

### II.2.1.6. Symétries des niveaux rotationnels

Nous nous intéresserons uniquement aux symétries ayant un lien direct avec notre étude concernant la caractérisation des niveaux rotationnels, l'application des règles de sélection définissant les transitions autorisées au sein d'une molécule, et enfin les poids statistiques affectés à chacun d'entre eux. Pour une étude exhaustive des propriétés de symétrie d'une molécule nous invitons le lecteur à consulter les ouvrages parfaitement détaillés de Herzberg [HERZ51] et Hougen [HOUG70].

La fonction d'onde totale d'un état moléculaire peut être représentée selon l'approximation de Born-Oppenheimer sous la forme du produit des fonctions d'onde électronique  $\psi_e$ , vibrationnelle  $\psi_v$  et rotationnelle  $\psi_r$  :

$$\psi = \psi_e \frac{\psi_v}{r} \psi_r \quad (\text{II-57})$$

Selon la parité de la fonction d'onde totale par rapport aux opérateurs de symétrie, les états de la molécule seront dits pairs(+), impairs(-), et dans le cas des molécules homonucléaires pourront être de plus symétriques(s) ou antisymétriques (a).

### Opérateurs de symétrie

Selon la parité de la fonction d'onde par rapport à l'opérateur de symétrie  $I$  (inversion des coordonnées dans le référentiel du laboratoire), les niveaux rotationnels de la molécule seront dits pairs(+) si la fonction d'onde totale  $\psi$  change de signe, et impairs(-) si  $\psi$  reste invariant.

- La fonction d'onde vibrationnelle  $\psi_v$  sera invariante par rapport à l'opération de symétrie  $I$  car elle dépend exclusivement de la distance internucléaire et du niveau vibrationnel.
- La parité de la fonction d'onde électronique  $\psi_e$  est invariante par symétrie  $I$ .

L'opérateur de symétrie  $P$  consiste à intervertir les noyaux A et B de la molécule diatomique.

- La fonction d'onde vibrationnelle  $\psi_v$  sera invariante à l'opération de symétrie  $P$ .

### États électroniques $\Sigma^+$ et $\Sigma^-$ :

Les états  $\Sigma$  seront notés  $\Sigma^+$  (pair) et  $\Sigma^-$  (impair) en fonction de la parité de la fonction d'onde électronique  $\psi_e$  par réflexion par rapport à un plan contenant l'axe de rotation de la molécule (opérateur  $I$ ).

### Molécules homonucléaires :

La lettre g (pair) et u (impair) correspond à la symétrie de la fonction d'onde électronique  $\psi_e$  par rapport à l'opérateur de symétrie  $i$  correspondant à l'inversion des coordonnées dans le référentiel de la molécule. La parité de la fonction d'onde rotationnelle  $\psi_r$  dépend uniquement de  $N$  (sans spin-splitting). En effet les multiplets de spin (spin-splitting) correspondant à une même valeur de  $N$  auront une parité identique. Si  $N$  est pair, le niveau rotationnel sera de parité (+), et si  $N$  est impair, le niveau sera de parité (-). Ces états seront notés  $\Sigma^+$  si le premier niveau rotationnel correspondant à  $N = 0$  est pair (+), et seront notés  $\Sigma^-$  si le premier niveau est impair.

Nous avons résumé les divers cas possibles pour les états  $\Sigma$  dans le tableau II.6.

**Tableau II-6 : Symétrie des états rotationnels des états électroniques  $\Sigma$**

État électronique	N	$\psi_e$	$\frac{\psi_{vJ}}{r}$	$\psi_r$	$\psi$	Molécules homonucléaires	
						$\Sigma_g$	$\Sigma_u$
$\Sigma^+$	Pair	+	+	+	+	+ s	+ a
	Impair	+	+	-	-	- a	- s
$\Sigma^-$	Pair	-	+	+	-	- a	- s
	Impair	-	+	-	+	+ s	+ a

*s : symétrique ; a : antisymétrique*

### États $\Pi$ et $\Delta$ ( $\Lambda > 0$ )

La fonction d'onde rotationnelle  $\psi_r$  sera paire pour  $(J - \Omega)$  pair et impaire pour  $(J - \Omega)$  impair. Chaque état rotationnel sera dédoublé (dédoublé-lambda) en deux composantes de parité et de symétrie opposées. En fonction de  $J$ , les niveaux haut et bas seront alors alternativement pairs/impairs et symétriques/antisymétriques. En pratique, un état  $\Pi$  ou  $\Delta$  peut être vu comme une paire d'états  $\Sigma^+$  et  $\Sigma^-$  où les deux séries résultant du dédoublement peuvent être considérées indépendamment. Ces séries correspondant aux états  $\Pi^+$  (ou  $\Delta^+$ ) et  $\Pi^-$  (ou  $\Delta^-$ ) pourront être notées respectivement c et d selon la convention proposée par Herzberg [HERZ51].

Enfin, pour le calcul des énergies rotationnelles correspondant à chacune des séries ainsi que pour les règles de sélection autorisant ou non les transitions entre deux niveaux de parités et symétries données, les composants issus du dédoublement-lambda seront notés e/f. Ceci est bien entendu purement conventionnel car elle dépend totalement de l'orientation choisie du

repère dans lequel on observe le dédoublement. Cette convention permet d'affecter les niveaux correspondant à chaque composant et d'appliquer les règles de sélection. La correspondance entre les parités des niveaux et la notation e/f est résumée pour les cas rencontrés dans notre étude dans le tableau II.7 pour les états  $^1\Pi$ ,  $^3\Pi$ ,  $^1\Delta$  et  $^3\Delta$  donnant des valeurs de  $J$  entières à partir de la convention proposée par Brown et al. [BHHJ75]. Pour les états  $^2\Pi$ , et  $^2\Delta$  donnant des valeurs de  $J$  demi-entières il suffit d'effectuer la transformation  $(J \rightarrow J - \frac{1}{2})$  pour le calcul de  $\psi_e$ .

Nous avons résumé les divers cas possibles pour les états  $\Pi$  et  $\Delta$  dans le tableau II.7.

**Tableau II-7 : Symétrie des états rotationnels des états électroniques  $\Pi$  et  $\Delta$**

État électronique	$(J - \Omega)$	$\psi_r$	$\psi_e$	$\psi$		Molécules homonucléaires	
						g	u
$\Pi, \Delta$	Pair	+	$(-1)^J$	$(-1)^J$	e	+ s	+ a
			$-(-1)^J$	$-(-1)^J$	f	- a	- s
	Impair	-	$(-1)^J$	$-(-1)^J$	f	+ s	+ a
			$-(-1)^J$	$(-1)^J$	e	- a	- s

**II.2.1.6.2. Influence du spin nucléaire sur les poids statistiques des niveaux rotationnels des molécules diatomiques homonucléaires :**

Les spectres rotationnels correspondant aux molécules diatomiques homonucléaires font apparaître soit une alternance d'intensité entre deux groupes de raies successives pour  $N_2$  ou  $H_2$  par exemple, soit dans certains cas comme  $C_2$  ou  $O_2$  la disparition totale d'un groupe de raies sur deux.

La dégénérescence de spin nucléaire d'un noyau est  $(2I + 1)$  avec  $I$  la résultante de spin nucléaire correspondant aux deux noyaux identiques A et B de la molécule ( $I = I_A = I_B$ ). Cette dégénérescence correspond simplement aux différentes combinaisons d'orientation de spin possibles des nucléons non appariés au sein du noyau. Cela implique, pour chaque niveau rotationnel d'une molécule diatomique, la présence de  $(2I + 1)(I + 1)$  fonctions d'onde  $\psi_{sn}$  symétriques et  $(2I + 1)I$  fonctions d'onde antisymétriques  $\psi_{sn}$  associées au spin nucléaire.

- Si les deux noyaux sont des bosons ( $I$  est entier), la fonction d'onde totale de la molécule  $\psi \times \psi_{sn}$  doit être symétrique par rapport à la permutation des noyaux  $P$ . Si  $\psi$  est paire (impaire),  $\psi_{sn}$  doit donc être paire (impaire) aussi.
- Si les deux noyaux sont des fermions ( $I$  est demi-entier), la fonction d'onde totale de la molécule  $\psi \times \psi_{sn}$  doit être antisymétrique par rapport à la permutation des noyaux  $P$ . Si  $\psi$  est paire (impaire),  $\psi_{sn}$  doit donc être impaire (paire).

Si l'on divise le poids statistique des états symétriques et antisymétriques de la molécule par la dégénérescence totale de spin nucléaire  $(2I + 1)^2$ , nous obtenons alors le facteur de



dégénérescence de spin nucléaire affecté à chaque niveau rotationnel d'une molécule homonucléaire noté  $\phi$  comme défini dans le tableau II-8.

**Tableau II-8 : Facteur de dégénérescence nucléaire des états rotationnels**

Symétrie de $\psi$	s (paire)	a (impaire)	Symétrie de $\psi \times \psi_{sn}$
I demi-entier (fermion)	$\frac{I}{2I + 1}$	$\frac{I + 1}{2I + 1}$	a
I entier (boson)	$\frac{I + 1}{2I + 1}$	$\frac{I}{2I + 1}$	s

Nous avons référencé les spins nucléaires  $I$  correspondant aux noyaux constituant les molécules prises en compte dans ce mémoire dans le tableau II-9 :

**Tableau II-9 : Spin nucléaire élémentaire**

Noyaux	$^1_1H$	$^{12}_6C$	$^{14}_7N$	$^{16}_8O$
Spin nucléaire $I$	$1/2$	0	1	0

### II.2.1.7. Définition et dégénérescence des états rotationnels

Nous avons vu qu'un état moléculaire sera donc constitué de  $(2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1)$  composantes distinctes issues de :

- la séparation des niveaux électroniques en  $(2S + 1)$  composantes de spin pour les états multiplets (spin-splitting).
- le dédoublement des niveaux électroniques selon deux parités opposées pour les états ayant un moment cinétique orbital non nul (lambda-doubling) du fait de la dégénérescence des projections du moment orbital  $\vec{L}$ .

En accord avec la convention proposée par Larsson [LARS83], un état moléculaire pourra être défini sans aucune ambiguïté par les nombres quantiques traduisant son niveau électronique  $n$ , son niveau vibrationnel  $v$ , son niveau rotationnel total  $J$ , la composante de spin-multiplet  $i$ , et la parité du niveau  $p$ . Dans la suite de ce mémoire, nous noterons l'énergie des états rotationnels  $E_{n,v,J,i,p}$ .

Par convention, pour les états multiplets, les composants de multiplets de spin ( $i = 1, 2, 3, \dots$ ) seront rangés par énergies croissantes ( $E_1(J) < E_2(J) < E_3(J) < \dots$ ) en fonction de  $J$ . Pour les états  $\Pi$  et  $\Delta$ , les composantes du dédoublement lambda seront notées  $p = e$  et  $p = f$  selon la convention proposée dans le tableau II.7. A titre d'illustration, nous avons résumé pour le cas d'un couplage de Hund b les différentes configurations possibles dans le tableau II.10.

**Tableau II-10 : Nomenclature pour les composantes de multiplet de spin**

	i=1	i=2	i=3
État singulet : $\mathbf{S} = \mathbf{0}$	$E_1$	-	-
$J =$	$N$	-	-
État doublet : $\mathbf{S} = \mathbf{1/2}$	$E_1$	$E_2$	-
$J =$	$N + S$	$N - S$	-
État triplet : $\mathbf{S} = \mathbf{1}$	$E_1$	$E_2$	$E_3$
$J =$	$N + S$	$N$	$N - S$

### II.2.1.8. Transitions moléculaires

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons uniquement aux transitions dipolaires électriques. En effet les probabilités de transition dipolaires magnétiques ( $10^{-5}$ ) et quadripolaires électrique ( $10^{-8}$ ) sont inférieures de plusieurs ordres de grandeurs devant les probabilités de transition dipolaires électriques [HERZ51]. Nous définirons par la suite en détail le vecteur de moment dipolaire électrique permettant de caractériser les processus d'émission ou d'absorption de rayonnement entre deux états moléculaires.

### II.2.1.9. Classification des spectres moléculaires diatomiques

Nous avons vu précédemment que l'énergie des états moléculaires peut être scindée, en première approximation, selon les termes d'énergie électroniques, vibrationnelles et rotationnelles. Du fait des ordres de grandeur différents entre ces niveaux d'énergie, les transitions moléculaires se situent dans des régions spectrales caractéristiques du type de transition mis en jeu.

#### Transitions rotationnelles

Un spectre rotationnel correspond aux transitions entre états rotationnels au sein d'un même état vibrationnel et électronique. Les différences d'énergie entre ces niveaux étant typiquement de l'ordre de  $10-100 \text{ cm}^{-1}$ , ces types de spectres se situeront dans le domaine des ondes radiofréquences. Nous n'avons pas pris en compte ce type de rayonnement dans notre base de données du fait de sa faible contribution sur le rayonnement total d'un plasma thermique.

#### Transitions rovibrationnelles

Un spectre rovibrationnel correspond aux transitions entre états  $(v,J)$  au sein d'un même état électronique. Les différences d'énergies entre états vibrationnels étant typiquement de l'ordre de  $10^3-10^4 \text{ cm}^{-1}$ , ce type de transition peut représenter une contribution importante dans la région de l'infra-rouge proche et lointain. Nous avons pris en compte ce type de transitions pour l'état électronique fondamental des molécules étudiées. Notons que seules les

molécules hétéronucléaires sont concernées par ce type de transition nécessitant l'existence d'un moment dipolaire permanent.

### Transitions rovibroniques

Un spectre de transition rovibronique correspond aux transitions impliquant deux états électroniques différents. La transition entre ces deux états induit donc un changement des nombres quantiques électroniques, vibrationnels et rotationnels. Les énergies mises en jeu sont typiquement de l'ordre de  $10^4$ - $10^5$   $\text{cm}^{-1}$ . Ce type de transition sera généralement observé dans les régions spectrales allant de l'infrarouge proche à l'ultra-violet en fonction de la différence d'énergie entre les courbes de potentiels électroniques des états impliqués.

Pour la suite de ce mémoire, nous utiliserons par abus de langage le terme de transition rotationnelle pour ces trois types de spectres tout en gardant à l'esprit les nuances énoncées ci-dessus.

#### II.2.1.10. Force de raie

Une raie rotationnelle se définit comme la somme de la totalité des transitions autorisées entre niveaux hyperfins des deux états rotationnels impliqués dans la transition. Ainsi, nous appellerons raie rotationnelle l'ensemble des transitions autorisées par les règles de sélection entre un état moléculaire  $E_{n'v'j'i'p'}$  correspondant par convention à l'état supérieur en énergie, et un état moléculaire  $E_{n''v''j''i''p''}$  correspondant au niveau d'énergie inférieur.

L'intensité d'une transition dipolaire électrique sera proportionnelle à la force de raie  $S_{hb}$  définie par Whiting et al. [WHNI74] comme suit :

$$S_{hb} = \sum_{M'} \sum_{M''} |\langle \psi'_{M'} | \vec{M} | \psi''_{M''} \rangle|^2 \quad (\text{II-58})$$

avec  $\psi'_{M'}$  et  $\psi''_{M''}$  les fonctions d'onde totales décrivant les états hyperfins de la molécule. La force de raie pour une transition donnée dépend donc des fonctions d'onde totales des deux états mis en jeu ainsi que de l'opérateur de moment dipolaire électrique ou moment de transition dipolaire  $\vec{M}$  exprimé en C.m, en Debye ou en unités atomiques ( $a_0e$ ) et défini comme suit :

$$\vec{M} = -e \sum_i \vec{r}_i \quad (\text{II-59})$$

avec  $e$  la charge électronique et  $\vec{r}_i$  les coordonnées dans le référentiel du laboratoire des électrons considérés ponctuels. Selon le concept de base de fonctions propres, dans le cas de couplage de Hund a, la fonction d'onde totale peut être représentée sous forme condensée dans la base  $|\psi\rangle = |n\rangle|v\rangle|r\rangle$  et sous forme développée sur les « bons » nombres

quantiques  $|\psi\rangle = |n\Lambda S\Sigma\rangle|vJ\rangle|\Omega JM\rangle$ .  $|\Omega JM\rangle$  représente la dépendance rotationnelle,  $|n\Lambda S\Sigma\rangle$  la dépendance électronique et  $|v\rangle$  la dépendance vibrationnelle qui, comme nous l'avons vu précédemment, ne peut être totalement décorrélée de  $J$ .

Ainsi la force de raie correspond à :

$$S_{hb} = \sum_{M''} \sum_{M'} |\langle n'\Lambda'S'\Sigma'v'\Omega'J'M' | \vec{M} | n\Lambda'S\Sigma v\Omega JM \rangle|^2 \quad (\text{II-60})$$

Nous avons vu précédemment que les fonctions d'onde moléculaires sont exprimées dans une base définie dans le référentiel du centre de masse (RCM) de la molécule. Le moment dipolaire électronique  $\vec{\mu}_e$  exprimé dans le RCM s'exprime en fonction du moment dipolaire électronique exprimé dans le référentiel du laboratoire  $\vec{M}_e$  à partir de la matrice de passage  $\alpha_{ij}$  comme suit :

$$\vec{M}_{e,I} = \alpha_{iI} \vec{\mu}_{e,i} \quad (\text{II-61})$$

Les indices  $I$  et  $i$  représentent respectivement les coordonnées cartésiennes dans le référentiel du laboratoire et du RCM. Les coefficients  $\alpha_{ij}(\theta, \varphi)$  agissent uniquement sur la partie angulaire et  $\vec{\mu}_{e,j}$  n'agit que sur la partie radiale. Ainsi, du fait de la séparabilité des fonctions d'onde diatomiques selon l'approximation de Born-Oppenheimer, l'expression de la force de raie d'une transition pourra être mise sous la forme d'un produit de ses contributions vibro-électroniques et rotationnelles, le paramètre  $r$  traduisant les variations du moment dipolaire électronique en fonction des coordonnées nucléaires :

$$S_{hb} = |\langle v'J' | R_e(r) | v''J'' \rangle|^2 \mathcal{S}(J', J'') \quad (\text{II-62})$$

Le moment de transition électronique  $R_e(r)$ , représentant la composante radiale de la force de raie, sont définis comme suit :

$\Delta\Lambda = 0$  :

$$R_e(r) = \langle \Lambda'S'\Sigma' | \mu_z | \Lambda'S'\Sigma' \rangle \quad (\text{II-63})$$

$\Delta\Lambda = \pm 1$  :

$$R_e(r) = \langle \Lambda'S'\Sigma' | \frac{1}{\sqrt{2}}(\mu_x \pm i\mu_y) | \Lambda'S'\Sigma' \rangle \quad (\text{II-64})$$

Le deuxième terme représente la dépendance angulaire de la force de raie  $\mathcal{S}(J', J'')$  appelé facteur de Hönl-London :

$$S(J', J'') = \sum_{M'} \sum_{M''} |\langle \Omega' J' M' | \alpha_{ij} | \Omega'' J'' M'' \rangle|^2 \quad (\text{II-65})$$

Les coefficients de Hönl-London doivent être normalisés selon la convention proposée par Whiting et al. [WSTH80] qui propose d'attribuer systématiquement le facteur  $\frac{1}{\sqrt{2}}$  au moment de dipolaire radial, et donc au moment de transition électronique  $R_e(r)$  :

$$\sum_{J'} S(J', J'') = (2 - \delta_{0, \Lambda' + \Lambda''}) (2S' + 1) (2J'' + 1) \quad (\text{II-66})$$

### II.2.1.11. Règles de sélection

Les transitions autorisées correspondent aux combinaisons de nombres quantiques des états haut et bas qui ne sont pas reliés à un élément de matrice du moment dipolaire  $\mu_{hb}$  nul. Cela induit directement les règles de sélection entre états moléculaires qui vont nous intéresser dans cette section. Une raie non-autorisée correspond à une probabilité de transition en théorie nulle, et en réalité extrêmement faible, entraînant une intensité de raie quasi-nulle.

Dans cette section, nous allons définir les règles de sélection correspondant aux transitions dipolaires électriques. Nous définirons trois niveaux : les règles de sélection générales indépendantes du type de couplage de Hund considéré, les règles de sélection communes aux deux cas de couplage a et b les plus courants (ces règles demeurant donc valides dans le cas d'un couplage intermédiaire a/b) et enfin les règles de sélection spécifiques aux cas de couplage a et b.

#### Règles de sélection générales : indépendantes du couplage de Hund

Indépendant du type de couplage
$\Delta J = J' - J'' = 0, \pm 1$ $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$
$+\leftrightarrow -$ $-\leftrightarrow -$ et $+\leftrightarrow +$
Molécules homonucléaires
$s \leftrightarrow s$ et $a \leftrightarrow a$ $s \leftrightarrow a$
$g \leftrightarrow u$ $g \leftrightarrow g$ et $u \leftrightarrow u$

### II.3. Calcul des bandes moléculaires diatomiques

Les transitions pour lesquelles  $J' = 0 \leftrightarrow J'' = 0$  sont interdites. Les transitions autorisées se font entre des niveaux rotationnels de parités de fonction d'onde +/- opposées uniquement.

#### Règles de sélection communes aux cas de couplage a et b

Dans les cas de Hund a et b, les nombres quantiques  $\Lambda$  et  $S$  sont définis. Les règles de sélection entre niveaux sont alors :

Couplages de Hund a et b ( $\Lambda$ et $S$ sont définis)
$\Delta\Lambda = 0, \pm 1$
$\Delta S = 0$
$\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+$ et $\Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^-$ $\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^-$

#### Règles de sélection spécifiques pour une transition impliquant les deux états électroniques dans le cas de couplage soit a soit b

Couplage de Hund a ( $\Sigma$ défini)	Couplage de Hund b ( $\Sigma$ indéfini)
$\Delta\Sigma = 0$	$\Delta N = 0, \pm 1$
$\Delta\Omega = 0, \pm 1$	$\Delta N = \pm 1$ si $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$
$\Delta J = 0$ si $\Omega' = 0 \leftrightarrow \Omega'' = 0$	

#### II.2.1.11.1. Notations pour les branches rotationnelles :

On appellera branche rotationnelle l'ensemble des raies rotationnelles autorisées entre deux niveaux  $(n', v')$  et  $(n'', v'')$  ayant une même valeur de  $\Delta N$  et  $\Delta J$ . Ces branches auront en général des propriétés identiques concernant le calcul des coefficients de Hönl-London. Ces branches sont usuellement référencées par :

$${}^Y X_{ij} \quad (\text{II-67})$$

avec  $i$  (resp.  $j$ ) l'indice de la composante  $E_i$  (resp.  $E_j$ ) de spin-multiplet de l'état haut (resp. état bas).  $X$  désigne la valeur de la différence entre les moments cinétiques totaux hauts et bas  $\Delta J = J' - J''$  et  $Y$  désigne la valeur de la différence entre les moments orbitaux totaux hauts et bas  $\Delta N = N' - N''$ . Nous avons référencé dans le tableau II.11 la nomenclature associée à ces différentes branches qui sera adoptée dans tout le mémoire.

**Tableau II-11 : Nomenclature utilisée pour désigner les branches rotationnelles**

	<b>T</b>	<b>S</b>	<b>R</b>	<b>Q</b>	<b>P</b>	<b>O</b>	<b>N</b>
<b><math>\Delta J</math></b>			1	0	-1		
<b><math>\Delta N</math></b>	3	2	1	0	-1	-2	-3

Une branche rotationnelle sera appelée branche rotationnelle principale si  $\Delta J = \Delta N$  et branche rotationnelle satellite si  $\Delta J \neq \Delta N$ . Les branches principales seront dans la majorité des cas les bandes les plus intenses.

## II.2.2. Calcul des spectres diatomiques

Le choix des molécules prises en compte dans le calcul des bandes moléculaires a été discuté au chapitre I lors des calculs de composition. Nous avons finalement retenu les 13 molécules suivantes :  $O_2$ , NO,  $N_2$ ,  $N_2^+$ , CO,  $CO^+$ ,  $C_2$ , CN, CH,  $CH^+$ ,  $H_2$ , OH et NH.

Le choix des systèmes électroniques pris en compte pour chacune des molécules dans notre base de données a été guidé par les travaux de Chauveau et al. [CPRS02], Laux [LAUX93] et Naghizadeh et al. [NACG02] pour l'air et les travaux de Babou et al. [BRPS09] et Lino Da Silva et Dudeck [LIDU06] pour les mélanges  $CO_2-N_2$ . Ces auteurs se sont basés sur la contribution relative des divers systèmes électroniques d'une molécule donnée pour un plasma optiquement mince. De plus, ces auteurs ont ajouté si nécessaire les systèmes pouvant avoir une importance en absorption sur le transfert radiatif par exemple.

Pour les molécules hydrogénées, nous n'avons pas trouvé d'études systématiques analogues. Nous avons calculé les systèmes moléculaires classiquement observés expérimentalement. Nous avons retenu tous les systèmes moléculaires pour lesquels nous avons eu accès à suffisamment de données fondamentales permettant leur simulation.

Dans notre base de données, nous avons finalement retenu les 46 systèmes électroniques présentés dans le tableau II-12. Nous avons de plus indiqué les bandes vibrationnelles calculées pour chacun des systèmes et nous donnons à titre indicatif la position de la tête de bande  $\sigma_{v'=0, v''=0}$  pour les systèmes rovibroniques (sans structure fine).

Tableau II-12 : Systèmes électroniques pris en compte dans la base de données

Molécule	Système électronique	Transition électronique	$(\nu'_{max}; \nu''_{max})$	$\sigma_{0,0}$ ( $cm^{-1}$ )
$O_2$	<i>Schumann-Runge</i>	$B^3\Sigma_u^- \rightarrow X^3\Sigma_g^-$	(19; 21)	49358
$NO$	<i>Infrarouge</i>	$X^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	(22; 21)	-
	<i>Gamma <math>\gamma</math></i>	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	(8; 22)	44080
	<i>Bêta <math>\beta</math></i>	$B^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	(37; 22)	45482
	<i>Delta <math>\delta</math></i>	$C^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	(9; 22)	52351
	<i>Epsilon <math>\epsilon</math></i>	$D^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	(5; 22)	53172
	<i>Bêta prime <math>\beta'</math></i>	$B'^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	(6; 22)	60000
	<i>Gamma prime <math>\gamma'</math></i>	$E^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	(4; 22)	60800
	<i>11000 A</i>	$D^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Sigma^+$	(5; 8)	9092
$N_2$	<i>Premier Positif</i>	$B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$	(21; 16)	9516
	<i>Second Positif</i>	$C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$	(4; 21)	29675
	<i>Birge Hopfield 1</i>	$b^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(19; 15)	100819
	<i>Birge Hopfield 2</i>	$b'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(28; 15)	104419
	<i>Caroll-Yoshino</i>	$c_4'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(8; 15)	104323
	<i>Worley-Jenkins</i>	$c_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(4; 15)	104139
	<i>Worley</i>	$o_3^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(4; 15)	105683
$N_2^+$	<i>Meinel</i>	$A^2\Pi_u \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	(27; 21)	9016
	<i>Premier Négatif</i>	$B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	(8; 21)	25566
	<i>Deuxième Négatif</i>	$C^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$	(6; 21)	64642
$CO$	<i>Infrarouge</i>	$X^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$	(49; 40)	-
	<i>Quatrième Positif</i>	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$	(22; 35)	64748
	<i>Hopfield-Birge</i>	$B^1\Sigma^+ \rightarrow X^1\Sigma^+$	(2; 50)	86916
	<i>Angström</i>	$B^1\Sigma^+ \rightarrow A^1\Pi$	(2; 20)	22171
	<i>Troisième Positif</i>	$b^3\Sigma^+ \rightarrow a^3\Pi$	(2; 18)	35358
$CO^+$	<i>Comet-tail</i>	$A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$	(30; 26)	20408
	<i>Premier Négatif</i>	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	(30; 35)	45633
	<i>Baldet-Johnson</i>	$B^2\Sigma^+ \rightarrow A^2\Pi$	(30; 26)	25226
$C_2$	<i>Phillips</i>	$A^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(35; 21)	8268
	<i>Mulliken</i>	$D^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(22; 21)	43668
	<i>Deslandres-D'az.</i>	$C^1\Pi_g \rightarrow A^1\Pi_u$	(9; 32)	25969
	<i>Ballik-Ramsay</i>	$b^3\Sigma_g^- \rightarrow a^3\Pi_u$	(41; 39)	5632
	<i>Swan</i>	$d^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$	(18; 33)	19378



	<b>Fox-Herzberg</b>	$e^3\Pi_g \rightarrow a^3\Pi_u$	(15; 35)	39806
<b>CN</b>	<b>Rouge</b>	$A^2\Pi \rightarrow X^2\Sigma^+$	(28; 34)	9117
	<b>Violet</b>	$B^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Sigma^+$	(25; 36)	25798
<b>CH</b>	<b>Infrarouge</b>	$X^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	(12; 11)	-
		$A^2\Delta \rightarrow X^2\Pi$	(7; 12)	23217
		$B^2\Sigma^- \rightarrow X^2\Pi$	(1; 12)	25698
		$C^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	(2; 12)	31778
<b>CH<sup>+</sup></b>	<b>First</b>	$A^1\Pi \rightarrow X^1\Sigma^+$	(10; 17)	23597
<b>H<sub>2</sub></b>	<b>Lyman</b>	$B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(37; 13)	90200
	<b>Werner</b>	$C^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(13; 14)	90127
		$B'^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(9; 14)	110816
		$D^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$	(18; 14)	113193
<b>OH</b>	<b>Meinel</b>	$X^2\Pi \rightarrow X^2\Pi$	(13; 12)	-
	<b>Violet</b>	$A^2\Sigma^+ \rightarrow X^2\Pi$	(9; 13)	32402

### II.2.2.2. Intensité des raies rotationnelles

L'émissivité intégrée d'une raie rotationnelle correspond au produit de la population du niveau émetteur, de la probabilité de transition et de l'énergie moyenne transportée par les photons mis en jeu ( $W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}$ ) :

$$\epsilon_{hb} (W \cdot m^{-3} \cdot sr^{-1}) = \frac{n_h A_{hb} (hc\sigma_{hb})}{4\pi} \quad (II-68)$$

La densité du niveau rotationnel émetteur  $n_h$  (en  $m^{-3}$ ) s'exprime, en considérant un peuplement des niveaux selon une distribution de Boltzmann comme suit :

$$n_h(T) = \frac{N_T(T) \phi(2J+1) \exp\left(-\frac{hc E_{n'v'j'i'p'}}{k_B T}\right)}{Q_{int}(T)} \quad (II-69)$$

avec  $N_T(T)$  et  $Q_{int}(T)$  les densités totales et fonctions de partition internes de l'espèce moléculaire considérée,  $\phi$  le facteur de dégénérescence « de spin nucléaire et  $E_{n'v'j'i'p'}$  l'énergie du niveau rotationnel en  $cm^{-1}$ .

La probabilité de transition ou coefficient d'Einstein d'émission spontanée entre deux états moléculaires s'exprime comme suit ( $s^{-1}$ ) [LARS83] :

$$A_{hb} = \frac{64 \pi^4 \sigma_{hb}^3}{3h} \frac{p_{N'N''}^{v'v''} \mathcal{S}(J', J'')}{2J' + 1} = \left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'}}{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}} \right) \frac{A_{v'}^{v'} \mathcal{S}(J', J'')}{2J' + 1} \quad (\text{II-70})$$

avec  $p_{N'N''}^{v'v''}$  les probabilités de transition rovibrationnelles (en u.a.) et  $A_{v'}^{v'}$  les probabilités de transition entre bandes vibrationnelles calculées selon la méthode décrite dans la section II.2.3.3. Le premier terme décrit la probabilité de transition dans le cas général, la seconde dans le cas où la dépendance rotationnelle des probabilités de transition par couplage entre les mouvements de rotation et de vibration de la molécule peut être négligée. Les facteurs de Hönl-London  $\mathcal{S}(J', J'')$  ont été obtenus à partir de tables publiées dans la littérature. En conformité avec les cas de couplages de Hund correspondant aux états haut et bas, nous avons utilisé les tables proposées par :

- Hansson et Watson [HAWA05] et Herzberg [HERZ51] pour les transitions entre états singulets  $^1\Sigma$  et  $^1\Pi$
- Herzberg [HERZ51] pour les transitions  $^2\Sigma - ^2\Sigma$
- Tatum [TATU66] pour les transitions  $^3\Sigma - ^3\Sigma$
- Schadee [SCHA64] pour les transitions  $^2\Sigma - ^2\Pi$  et  $^2\Pi - ^2\Sigma$
- Kovács [KOVA69] pour les transitions  $^2\Pi - ^2\Pi$ ,  $^2\Delta - ^2\Pi$ ,  $^3\Pi - ^3\Pi$ ,  $^3\Sigma - ^3\Pi$  et  $^3\Pi - ^3\Sigma$ .

Les facteurs de Hönl-London ont été normalisés si nécessaire selon la convention de Whiting et al. [WSTH80].

La position de la raie rotationnelle se définit par la différence d'énergie entre les états moléculaires haut et bas comme suit ( $\text{cm}^{-1}$ ) :

$$\sigma_{hb} = E_h - E_b = E_{n'v'j'i'p'} - E_{n''v''j''i''p''} \quad (\text{II-71})$$

Le coefficient d'émission monochromatique d'une raie rotationnelle ( $\text{W} \cdot \text{m}^{-3} \cdot \text{sr}^{-1} \cdot \text{cm}$ ) s'obtient en multipliant l'émissivité intégrée de la raie par le profil spectral de Voigt normalisé :

$$\varepsilon_{\sigma}(T) = \epsilon_{hb}(T) P_{\text{Voigt}}(\sigma) \quad (\text{II-72})$$

Le calcul des spectres moléculaires a été effectué en deux étapes :

- La première étape représente la mise en place de la méthode de calcul des énergies rotationnelles. Nous allons détailler les expressions utilisées pour chaque type d'état dans la section II.2.2.4. Les constantes spectroscopiques utilisées et les références correspondantes seront détaillées pour chaque état

électronique dans l'annexe A.

- La seconde étape consiste à calculer les probabilités de transition nécessaires pour le calcul des intensités de raies. Nous verrons que nous avons dû mettre en place dans le cas des espèces hydrogénées et quelques systèmes électroniques comme CO et  $CO^+$  une méthode de calcul des probabilités de transition prenant en compte le couplage rotation-vibration lorsque la dépendance rotationnelle des fonctions d'onde vibrationnelles ne peut être négligé.

### **II.2.2.3. Calcul des probabilités de transition rovibrationnelles**

Nous avons utilisé deux types de probabilités de transition, selon que l'on tienne compte ou pas du couplage rotation-vibration. Nous avons vu dans la section II.2.1 que la fonction d'onde vibrationnelle ne peut être séparée totalement de sa dépendance rotationnelle. Ainsi dans certains cas (molécules légères) cette dépendance pourra affecter significativement les probabilités de transition rovibrationnelles.

#### **II.2.2.3.1. Cas des molécules non hydrogénées « lourdes »**

Pour la plupart des molécules non-hydrogénées, du fait de la faible dépendance rotationnelle des probabilités de transition vibrationnelles, il est possible de négliger cette dépendance. En effet la constante rotationnelle  $B_v$  étant en général faible ( $\approx 1 - 2 \text{ cm}^{-1}$ ) l'énergie rotationnelle augmente lentement avec  $J$ . Ainsi le coefficient d'Einstein d'émission spontanée s'exprime à partir de l'expression simplifiée :

$$A_{hb} = \left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda'}}{2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''}} \right) \frac{A_{v'}^{v''} \mathcal{S}(J', J'')}{2J' + 1} \quad (\text{II-73})$$

avec  $A_{v'}^{v''}$  le coefficient d'Einstein de la bande vibrationnelle  $(v', v'')$  correspondant à la molécule sans mouvement de rotation et  $\mathcal{S}(J', J'')$  les facteurs de Hönl-London.

Dans le cas des molécules « lourdes », nous avons utilisé les tables de coefficients d'Einstein trouvées dans la littérature. En effet nous avons jugé ces tables assez précises pour ne pas nécessiter la mise en place systématique des calculs de probabilités de transition pour toutes les molécules. Chauveau [CHAU01] et Babou [BABO07] ont publié des tables de coefficients d'Einstein soigneusement validées pour les systèmes moléculaires présents au sein de plasmas d'air et  $CO-N_2$ . Le système Angström du CO a lui été calculé par Lino Da Silva [LINO04], nous l'avons implémenté dans notre base de données. Nous avons résumé dans le tableau II-13 les références utilisées pour chacun des systèmes électroniques.

**Tableau II-13 : Références utilisées pour les coefficients d'Einstein vibrationnels**

<i>Référence</i>	<i>Molécules</i>	<i>Systèmes moléculaires</i>
<b>Chauveau (2001)</b> [CHAU01]	O <sub>2</sub>	Schumann-Runge
	N <sub>2</sub>	Premier et Second Positifs, Birge-Hopfield 1 et 2, Caroll-Yoshino, Worley-Jenkins, Worley
	N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Meinel, Premier et Second Positifs
	NO	$\beta, \gamma, \delta, \varepsilon, \beta', \gamma'$ , 11000A, infrarouge
<b>Babou (2007)</b> [BABO07]	CO	Hopfield-Birge, Troisième Positif
	C <sub>2</sub>	Phillips, Mulliken, Deslandres-D'Azambuja, Ballik-Ramsay, Swan, Fox-Herzberg
	CN	Rouge, Violet
<b>Lino Da Silva (2004)</b> [LINO04]	CO	Angström

#### **II.2.2.3.2. Cas des molécules hydrogénées**

Dans le cas des molécules hydrogénées, donc « légères », la dépendance rotationnelle des probabilités de transition ne peut plus être négligée. En effet la constante rotationnelle  $B_v$  est très élevée ( $\approx 6 - 50 \text{ cm}^{-1}$ ) du fait du moment d'inertie faible dû à la présence de l'hydrogène, ainsi l'énergie rotationnelle augmente très rapidement avec  $J$ .

Nous avons choisi d'utiliser les tables publiées par Abgrall et al. [ARLR94] et l'Observatoire de Paris [OBSE00] pour la molécule H<sub>2</sub> car les auteurs ont traité de façon précise le couplage rotation-vibration pour tous les systèmes électroniques du H<sub>2</sub> pris en compte dans notre base de données.

Nous avons choisi de mettre en place la méthode de calcul des probabilités rovibrationnelles d'une part pour les molécules hydrogénées CH, CH<sup>+</sup> et OH nécessitant la prise en compte du couplage rotation-vibration, et d'autre part pour les molécules CO et CO<sup>+</sup> afin d'évaluer la validité de l'hypothèse utilisée pour les molécules lourdes. Nous avons choisi ces deux molécules particulièrement du fait de leur contribution très importante sur les propriétés radiatives, en émission et en absorption, pour des mélanges CO<sub>2</sub> ou CO/H<sub>2</sub> par exemple. Les probabilités de transition rovibrationnelles, obtenues à partir de la méthode décrite dans les sections à suivre, sont disponibles sous format électronique dans la publication [BICG13].

Nous avons négligé les effets de spin et de dédoublement-lambda dans nos calculs car nous avons considéré que ces effets sont négligeables sur les probabilités de transition rovibrationnelles devant le couplage rotation-vibration. En effet, les énergies de séparation des niveaux causées par les effets de spin et le dédoublement-lambda sont largement inférieures aux énergies rotationnelles pour les niveaux élevés, là où les variations des probabilités de transition sont significatives. Les niveaux rotationnels seront ainsi simplement

désignés par le nombre quantique de rotation pure  $N$ . Nous avons étendu nos calculs aux branches rotationnelles O, P, Q, R et S ( $\Delta N = 0, \pm 1, \pm 2$ ) lorsque nécessaire.

Lorsque la dépendance rotationnelle est incluse dans les calculs, le coefficient d'émission spontanée pour une transition rotationnelle s'exprime par le produit de la probabilité de transition  $p_{N',N''}^{v',v''}$ , et du facteur de Hönl-London  $S_{J',J''}$ , comme suit :

$$A_{hb} = \frac{64 \pi^4 \sigma_{hb}^3}{3h} \frac{p_{N',N''}^{v',v''} S(J',J'')}{2J' + 1} \quad (\text{II-74})$$

Les probabilités de transition sont alors calculées à partir de la relation :

$$p_{N',N''}^{v',v''} = \left[ \int_0^\infty \psi''_{v',N}(r) R_e(r) \psi'_{v,N}(r) dr \right]^2 \quad (\text{II-75})$$

avec  $R_e(r)$  le moment de transition dipolaire électronique (ETMF),  $\psi''_{v',N}(r)$  et  $\psi'_{v,N}(r)$  les fonctions d'onde rovibrationnelles correspondant aux états haut et bas et  $r$  la distance internucléaire.

L'étape fondamentale de ce travail consiste donc à calculer les probabilités de transition mises en jeu dans l'équation de Schrödinger nucléaire radiale :

$$\frac{d^2 \psi_{v,N}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} [E_{v,N} - U(r)] \psi_{v,N}(r) = 0 \quad (\text{II-76})$$

Avec  $E_{v,N}$  les énergies propres des niveaux rovibrationnels,  $U(r)$  le potentiel internucléaire total et  $\hbar$  la constante de Planck réduite.

L'étape préliminaire consiste à calculer le potentiel  $U(r)$ . L'équation de Schrödinger est ensuite résolue afin d'obtenir les fonctions d'onde rovibrationnelles. Les probabilités de transition sont alors calculées à l'aide des moments de transition dipolaires  $R_e(r)$  extraits de la littérature. Nous avons utilisé systématiquement cette procédure pour tous les états électroniques référencés dans le tableau II-15.

**Tableau II-14 : Systèmes moléculaires pour lesquels les probabilités de transition rovibrationnelles ont été calculées**

<i>Molécule</i>	<i>Système électronique</i>	<i>État haut-bas</i>	<i>R<sub>e</sub>(r)</i>	<i>(v'<sub>max</sub> : v''<sub>max</sub>)</i>
<i>CO</i>	<i>Infrarouge</i> <i>Quatrième Positif</i>	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup> – X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	[LABA95]	(49:40)
		A <sup>1</sup> Π – X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	[KICO89]	(22:35)
<i>CO</i> <sup>+</sup>	<i>Comet-tail</i> <i>Premier Négatif</i> <i>Baldet-Johnson</i>	A <sup>2</sup> Π – X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	[MLOS89]	(30:26)
		B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> – X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	[OKIW00]	(30:35)
		B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> – A <sup>2</sup> Π	[OKIW00]	(30:26)
<i>OH</i>	<i>Meinel</i> <i>Violet</i>	X <sup>2</sup> Π – X <sup>2</sup> Π	[LAWR86]	(13:12)
		A <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> – X <sup>2</sup> Π	[BALA87]	(9:13)
<i>CH</i>	<i>Infrarouge</i>	X <sup>2</sup> Π – X <sup>2</sup> Π	[LIE73]	(12:11)
		A <sup>2</sup> Δ – X <sup>2</sup> Π	[LASI83A]	(7:12)
		B <sup>2</sup> Σ <sup>-</sup> – X <sup>2</sup> Π	[DISH87]	(1:12)
		C <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup> – X <sup>2</sup> Π	[DISH87]	(2:12)
<i>CH</i> <sup>+</sup>		A <sup>1</sup> Π – X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	[LASI83B]	(10:17)

**Reconstruction des courbes de potentiel : description de la méthode RKR**

Le potentiel internucléaire effectif d'une molécule diatomique  $U_{eff}$  correspond à la somme du potentiel électronique  $U_0(r)$  (ou potentiel non rotationnel) et du potentiel centrifuge induit par la rotation de la molécule autour du centre de masse, ainsi :

$$U(r) = U_0(r) + \frac{N(N+1)h^2}{8\pi^2\mu r^2} \quad (\text{II-77})$$

Nous avons utilisé la procédure d'inversion RKR pour la reconstruction des potentiels  $U_0(r)$ . La procédure RKR, du nom de ses principaux contributeurs Rydberg [RYDB32], Klein [KLEI32] et Rees [REES47] se base sur l'approximation semi-classique WKB (Wentzel-Kramers-Brillouin), implicitement induite par les approximations de Born-Oppenheimer approximation et adiabatique. La procédure consiste à rechercher les points de retournement vibrationnels classiques  $r_{inner}(v)$  et  $r_{outer}(v)$  du potentiel  $U_0(r)$  en fonction de la distance internucléaire.

**Tableau II-15 : Constantes spectroscopiques moléculaires et niveaux vibrationnels limites pour les potentiels RKR**

Molécule	État électronique	$Y_{ij}$	$D_e$	$v_{exp}^{MAX}$
CO	$X^1\Sigma^+$	[FGSG91]	[DOMØ55]	41
	$A^1\Pi$	[SIBT69]	[DOMØ55]	23
CO <sup>+</sup>	$X^2\Sigma$	[KKOP04]	[OKIW00]	5
	$A^2\Pi$	[KKOP04]	[OKIW00]	8
	$B^2\Sigma$	[BDKP94]	[OKIW00]	2
OH	$X^2\Pi$	[LUCR98]	[LUCR98]	13
	$A^2\Sigma^+$	[LUCR98]	[LUCR98]	9
CH	$X^2\Pi$	[ZACH95]	[KAMM99]	4
	$A^2\Delta$	[ZACH95]	[KAMM99]	3
	$B^2\Sigma$	[LUCR96A]	[KAMM99]	1
	$C^2\Sigma$	[HEJO69]	[KAMM99]	2
CH <sup>+</sup>	$X^1\Sigma^+$	[HCGM82]	-	-
	$A^1\Pi$	[HCGM82]	-	-

Les deux fonctions auxiliaires introduites par Klein [KLEI32] pour le calcul des points de retournement s'expriment comme suit :

$$f(v) = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2c\mu}} \int_{v_0}^v \frac{dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}} = \frac{1}{2}(r_{outer}(v) - r_{inner}(v)) \quad (\text{II-78})$$

$$g(v) = 2\pi \sqrt{\frac{2c\mu}{h}} \int_{v_0}^v \frac{B(v') dv'}{\sqrt{G(v) - G(v')}} = \frac{1}{2} \left( \frac{1}{r_{inner}(v)} - \frac{1}{r_{outer}(v)} \right) \quad (\text{II-79})$$

avec  $v_0$  la valeur pour laquelle le polynôme de Dunham s'annule. Les références pour les constantes spectroscopiques utilisées pour le calcul de  $G(v)$  et  $B(v)$  sont données dans le tableau II-15 pour chacun des états électroniques pris en compte.

Les points de retournement vibrationnels s'obtiennent par simple inversion des deux équations précédentes :

$$r_{inner}(v) = \sqrt{\frac{f(v)}{g(v)} + f(v)^2 - f(v)} \quad (\text{II-80})$$

$$r_{outer}(v) = \sqrt{\frac{f(v)}{g(v)} + f(v)^2 + f(v)} \quad (\text{II-81})$$

Cette méthode permet une reconstruction pas à pas par itération selon  $v$  des potentiels internucléaires  $U_0(r)$  jusqu'aux niveaux vibrationnels limites définis par la procédure d'ajustement des constantes utilisées sur les observations expérimentales. Il est alors nécessaire d'extrapoler les branches attractives et répulsives des potentiels RKR pour assurer la convergence de la procédure de calcul des fonctions d'onde rovibrationnelles. Notons que ceci ne représente pas un point crucial car la majeure partie de l'information est contenue par la partie centrale des potentiels. Cependant la procédure d'extrapolation des potentiels peut jouer un rôle significatif sur les probabilités de transitions calculées pour les niveaux vibrationnels ou rotationnels élevés. La région attractive du potentiel a été extrapolée à l'aide d'une fonction de Hulbert et Hirschfelder et la partie répulsive à l'aide d'une fonction répulsive paramétrique classique :

$$U_{rep}(r) = \frac{a}{r^b} \quad (\text{II-82})$$

$$U_{att}^{HH}(r) = D_e \left[ \left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2 + \beta\alpha^3(r-r_e)^3 e^{-2\alpha(r-r_e)}(1 + \alpha\gamma(r-r_e)) \right] \quad (\text{II-83})$$

avec  $D_e$  l'énergie de dissociation pour l'état considéré,  $r_e$  la distance internucléaire d'équilibre, et  $a$ ,  $b$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$  et  $\gamma$  les paramètres ajustables obtenus à l'aide d'un algorithme génétique sur les derniers points de chaque branche.

Les courbes de potentiel ont été reconstruites avec un pas d'itération vibrationnel de  $\Delta v = 0.01$  jusqu'à  $v = 1$ , puis de  $\Delta v = 0.1$  jusqu'à la limite expérimentale  $v_{exp}^{MAX}$ . Les intégrales  $f(v)$  et  $g(v)$  divergent au voisinage de leur borne supérieure, quand  $v'$  tend vers  $v$ . La partie convergente des intégrales a été effectuée à l'aide de la procédure d'intégration de Simpson avec un pas de  $10^{-6}$  et la partie divergente a été approximée à l'aide d'une quadrature de type-Gauss sur 96 points.

Les potentiels internucléaires  $U_0(r)$  obtenus par cette procédure pour tous les états électroniques ont été représentés sur les figures II-(6, 9, 13, 16) Ces potentiels ont alors été



injectés dans l'équation de Schrödinger radiale afin de pouvoir calculer les énergies propres et les fonctions d'onde rovibrationnelles correspondantes.

### Procédure de calcul des fonctions d'onde rovibrationnelles

Nous devons à présent résoudre l'équation de Schrödinger nucléaire radiale à l'aide des courbes de potentiels obtenues à l'aide de la procédure RKR :

$$\frac{d^2\psi_{v,N}(r)}{dr^2} + \frac{2\mu}{\hbar^2} \left[ E_{v,N} - U_0(r) - \frac{N(N+1)\hbar^2}{8\pi^2\mu r^2} \right] \psi_{v,N}(r) = 0 \quad (\text{II-84})$$

Nous avons utilisé la procédure décrite par Johnson [JOHN99], inspirée des travaux antérieurs de Cooley [COOL61] et Blatt [BLAT67] pour résoudre le problème aux valeurs propres. Les solutions de l'équation II-84 ont été calculées à l'aide de la méthode d'itération de Numerov tenant compte des améliorations proposées par Simos [SIMO91]. Ce type de méthode est connu pour tendre vers la solution exacte lorsque le pas d'itération est suffisamment petit. Pour cela nous avons utilisé un pas de  $10^{-20} m$  qui paraît largement suffisant pour assurer la validité de notre procédure.

Les énergies propres rovibrationnelles obtenues ont été comparées aux énergies expérimentales afin de vérifier la validité de la procédure mise en œuvre. L'écart entre les résultats obtenus et les énergies expérimentales de référence n'excède jamais 0.2% (l'erreur maximale étant trouvée pour les niveaux vibrationnels les plus élevés), et tend vers 0% pour les niveaux les plus bas. Ceci valide la totalité de la procédure mise en œuvre, et plus particulièrement les fonctions d'onde calculées qui vont pouvoir être injectées dans l'équation II.75 pour le calcul des probabilités de transition.

### Calcul des probabilités de transition

Nous avons adopté le formalisme proposé par Larsson [LARS83] concernant l'expression des coefficients d'Einstein rovibrationnels  $A_{v',N'}^{v'',N''}$  et pour les durées de vie radiatives  $\tau_{v',N'}^{n'}$  (avec  $\sigma_{v',v''}$  en  $cm^{-1}$  et  $p_{N',N''}^{v',v''}$  en unités atomiques):

$$A_{v',N'}^{v'',N''} = 2.026 \cdot 10^{-6} (\sigma_{hb})^3 \left( \frac{2 - \delta_{0,\Lambda' + \Lambda''}}{2 - \delta_{0,\Lambda'}} \right) p_{N',N''}^{v',v''} \quad (\text{II-85})$$

$$\tau_{v',N'}^{n'} = \frac{1}{\sum_{n'',v'',N''} A_{v',N'}^{v'',N''}} \quad (\text{II-86})$$

La précision des probabilités de transition obtenues à la fin de la procédure dépend intimement de la précision sur les fonctions d'onde, mais plus encore de l'incertitude entourant les valeurs d'ETMF utilisées dans l'équation II-75 et qui peut atteindre 50% dans

certain cas. De grandes disparités existent parmi les ETMF publiés dans la littérature, et une sélection rigoureuse des sources les plus cohérentes avec les valeurs expérimentales doit être effectuée. Les ETMF doivent reproduire le plus précisément possible les intensités de raies et les durées de vies radiatives observées expérimentalement. De plus, ces ETMF doivent impérativement être définis sur une large distance internucléaire couvrant l'intervalle sur lesquels les fonctions d'onde ont une valeur significative.

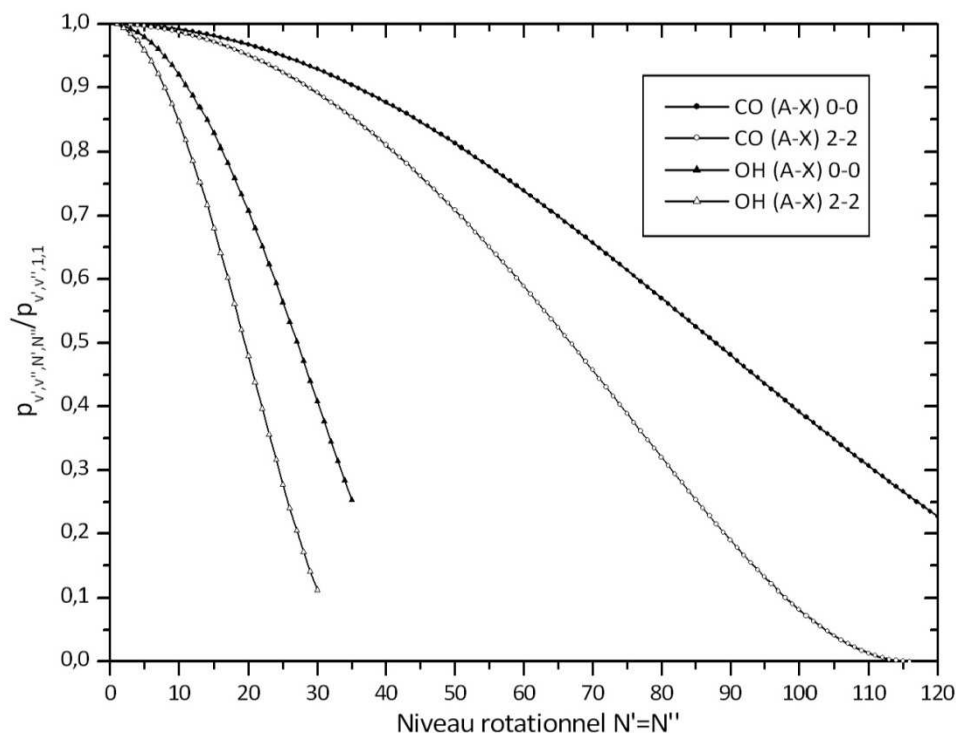
Ces moments de transition électroniques calculés par des méthodes *ab initio* sont le plus souvent définis sur des distances internucléaires beaucoup plus larges que dans le cas de procédures d'inversion des intensités expérimentales qui se concentrent sur les raies observées. Cependant ces méthodes *ab initio* ont l'inconvénient de donner des résultats très différents selon le choix de base d'orbitales électroniques utilisées. Les ETMF obtenues par inversion des intensités expérimentales observées sont d'une précision remarquable et reproduisent très bien les durées de vie radiatives, mais leur domaine de validité selon la distance internucléaire est le plus souvent beaucoup trop restreint et ne permet un calcul correct que pour les niveaux vibrationnels les plus élevés. Pour cette raison, nous avons privilégié dans la mesure du possible les ETMFs obtenus *ab initio*. Finalement, nous avons validé les probabilités de transition obtenues par comparaison systématique avec les diverses durées de vie radiatives publiées dans la littérature pour chacun des états électroniques considérés. Nous avons regroupé dans le Tableau II-14 les ETMF utilisés pour nos calculs.

#### **Influence de la prise en compte de la dépendance rotationnelle des probabilités de transitions : comparaison pour les systèmes 4<sup>ème</sup> positif du CO et A-X de OH**

Nous avons souhaité vérifier l'approximation faite pour les molécules « lourdes » telle que CO en comparaison avec les résultats obtenus pour les molécules hydrogénées. Nous avons représenté sur la figure II-3 les probabilités de transition obtenues dans le cas de la branche rotationnelle  $Q(\Delta N = 0)$  pour le système 4<sup>ème</sup> positif du CO et pour le système A-X d'OH.

Nous constatons que la prise en compte du couplage rotation-vibration est indispensable pour les molécules hydrogénées. La probabilité de transition chute en effet brutalement lorsque le niveau rotationnel augmente. Négliger cette dépendance conduirait à une large surestimation des intensités de raies dès les premiers niveaux rotationnels.

Pour la molécule CO, nous constatons que la prise en compte de la dépendance rotationnelles n'affecte que faiblement les probabilités de transition. En effet celles-ci diminuent d'un facteur 2 à partir du niveau rotationnel  $N = 70 - 100$  seulement. Nous pouvons conclure en disant que les incertitudes sur les résultats par cette approximation pourront être négligées en première approche. Nous avons cependant utilisé les probabilités de transition tenant compte de cette dépendance pour les systèmes majeurs du CO et CO<sup>+</sup>, ces systèmes pouvant jouer un rôle primordial en émission et absorption dans les mélanges considérés dans ce mémoire.



**Figure II-3 : Probabilités de transition relatives pour la branche rotationnelle  $Q$  dans le cas des molécules  $CO$  et  $OH$  pour les bandes vibrationnelles  $(0,0)$  et  $(2,2)$**

### Validation des probabilités de transition vibrationnelles

Les jeux de constantes spectroscopiques utilisées pour le calcul des énergies requises lors du calcul des potentiels internucléaires ne seront pas détaillés davantage pour chaque état électronique. Nous avons pragmatiquement retenu les constantes spectroscopiques à l'équilibre les plus récentes et prenant en compte les niveaux vibrationnels les plus élevés. Toutes les références concernant les données spectroscopiques utilisées lors de la reconstruction des potentiels internucléaires par la méthode RKR sont données dans le tableau II-15.

Dans la partie à suivre, nous allons brièvement justifier le choix du moment de transition électronique pour chacun des systèmes électroniques à l'aide d'une étude critique des ETMF disponibles dans la littérature. Les durées de vies radiatives calculées à l'aide de l'ETMF retenu seront systématiquement confrontées aux résultats expérimentaux et théoriques de la littérature afin de valider nos résultats. Notons que les validations par comparaison avec les valeurs expérimentales seront limitées aux niveaux vibrationnels pour lesquels les bandes moléculaires ont été observées ce qui peut engendrer quelques écarts qui seront discutés. Nous avons systématiquement retenu les ETMF assurant le meilleur compromis entre le fait de reproduire le plus fidèlement possible les durées de vie expérimentales tout en étant décrits sur la plus grande distance internucléaire.

Autant que possible nous avons utilisé les moments de transitions électroniques déperturbés pour lesquels des corrections pourront être apportées si nécessaires durant la description « line by line » de nos spectres. Les probabilités de transition calculées ne prennent pas en compte les perturbations individuelles affectant les niveaux vibrationnels ou rotationnels car la procédure RKR ne le permet pas.

♦ Systèmes électroniques de CO : Quatrième positif et infrarouge

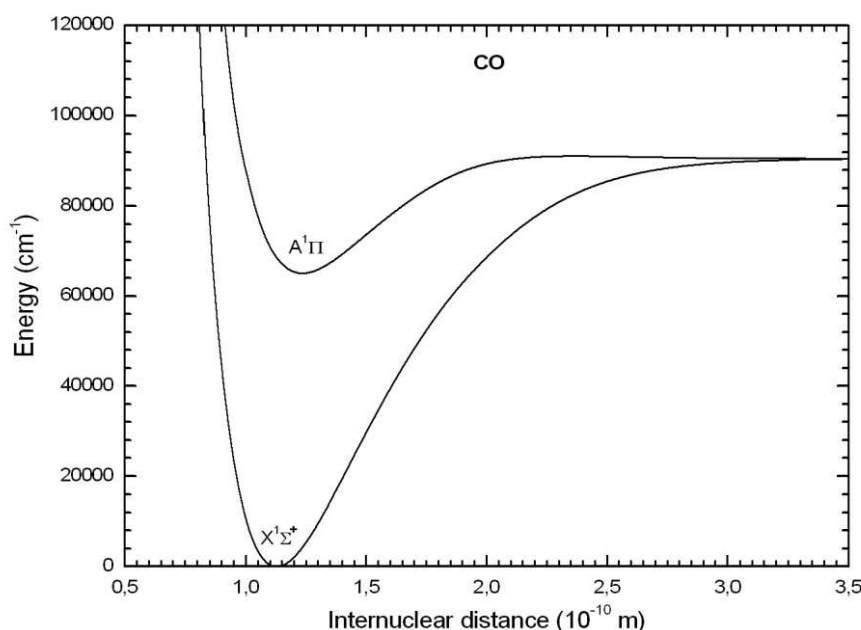


Figure II-4 : Potentiels internucléaires obtenus pour les états électroniques  $X^1\Sigma^+$  et  $A^1\Pi$  de CO.

■ Le système 4<sup>ème</sup> positif ( $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ ) de CO contribue très fortement au rayonnement de mélanges de type CO<sub>2</sub> ou CO-H<sub>2</sub> dans la région VUV et UV. Pour cette raison, ce système a fait l'objet d'un grand nombre d'études et de nombreuses données sont disponibles. Nous avons comparé les résultats de durées de vie radiatives obtenus en utilisant différents moments de transition électroniques trouvés dans la littérature. Le meilleur accord a été obtenu avec les durées de vie radiatives en utilisant l'ETMF calculé ab initio par Kirby et Cooper [KICO89] comme l'illustre la figure II-5. Kirby et Cooper ont expliqué le comportement des durées de vie augmentant avec le niveau vibrationnel obtenu avec leurs résultats qui diffère du caractère décroissant des durées de vies expérimentales par les fortes perturbations affectant les niveaux vibrationnels élevés et pouvant causer des dépeuplement par diverses perturbations. En effet des effets de cascade, de pression, de quenching, de dépeuplement non radiatif, semblent affecter les niveaux de la molécule CO comme l'ont montré ces auteurs. Nous rappelons que nous utilisons dans la mesure du possible des constantes déperturbées pour le calcul des probabilités de transition. Les effets éventuels de dépeuplement des niveaux individuels pourront être pris en compte lors du calcul des

populations des niveaux. De plus Kirby et Cooper ont proposé une analyse critique des ETMF publiés précédemment pour justifier la validité de leurs calculs, leurs résultats ayant d'ailleurs été remarquablement confirmés par les travaux récents de Chan et al. [CHCB93].

En comparaison avec les probabilités de transition proposées par Babou et al. [BRPS09], la différence maximale sur chacun des coefficients d'Einstein individuels n'excède jamais 3% pour les transitions impliquant les niveaux vibrationnels les plus élevés, et moins de 0.3% d'écart ont été observés sur les durées de vie radiatives. Ceci valide la méthode utilisée et sa cohérence avec une méthode de résolution spectrale de l'équation de Schrödinger comme celle utilisée par Babou et al. Le même ETMF ayant été injecté dans les équations et ayant utilisé les mêmes constantes spectroscopiques pour comparaison, nous observons que dans le pire des cas, les deux approches itérative et matricielle de résolution du problème aux valeurs propres, et de reconstruction des potentiels RKR conduisent à une différence maximale restant inférieure à 3%, ce qui est très largement inférieur aux incertitudes expérimentales accompagnant les constantes et ETMF utilisés.

Comme illustré sur la figure II-5, nous obtenons un très bon accord avec les valeurs de durées de vie radiatives calculées par Kirby et Cooper [23]. Certains écarts apparaissent en comparaison avec les durées de vie expérimentales de Field et al. [FIEL83] et Imhof et Read [IMRE71] mais les résultats restent cependant en accord raisonnable. Ces écarts sont très largement expliqués par les perturbations importantes affectant le niveau  $A^1\Pi$ . Nos résultats diffèrent significativement des résultats obtenus par Lino Da Silva et Dudeck [LIDU06]. Comme remarqué par Babou et al. [BRPS09], cet écart peut provenir d'un écart sensible sur les coefficients de Franck-Condon obtenus et donc de l'utilisation de fonctions d'onde différentes par. [LIDU06].

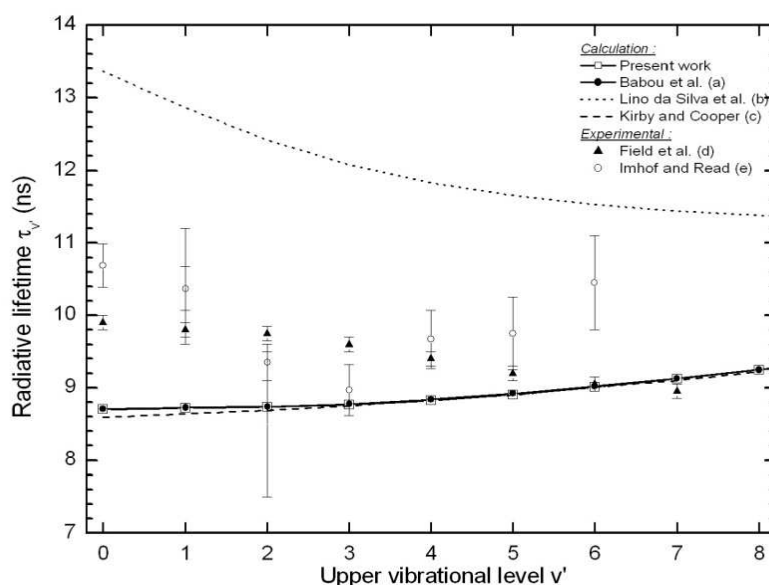
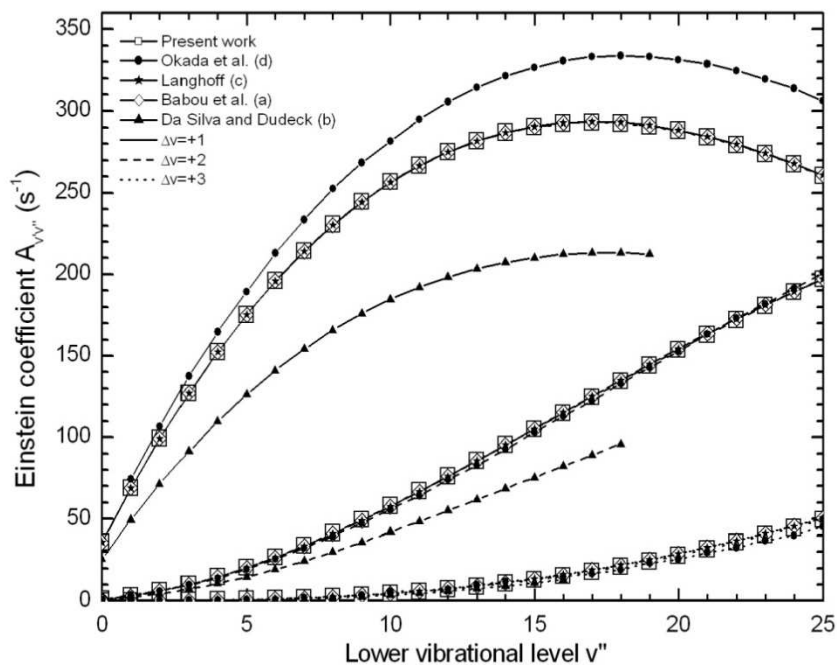


Figure II-5 : Comparaison des durées de vies radiatives calculées pour l'état  $A^1\Pi$  de CO avec les références (a)[BRPS09], (b)[LIDU06], (c)[KICO89], (d)[FIEL83] et (e)[IMRE71].

■ Pour le système électronique infrarouge ( $X^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$ ) de CO, nous avons sectionné le moment de transition dipolaire proposé par Langhoff et Bauschlicher [LABA95] plutôt que celui d'Okada et al. [OKAI02] car il reproduit mieux les résultats de la base de données bien établie HITRAN. Cependant, les deux références permettent de reproduire de façon largement acceptable les observations expérimentales pour les premiers niveaux vibrationnels. Une analyse des moments de transition antérieurs à ces deux publications a été effectuée par Langhoff et Bauschlicher [LABA95]. Nous n'avons pas trouvé de données expérimentales concernant les durées de vie radiatives de cette transition électronique, seules les valeurs des coefficients d'Einstein concernant le fondamental et les deux premiers overtones sont disponibles. La figure II-6 illustre le bon accord obtenu entre nos résultats et les coefficients d'Einstein publiés par [LABA95][OKAI02] ainsi que les résultats obtenus par Babou et al. [BRPS09].



*Figure II-6 : Comparaison des coefficients d'Einstein obtenus pour l'état  $X^1\Sigma^+$  de CO avec les références (a)[OKAI02], (b)[LABA95], (c)[BRPS09] et (d)[LIDU06] pour le fondamental et les deux premiers overtones.*

♦ Systèmes électroniques du  $CO^+$  : Comet-Tail, Premier négatif, Baldet-Johnson

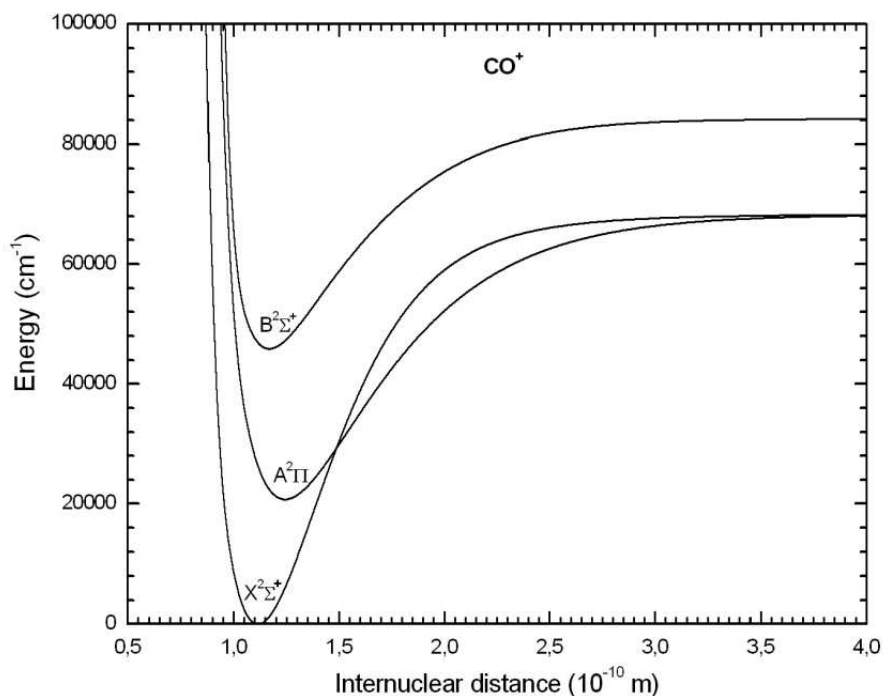


Figure II-7 : Potentiels internucléaires obtenus pour les états électroniques  $X^2\Sigma^+$ ,  $A^2\Pi$  et  $B^2\Sigma^+$  de  $CO^+$ .

■ Nous avons retenu le moment de transition publié par Marian et al. [MLOS89] pour le système Comet-Tail ( $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ ) du  $CO^+$  car il reproduit un peu mieux les durées de vie radiatives expérimentales que celui d'Okada et Iwata [OKIW00]. Comme illustré sur la figure II-8, nous avons obtenu un accord remarquable avec toutes les durées de vie publiées dans la littérature pour l'état  $A^2\Pi$ .

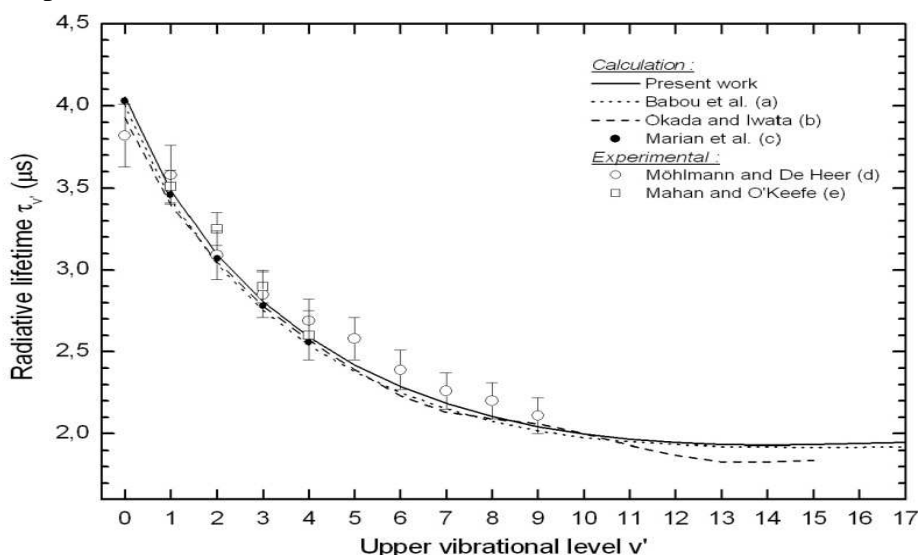
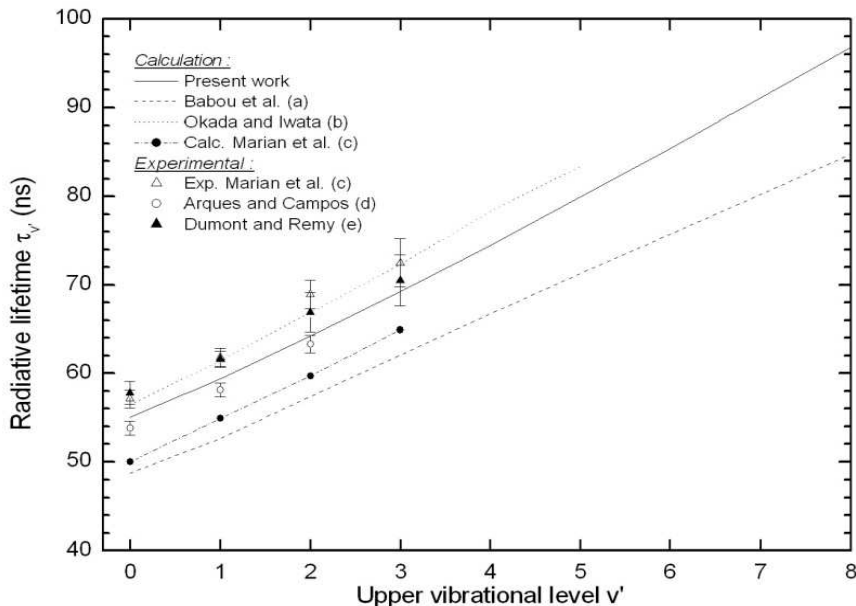


Figure II-8 : Comparaison des durées de vies radiatives calculées pour l'état  $A^2\Pi$  de  $CO^+$  avec les références (a)[BRPS09], (b)[OKIW00], (c)[MLOS89], (d)[MÖHE76] et (e)[MAOK81].

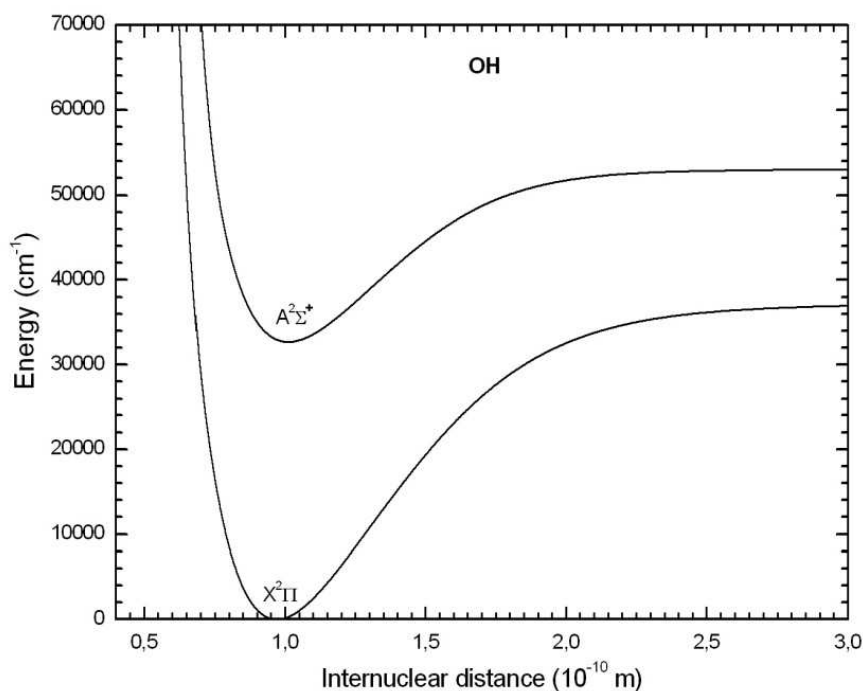
■ Nous avons préféré les moments de transition proposés par Okada et Iwata [OKIW00] plutôt que ceux de Marian et al. [MLOS89] pour décrire les systèmes « First Negative » ( $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ ) et Baldet-Johnson ( $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi$ ) de  $CO^+$ . Les moments de transition plus récents d'Okada et Iwata ont une dépendance très semblable, selon la distance internucléaire, à ceux de Marian et al, mais ils reproduisent un peu mieux les durées de vie radiatives expérimentales de l'état  $B^2\Sigma^+$ . Okada et Iwata ont de plus publié les coefficients d'Einstein correspondant aux deux systèmes électroniques issus de l'état  $B^2\Sigma^+$ . Nos résultats sont en très bon accord avec ceux de [OKIW00] pour le système « Premier négatif » mais sont environ deux fois supérieurs aux leurs concernant le système Baldet-Johnson. Nos résultats sur les facteurs de Franck-Condon étant en excellent accord avec ceux publiés par Babou et al. [BRPS09], les écarts constatés avec ceux publiés par Okada et Iwata [OKIW00] sont éventuellement dus à une définition différente des facteurs de dégénérescence de l'équation II-85 pour les transitions  $\Sigma - \Pi$ . Comme illustré sur la figure II-9, nos résultats sont en très bon accord avec les diverses durées de vie expérimentales pour l'état  $B^2\Sigma^+$  de  $CO^+$ .



**Figure II-9 :** Comparaison des durées de vies radiatives calculées pour l'état  $B^2\Sigma^+$  de  $CO^+$  avec les références (a)[BRPS09], (b)[OKIW00], (c)[MLOS89], (d)[ARQU81] et (e)[DURE79].

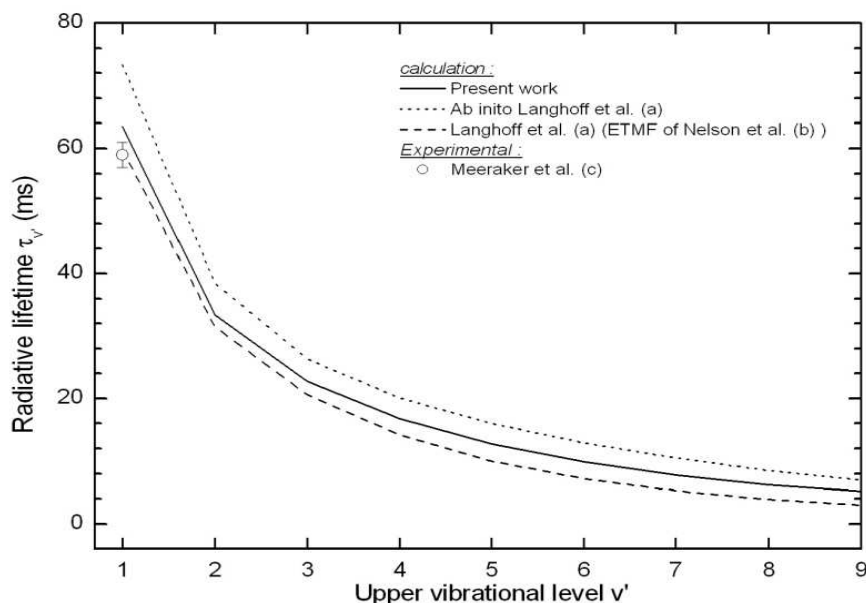


♦ Systèmes électroniques de OH : Meinel et Violet



**Figure II-10 : Potentiels internucléaires obtenus pour les états électroniques  $X^2\Pi$  et  $A^2\Sigma^+$  de OH.**

■ Pour calculer les probabilités de transition du système Meinel ( $X^2\Pi - X^2\Pi$ ) de OH, nous avons utilisé le moment de transition publié récemment par Van der Loo et Groenenboom [LOGR07] plutôt que ceux plus anciens de Langhoff et Bauschlicher [LAWR86] car ils reproduisent un peu mieux les durées de vie expérimentales des premiers niveaux vibrationnels comme illustré sur la figure II-11.



**Figure II-11 : Comparaison des durées de vies radiatives calculées pour l'état  $X^2\Pi$  de OH avec les références (a)[LABT89], (b)[NESN89] et (c)[MSVJ05].**

■ Pour le système violet ( $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ) de OH, nous avons utilisé les moments de transition *ab initio* de Bauschlicher et Langhoff [BALA87]. Ces moments de transition ont été remarquablement validés par les observations expérimentales de Steffens et al. [SLJC97] ainsi que par Luque et Crosley [LUCR98]. Comme illustré sur la figure II-12, les durées de vie radiatives obtenues sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux.

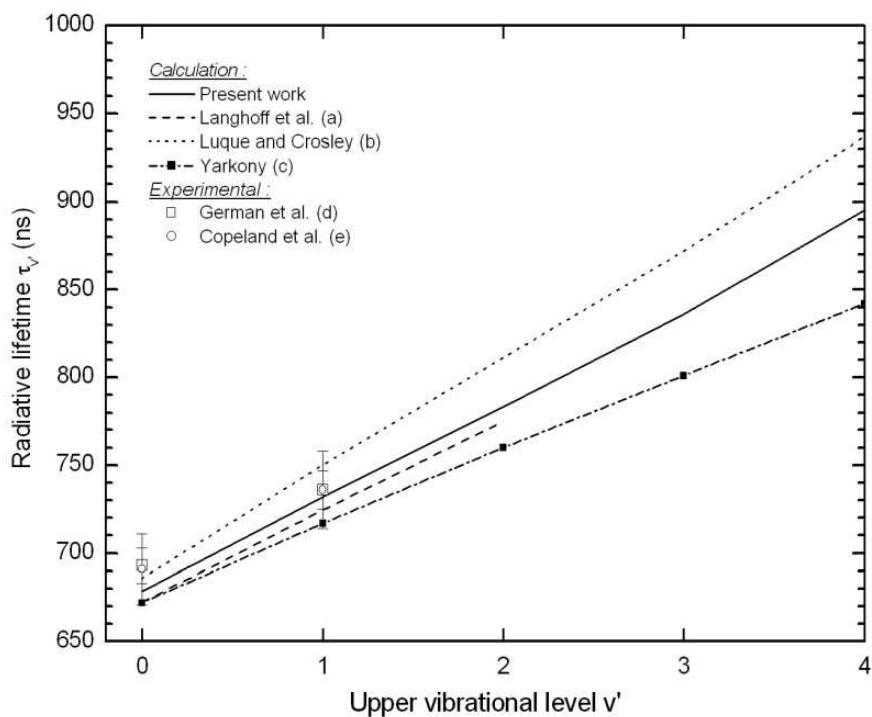
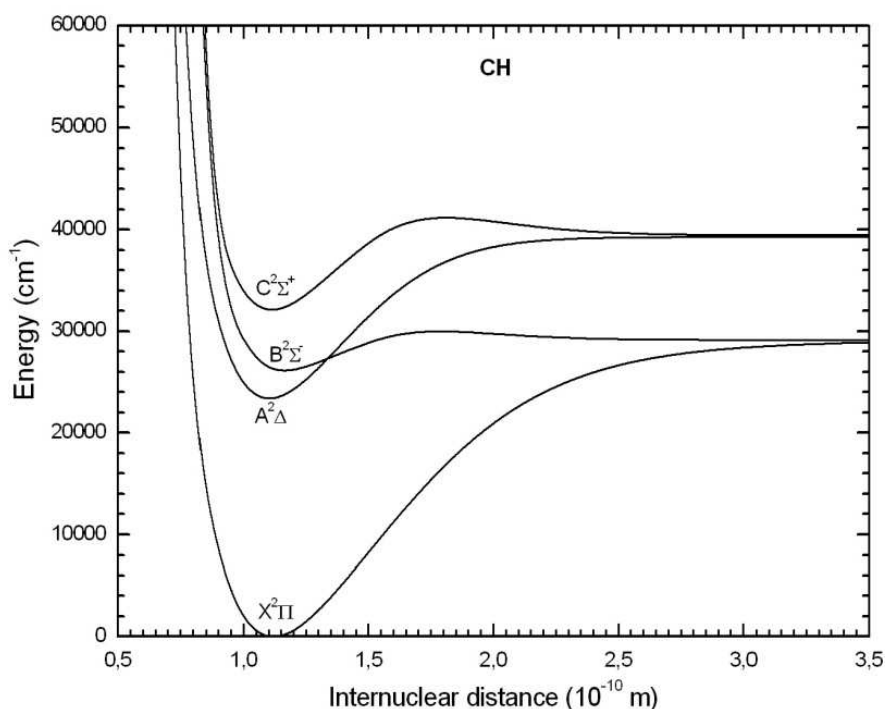


Figure II-12 : Comparaison des durées de vies radiatives calculées pour l'état  $A^2\Sigma^+$  de OH avec les références (a)[BALA87], (b)[LUCR98], (c)[YARK92], (d)[GERM75] et (e)[COJC87].

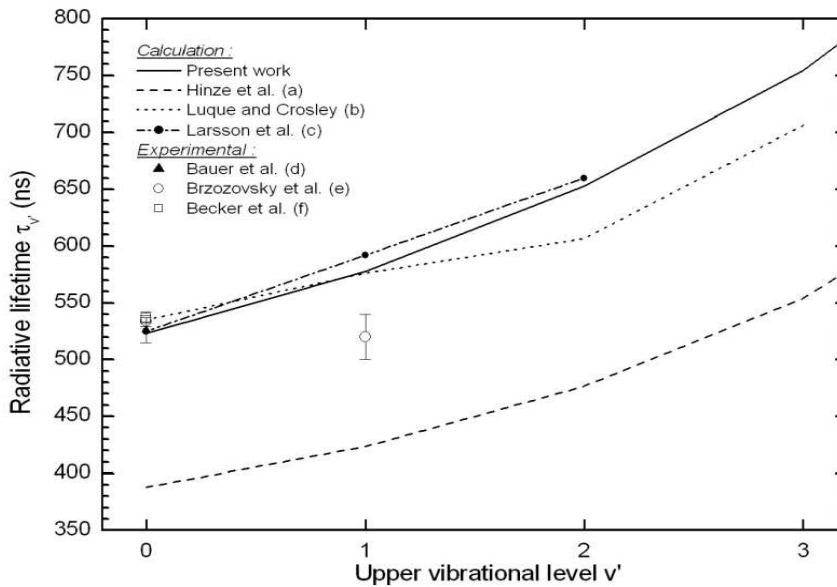
♦ Systèmes électroniques de CH : Infrarouge, A-X, B-X et C-X



**Figure II-13 : Potentiels internucléaires obtenus pour les états électroniques  $X^2\Pi$ ,  $A^2\Delta$ ,  $B^2\Sigma^-$  et  $C^2\Sigma^+$  de CH.**

■ Pour le système infrarouge ( $X^2\Pi - X^2\Pi$ ) de CH, nous avons utilisé le moment de transition proposé par Lie et Hinze [LIE73] plutôt que celui plus récent de Follmeg et al. [FORW87] car ce dernier, bien qu'aussi précis, est défini sur une distance internucléaire qui n'est pas suffisante pour le calcul des niveaux vibrationnels élevés. Nous n'avons trouvé aucune donnée expérimentale permettant de valider nos résultats. Cependant, nous avons comparé nos résultats aux résultats théoriques proposés par Lie et Hinze [HILL75] pour lesquels nous obtenons un parfait accord.

■ Nous avons utilisé le moment de transition récemment publié par Larsson et Siegbahn [LASI83A] plutôt que celui, plus récent, de Von Dishoeck [DISH87] pour le système ( $A^2\Delta - X^2\Pi$ ) de CH. Les résultats obtenus sont en excellent accord avec les durées de vies expérimentales obtenues pour l'état  $A^2\Delta$  comme le montre la figure II-14.



**Figure II-14 :** Comparaison des durées de vies radiatives calculées pour l'état  $A^2\Delta$  de CH avec les références (a)[HILL75], (b)[LUCR96B], (c)[LASI83A], (d)[BEWB89], (e)[BBEE76] et (f)[BEBT80].

■ L'état  $B^2\Sigma$  de CH est décrit par un potentiel très peu creusé et une petite barrière de potentiel sur la branche attractive due à de fortes perturbations issues des états proches. Nous avons utilisé les valeurs proposées par les récents travaux de Kalemoss et al. [KAMM99] qui a constaté cette barrière de potentiel d'une hauteur de  $811\text{ cm}^{-1}$  située à la distance internucléaire de  $1.85 \times 10^{-10}\text{ m}$ . Notons cependant qu'aucun consensus définitif n'a été trouvé concernant la position exacte de la barrière de potentiel et encore moins sur sa valeur. Afin de prendre en compte cette barrière de potentiel, ce que la méthode RKR originale ne permet pas, nous avons contraint la fonction d'extrapolation de la branche attractive du potentiel à passer par ce point lors de la procédure d'ajustement des paramètres de la fonction à l'aide d'un algorithme génétique, le potentiel décroît ensuite vers la valeur originale de l'énergie de dissociation. Nous avons utilisé le moment de transition proposé par van Dishoeck [DISH87] pour le système ( $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ ). Cette courbe, obtenue par des méthodes *ab initio*, a été normalisée sur la durée de vie expérimentale de  $325 \pm 25\text{ ns}$  [BBEE76]. L'état  $B^2\Sigma^-$  est prédissocié très fortement par interaction avec les potentiels sécants très près du niveau vibrationnel  $v' = 1$  causant une grande incertitude sur les probabilités de transition obtenues. Ces perturbations expliquent la faible cohérence entre les résultats trouvés dans la littérature concernant cet état. Sous ces considérations, nos résultats obtenus pour les durées de vie radiatives de l'état  $B^2\Sigma$  demeurent cependant en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par Luque et Crosley [LUCR96A] comme montré dans le tableau II-16.

**Tableau II-16 : Comparaisons des ratios d'intensités obtenus entre nos résultats et les travaux expérimentaux de Luque et Crosley [LUCR96A] et Garland et Crosley [GACR85] pour la transition ( $B^2\Sigma^- - X^2\Pi$ ) de CH.**

Ratio	Nos travaux	Luque et al.	Garland et al.
$A_{01}/A_{00}$	0.028	$0.031\pm 0.005$	$0.06\pm 0.02$
$A_{10}/A_{11}$	0.87	$0.85\pm 0.08$	$0.5\pm 0.2$
$A_{12}/A_{11}$	0.164	$0.165\pm 0.02$	$0.3\pm 0.1$

■ L'état  $C^2\Sigma^+$  de CH admet une barrière de potentiel assez semblable à celle de l'état  $B^2\Sigma$  due au croisement avec les potentiels voisins. Nous avons utilisé la même procédure que précédemment pour l'état  $B^2\Sigma^-$  pour modéliser l'état  $C^2\Sigma^+$ . Nous avons utilisé les valeurs proposées par Kalemios et al. [KAMM99] qui situent ce potentiel de hauteur  $1630\text{ cm}^{-1}$  à une distance internucléaire de  $1.746\times 10^{-10}\text{ m}$ . Le moment de transition de van Dishoeck [DISH87] a été utilisé pour calculer les probabilités de transition du système ( $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ ). Les résultats obtenus ont été difficilement validés du fait de la rareté des valeurs publiées dans la littérature. Nous avons trouvé uniquement des valeurs de ratio de coefficients d'Einstein publiés par Jeffries et al. [JECC87] que nous avons comparés aux résultats obtenus dans le tableau II-17. L'état  $C^2\Sigma^+$  est fortement prédissocié comme souligné par [BBEE76] ; en effet la durée de vie purement radiative n'a jamais pu être observée car la durée de vie naturelle de cet état est très faible. Cependant nos résultats reproduisent bien les ratios d'intensité déterminés expérimentalement par Jeffries et al. [JECC87]. Un très bon accord a été obtenu de plus en comparant nos durées de vie radiatives avec celles théoriques de Hinze et al. [HILL75].

**Tableau II-17 : Comparaisons des ratios d'intensités obtenus entre nos résultats et les travaux expérimentaux de Jeffries et al. [JECC87] pour la transition  $C^2\Sigma^+ - X^2\Pi$  de CH**

Ratio	Nos résultats	Jeffries et al.
$A_{01}/A_{00}$	0.0066	$0.0053\pm 0.001$
$A_{02}/A_{01}$	0.020	$0.015\pm 0.006$
$A_{10}/A_{11}$	0.0123	$0.0095\pm 0.005$
$A_{12}/A_{11}$	0.0060	$0.0051\pm 0.0014$
$A_{10}/A_{12}$	2.04	$2.0\pm 1.1$
$A_{13}/A_{12}$	0.018	$<0.05$

♦ Système électronique de  $\text{CH}^+$  : A-X

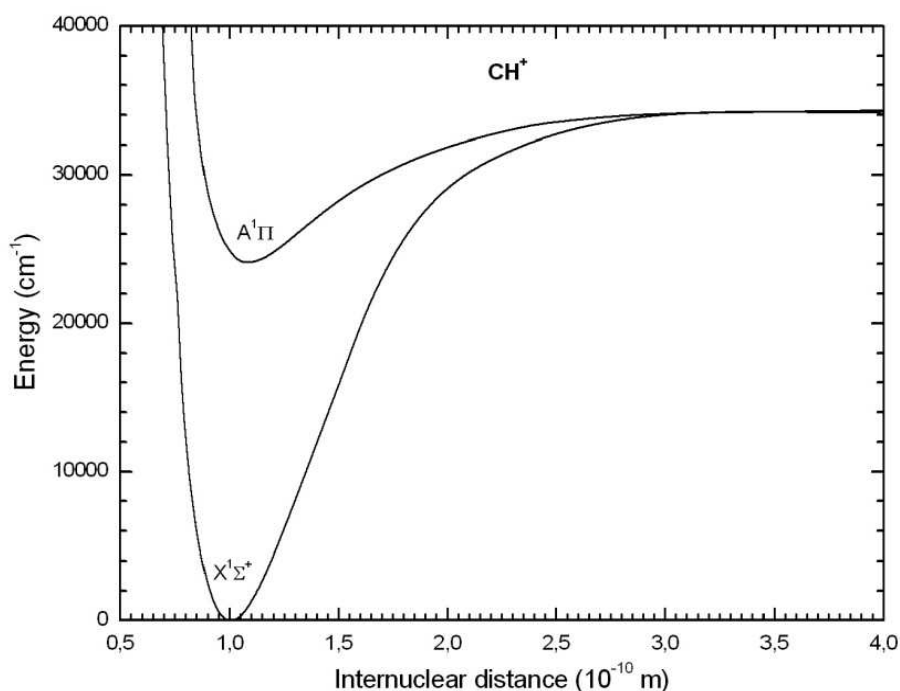


Figure II-15 : Potentiels internucléaires obtenus pour les états électroniques  $X^1\Sigma^+$  et  $A^1\Pi$  de  $\text{CH}^+$ .

■ Les systèmes électroniques de la molécule  $\text{CH}^+$  ont été très peu étudiés par le passé et nous avons trouvé une très faible quantité de publications traitant du sujet. De plus, Carrington et Ramsay [CARA06] ont mis en évidence les fortes perturbations de l'état  $A^1\Pi$  par interaction lors du croisement avec les potentiels environnants. La procédure RKR devient inutilisable pour décrire cet état car les énergies vibrationnelles ne peuvent être ajustées de façon satisfaisante par expansion polynomiale. Bien que l'état fondamental  $X^1\Sigma^+$  puisse être obtenu par inversion RKR, nous avons choisi par souci de cohérence, d'utiliser directement les puits de potentiels internucléaires obtenus par une méthode *ab initio* pour les deux états. Nous avons utilisé les courbes de potentiel proposées par Helm et al. [HCGM82]. Ces puits de potentiel ont été confirmés par les mesures expérimentales associées à cette étude *ab initio*. Nous avons utilisé le moment de transition proposé par Larsson et Siegbahn [LASI83B] qui reproduit remarquablement les observations expérimentales.

Nous avons trouvé des durées de vie expérimentales uniquement pour le premier niveau vibrationnel ce qui ne permet qu'une validation partielle des probabilités de transition obtenues. Nous avons préféré valider nos résultats obtenus en comparant les forces d'oscillateur obtenues avec les différentes sources trouvées dans la littérature comme résumé dans le tableau II-18. Comme attendu, nos résultats sont en excellent accord avec les valeurs théoriques proposées par Larsson et Siegbahn, ce qui tend à valider les potentiels utilisés ainsi

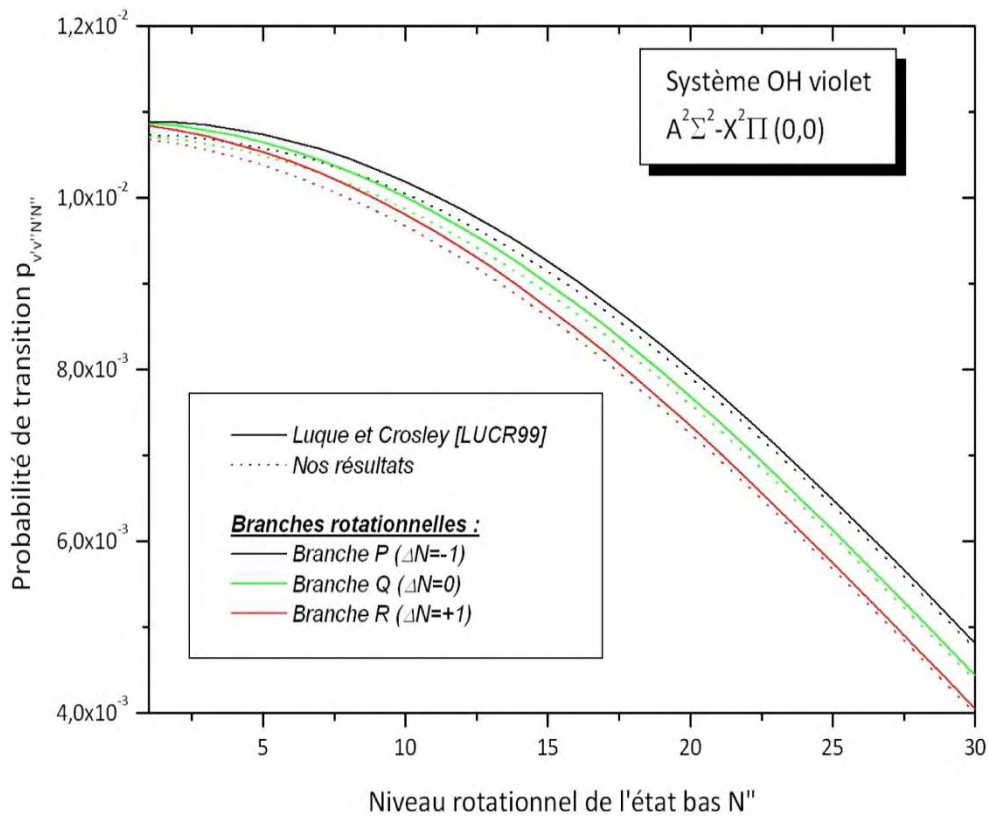
que les extrapolations des ailes attractives et répulsives. De plus nous avons observé un excellent accord avec les forces d'oscillateur expérimentales de Larsson et Siegbahn [LASI83B] mais certains petits écarts apparaissent avec les valeurs expérimentales plus récentes obtenues par Weselak et al. [WGMB09] quand  $v'$  augmente. Nous pensons que ces écarts sont causés soit par le fait que le moment de transition de Larsson et Siegbahn est incorrect pour les larges distances internucléaires, soit les mesures de Weselak et al. [WGMB09] sont perturbées pour les niveaux élevés. Quoi qu'il en soit, les écarts observés ne sont pas dramatiques car les forces d'oscillateur observées pour les bandes les plus intenses sont en excellent accord.

**Tableau II-18 : Forces d'oscillateur en absorption calculées ( $\times 10^5$ ) pour la transition  $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$  de  $CH^+$**

$f(v', v'')$	Nos résultats	Larsson et al. [LASI83B]	Expérimental
			Weselak et al. [WGMB09]
(0,0)	545	545	
(0,1)	105	108	
(1,0)	325	331	342±6
(1,1)	89	88	
(1,2)	101	100	
(1,3)	28	29	
(2,0)	138		172±9
(3,0)	54		75±8
(4,0)	21		40±5
(2,1)	242	246	
(3,1)	216	211	

**Validation des probabilités de transition rovibrationnelles**

Nous avons représenté à titre d'illustration sur la figure II-16 les résultats obtenus pour les probabilités de transition rovibrationnelles dans le cas de la bande (0,0) du système violet (A-X) de OH. Nous obtenons un excellent accord avec les résultats de référence obtenus par Luque et Crosley [LUCR99]. Les probabilités de transition vibrationnelles ayant été validées auparavant, cela valide la méthode utilisée lors de la prise en compte de la dépendance rotationnelle des probabilités de transition.



**Figure II-16 : Validation des probabilités de transition rovibrationnelles dans le cas du système A-X de OH.**



#### II.2.2.4. Calcul des niveaux d'énergie d'une molécule diatomique

Nous allons à présent détailler pour chaque type d'état moléculaire les expressions utilisées pour le calcul des niveaux d'énergie. La dépendance rotationnelle des énergies sera exprimée en fonction du nombre quantique rotationnel total  $J$ . Certaines expressions peuvent ainsi différer de leur forme originale. Nous rappellerons la correspondance entre les nombres quantiques  $J$  et  $N$  et la composante de spin multiplet dans le cas du couplage de Hund b.

Les constantes spectroscopiques utilisées pour décrire es niveaux d'énergie de chacun des états électroniques considérés dans ce mémoire (ainsi que les références bibliographiques desquelles sont issues ces constantes) sont données dans l'annexe A.

##### ❖ États électroniques $^1\Sigma$ :

Les états  $^1\Sigma$  considérés dans ce mémoire sont :  $N_2$  ( $X^1\Sigma_g^+, b'^1\Sigma_u^+, c_4'^1\Sigma_u^+$ ),  $CO$  ( $X^1\Sigma^+, B^1\Sigma^+$ ),  $C_2$  ( $X^1\Sigma_g^+, D^1\Sigma_u^+$ ),  $CH^+$  ( $X^1\Sigma^+$ ),  $H_2$  ( $X^1\Sigma_g^+, B^1\Sigma_u^+, B'^1\Sigma_u^+$ ).

♦ Pour tous les états singulets  $^1\Sigma$ , nous avons utilisé les expressions proposées par Herzberg [HERZ51] :

$$- \quad \underline{J = N} : \quad E_{vJ} = T_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + H_v J^3(J+1)^3 + \dots \quad (\text{II-87})$$

##### ❖ États électroniques $^2\Sigma$ :

Les états  $^2\Sigma$  considérés dans ce mémoire sont :  $NO$  ( $A^2\Sigma^+, D^2\Sigma^+, E^2\Sigma^+$ ),  $N_2^+$  ( $X^2\Sigma_g^+, B^2\Sigma_u^+, C^2\Sigma_u^+$ ),  $CO^+$  ( $X^2\Sigma^+, B^2\Sigma^+$ ),  $CN$  ( $X^2\Sigma^+, B^2\Sigma^+$ ),  $CH$  ( $B^2\Sigma^-, C^2\Sigma^+$ ),  $OH$  ( $A^2\Sigma^+$ ).

♦ Pour les états doublets  $^2\Sigma$  des molécules  $CO^+$ ,  $CN$ ,  $CH$  et  $OH$ , nous avons utilisé les expressions proposées par Douay et al. [DORB88] :

$$- \quad \underline{J = N + 1/2} : \quad E_{vJ}^1 = T_v + B_v (x-1)x - D_v (x-1)^2 x^2 + H_v (x-1)^3 x^3 + \frac{1}{2} [\gamma_v (x-1) + \gamma_{D_v} (x-1)^2 x + \gamma_{H_v} (x-1)^3 x^2] \quad (\text{II-88})$$

$$- \quad \underline{J = N - 1/2} : \quad E_{vJ}^2 = T_v + B_v x(x+1) - D_v x^2 (x+1)^2 + H_v x^3 (x+1)^3 - \frac{1}{2} [\gamma_v (x+1) + \gamma_{D_v} (x+1)^2 x + \gamma_{H_v} (x+1)^3 x^2] \quad (\text{II-89})$$

avec :  $x = \left(J + \frac{1}{2}\right)$ .

♦ Pour les états  ${}^2\Sigma$  des molécules  $\text{N}_2^+$  et NO, nous avons utilisé les expressions données par Paul [PAUL97] :

$$\begin{aligned}
 - \quad \underline{J = N + 1/2} : \\
 E_{vJ}^1 = T_v + B_v x(x-1) - D_v (x-1)^2 x^2 + H_v (x-1)^3 x^3 \\
 + \frac{(x-1)}{2} [\gamma_v - \gamma'_v x(x-1)^2]
 \end{aligned} \tag{II-90}$$

$$\begin{aligned}
 - \quad \underline{J = N - 1/2} : \\
 E_{vJ}^2 = T_v + B_v x(x+1) - D_v x^2(x+1)^2 + H_v x^3(x+1)^3 \\
 - \frac{(x+1)}{2} [\gamma_v - \gamma'_v x(x+1)^2]
 \end{aligned} \tag{II-91}$$

avec :  $x = \left(J + \frac{1}{2}\right)$ .

### ❖ États électroniques ${}^3\Sigma$ :

Les états  ${}^3\Sigma$  considérés dans ce mémoire sont :  $\text{O}_2$  ( $X^3\Sigma_g^-, B^3\Sigma_u^-$ ),  $\text{N}_2$  ( $A^3\Sigma_u^+$ ), CO ( $b^3\Sigma^+$ ),  $\text{C}_2$  ( $b^3\Sigma_g^+$ ).

♦ Pour les états triplets  ${}^3\Sigma_g^-$  et  $B^3\Sigma_u^-$  de  $\text{O}_2$ , nous avons utilisé les expressions données par Rouillé et al. [RMSB92] :

$$- \quad \underline{J = N + 1} :$$

$$\begin{aligned}
 E_{vJ}^1 = T_v + B_v(J^2 + J + 1) - D_v(J^4 + 2J^3 + 7J^2 + 6J + 2)^2 \\
 - \frac{1}{3} [\lambda_v + \lambda'_v(J^2 + J + 4)] - \frac{1}{2} [3\mu_v + \mu'_v(7J^2 + 7J + 4)] - F(v, J)
 \end{aligned} \tag{II-92}$$

$$- \quad \underline{J = N} :$$

$$\begin{aligned}
 E_{vJ}^2 = T_v + B_v J(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 + \frac{2}{3} [\lambda_v + \lambda'_v J(J+1)] \\
 - [\mu_v + \mu'_v J(J+1)]
 \end{aligned} \tag{II-93}$$

$$- \quad \underline{J = N - 1} :$$

$$\begin{aligned}
 E_{vJ}^3 = T_v + B_v(J^2 + J + 1) - D_v(J^4 + 2J^3 + 7J^2 + 6J + 2)^2 \\
 - \frac{1}{3} [\lambda_v + \lambda'_v(J^2 + J + 4)] - \frac{1}{2} [3\mu_v + \mu'_v(7J^2 + 7J + 4)] + F(v, J)
 \end{aligned} \tag{II-94}$$

avec :

$$F(v, J) = \sqrt{A^2(v, J) + J(J+1)D^2(v, J)} \quad (\text{II-95})$$

$$A(v, J) = (2J+1)B_v - 2D_v(J^2 + J + 1) - \frac{1}{2}[\mu_v + \mu'_v(J^2 + J + 4)] - \frac{1}{2J+1} \left[ \lambda_v + \frac{1}{3}\lambda'_v(7J^2 + 7J + 4) \right] \quad (\text{II-96})$$

$$D(v, J) = \frac{2}{2J+1} [\lambda_v + \lambda'_v(J^2 + J + 1)] \quad (\text{II-97})$$

♦ Pour l'état  $A^3\Sigma_u^+$  de  $N_2$ , nous avons utilisé les expressions proposées par Chauveau [CHAU01], obtenues à partir des éléments matriciels du hamiltonien effectif donné par Roux et al. [ROMV83].

♦ Pour les états triplets  $b^3\Sigma^+$  de CO et  $b^3\Sigma_g^+$  de  $C_2$ , nous avons utilisé les expressions proposées par Babou [BABO07], à partir des expressions des niveaux d'énergie proposées par Laux [LAUX93].

### ❖ États électroniques $^1\Pi$ :

Les états  $^1\Pi$  considérés dans ce mémoire sont :  $N_2$  ( $b^1\Pi_u, c^1_3\Pi_u, o^1_3\Pi_u$ ), CO ( $A^1\Pi$ ),  $C_2$  ( $A^1\Pi_u, C^1\Pi_g$ ),  $CH^+$  ( $A^1\Pi$ ),  $H_2$  ( $C^1\Pi_u, D^1\Pi_u$ ). Dans le cas d'un état  $^1\Pi$ , le couplage entre le spin et le moment orbital sera faible car  $S = 0$ .

♦ Nous avons utilisé pour tous les états  $^1\Pi$  de ce mémoire les expressions proposées par Douay et al. [DONB88]. La description du dédoublement-lambda n'a été décrite que lorsque les paramètres  $q_{B_v}$  et  $q_{D_v}$  ont été publiés par les auteurs pour un état donné.

-  $J \equiv N$  :

$$E_{vJ} = T_v + B_v x - D_v x^2 + H_v x^3 \pm \frac{1}{2} x (q_{B_v} + q_{D_v} x) \quad (\text{II-98})$$

avec  $x = J(J+1)$ . La partie haute du signe  $\pm$  correspond aux niveaux de parité  $e$  et la partie basse aux niveaux de parité  $f$ .

**❖ États électroniques  $^2\Pi$** 

Les états  $^2\Pi$  considérés dans ce mémoire sont : NO ( $X^2\Pi, B^2\Pi, C^2\Pi$ ),  $N_2^+$  ( $A^2\Pi_u$ ),  $CO^+$  ( $A^2\Pi$ ), CN ( $A^2\Pi_u$ ), CH ( $X^2\Pi$ ), OH ( $X^2\Pi$ ).

♦ Pour les états  $^2\Pi$  des molécules NO,  $N_2^+$ ,  $CO^+$  et CN, nous avons utilisé les expressions données par Paul [PAUL97] :

$$- \quad \underline{J = N + 1/2} : \quad E_{vJ}^1 = \frac{1}{2} \left\{ T_1(v, J) + T_\Lambda(v, J) - \sqrt{(T_1(v, J) - T_\Lambda(v, J))^2 + 4H_\Lambda^2(v, J)} \right\} \quad (\text{II-99})$$

$$- \quad \underline{J = N - 1/2} : \quad E_{vJ}^2 = \frac{1}{2} \left\{ T_1(v, J) + T_\Lambda(v, J) + \sqrt{(T_1(v, J) - T_\Lambda(v, J))^2 + 4H_\Lambda^2(v, J)} \right\} \quad (\text{II-100})$$

**Éléments matriciels de l'hamiltonien effectif :**

$$T_1(v, J) = T_v + \frac{1}{2}(A_v + A_{D_v}z) + B_v z - D_v z(z+1) + H_v z(z+1)(z+2) - L_v z(z+1)^2(z+4) - \frac{1}{2}\gamma_{D_v}z - \gamma_{H_v}(z^2 + z) \mp \left( J + \frac{1}{2} \right) \left\{ \frac{1}{2}q_{D_v}z + q_{H_v}z \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (\text{II-101})$$

$$T_\Lambda(v, J) = T_v - \frac{A_v}{2} + (B_v - A_{D_v})x^2 - D_v(x^4 + x^2) + H_v(z+1)(z^2 + 8z + 8) + L_v(z+1)(z^2 + 12z + 16) - \gamma_v - \frac{1}{2}\gamma_{D_v}(3z+4) - 2\gamma_{H_v}(z+1)(z+2) \mp \left( J + \frac{1}{2} \right) \left\{ q_v + \frac{1}{2}q_{D_v}(3z+4) + 2q_{H_v}(z+2) \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + \frac{1}{2}p_v + \frac{1}{2}p_{D_v}(z+2) + \frac{1}{2}p_{H_v}(z+4) \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 \right\} \quad (\text{II-102})$$

$$H_\Lambda(v, J) = \sqrt{z} \left\{ -B_v + 2D_v(z+1) + H_v(z+1)(3z+4) + 4L_v(z+1)^2(z+2) + \frac{1}{2}\gamma_v + \frac{1}{2}\gamma_{D_v}(z+2) + \frac{1}{2}\gamma_{H_v}(z^2 + 5z + 4) \pm \left( J + \frac{1}{2} \right) \left\{ \frac{1}{2}q_v + \frac{1}{2}q_{D_v}(z+2) + \frac{1}{2}q_{H_v}(z+4) \left( J + \frac{1}{2} \right)^3 + \frac{1}{4}p_{D_v} \left( J + \frac{1}{2} \right) + \frac{1}{2}p_{H_v} \left( J + \frac{1}{2} \right)^3 \right\} \right\} \quad (\text{II-103})$$

avec :  $z = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - 1 = \left(J - \frac{1}{2}\right)$ . La partie haute du signe  $\pm$  correspond aux niveaux de parité  $e$  et la partie basse aux niveaux de parité  $f$ .

♦ Nous avons calculé les énergies rotationnelles pour l'état  $X^2\Pi$  de OH et CH selon le formalisme de Brown à partir des expressions des éléments matriciels proposés par Amiot et al. [AMMC81]. La conversion entre les éléments matriciels des hamiltoniens de Brown et al. [BCWW79] et de Zare et al. [ZSHA73] pour cet état est donnée par les auteurs.

$$- \quad J = N + 1/2 : \quad E_{vJ}^1 = \frac{1}{2} \left\{ T_1(v, J) + T_2(v, J) - \sqrt{(T_1(v, J) - T_2(v, J))^2 + 4H_\Lambda^2(v, J)} \right\} \quad (\text{II-104})$$

$$- \quad J = N - 1/2 : \quad E_{vJ}^2 = \frac{1}{2} \left\{ T_1(v, J) + T_2(v, J) + \sqrt{(T_1(v, J) - T_2(v, J))^2 + 4H_\Lambda^2(v, J)} \right\} \quad (\text{II-105})$$

**Éléments matriciels de l'hamiltonien effectif :**

$$T_1(v, J) = T_v + \frac{1}{2}(A_v + A_{D_v}z) + B_v z - D_v z(z+1) + H_v z(z+1)(z+2) - L_v z(z+1)^2(z+4) - \frac{1}{2}\gamma_{D_v}z - \gamma_{H_v}(z^2+z) \mp \left(J + \frac{1}{2}\right) \left\{ \frac{1}{2}q_{D_v}z + q_{H_v}z \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \right\} \quad (\text{II-106})$$

$$T_2(v, J) = T_v - \frac{1}{2}(A_v + A_{D_v}(z+2)) + B_v(z+2) - D_v(z+1)(z+4) + H_v(z+1)(z^2+8z+8) + L_v(z+1)(z^2+12z+16) - \gamma_v - \frac{1}{2}\gamma_{D_v}(3z+4) - 2\gamma_{H_v}(z+1)(z+2) \mp \left(J + \frac{1}{2}\right) \left\{ q_v + \frac{1}{2}q_{D_v}(3z+4) + 2q_{H_v}(z+2) \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 + \frac{1}{2}p_v + \frac{1}{2}p_{D_v}(z+2) + \frac{1}{2}p_{H_v}(z+4) \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \right\} \quad (\text{II-107})$$

$$H_\Lambda(v, J) = \sqrt{z} \left\{ -B_v + 2D_v(z+1) + H_v(z+1)(3z+4) + 4L_v(z+1)^2(z+2) + \frac{1}{2}\gamma_v + \frac{1}{2}\gamma_{D_v}(z+2) + \frac{1}{2}\gamma_{H_v}(z^2+5z+4) \pm \left(J + \frac{1}{2}\right) \left\{ \frac{1}{2}q_v + \frac{1}{2}q_{D_v}(z+2) + \frac{1}{2}q_{H_v}(z+4) \left(J + \frac{1}{2}\right)^3 + \frac{1}{4}p_{D_v} \left(J + \frac{1}{2}\right) + \frac{1}{2}p_{H_v} \left(J + \frac{1}{2}\right)^3 \right\} \right\} \quad (\text{II-108})$$

avec :  $z = \left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - 1 = \left(J - \frac{1}{2}\right)$ . La partie haute du signe  $\pm$  correspond aux niveaux de parité  $e$  et la partie basse aux niveaux de parité  $f$ .

❖ États électroniques  $^3\Pi$  :

Les états  $^3\Pi$  considérés dans ce mémoire sont :  $N_2$  ( $B^3\Pi_g, C^3\Pi_u$ ),  $CO$  ( $a^3\Pi$ ),  $C_2$  ( $a^3\Pi_u, d^3\Pi_g, e^3\Pi_g$ ).

Le calcul des niveaux d'énergie pour les états  $^3\Pi$  requiert en théorie la diagonalisation systématique de matrices  $3 \times 3$ . Les expressions des éléments matriciels correspondants sont proposés par Roux et al. [ROMV83]. Ce calcul, bien que très précis, nécessite la diagonalisation systématique de l'hamiltonien d'interaction, augmentant sensiblement le temps de calcul. Nous avons opté dans ce mémoire pour un formalisme permettant une approximation des niveaux d'énergie pour les états  $^3\Pi$  en un temps de calcul raisonnable. Ces expressions traitent la transition du cas de Hund a vers le cas de Hund b à l'aide de la constante de couplage  $Y_v$ . Selon nos hypothèses, les niveaux d'énergie de parité  $e$  et  $f$  issus du dédoublement d'un même niveau rotationnel seront identiques.

♦ Nous avons calculé les énergies rotationnelles pour les états  $B^3\Pi_g, C^3\Pi_u$  de  $N_2$ ,  $a^3\Pi$  de  $CO$  et  $a^3\Pi_u, d^3\Pi_g, e^3\Pi_g$  de  $C_2$ , à partir des expressions de Philips et al. [PHDA68], équivalentes aux expressions proposées par Budó [BUD36]. Ces expressions simplifiées permettent d'approximer, de façon satisfaisante pour notre travail, les niveaux d'énergies des états  $^3\Pi$ . Ces expressions utilisées ne permettent pas de décrire le dédoublement-lambda des niveaux mais seulement le couplage spin-orbite permettant de calculer les énergies correspondant à chaque multiplet de spin.

$$\begin{aligned}
 & - \underline{J = N + 1} : \\
 E_{vJ}^1 &= T_v + B_v \left[ J(J+1) - \sqrt{y_1(v) + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2(v) - 2J(J+1)}{y_1(v) + 4J(J+1)} \right] \quad (\text{II-109}) \\
 & \quad - D_v \left( J - \frac{1}{2} \right)^4
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \underline{J = N} : \\
 E_{vJ}^2 &= T_v + B_v \left[ J(J+1) + \frac{4}{3} \frac{y_2(v) - 2J(J+1)}{y_1(v) + 4J(J+1)} \right] - D_v \left( J + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (\text{II-110})
 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 & - \underline{J = N - 1} : \\
 E_{vJ}^3 &= T_v + B_v \left[ J(J+1) + \sqrt{y_1(v) + 4J(J+1)} - \frac{2}{3} \frac{y_2(v) - 2J(J+1)}{y_1(v) + 4J(J+1)} \right] \quad (\text{II-111}) \\
 & \quad - D_v \left( J + \frac{3}{2} \right)^4
 \end{aligned}$$

avec :

$$Y_v = \frac{A_v}{B_v} \quad (\text{II-112})$$

$$y_1(v) = Y_v(Y_v - 4) - 4/3 \quad (\text{II-113})$$

$$y_2(v) = Y_v(Y_v - 1) - 4/9 \quad (\text{II-114})$$

Philips et al. [PHDA68] propose des constantes spectroscopiques (pour J pair et impair) permettant de décrire le dédoublement-lambda pour les états  $a^3\Pi_u$  et  $d^3\Pi_g$  de  $C_2$ .

Afin de maintenir la cohérence avec le formalisme utilisé, notons que les niveaux d'énergie des états  $B^3\Pi_g$  et  $C^3\Pi_u$  de  $N_2$  ont été calculés à partir des constantes spectroscopiques utilisées par Naghizadeh [NAGH99].

### ❖ États électroniques $^2\Delta$ :

Les états  $^2\Delta$  considérés dans ce mémoire sont : NO ( $B'^2\Delta$ ), CH ( $A^2\Delta$ ).

♦ Pour l'état  $B'^2\Delta$  de NO, nous avons calculé les énergies rotationnelles à partir des expressions données par Hertzberg [HERZ51] (le dédoublement-lambda n'est pas décrit pour cet état) :

$$- \quad J = N + \frac{1}{2} :$$

$$E_{vJ}^1 = T_v + B_v \left[ x^2 - 4 - \sqrt{x^2 + Y_v(Y_v - 4)} \right] - D_v \left( x - \frac{1}{2} \right)^4 + \frac{Y_v}{2} (x - 1) \quad (\text{II-115})$$

$$- \quad J = N - \frac{1}{2} :$$

$$E_{vJ}^2 = T_v + B_v \left[ x^2 - 4 + \sqrt{x^2 + Y_v(Y_v - 4)} \right] - D_v \left( x + \frac{1}{2} \right)^4 - \frac{Y_v}{2} (x - 1) \quad (\text{II-116})$$

avec :  $x = J + \frac{1}{2}$  et  $Y_v = A_v/B_v$

♦ Pour l'état  $A^2\Delta$  de CH, nous avons calculé les énergies rotationnelles à partir des expressions données par Brazier et al. [BRBR84]. Nous n'avons pas pris en compte le dédoublement-lambda pour cet état.

$$- \quad J = N + \frac{1}{2} :$$

$$E_{vJ}^1 = \frac{1}{2} \left\{ T_1(v, J) + T_2(v, J) - \sqrt{(T_1(v, J) - T_2(v, J))^2 + 4H_\Lambda^2(v, J)} \right\} \quad (\text{II-117})$$

$$- \quad J \equiv N - \frac{1}{2} : \quad (II-118)$$

$$E_{vJ}^2 = \frac{1}{2} \left\{ T_1(v, J) + T_2(v, J) + \sqrt{(T_1(v, J) - T_2(v, J))^2 + 4H_\Lambda^2(v, J)} \right\}$$

**Éléments matriciels de l'hamiltonien effectif :**

$$T_1(v, J) = T_v - A_v + B_v(z + 6) - D_v [(z + 6)^2 + z] \quad (II-119)$$

$$+ H_v (z^3 + 21z^2 + 122z + 216) - \frac{3\gamma_v}{2} - \gamma_{D_v}(2z + 9)$$

$$T_2(v, J) = T_v + A_v + B_v(z + 2) - D_v (z^2 + 5z + 4) + H_v (z^3 + 9z^2 + 22z + 8) \quad (II-120)$$

$$+ \frac{\gamma_v}{2} + \gamma_{D_v}$$

$$H_\Lambda(v, J) = -\sqrt{z} \left\{ B_v - \frac{\gamma_v}{2} - \frac{\gamma_{D_v}}{2}(z + 5) - 2D_v \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 + H_v (3z^2 + 25z + 52) \right\} \quad (II-121)$$

avec :  $z = \left( J + \frac{1}{2} \right)^2 - 4 = \left( J - \frac{3}{2} \right) \left( J + \frac{5}{2} \right)$ .



### **II.2.2.5. Calcul des élargissements pour les molécules diatomiques**

#### **II.2.2.5.1. Profils Gaussiens : élargissement Doppler**

L'élargissement par effet Doppler s'applique de façon analogue au cas atomique pour les molécules diatomiques et triatomiques. Nous avons donc utilisé telles quelles les formules II.7 et II.8.

#### **II.2.2.5.2. Profils lorentziens : élargissements collisionnels**

Les perturbations des niveaux par effets collisionnels de type Van Der Waals ne peuvent pas être traitées de façon systématique pour chacune des raies moléculaires du fait d'une part du temps de calcul requis très important et d'autre part de la complexité et du manque de données permettant de traiter chaque système individuellement. Nous avons adopté pragmatiquement les relations trouvées dans la littérature permettant d'approximer les phénomènes d'élargissement moléculaires. La littérature traitant du sujet s'avère réduite, les études comportant de plus les inconvénients majeurs d'être effectuées à très basse température (température ambiante à 300K), et d'être limitées aux élargissements causés par les perturbateurs moléculaires présents dans l'air pur. Après le recueil des diverses publications trouvées dans la littérature, nous avons retenu les plus complètes donnant une description acceptable des élargissements moléculaires collisionnels  $\gamma_L$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) selon la formule semi-empirique suivante :

$$\gamma_L = \gamma_0(T_{ref}) P \left( \frac{T_{ref}}{T} \right)^n \quad (\text{II-122})$$

L'hypothèse de dépendance linéaire en pression des élargissements collisionnels moléculaire est justifiée par les travaux de Sick et al. [SDHS96] et Lewis et al. [LBDS88] qui ont clairement mis en évidence cette linéarité pour la molécule  $\text{O}_2$ . Nous avons supposé cette relation validée pour les autres molécules diatomiques.

Les travaux de Rea et al. [RECH87] sur les molécules  $\text{N}_2$  et  $\text{OH}$  ont mis en évidence la faible dépendance rotationnelle des élargissements collisionnels (au maximum 20%) ce qui est acceptable vis à vis des incertitudes de mesures expérimentales sur les raies rotationnelles. Enfin nous avons négligé le déplacement des raies moléculaires dans nos calculs.

Nous avons référencé dans le tableau II.19 les sources retenues pour approximer les élargissements collisionnels à partir des paramètres  $\gamma_0(T_{ref})$  et  $n$  pour les molécules trouvées dans la littérature.

**Tableau II-19 : Références utilisées pour le calcul des élargissements moléculaires**

Système électronique	$\gamma_0(T_{ref})$ ( $\text{cm}^{-1}$ )	$T_{ref}$ (K)	$n$	Référence	Région spectrale
NO (X-X)	0,0639	300	0,62 (calculé)	Tejwani [TEJW76]	Infrarouge
CO (X-X)	0,053	296	0,75	Sung [SUVA04]	Infrarouge
O <sub>2</sub> (B-X)	0,105	273	0,7	Sick [SDHS96] Lewis [LBDS88]	Proche UV
NO (A-X)	0,265	295	0,66	Di rosa [ROHA94]	Proche UV
OH (A-X)	0,73	300	0,8	Rea [RECH87]	Proche UV

- **Dans l'infrarouge :**

Pour les molécules diatomiques intervenant dans la région infrarouge, nous avons choisi d'utiliser les valeurs moyennes obtenues à partir de la base de données HITRAN [RGG09] pour les raies les plus intenses des systèmes X-X du CO, d'OH et de NO. Nous nous sommes de plus basés sur les valeurs présentées dans le tableau II-12 pour les systèmes moléculaires X-X du CO et de NO. Nous avons choisi d'étendre ces ordres de grandeurs aux systèmes X-X des molécules CH à l'aide de la formule :

$$\gamma_L^{IR} = 0.06 P \left( \frac{273}{T} \right)^{0.6} \quad (\text{II-123})$$

- **Dans l'ultra-violet :**

La base de données HITRAN est limitée aux régions spectrales infrarouges, elle n'a donc pu être utilisée de façon analogue pour caractériser les élargissements moléculaires collisionnels dans la région UV. Pour les systèmes moléculaires non hydrogénés émettant dans cette région, nous avons utilisé les ordres de grandeurs obtenus dans la littérature pour l'espèce NO.

$$\gamma_L^{UV} = 0.265 P \left( \frac{295}{T} \right)^{0.66} \quad (\text{II-124})$$

Pour les espèces hydrogénées, nous avons utilisé les ordres de grandeurs obtenus dans le cas du système A-X de OH :

$$\gamma_L^{UV} = 0,73 P \left( \frac{300}{T} \right)^{0.8} \quad (\text{II-125})$$

Notons que cette approximation pour  $H_2$  est probablement insuffisante mais l'effet Doppler sera totalement majoritaire pour cette espèce du fait de sa faible masse et de sa localisation spectrale dans l'UV lointain.

- **Dans le visible et proche-IR :**

Pour les autres systèmes moléculaires impliqués dans les régions spectrales du visible et proche infrarouge, nous avons retenu la formule d'élargissement à mi-hauteur utilisée pour le système Schumann-Runge de  $O_2$  confirmant les ordres de grandeur des élargissements proposés par Breene [BREE67] pour les systèmes de l'air par exemple. Nous avons alors utilisé la relation :

$$\gamma_L^{vis} = 0.105 P \left( \frac{273}{T} \right)^{0.7} \quad (\text{II-126})$$

Notons cependant que bien que l'approximation faite sur les élargissements moléculaires à l'aide des formules semi-empiriques présentées ci-dessus soit importantes si l'on considère une description très fine des transitions rotationnelles, cela n'influera que de façon marginale sur le transfert radiatif comme l'ont démontré les travaux de Chauveau [CHAU01]. En effet cette approximation se justifie par plusieurs aspects :

- Le recouvrement important des bandes moléculaires du fait de la densité importante et la relative homogénéité en intensité des raies moléculaires dans une région spectrale donnée masquant l'importance des ailes lointaines.
- La faible auto-absorption affectant ces mêmes raies dans la majorité des applications considérées. En effet les coefficients d'absorption monochromatiques des bandes moléculaires sont en moyenne inférieurs au seuil conduisant à une auto absorption significative. Pour les systèmes très absorbants à une température donnée, la création d'un pseudo-continuum moléculaire induit un comportement de groupe qui serait faiblement affecté par une prise en compte fine des élargissements individuels.
- La dominance forte de l'effet Doppler (excepté dans la région l'infra-rouge) devant les élargissements collisionnels dans la majorité des cas.

Pour toutes ces raisons, devant le manque d'études systématiques permettant une description individualisée des profils spectraux des bandes moléculaires, nous avons largement utilisé les formules semi-empiriques présentées dans cette section.

### ***II.2.3. Validation des spectres obtenus pour les systèmes moléculaires diatomiques***

La validation systématique des spectres obtenus s'avère délicate car les résultats donnés dans la littérature peuvent se trouver sous des formes très différentes. De plus les résultats

expérimentaux sont le plus souvent présents sous forme d'intensités relatives en unité arbitraires et seule la forme du spectre peut être ainsi validée.

Nous avons retenu trois approches principales pour la validation de notre base de données spectroscopiques moléculaire :

- la validation par comparaison de puissances volumiques intégrées spectralement, ou émissivités intégrées par système moléculaire, dans le cas de milieux optiquement minces.
- la validation spectrale directe par comparaison avec des spectres expérimentaux ou à l'aide de logiciels de simulation de spectres que sont SPECAIR [LSKZ03] et LIFBASE [LUCR99].
- la validation des positions des raies et des probabilités de transition uniquement, dans le cas de systèmes moléculaires pour lesquels une validation totale n'a pu être effectuée. Notons que cette dernière méthode a été utilisée systématiquement à la base même des simulations de nos spectres lors du calcul des énergies.

#### **II.2.3.1. Validation des systèmes moléculaires par la méthode des émissivités intégrées par systèmes**

De façon pratique, cette méthode de validation consiste à intégrer le spectre d'émission monochromatique du système électronique isolé pour un milieu optiquement mince en fonction de la température.

#### **Systèmes de l'air**

Pour les espèces moléculaires présentes dans l'air ( $N_2$ ,  $O_2$ ,  $NO$ ,  $N_2^+$ ), nous avons comparé nos résultats avec ceux publiés par Laux [LAUX93], Naghizadeh [NAGH99] et Chauveau [CHAU01]. Dans le cas de l'air, nous présentons les émissivités intégrées totales en ( $W.m^{-3}.sr^{-1}$ ) obtenues à l'aide de notre code de calcul en comparaison avec les divers résultats trouvés dans la littérature. Nous ne rappellerons pas les citations correspondant à chaque auteur dans cette partie afin d'alléger les tableaux. Notons que la puissance radiative a été calculée pour un intervalle spectral de  $5.000-50.000\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux valeurs de référence.

**Tableau II-20 : Validation de l'émissivité intégrée totale  $W.m^{-3}.sr^{-1}$  (pour la région spectrale  $5.000-50.000\text{ cm}^{-1}$ ) pour les systèmes électroniques de  $N_2$ .**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Systèmes	Nos calculs	Naghizadeh	Laux	Chauveau
<b>3 kK</b>	<b>1<sup>er</sup> Positif (B-A)</b>	1.34(-2)	9.48(-3)	1.08(-2)	1.08(-2)
	<b>2<sup>nd</sup> Positif (C-B)</b>	4.66(-6)	2.62(-6)	3.49(-6)	4.77(-6)
<b>5 kK</b>	<b>(B-A)</b>	7.86(+2)	6.68(+2)	6.60(+2)	6.72(+2)
	<b>(C-B)</b>	5.53(+1)	4.24(+1)	6.26(+1)	5.81(+1)
<b>7 kK</b>	<b>(B-A)</b>	3.56(+4)	3.09(+4)	3.07(+4)	3.22(+4)
	<b>(C-B)</b>	1.99(+4)	1.81(+4)	2.47(+4)	2.12(+4)
<b>10 kK</b>	<b>(B-A)</b>	1.36(+4)	1.11(+4)	1.19(+4)	1.35(+4)
	<b>(C-B)</b>	2.97(+4)	3.15(+4)	4.18(+4)	3.28(+4)

Les résultats obtenus pour les systèmes électroniques de  $N_2$  sont globalement en accord avec les résultats de référence. Nous notons simplement une légère sous-estimation pour des températures élevées pouvant être expliquée par le nombre de niveaux vibrationnels pris en compte qui peut être différent selon les auteurs ainsi que par la méthode de calcul pour la limitation des niveaux rotationnels.

**Tableau II-21 : Validation de l'émissivité intégrée totale  $W.m^{-3}.sr^{-1}$  (pour la région spectrale  $5.000-50.000\text{ cm}^{-1}$ ) pour le système électronique Schumann-Runge (B-X) de  $O_2$ .**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Nos calculs	Naghizadeh	Laux	Chauveau
<b>3 kK</b>	7.13E+1	5.39(+1)	6.78(+1)	6.79(+1)
<b>5 kK</b>	5.82E+3	5.93(+3)	6.12(+3)	5.55(+3)
<b>7 kK</b>	3.18E+3	3.61(+3)	3.59(+3)	3.10(+3)
<b>10 kK</b>	1.16E+3	1.43(+3)	1.53(+3)	1.15(+3)

Les résultats obtenus pour le système Schumann-Runge de  $O_2$  sont globalement en très bon accord avec les résultats de références.

**Tableau II-22 : Validation de l'émissivité intégrée totale en  $W.m^{-3}.sr^{-1}$  (pour la région spectrale  $5.000-50.000\text{ cm}^{-1}$ ) pour les systèmes électroniques de  $N_2^+$ .**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Systèmes	Nos calculs	Naghizadeh	Laux	Chauveau
<b>3 kK</b>	<b>Meinel (A-X)</b>	1.08(-8)	6.60(-9)	9.70(-9)	1.00(-8)
	<b>1<sup>er</sup> Négatif (B-X)</b>	9.31(-10)	5.61(-10)	8.47(-10)	9.39(-10)
<b>5 kK</b>	<b>Meinel (A-X)</b>	2.49(+0)	1.84(+0)	2.21(+0)	2.34(+0)
	<b>1<sup>er</sup> Négatif (B-X)</b>	4.19(+0)	3.11(+0)	4.14(+0)	4.40(+0)
<b>7 kK</b>	<b>Meinel (A-X)</b>	7.37(+3)	5.85(+3)	6.84(+3)	7.22(+3)
	<b>1<sup>er</sup> Négatif (B-X)</b>	4.33(+4)	3.52(+4)	4.46(+4)	4.60(+4)
<b>10 kK</b>	<b>Meinel (A-X)</b>	1.78(+4)	1.44(+4)	1.84(+4)	2.01(+4)
	<b>1<sup>er</sup> Négatif (B-X)</b>	2.72(+5)	2.29(+5)	2.76(+5)	2.97(+5)

### II.3. Calcul des bandes moléculaires diatomiques

Les résultats obtenus pour les systèmes de  $N_2^+$  sont en excellent accord avec les résultats proposés par Laux et Chauveau. Les écarts observés avec Naghizadeh proviennent probablement du calcul de limitation des niveaux rotationnels.

**Tableau II-23 : Validation de l'émissivité intégrée totale en  $W.m^{-3}.sr^{-1}$  (pour la région spectrale  $5.000-50.000\text{ cm}^{-1}$ ) pour les systèmes électroniques de NO.**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Systèmes	Nos calculs	Naghizadeh	Laux	Chauveau
<b>3 kK</b>	<i>bêta (B-X)</i>	2.42(+0)	1.54(+0)	2.63(+0)	2.64(+0)
	<i>gamma (A-X)</i>	8.23(+0)	4.98(+0)	8.27(+0)	8.44(+0)
	<i>delta (C-X)</i>	7.05(-1)	4.50(-1)	7.85(-1)	7.83(-1)
	<i>epsilon (D-X)</i>	3.95(-1)	2.83(-1)	4.39(-1)	4.10(-1)
	<i>bêta prime (B'-X)</i>	1.45(-3)			2.74(-3)
	<i>gamma prime (E-X)</i>	2.98(-4)			2.96(-4)
	<i>11000A (B-A)</i>	6.75(-2)			6.06(-2)
<b>5 kK</b>	$\beta$ (B-X)	4.55(+3)	3.64(+3)	4.72(+3)	5.13(+3)
	$\gamma$ (A-X)	9.67(+3)	7.43(+3)	9.7(+3)	9.86(+3)
	$\delta$ (C-X)	3.56(+3)	3.07(+3)	3.88(+3)	4.08(+3)
	$\epsilon$ (D-X)	2.33(+3)	2.23(+3)	2.57(+3)	2.49(+3)
	$\beta'$ (B'-X)	4.17(+1)			7.51(+1)
	$\gamma'$ (E-X)	1.15(+1)			1.07(+1)
	<i>11000A (B-A)</i>	4.49(+2)			4.00(+2)
<b>7 kK</b>	$\beta$ (B-X)	2.21(+4)	1.85(+4)	2.15(+4)	2.64(+4)
	$\gamma$ (A-X)	3.67(+4)	3.17(+4)	3.66(+4)	3.84(+4)
	$\delta$ (C-X)	2.45(+4)	2.32(+4)	2.64(+4)	2.92(+4)
	$\epsilon$ (D-X)	1.67(+4)	1.77(+4)	1.89(+4)	1.90(+4)
	$\beta'$ (B'-X)	5.94(+2)			1.04(+3)
	$\gamma'$ (E-X)	1.87(+2)			1.86(+2)
	<i>11000A (B-A)</i>	3.55(+3)			3.21(+3)
<b>10 kK</b>	$\beta$ (B-X)	8.50(+3)	6.66(+3)	7.40(+3)	1.08(+4)
	$\gamma$ (A-X)	1.11(+4)	1.07(+4)	1.09(+4)	1.23(+4)
	$\delta$ (C-X)	1.14(+4)	1.12(+4)	1.20(+4)	1.41(+4)
	$\epsilon$ (D-X)	7.72(+3)	8.72(+3)	8.99(+3)	9.74(+3)
	$\beta'$ (B'-X)	4.57(+2)			7.96(+2)
	$\gamma'$ (E-X)	1.57(+2)			1.33(+2)
	<i>11000A (B-A)</i>	1.83(+3)			1.71(+3)

Les résultats obtenus pour la molécule NO sont en très bon accord avec les résultats proposés par Laux et Chauveau pour les systèmes beta, gamma et delta. Nous observons des résultats légèrement inférieurs au calculs de référence pour les systèmes epsilon et beta prime,

probablement causés par une définition différente des valeurs de  $J_{max}(v)$ . Nos calculs pour les systèmes 10000A et gamma prime sont en bon accord avec les résultats de Chauveau.

### Systèmes de $CO_2-N_2$

Nous avons pu valider les systèmes électroniques concernant les mélanges  $CO_2$  et  $CO_2-N_2$  à partir des travaux de Babou et al. [BRPS09]. Nous avons de plus repris les valeurs déduites par Babou à partir des sections efficaces moyennées sur la structure rotationnelle par Kuznetsova et Surzhikov [KUSU99]. Les résultats seront présentés sous la forme d'émissivités intégrées (sur tout le spectre) par molécule ( $W.molecule^{-1}.sr^{-1}$ ) en conformité avec les résultats publiés dans les articles de référence.

**Tableau II-24 : Validation de l'émissivité intégrée totale par molécule en  $W.molecule^{-1}.sr^{-1}$  pour les systèmes électroniques de CO.**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Systèmes	Nos calculs	Babou	Kuznetsova
<b>1 kK</b>	<i>Infrarouge (X-X)</i>	5.83(-21)	5.797E-21	5.853E-21
	<i>4<sup>ème</sup> Positif (A-X)</i>	9.89(-52)	1.003E-51	9.904E-52
	<i>Hopfield-Birge (B-X)</i>	7.18(-67)	7.218E-67	7.121E-67
	<i>3<sup>ème</sup> Positif (b-a)</i>	1.26(-64)	1.283E-64	-
<b>5 kK</b>	<i>Infrarouge (X-X)</i>	1.41(-19)	1.383E-19	1.371E-19
	<i>4<sup>ème</sup> Positif (A-X)</i>	2.75(-19)	2.956E-19	2.785E-19
	<i>Hopfield-Birge (B-X)</i>	1.23(-23)	1.231E-23	4.034E-23
	<i>3<sup>ème</sup> Positif (b-a)</i>	7.57(-23)	7.973E-23	1.153E-22
<b>10 kK</b>	<i>Infrarouge (X-X)</i>	3.18(-19)	3.042E-19	3.009E-19
	<i>4<sup>ème</sup> Positif (A-X)</i>	2.67(-15)	3.299E-15	2.971E-15
	<i>Hopfield-Birge (B-X)</i>	1.40(-18)	1.404E-18	2.264E-17
	<i>3<sup>ème</sup> Positif (b-a)</i>	8.77(-18)	9.012E-18	2.297E-17

Les résultats obtenus sont en excellent accord avec les résultats de Babou et Kuznetsova pour tous les systèmes du CO. Nous observons une légère sous-estimation de notre part pour le système Quatrième Positif à 10kK probablement dû à la prise en compte dans nos calculs du couplage rotation-vibration lors du calcul des probabilités de transition.

**Tableau II-25 : Validation de l'émissivité intégrée totale par molécule en  $W.molecule^{-1}.sr^{-1}$  pour les systèmes électroniques de  $CO^+$ .**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Systèmes	Nos calculs	Babou	Kuznetsova
<b>1 kK</b>	<i>Comet-tail (A-X)</i>	3.01(-27)	3.077E-27	3.047E-27
	<i>1<sup>er</sup> Négatif (B-X)</i>	4.15(-41)	4.798E-41	4.817E-41
	<i>Baldet-Johnson (B-A)</i>	1.79(-42)	1.450E-42	-
<b>5 kK</b>	<i>Comet-tail (A-X)</i>	7.96(-17)	8.274E-17	8.145E-17

	<b>1<sup>er</sup> Négatif (B-X)</b>	2.67(-18)	3.168E-18	3.111E-18
	<b>Baldet-Johnson (B-A)</b>	1.83(-19)	1.528E-19	1.467E-19
<b>10 kK</b>	<b>Comet-tail (A-X)</b>	1.54(-15)	1.672E-15	1.569E-15
	<b>1<sup>er</sup> Négatif (B-X)</b>	1.34(-15)	1.649E-15	1.568E-15
	<b>Baldet-Johnson (B-A)</b>	1.30(-16)	1.240E-16	1.057E-16

Les résultats obtenus pour les systèmes électroniques de CO<sup>+</sup> sont en bon accord avec les résultats de Babou et Kuznetsova. Nous observons cependant une sous-estimation significative pour les systèmes Premier Négatif et Baldet-Johnson pouvant s'expliquer par des valeurs limites rotationnelles et vibrationnelles différentes ainsi que par la prise en compte de la dépendance rotationnelle des probabilités de transition dans nos calculs.

**Tableau II-26 : Validation de l'émissivité intégrée totale par molécule en W.molécule<sup>-1</sup>.sr<sup>-1</sup> pour les systèmes électroniques de CN.**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Systèmes	Nos calculs	Babou	Kuznetsova
<b>1 kK</b>	<b>Rouge (A-X)</b>	5.10(-21)	5.442E-21	5.361E-21
	<b>Violet (B-X)</b>	4.66(-29)	4.858E-29	4.798E-29
<b>5 kK</b>	<b>Rouge (A-X)</b>	2.28(-16)	2.376E-16	2.297E-16
	<b>Violet (B-X)</b>	2.95(-16)	3.193E-16	3.130E-16
<b>10 kK</b>	<b>Rouge (A-X)</b>	5.67(-16)	7.669E-16	6.285E-16
	<b>Violet (B-X)</b>	7.18(-15)	8.414E-15	8.203E-15

Nos résultats sont en assez bon accord avec les résultats de Babou et Kuznetsova pour les systèmes du CN. La sous-estimation observée à 10kK n'est pas préjudiciable car d'une part ce système n'intervient pas directement dans nos mélanges, et d'autre part cette molécule n'est plus présente dans la composition à haute température.

Les résultats obtenus pour les systèmes de Swan, Mulliken et Fox-Herzberg sont en bon accord avec les résultats de Babou et Kuznetsova. Pour le système Deslandres-D'Azambuja nous sommes en très bon accord avec les résultats de Babou et nous observons un facteur 2 avec les résultats de Kuznetsova probablement causé par une définition différente des facteurs de dégénérescence pour cet état. Nous observons une large surestimation de nos résultats par rapport à Babou et Kuznetsova pour le système Phillips et Ballik-Ramsay que nous n'avons pas pu expliquer. Cela peut provenir d'un écart concernant les niveaux rotationnels limites.

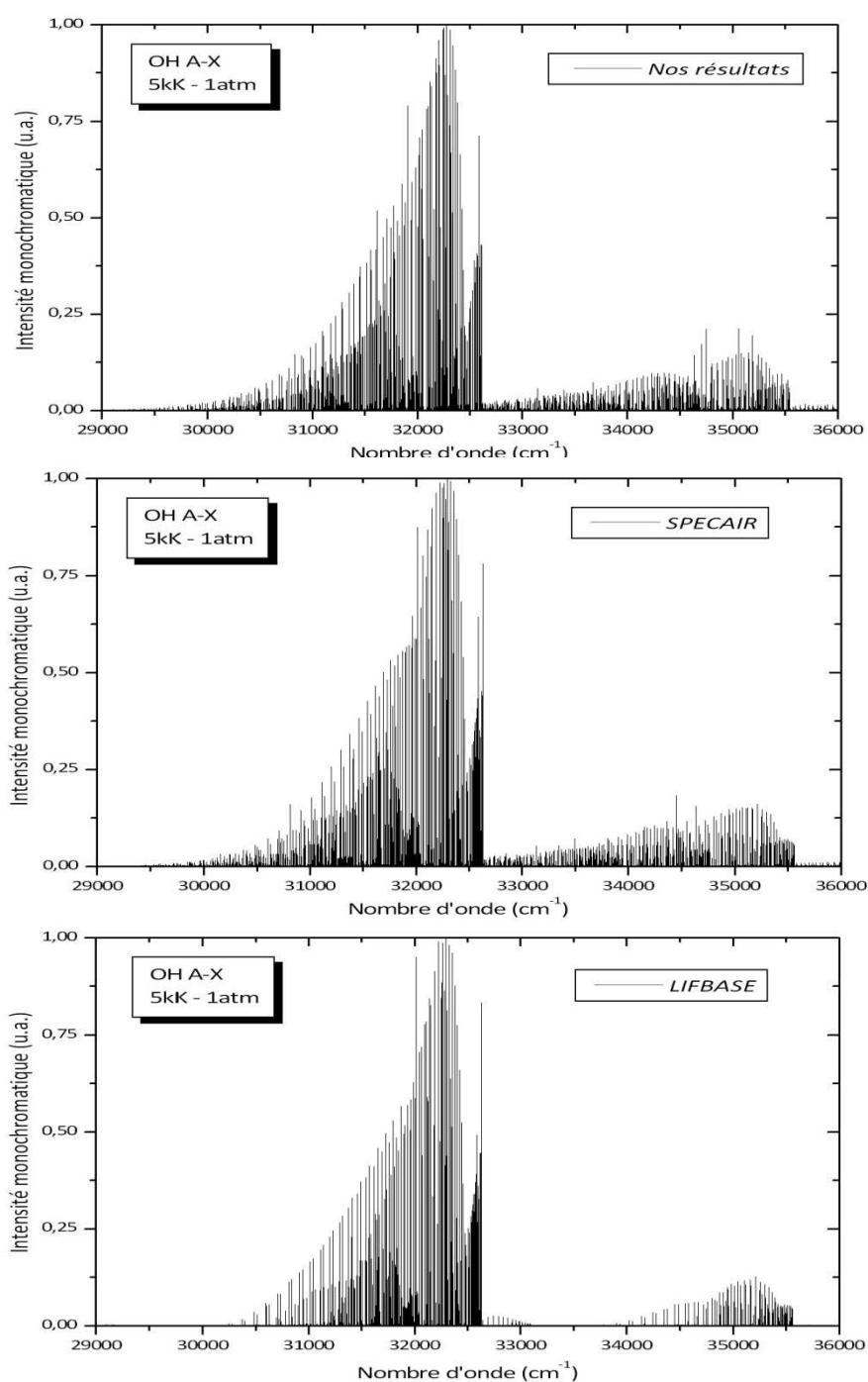


**Tableau II-27 : Validation de l'émissivité intégrée totale par molécule en  $W.molecule^{-1}.sr^{-1}$  pour les systèmes électroniques de  $C_2$ .**

$\epsilon_{tot}^0(T)$	Systèmes	Nos calculs	Babou	Kuznetsova
<b>1 kK</b>	<i>Swan (d-a)</i>	1.49(-25)	1.527E-25	1.540E-25
	<i>Phillips (A-X)</i>	3.94(-21)	3.821E-21	3.806E-21
	<i>Deslandres-D'Az. (C-A)</i>	3.01(-34)	5.649E-34	2.757E-34
	<i>Mulliken (A-X)</i>	1.18(-39)	1.179E-39	1.180E-39
	<i>Ballik-Ramsay (b-a)</i>	6.72(-20)	6.534E-20	6.491E-20
	<i>Fox-Herzberg (e-a)</i>	3.84(-38)	3.837E-38	3.695E-38
<b>5 kK</b>	<i>Swan (d-a)</i>	6.53(-16)	7.225E-16	7.045E-16
	<i>Phillips (A-X)</i>	4.58(-17)	4.076E-17	3.974E-17
	<i>Deslandres-D'Az. (C-A)</i>	1.79(-17)	3.909E-17	1.723E-17
	<i>Mulliken (A-X)</i>	2.11(-18)	2.121E-18	2.080E-18
	<i>Ballik-Ramsay (b-a)</i>	8.01(-17)	7.106E-17	6.155E-17
	<i>Fox-Herzberg (e-a)</i>	2.69(-18)	2.524E-18	2.241E-18
<b>10 kK</b>	<i>Swan (d-a)</i>	7.01(-15)	7.614E-15	7.358E-15
	<i>Phillips (A-X)</i>	1.60(-16)	1.201E-16	1.032E-16
	<i>Deslandres-D'Az. (C-A)</i>	1.33(-15)	3.133E-15	1.459E-15
	<i>Mulliken (A-X)</i>	6.59(-16)	6.300E-16	6.218E-16
	<i>Ballik-Ramsay (b-a)</i>	2.14(-16)	1.590E-16	1.013E-16
	<i>Fox-Herzberg (e-a)</i>	4.18(-16)	3.617E-16	3.115E-16

**II.2.3.2. Validation des spectres avec les logiciels SPECAIR et LIFBASE**

La validation des résultats obtenus pour les molécules hydrogénées n'a pu être effectuée à l'aide la méthode précédente. En effet nous n'avons trouvé aucune donnée dans la littérature concernant les émissivités intégrées de ces espèces. Dans ce cas, nous avons validé les spectres calculés à l'aide de notre base de données par comparaisons avec les spectres simulés avec les logiciels LIFBASE [LUCR99] et SPECAIR [LSKZ03]. À l'aide de cette procédure



**Figure II-17 : Comparaison du spectre du système A-X de OH à 5kK simulé à l'aide de notre base de données avec les logiciels LIFBASE et SPECAIR**

nous avons ainsi validé les positions de raies et les intensités relatives pour les systèmes moléculaires A-X et X-X du OH, A-X, B-X et C-X du CH. À titre d'illustration pour la procédure de validation utilisée nous avons représenté sur la figure II-17 les résultats obtenus dans le cas du système A-X de OH commun aux logiciels LIFBASE et SPECAIR. Nous observons un très bon accord avec les spectres obtenus à l'aide des deux logiciels.

Ce type de validation a pu être utilisé de même pour valider les systèmes présents dans des mélanges d'air ou de  $CO_2$  par exemple. Nous avons représenté à titre d'illustration la comparaison des résultats obtenus pour le système gamma (A-X) de NO sur les figures II-18 et II-19. Nous observons un bon accord entre les spectres obtenus et ceux proposés par le logiciel SPECAIR. Les différences observées sur la figure II-19 sont probablement dus à des différences sur les facteurs de Hönl-London utilisés. Les écarts maximums observés sur la position des raies avec SPECAIR pour ce système sont typiquement de l'ordre de  $0.5\text{ cm}^{-1}$  (de l'ordre de  $10^{-3}\text{ nm}$ ).

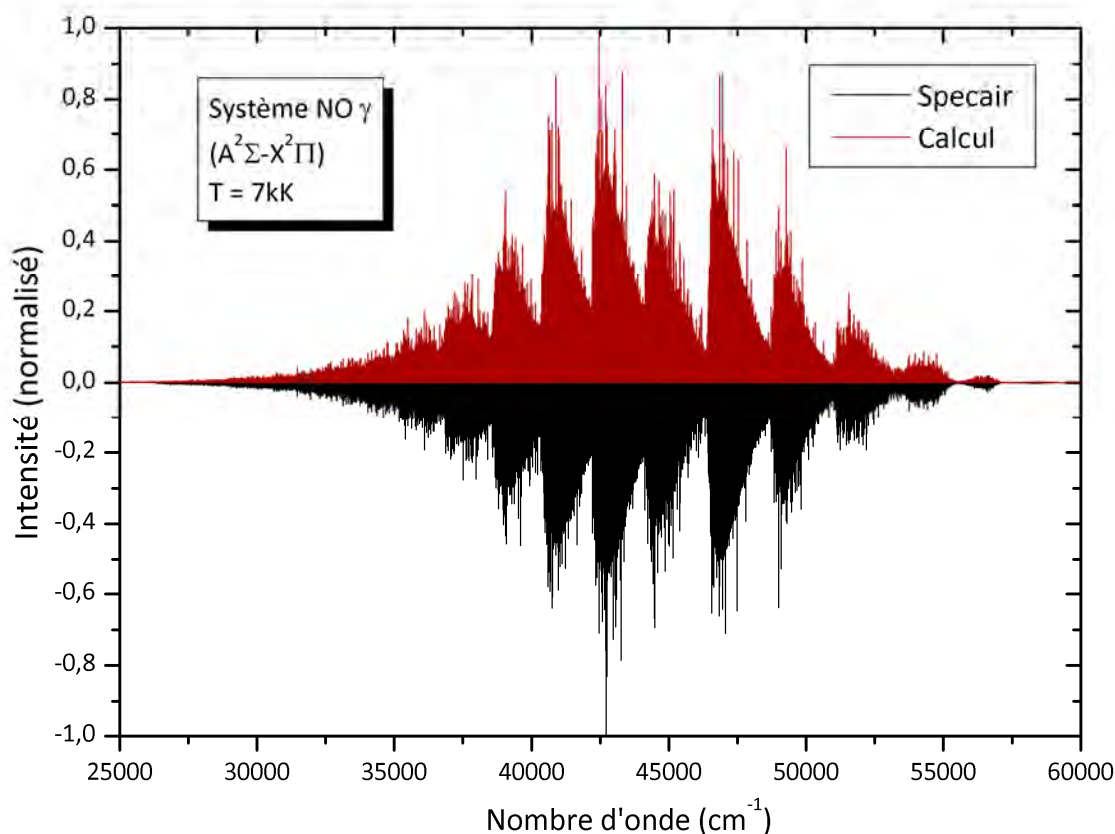
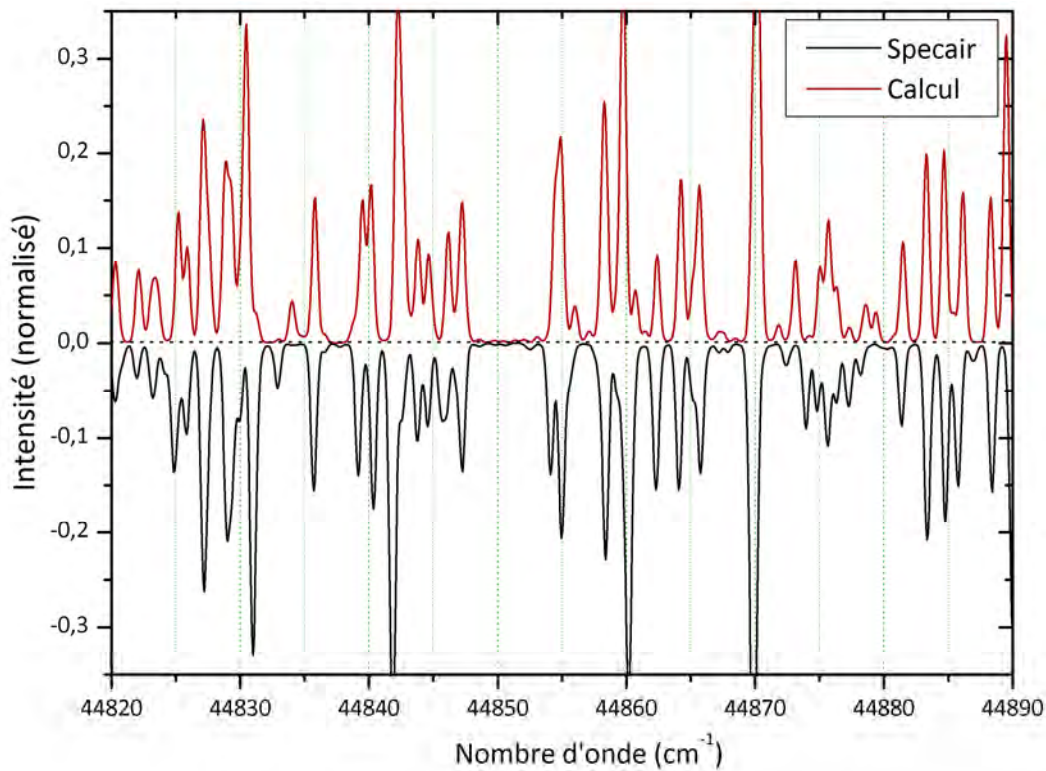


Figure II-18 : Comparaison du spectre du système A-X de NO à 7kK simulé à l'aide de notre base de données avec le logiciel LIFBASE.



**Figure II-19 : Comparaison du spectre du système A-X de NO à 7kK simulé à l'aide de notre base de données avec le logiciel LIFBASE**

Ce type de comparaison permet à la fois une validation de la procédure de calcul des énergies, de la procédure de calcul des probabilités de transitions rovibrationnelles que nous avons mis en place dans ce mémoire, ainsi que la validation des tables de coefficients de Hönl-London utilisées. Les écarts maximum observés concernent les transitions  $^3\Pi - ^3\Pi$  pour lesquels nous avons utilisé les formules approchées de Budó [BUD36] pour décrire les niveaux d'énergie. Pour ce type de transition les écarts observés peuvent atteindre quelques  $\text{cm}^{-1}$  pour les niveaux rotationnels élevés.

Enfin, certains systèmes moléculaires n'ont pu être validés faute de comparaison possible avec la littérature. Dans ce cas, nous avons simplement validé les positions des raies et les durées de vie radiatives obtenues, dans le cas des systèmes de  $\text{CH}^+$  et  $\text{H}_2$  par exemple. Ces systèmes électroniques ont été calculés à l'aide de la procédure décrite dans cette section et validée pour tous les systèmes électroniques des mélanges  $\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ .

## ***II.3. Calcul des bandes moléculaires polyatomiques***

Le rayonnement des molécules polyatomiques peut être d'un intérêt crucial lorsque d'une part, on s'intéresse au rayonnement émis par un plasma dans la région infrarouge, et d'autre part lorsqu'on s'intéresse de près au comportement des régions froides. Ces régions sont en général traitées comme des régions uniquement absorbantes, ce qui sera le cas comme nous le verrons quand la région chaude du centre de l'arc a une température élevée. Nous montrerons cependant au chapitre IV que leurs propriétés émissives ne peuvent pas *a priori* être négligées aussi facilement dans le cas où la région centrale de l'arc est de température intermédiaire ou faible. Dans le cas d'un milieu de température maximale inférieure à 4-8kK par exemple, les régions plus froides vont alors se comporter comme des régions très complexes où émission et absorption vont être mises en concurrence.

Ceci justifie la nécessité d'une modélisation la plus complète possible des propriétés absorbantes et émissives des molécules polyatomiques par la prise en compte des spectres de transitions rovibrationnelles. Les exemples de compositions de plasma commentés au chapitre I pour des mélanges divers, montrent la prépondérance de ce type de molécules pour des températures inférieures à 3-5kK. Nous distinguerons deux molécules polyatomiques principales,  $CO_2$  et  $H_2O$  persistant dans la composition jusqu'au-delà de 4kK pour certains mélanges et nécessitant un traitement particulier comme nous le verrons par la suite. Les autres molécules polyatomiques considérées dans ce mémoire disparaissent rapidement de la composition quand la température augmente et seront traitées jusqu'à 2kK.

### ***II.3.1. Bases théoriques***

Le calcul systématique, pour chaque température, des raies polyatomiques ne peut être effectué à l'aide d'une approche analogue à celle utilisée dans le cas des molécules diatomiques du fait de la trop grande complexité de la structure interne des molécules polyatomiques.

Pour cette raison, nous avons modélisé ce type de rayonnement à partir des bases de données en libre accès proposant pour chaque transition individuelle : les niveaux d'énergie, leurs poids statistiques respectifs, les probabilités de transition et les paramètres d'élargissement permettant de décrire la raie. Les probabilités de transition proposées se présentent sous la forme de coefficients d'Einstein totaux, incluant directement les facteurs de Hönl-London (intensité relative des branches rotationnelles) et les facteurs de Hernan-Wallis (dépendance rotationnelles des probabilités de transition).

L'émissivité intégrée d'une raie rovibrationnelle polyatomique s'exprime donc de façon analogue au cas diatomique à partir de la relation :

$$\epsilon_{hb} (W.m^{-3}.sr^{-1}) = \frac{n_h A_{hb} (hc\sigma_{hb})}{4\pi} \quad (II-127)$$

avec dans le cas particulier des molécules polyatomiques :

$$n_h = I_{iso} \frac{N_{tot} e^{-\frac{E_u}{k_B T}}}{g_n Q_{int}^{classique}} \quad (II-128)$$

avec  $Q_{int}^{classique}$  les fonctions de partition calculées en ne tenant volontairement pas compte du facteur de dégénérescence de spin nucléaire comme décrit dans le chapitre I.

Précisons que pour toutes les molécules polyatomiques considérées dans ce travail, nous avons pris en compte uniquement l'isotope majoritaire par cohérence avec les calculs de composition du chapitre I. L'abondance isotopique principale  $I_{iso}^P$  dépasse toujours 95% pour les molécules considérées, ce qui n'induit pas de cas critiques comme ce serait le cas avec les espèces chlorées, nous l'avons donc fixée à  $I_{iso} = 1$ .

Ceci nous permet de nous affranchir des considérations de spin nucléaire impliquant les poids statistiques entre isotopes d'une espèce. En effet, les bases de données HITRAN et HITEMP ont implémenté récemment [ŠJRG06] les dégénérescences correspondant aux poids statistiques issus du spin nucléaire dépendant ou indépendant des symétries nucléaires. Cet aspect prend son importance lorsque l'on s'intéresse aux réactions prenant en compte les isotopes et pour les réactions de transmutation. Dans notre cas, ces poids nucléaires seront éliminés par convention car ils introduisent uniquement la création d'une entropie supplémentaire plus ou moins fictive. Pour ces raisons, nous avons simplement multiplié nos fonctions de partitions dans la formule II-19 par la dégénérescence nucléaire  $g_n$  pour conserver la cohérence avec les poids statistiques utilisés.

Nous avons utilisé la définition des fonctions de partition proposée par Goldman et al. [GGPF00] tenant compte du spin nucléaire. Cette dégénérescence s'exprime, pour les températures supérieures à 300 K qui nous intéressent ici, par le produit des dégénérescences de spin de chacun des noyaux composant la molécule comme suit :

$$g_n = \prod_i^{N_{nuclei}} (2I_i + 1) \quad (II-129)$$

$I_i$  représente le spin nucléaire du noyau correspondant :  $I_C = 0$  pour  $^{12}C$ ,  $I_O = 0$  pour  $^{16}O$ ,  $I_N = 1$  pour  $^{14}N$  et  $I_H = 1/2$  pour  $^1H$ .

Nous sommes en mesure d'effectuer la description point par point de chacune des raies polyatomiques à l'aide d'un profil de Voigt et des paramètres d'élargissement collisionnels exprimés par convention sous la forme :

$$\gamma_{coll}(cm^{-1}) = \gamma_0(T_{ref}) \cdot P \cdot \left(\frac{T_{ref}}{T}\right)^n \quad (II-130)$$

Les bases de données utilisées fournissent deux types d'élargissement collisionnels, les paramètres d'élargissement dus aux perturbations des espèces présentes dans l'air, et les paramètres d'élargissement correspondant à la perturbation des niveaux de la molécule par les espèces de même type (self-broadening). Les milieux considérés pour notre base de données n'étant pas limités au cas de l'air, nous avons considéré que la totalité des phénomènes d'élargissement des raies pour une molécule donnée étaient causés par des molécules du même type et nous avons affecté une pondération de 1 au « self-broadening ». Ceci sous-tend deux hypothèses fortes mais cependant assez proches de la réalité :

- L'espèce considérée domine totalement la composition et les perturbations par les autres espèces composant le milieu peuvent être négligées.
- Dans le cas où l'hypothèse précédente n'est pas vérifiée, cela revient à considérer un comportement identique des perturbations causées par toutes les molécules du mélange, identiques à l'espèce perturbée ou non.

Cette deuxième hypothèse n'est évidemment jamais strictement valide mais le fait qu'à faible température la composition soit totalement dominée par les espèces moléculaires, et le caractère assez homogène des coefficients d'élargissement quelle que soit la molécule polyatomique considérée, tend à justifier cette approche.

## ***II.3.2. Calcul des spectres lié-lié polyatomiques***

### ***II.3.2.1. Molécule CO<sub>2</sub>***

Pour le dioxyde de carbone CO<sub>2</sub>, nous avons utilisé la base de données CDSD-4000 de Tachkun et Perevelov [TAPE11] qui apparaît comme la plus complète parmi les bases de données en accès libre. En effet cette base de données permet de calculer le rayonnement émis par les molécules CO<sub>2</sub> à haute température, jusqu'à 5000K, car sont implémentées un très grand nombre de transitions « chaudes » manquant systématiquement dans les bases de données élaborées à température ambiante. La température de validité maximale de 5000K apparaît, au vu des calculs de composition que nous avons, largement suffisante pour les applications qui nous intéressent. L'intervalle spectral couvert par cette base de données correspond à 226-8.310 cm<sup>-1</sup>, dans la région infrarouge lointaine.

### ***II.3.2.2. Molécule H<sub>2</sub>O***

Pour la vapeur d'eau H<sub>2</sub>O, nous avons retenu la base de données HITEMP de Rothman et al. [RGBD10] qui est en fait une extension de la base de données HITRAN [RGG09] pour les « hautes » températures. De nombreuses transitions « chaudes » manquantes dans la base de données HITRAN sont ainsi implémentées dans HITEMP, permettant de calculer le rayonnement de la molécule H<sub>2</sub>O jusqu'à 4000K. Cette limite paraît largement suffisante pour les mélanges considérés dans notre étude, la molécule H<sub>2</sub>O disparaissant rapidement quand la température augmente. L'intervalle spectral couvert par cette base de données correspond à 0-30.000 cm<sup>-1</sup> correspondant en théorie à une région allant de l'infrarouge lointain au visible et UV proche. En pratique ce type de rayonnement sera tout de même majoritairement situé dans l'infrarouge à basse température.

#### **II.3.2.2.1. Optimisation du temps de calcul pour les bases de données CDSD-4000 et HITEMP**

Ces bases de données sont, sous leur forme initiale, trop volumineuses pour être utilisées systématiquement en routine pour une description point par point. En effet, ces bases de données contiennent respectivement 628.324.254 transitions pour le CO<sub>2</sub> et 114.241.164 transitions pour H<sub>2</sub>O, correspondant à plusieurs dizaines de Go de mémoire.

Pour cette raison, nous avons pragmatiquement décidé de restreindre ces bases de données en limitant le nombre de raies à considérer pour un intervalle de température donné par un pré-tri sur trois critères. Ainsi, pour chaque intervalle de température de 500K, nous avons retenu uniquement les transitions contribuant significativement soit en émission en milieu optiquement mince, soit en absorption, soit en émission dans le cas d'un milieu optiquement épais (CEN avec  $R_p = 5\text{cm}$ ). Si une raie satisfait un seul de ces trois critères en comparaison avec le maximum caractéristique pour chaque critère à cette température donnée ( $10^{-6}$ ), nous l'avons réécrite dans une base partielle de données correspondant à cet intervalle de température.

Ainsi par exemple, au lieu des 600 millions de raies pour CO<sub>2</sub>, nous parvenons à diviser cette quantité par un facteur 30 environ dans le pire des cas, ce qui a pour conséquence de réduire le temps de calcul d'un facteur globalement équivalent tout en maintenant une erreur minimale quelles que soient les conditions physiques régnant au sein du milieu.

#### **II.3.2.3. Autres molécules polyatomiques**

Hormis ces deux molécules bien connues et très étudiées dans la littérature, certaines autres molécules polyatomiques peuvent potentiellement avoir une importance sur le rayonnement d'un plasma à basse température. Nous avons décidé de les prendre en compte à l'aide de la base de données HITRAN [RGG09]. Certes, cette base de données a été élaborée à température ambiante et certaines raies « chaudes » sont manquantes pour des températures plus élevées, mais les molécules lourdes qui vont nous intéresser ici ne sont que rarement présentes significativement dans la composition au-dessus de 1000K. Ainsi, la base de



données HITRAN semble plutôt bien adaptée à la description du rayonnement émis par ces espèces dans les régions périphériques très froides.

Cette base de données étant beaucoup plus légère que les précédentes, nous avons choisi de décrire 16 espèces polyatomiques (autres que  $CO_2$  et  $H_2O$ ) présentes dans la base de données HITRAN et dans la composition de nos mélanges  $C_wH_xO_yN_z$ . Nous avons ainsi décrit les spectres d'absorption des molécules suivantes à l'aide des paramètres caractéristiques de chaque raie fournis par HITRAN :

- |           |            |            |
|-----------|------------|------------|
| - $O_3$ , | - $HNO_3$  | - $C_2H_6$ |
| - $N_2O$  | - $H_2CO$  | - $HCOOH$  |
| - $CH_4$  | - $HCN$    | - $HO_2$   |
| - $NO_2$  | - $H_2O_2$ | - $C_2H_4$ |
| - $NH_3$  | - $C_2H_2$ | - $CH_3CN$ |

Cela consiste à décrire au total 700.000 raies, ce qui n'a pas nécessité l'application du pré-tri décrit auparavant. Nous avons pris en compte ce type de rayonnement jusqu'à 2kK pour les molécules présentes dans le mélange considéré, tout en gardant à l'esprit les limites de cette base de données pour des températures au-delà de 1kK.



## ***II.4. Continuum atomique et continuum moléculaire***

Nous avons étudié en détail dans les sections précédentes les divers mécanismes responsable de l'émission ou absorption discrète d'énergie au sein du plasma formant les spectres de raies atomiques et moléculaires. Nous allons maintenant nous intéresser aux processus radiatifs mettant en jeu des transitions faisant intervenir au moins un état libre. Cette composante continue, superposée aux spectres de raies, résulte de la somme des processus entre états lié-libre et libre-libre de nature atomique et moléculaire.

### ***II.4.1. Continuum atomique***

Le continuum atomique résulte principalement de deux types de phénomènes :

- Les transitions entre états liés et libres au cours duquel un électron libre est capté (ou éjecté) par un atome ou un ion engendrant ainsi une réorganisation de la structure électronique interne. L'attachement radiatif et la recombinaison radiative font partie de ces phénomènes.
- Les transitions libre-libre correspondant au rayonnement de freinage (ou bremsstrahlung) au cours desquelles un électron libre voit sa trajectoire ou sa vitesse modifiée. Il en résulte l'émission ou l'absorption d'un photon donnant lieu au rayonnement de freinage.

La théorie concernant le continuum atomique a été largement décrite dans les travaux de Gleizes et al. [GLGR89], Liani et al. [LRBR97] et Cressault [CRES01]. Nous allons cependant rappeler les bases du calcul pour les différentes contributions.

#### ***II.4.1.1. Recombinaison radiative et photoionisation :***

La recombinaison radiative intervient lorsque un ion capture un électron pour former un ion (ou un atome), le processus inverse correspondant alors à la photoionisation tel que :



Ce phénomène peut avoir un impact très important sur l'émission continue des plasmas thermiques. A l'équilibre thermodynamique local (ETL), l'expression du coefficient d'émission monochromatique est donnée par Gleizes et al. [GLGR89] :

$$\varepsilon_{\nu}(T) = C_1 \frac{n_e n_{Z+}}{Q_{int}^{Z+}(T)} \frac{Z^2}{\sqrt{T}} \left[ 1 - \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] g_1^{Z+} \xi_{(Z-1)}^+( \nu, T) \quad (\text{II-132})$$

avec  $n_e$  la densité électronique,  $n_{Z+}$  et  $g_1^{Z+}$  respectivement la densité de l'ion  $A^{Z+}$  et le poids statistique de son premier niveau.

Cette formule nécessite la connaissance du facteur de Biberman-Schlüter  $\xi_{(Z-1)^+}(\nu, T)$  introduit par Biberman et Norman [BINO60][BINU61]. Ce facteur, représentant une correction nécessaire au modèle classique hydrogénoïde, a été calculé par Hofsaess pour l'oxygène, le carbone et l'azote [HOFS79] selon la méthode du potentiel écranté de Thomas-Fermi. Il se calcule comme suit :

$$\xi_{(Z-1)^+}(\nu, T) = \frac{\left(\frac{c}{\nu}\right)^3 \exp\left(\frac{E_{\infty}^{(Z-1)^+} - \Delta E}{k_B T}\right) \left[\sum_i g_1^{(Z-1)^+} \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) \sigma_i(\nu)\right]}{C_2 Z^2 g_1^{Z+T} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1\right]} \quad (\text{II-133})$$

avec  $E_{\infty}^{(Z-1)^+}$  la première limite d'ionisation de  $A^{(Z-1)^+}$ ,  $\Delta E$  l'abaissement du potentiel d'ionisation (API),  $\sigma_i(\nu)$  la section efficace de photoionisation du niveau  $i$ . Les constantes  $C_1$  et  $C_2$  sont définies par :

$$C_1 = \frac{16\pi \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)}{3c^2 \sqrt{6k_B \pi m_e^3}} \quad (\text{II-134})$$

$$C_2 = \frac{32k_B \pi^2 \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right) \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)}{3\sqrt{3}\hbar c^4} \quad (\text{II-135})$$

Pour les niveaux hauts de l'hydrogène, nous avons utilisé les expressions données par Okuda et al. [OUMM80] basées sur l'approximation hydrogénoïde pour calculer le coefficient d'émission monochromatique :

$$\varepsilon_{\nu}(T) = C_3 \frac{n_e n_Z Z^4}{c\sqrt{T^3}} \exp\left(-\frac{h\nu + Z\Delta E}{k_B T}\right) S \quad (\text{II-136})$$

avec :

$$S = \sum_i \frac{g_i^{(Z-1)^+}}{n_i^5} \exp\left(\frac{E_{\infty}^{(Z-1)^+} - E_i^{(Z-1)^+}}{k_B T}\right) + \frac{1}{g_0^{(Z-1)^+}} \sum_{n=n_1}^{n_2} \frac{1}{n^3} \exp\left(-\frac{Z^2 E_H}{n^2 k_B T}\right) \quad (\text{II-137})$$

$n_i$  représente le nombre quantique principal du niveau d'énergie  $E_i$  de l'atome,  $g_0^{(Z-1)^+}$  et  $g_i^{(Z-1)^+}$  sont respectivement le poids statistique du niveau fondamental et du niveau  $i$  de  $A^{(Z-1)^+}$  et la constante  $C_3 = 5,15 \cdot 10^{-38}$  en  $J \cdot m^4 \cdot K^{\frac{3}{2}} \cdot sr^{-1} \cdot s^{-1}$ .

La sommation selon  $i$  du terme de gauche s'effectue selon la condition :

$$E_i^{(Z-1)^+} \geq E_\infty^{(Z-1)^+} - \Delta E - h\nu \quad (\text{II-138})$$

Les valeurs de  $n_1$  et  $n_2$  ont été définies dans les travaux de Gongassian [GONG86] telles que :

$$n_1 = Z \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{\frac{hc}{\lambda} + Z\Delta E_Z}} \text{ et } n_2 = Z \sqrt{\frac{E_{Ryd}}{Z\Delta E_Z}} \quad (\text{II-139})$$

avec  $E_{Ryd}$  l'énergie de Rydberg égale à  $109737,3177 \text{ cm}^{-1}$ .

#### **II.4.1.2. Attachement radiatif et photodétachement :**

L'attachement radiatif a lieu lorsqu'un atome électronégatif capture un électron pour former un ion négatif s'accompagnant de l'émission d'un photon tel que :



$h\nu = E_a - E_{e^-}$ , avec  $E_a$  l'affinité électronique de l'atome et  $E_{e^-}$  l'énergie cinétique de l'électron.

Cette contribution a été implémentée du fait de la présence des ions négatifs O-, C-, N- et H- dans notre composition. L'expression du coefficient d'émission monochromatique est obtenue à partir des travaux de Gleizes et al. [GLGR89] :

$$\varepsilon_\nu(T) = \frac{2h\nu^3}{c^2} \exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) n_{A^-} \sigma_{det}^-(\nu) \quad (\text{II-141})$$

avec  $n_{A^-}$  la densité de l'ion négatif. Ce calcul requiert les sections efficaces de photodétachement  $\sigma_{det}^-(\nu)$  pour chacune des espèces qui sont extraites des travaux de Robinson et Geltman [ROGE67] pour l'oxygène et l'azote, de D'Yachkov et al. [DGKV78] pour le carbone et enfin de McDaniel [MCDA64] pour l'hydrogène.

#### **II.4.1.3. Rayonnement de freinage et bremsstrahlung inverse :**

Le phénomène de rayonnement de freinage est causé par l'interaction entre les électrons du plasma et le champ électromagnétique créé par les ions et atomes au voisinage du noyau. La variation d'énergie cinétique s'opère alors par l'émission d'un photon de freinage lorsque l'énergie cinétique de l'électron diminue, ou à l'absorption d'un photon de bremsstrahlung inverse si l'électron gagne de l'énergie cinétique par accélération dans le champ de potentiel. Nous distinguerons le cas où l'électron interagit avec un atome du cas où celui-ci interagit avec un ion.

**Rayonnement de freinage électron-atome :**

L'interaction entre un électron et un atome peut être décrite par la réaction suivante :



avec  $h\nu = \frac{1}{2}(v_i - v_f)$  ,  $v_i$  et  $v_f$  étant respectivement les vitesses initiale et finale de l'électron.

Si l'électron interagit au voisinage d'un atome, le coefficient d'émission monochromatique obéit à la relation donnée par Cabannes et Chapelle [CACH71] :

$$\varepsilon_\nu(T) = C_7 n_A n_e T^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) G(\nu, T) \quad (\text{II-143})$$

avec  $n_A$  et  $n_e$  respectivement la densité des atomes neutres et des électrons. La constante  $C_7$  vaut  $3,42 \cdot 10^{-43}$ . Le facteur de Gaunt  $G(\nu, T)$  représente la section efficace élastique totale intégrée selon une distribution Maxwellienne des vitesses à l'aide de la procédure de Gauss-Laguerre :

$$G(\nu, T) = \int_0^\infty \sigma_{ea}(x_0 + y) (x_0 + y)^2 \exp(-y) dy \quad (\text{II-144})$$

avec :

$$x_0 = \frac{h\nu}{k_B T} \text{ et } y = \frac{m_e v_i^2}{2k_B T} - x_0 = \frac{1}{k_B T} \left( \frac{1}{2} m_e v_f^2 \right) \quad (\text{II-145})$$

Le calcul requiert les sections efficaces de collision élastique électron-atome  $\sigma_{ea}$ . Nous avons utilisé les données publiées par Neynaber et al [NMRT63][NMRT61A][NMRT61B] et Robinson et Geltman [ROGE67] pour le carbone, l'azote, l'oxygène et l'hydrogène.

**Rayonnement de freinage électron-ion :**

L'interaction entre un électron et un ion peut être décrite par la réaction suivante :



Nous considérerons que l'électron interagit uniquement avec le champ électrique de l'ion considéré selon l'hypothèse des collisions binaires. Le coefficient d'émission monochromatique du phénomène d'interaction électron-ion est donné par la relation issue des travaux de Gleizes et al. [GLGR89] selon l'hypothèse hydrogénoïde comme suit :

$$\varepsilon_\nu(T) = C_5 Z^2 \frac{n_{A^{Z+}} n_{e^-}}{T^{\frac{1}{2}}} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) G(\nu, T) \quad (\text{II-147})$$

avec  $n_{A^{Z+}}$  et  $n_{e^-}$  respectivement la densité des ions et des électrons. La constante  $C_5$  vaut  $5,44 \cdot 10^{-52}$ . Le facteur de Gaunt  $G(\nu, T)$  joue un rôle correctif analogue au facteur de Biberman utilisé lors de la recombinaison radiative. Ce facteur de Gaunt est obtenu à partir des sections efficaces de Kramers pour les interactions libre-libre. Nous obtenons alors le facteur de Gaunt par intégration des sections efficaces différentielles selon une distribution Maxwellienne des vitesses à l'aide d'une procédure d'intégration de Gauss-Laguerre. Ainsi :

$$G(\nu, T) = \int g_{l-l}(y, \nu, T) e^{-y} dy \text{ avec } y = \frac{m_e v_f^2}{2k_B T} = \frac{m_e v_i^2}{2k_B T} - \frac{h\nu}{k_B T} \quad (\text{II-148})$$

avec :

$$g_{l-l}(y, \nu, T) = \frac{\sigma_{l-l}(v_i, \nu)}{\sigma_{l-l}^K(v_i, \nu)} \text{ avec } \sigma_{l-l}^K(v_i, \nu) = \frac{64\pi^4 m_e}{3h^6 c \sqrt{3}} \left(\frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\right)^5 \frac{Z^4}{v^3 n^5} \quad (\text{II-149})$$

avec  $\sigma_{l-l}$  la section efficace de transition libre-libre,  $\sigma_{l-l}^K$  la section efficace classique de Kramers pour les transitions libre-libre et  $g_{l-l}$  le facteur de Gaunt libre-libre sous l'approximation hydrogénoïde.

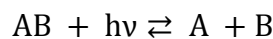
Les facteurs de Gaunt ont été obtenus à l'aide des tables de  $g_{l-l}$  de Grant [GRAN58] en se basant sur les travaux de Karzas et Latter [KALA61] et sur la méthode quadratique de Cabannes et Chapelle [CACH71].

## II.4.2. Continuum moléculaire

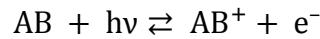
Le continuum moléculaire a été pris en compte dans nos calculs du fait de la concentration importante d'espèces moléculaires à basse température. En effet, celles-ci deviennent prépondérantes sur la composition du plasma pour des températures inférieures à 7-10kK. Cette contribution n'affecte que très faiblement les propriétés émissives d'un plasma, dominées par l'aspect atomique à haute température et par le rayonnement discret moléculaire à basse température. Cependant le continuum moléculaire peut avoir un impact majeur sur l'absorption, au sein des régions périphériques froides d'un arc électrique, du rayonnement provenant des régions chaudes du centre de l'arc. Le continuum moléculaire aura alors pour effet de bloquer une part importante du rayonnement ultra-violet.

Le continuum moléculaire provient de trois phénomènes majoritaires qui sont :

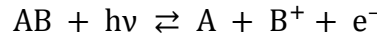
La photodissociation simple correspondant à la dissociation d'une molécule par absorption d'un photon :



La photoionisation simple correspondant à l'arrachement d'un électron lié par absorption d'un photon :



- La photoionisation dissociative correspondant à la dissociation de la molécule associée à l'émission d'un photon liant par absorption d'un électron :



En théorie, le calcul des sections efficaces décrivant ces divers processus devrait être effectué état par état sur toute la structure interne de la molécule, c'est-à-dire en prenant en compte les contributions partielles provenant de chacun des niveaux électroniques, vibrationnels, rotationnels, etc. Cependant, en raison de la quantité et de la complexité des états moléculaires, de données disponibles souvent incomplètes pour caractériser chaque état moléculaire, et du temps de calcul important qui devrait être dévoué en routine à cette tâche, nous avons pragmatiquement choisi d'utiliser directement les sections efficaces expérimentales extraites de la littérature correspondant aux différents phénomènes. Malheureusement, la plupart des mesures de sections efficaces moléculaires ont été effectuées à température ambiante et à pression atmosphérique. Il s'avère alors indispensable de poser deux hypothèses fortes afin de pouvoir appréhender le calcul du continuum moléculaire :

- Le peuplement des espèces moléculaires sera considéré exclusivement sur le niveau fondamental. Cette hypothèse devient valide à mesure que la température devient faible, là où les densités moléculaires sont très importantes.
- Les sections efficaces des divers processus du continuum moléculaire seront considérées constantes en fonction de la température. Nous avons donc considéré que la section efficace des divers processus dépendait uniquement du nombre d'onde, c'est-à-dire de l'énergie du photon qui entre en jeu dans la réaction.

Sous ces deux hypothèses fortes, pour une molécule donnée, le coefficient d'absorption monochromatique  $\kappa'_\sigma$  (corrigé de l'émission induite) peut être approximé selon la formule :

$$\kappa'_{\sigma,CM} = N_{molec}(T) \Sigma_{Tot,i}^{300K}(\sigma) \left( 1 - e^{-\frac{hc\sigma}{k_B T}} \right) \quad (II-150)$$

avec  $N_{molec}(T)$  la densité totale de l'espèce moléculaire à la température T en  $m^{-3}$  et  $\Sigma_{Tot}(\sigma)$  la section efficace totale de photoabsorption du continuum en  $m^2$ .

La section efficace totale de photoabsorption du continuum  $\Sigma_{Tot,i}(\sigma)$  pour une molécule donnée correspond à la somme des processus lié-libres :



$$\Sigma_{\text{Tot},i}(\sigma) = \Sigma_{\text{pd},i}(\sigma) + \Sigma_{\text{pi},i}(\sigma) + \Sigma_{\text{pid},i}(\sigma) \quad (\text{II-151})$$

Dans ce travail, nous avons considéré toutes les espèces moléculaires impliquées dans des mélanges  $C_wH_xO_yN_z$  pour lesquelles nous avons pu obtenir dans la littérature des sections efficaces totales ou partielles. Plus de 100 références ont été considérées au total pour obtenir les courbes de sections efficaces des molécules sélectionnées. Les références principales correspondant à chacune des molécules prises en compte dans le calcul des continua moléculaires ont été regroupées dans le tableau II-28. Il est impératif de soustraire la contribution provenant des systèmes de bandes moléculaires des sections efficaces trouvées dans la littérature afin de ne pas compter deux fois la contribution lié-lié. En pratique, nous avons obtenu la section efficace totale de photoabsorption pour une molécule donnée en compilant dans un premier temps les multiples sources référencées dans le tableau II-28 puis nous avons retenu la section efficace totale la plus cohérente par recoupement des diverses courbes obtenues.

**Tableau II-28 : Références principales utilisées pour la reconstruction des sections efficaces de photoabsorption pour chaque molécule considérée**

<i>Molécule</i>	<i>Références</i>	<i>Molécule</i>	<i>Références</i>
C <sub>2</sub>	[PRSR83][PACS85]	N <sub>2</sub> O	[REDA77][THHR63]
H <sub>2</sub>	[KELL73][YASD98]	NH <sub>3</sub>	[SUWE55][THHR63][WASO00]
O <sub>2</sub>	[FETO92]	NO <sub>2</sub>	[BALL76][HBJM97][NAKW59]
N <sub>2</sub>	[FETO92]	CH <sub>4</sub>	[LCJO73][REDA77][MECO64]
CO	[CODE00][REDA77][COMO65]	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	[LCJO73][MECO64]
CH	[BANE78][WAKE72]	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	[LCJO73][MECO64]
OH	[NELE84][NELE84]	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	[LCJO73][MECO64]
NO	[WAMS67][KRBE76][LCJO73]	H <sub>2</sub> O	[THHR63][MECO64][HUDS74]
CN	[RSSS95]	CO <sub>2</sub>	[LCJO73][REDA77][HUDS74]

À titre d'exemple, nous avons représenté sur les figures II-20 et II-21 les coefficients d'absorption monochromatiques obtenus dans le cas d'un mélange d'air pur et CO-H<sub>2</sub> de ratio 1 à 1kK et 5kK.

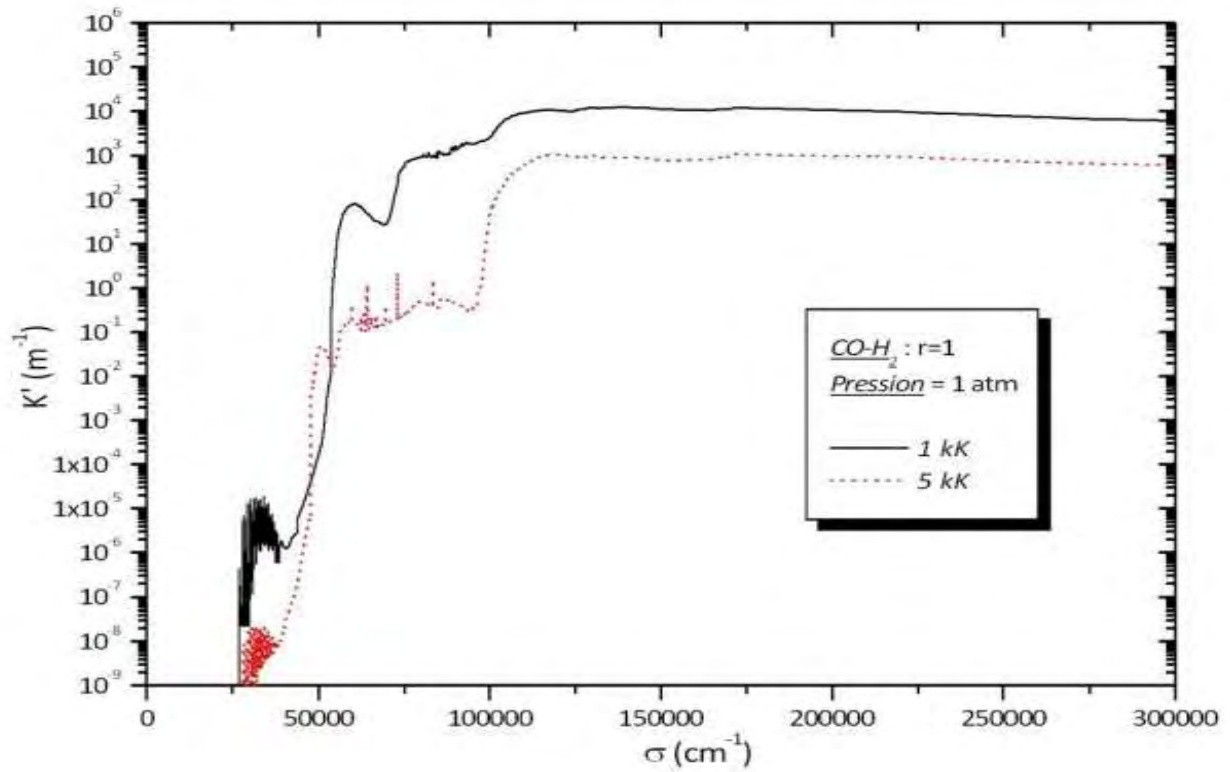


Figure II-20 : Coefficients d'absorption monochromatiques du continuum moléculaire pour un plasma de  $\text{CO}/\text{H}_2$  ( $r=1$ ) à 1kK et 6kK à pression atmosphérique.

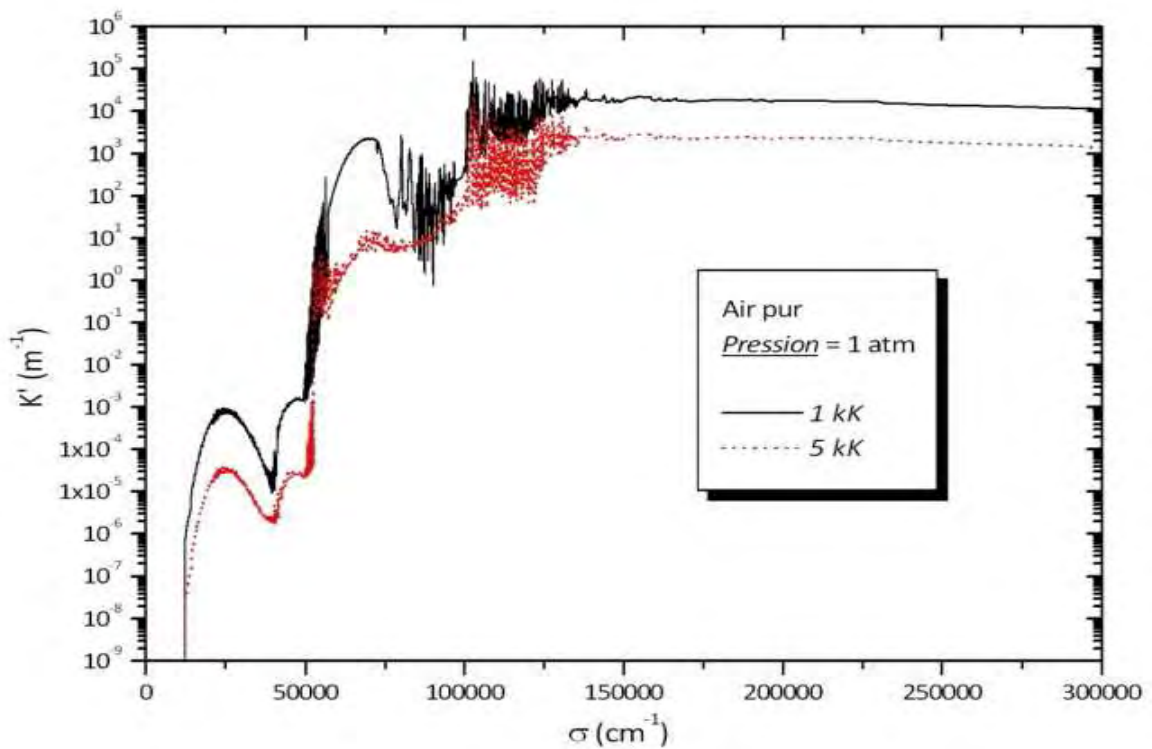


Figure II-21 : Coefficients d'absorption monochromatiques du continuum moléculaire pour un plasma d'air à 1kK et 6kK à pression atmosphérique.

## II.5. Coefficient d'absorption total

Les spectres d'absorption monochromatiques  $\kappa'_\sigma(T, P, x_i)$  pour un mélange donné de fractions molaires  $x_i$  ont été obtenus par sommation des spectres obtenus pour chacune des contributions lié-lié, lié-libre et libre-libre. Ainsi, pour une température, une pression, et une composition donnée :

$$\kappa'_\sigma = \kappa'_{\sigma,RA} + \kappa'_{\sigma,CA} + \kappa'_{\sigma,BM-diatomique} + \kappa'_{\sigma,BM-triatomique} + \kappa'_{\sigma,CM} \quad (\text{II-152})$$

### II.5.2. Définition du pas variable

Afin de conjuguer d'une part une description optimale des détails des spectres et d'autre part une optimisation du temps de calcul, nous avons utilisé un pas spectral variable en nombre d'onde, en température et en pression. Le pas spectral utilisé pour la description des spectres de raies doit être inférieur au tiers de la demi-largeur à mi-hauteur afin de décrire les détails les plus fins et permettre un traitement suffisant l'absorption des raies lors du calcul du transfert radiatif avec une précision satisfaisante.

Nous avons défini le pas variable en nombre d'onde  $\Delta\sigma(\sigma)$  (en  $\text{cm}^{-1}$ ) comme suit :

$$\Delta\sigma(\sigma, T, P) = A(T) \sigma + B(T, P) \quad (\text{II-153})$$

Le terme  $A(T) \sigma$  correspond à un tiers de l'élargissement minimal intrinsèque des raies moléculaires, c'est-à-dire à l'élargissement par effet Doppler pour la molécule diatomique la plus lourde considérée dans ce mémoire, la molécule  $O_2$ . Ainsi :

$$A(T) = \frac{1}{3} \sqrt{\frac{2k_B T \ln 2}{m_{O_2} c^2}} = 2,1 \cdot 10^{-8} \sqrt{T} \quad (\text{II-154})$$

Il existe bien entendu des molécules polyatomiques plus lourdes dans notre mélange mais leur rayonnement opère dans la région de l'infrarouge lointain, là où l'effet Doppler devient minoritaire devant les élargissements collisionnels. Le second terme  $B(P)$  permet de limiter le pas spectral dans la région infrarouge. Ce terme correspond à l'élargissement collisionnel minimal à la température voulue et dépendant de la pression que nous avons estimé à :

$$B(T, P) = \text{MIN} \left( 0,05P \left( \frac{273}{T} \right)^{0,7}, 10^{-2} \right) \quad (\text{II-155})$$

Nos spectres radiatifs à haute résolution spectrale ont donc été décrits sur un nombre de points compris entre  $7,2 \cdot 10^6$  (300K et 1bar) et  $1,0 \cdot 10^6$  (30kK et 100bar), couvrant une gamme spectrale allant de l'infrarouge lointain ( $100 \text{ cm}^{-1}$ ) jusqu'à l'UV lointain ( $300.000 \text{ cm}^{-1}$ ).

### II.5.3. Limitation de l'intervalle de description spectrale des raies

En théorie, chaque profil de raie devrait être décrit sur la totalité du domaine spectral, impactant grandement le temps de calcul pour un gain de précision discutable. Par exemple, nous savons qu'un profil de raie purement Gaussien prend rapidement des valeurs négligeables à partir de quelques largeurs à mi-hauteur seulement.

La forme des profils de Voigt utilisés dépend uniquement du rapport des élargissements lorentziens et gaussiens. Ces profils sont alors multipliés par l'absorption intégrée de la raie pour donner les profils de raies. Nous avons étudié l'influence de ces deux paramètres sur la limitation de l'intervalle spectral sur lequel les ailes de chaque raie doivent être décrites pour satisfaire une précision imposée de 0,5%.

Les milieux étudiés n'étant pas en pratique optiquement minces, l'auto-absorption importante au centre des raies lors de la traversée du milieu tend à augmenter l'importance de la description des ailes pour les calculs de transfert radiatif. Ainsi, plus une raie sera susceptible d'être auto-absorbée fortement au centre, plus l'importance relative des ailes lointaines de celle-ci augmente. Le but était donc d'établir un critère permettant de définir la gamme spectrale optimale de description des raies en regard de l'incertitude acceptée sur les résultats. Nous avons considéré qu'une erreur numérique maximale de 0.5% quelles que soient les conditions de pression et température considérées, semblait acceptable au regard des incertitudes inhérentes aux types de calculs développés dans ce mémoire.

En pratique nous avons donc considéré une auto-absorption maximale des raies à l'aide du terme  $\exp(-0.05 \times \kappa'_\sigma)$  correspondant à un milieu isotherme sur une distance de 5cm avec  $\kappa'_\sigma$  exprimé en  $\text{m}^{-1}$ . Ainsi, nous avons déterminé une fonction  $N_{\gamma\text{lim}}(\kappa'(\sigma_0 - 0), \gamma_L/\gamma_D)$  ayant pour paramètres d'entrée le rapport des élargissements Gaussien et lorentzien et le coefficient d'absorption monochromatique au centre de la raie et donnant comme résultat les bornes jusqu'auxquelles il est nécessaire de décrire les ailes lointaines des raies. Cette méthode permet d'affecter le temps de calcul le plus adéquat possible à chaque raie en fonction de ses propriétés intrinsèques, améliorant le temps de calcul total de la procédure d'un facteur 10 environ.

## II.5.4. Émissivité intégrée des processus radiatifs pour un plasma $C_wH_xO_yN_z$ .

### II.5.4.1. Résultats obtenus pour le rayonnement discret d'un milieu optiquement mince

Dans un premier temps, afin de s'affranchir de la détermination d'une composition et d'une pression particulière, nous avons regroupé dans le tableau II-29 les résultats obtenus pour chacune des contributions discrètes prises en compte pour la description de plasmas de mélanges  $C_wH_xO_yN_z$ . Pour cela, nous avons calculé l'émissivité intégrée par espèce (atome<sup>-1</sup> ou molécule<sup>-1</sup>) sur tout le spectre pour chacune des contributions et pour un milieu optiquement mince.

**Tableau II-29 : Émissivité intégrée totale par espèce pour les processus d'émission lié-lié atomiques et moléculaires pour un milieu optiquement mince ( $W.sr^{-1}.espèce^{-1}$ )**

Espèces atomiques									
	$\epsilon_{tot}^0(T)$	1kK	3kK	5kK	7kK	9kK	11kK	13kK	15kK
<b>Carbone</b>	C	9.85(-31)	1.10(-23)	1.30(-18)	2.06(-16)	3.64(-15)	2.35(-14)	8.60(-14)	2.18(-13)
	C <sup>+</sup>	1.08(-44)	2.22(-26)	2.40(-20)	1.17(-17)	3.87(-16)	3.83(-15)	1.99(-14)	6.99(-14)
	C <sup>2+</sup>	-	3.47(-28)	1.47(-22)	6.28(-19)	6.76(-17)	1.33(-15)	1.04(-14)	4.70(-14)
	C <sup>3+</sup>	-	2.90(-24)	6.92(-19)	1.40(-16)	2.67(-15)	1.74(-14)	6.37(-14)	1.64(-13)
<b>Oxygène</b>	O	5.02(-35)	3.19(-27)	6.34(-21)	3.63(-18)	1.31(-16)	1.35(-15)	7.02(-15)	2.41(-14)
	O <sup>+</sup>	1.63(-40)	5.50(-29)	5.82(-25)	9.59(-21)	2.24(-18)	7.03(-17)	7.51(-16)	4.22(-15)
	O <sup>2+</sup>	-	2.81(-26)	7.69(-24)	4.71(-21)	9.67(-19)	3.23(-17)	3.72(-16)	2.25(-15)
	O <sup>3+</sup>	-	-	3.63(-25)	1.27(-21)	3.88(-19)	1.56(-17)	2.03(-16)	1.36(-15)
<b>Azote</b>	N	9.14(-37)	2.93(-27)	8.00(-21)	8.08(-18)	3.77(-16)	4.32(-15)	2.33(-14)	7.95(-14)
	N <sup>+</sup>	1.60(-32)	3.45(-26)	2.95(-22)	5.83(-19)	4.20(-17)	6.54(-16)	4.45(-15)	1.86(-14)
	N <sup>2+</sup>	-	7.85(-29)	3.62(-23)	1.31(-19)	1.35(-17)	2.62(-16)	2.10(-15)	9.98(-15)
	N <sup>3+</sup>	-	-	8.09(-25)	3.29(-21)	1.22(-18)	5.42(-17)	7.50(-16)	5.13(-15)
<b>Hydrogène</b>	H	9.72(-62)	1.80(-27)	1.29(-20)	1.13(-17)	4.95(-16)	5.54(-15)	2.97(-14)	1.00(-13)
Espèces moléculaires diatomiques									
	$\epsilon_{tot}^0(T)$	1kK	3kK	5kK	7K	9kK	11kK	13kK	15kK
CO	infrarouge	5.83(-21)	6.74(-20)	1.41(-19)	2.15(-19)	2.86(-19)	3.46(-19)	3.86(-19)	3.99(-19)
	4 <sup>ème</sup> positif	9.89(-52)	1.07(-24)	2.75(-19)	5.53(-17)	9.98(-16)	5.85(-15)	1.83(-14)	3.85(-14)
	3 <sup>ème</sup> positif	1.26(-64)	9.17(-30)	7.57(-23)	6.34(-20)	2.49(-18)	2.41(-17)	1.07(-16)	2.96(-16)
	Hopfield-Birge	7.18(-67)	1.01(-30)	1.23(-23)	1.09(-20)	4.11(-19)	3.73(-18)	1.55(-17)	3.97(-17)
	Angström	1.52(-67)	1.62(-31)	1.85(-24)	1.61(-21)	6.07(-20)	5.49(-19)	2.28(-18)	5.86(-18)

## II.5. Coefficient d'absorption total

CO <sup>+</sup>	Comet-Tail	3.01(-27)	1.31(-18)	7.96(-17)	4.62(-16)	1.15(-15)	1.91(-15)	2.54(-15)	2.98(-15)
	Baldet-Johnson	1.79(-42)	2.43(-23)	1.83(-19)	8.36(-18)	6.53(-17)	2.24(-16)	4.91(-16)	8.34(-16)
	1st negative	4.15(-41)	4.42(-22)	2.67(-18)	1.03(-16)	7.08(-16)	2.22(-15)	4.56(-15)	7.38(-15)
C <sub>2</sub>	Swan	1.49(-25)	1.83(-17)	6.53(-16)	2.71(-15)	5.57(-15)	8.39(-15)	1.08(-14)	1.28(-14)
	Ballik-Ramsay	6.72(-20)	2.30(-17)	8.01(-17)	1.40(-16)	1.92(-16)	2.34(-16)	2.66(-16)	2.90(-16)
	Deslandres-D'Azambuja	3.01(-34)	3.24(-20)	1.79(-17)	2.34(-16)	8.70(-16)	1.86(-15)	3.00(-15)	4.12(-15)
	Phillips	3.94(-21)	9.01(-18)	4.58(-17)	9.36(-17)	1.40(-16)	1.78(-16)	2.09(-16)	2.32(-16)
	Mulliken	1.18(-39)	6.82(-22)	2.11(-18)	5.97(-17)	3.59(-16)	1.07(-15)	2.23(-15)	3.74(-15)
	Fox-Herzberg	3.84(-38)	1.59(-21)	2.69(-18)	5.43(-17)	2.53(-16)	6.18(-16)	1.08(-15)	1.58(-15)
O <sub>2</sub>	Schuman-Runge	3.49(-43)	1.79(-22)	1.85(-18)	7.55(-17)	5.06(-16)	1.55(-15)	3.18(-15)	5.22(-15)
H <sub>2</sub>	B-X	5.04(-67)	1.52(-29)	3.94(-22)	5.08(-19)	2.45(-17)	2.72(-16)	1.39(-15)	4.52(-15)
	B'-X	2.36(-80)	1.68(-34)	1.92(-25)	1.20(-21)	1.36(-19)	2.57(-18)	1.89(-17)	7.94(-17)
	C-X	1.07(-72)	1.65(-31)	2.55(-23)	7.42(-20)	5.76(-18)	8.73(-17)	5.56(-16)	2.12(-15)
	D-X	9.14(-82)	7.48(-35)	1.48(-25)	1.24(-21)	1.72(-19)	3.76(-18)	3.09(-17)	1.42(-16)
CH	X-X	2.66(-20)	4.35(-19)	8.22(-19)	1.06(-18)	1.18(-18)	1.24(-18)	1.27(-18)	1.28(-18)
	A-X	2.03(-28)	8.52(-19)	5.75(-17)	2.93(-16)	6.59(-16)	1.05(-15)	1.42(-15)	1.74(-15)
	B-X	5.14(-30)	1.12(-19)	6.86(-18)	2.98(-17)	5.89(-17)	8.54(-17)	1.07(-16)	1.24(-16)
	C-X	4.00(-33)	5.25(-20)	1.40(-17)	1.18(-16)	3.39(-16)	6.24(-16)	9.25(-16)	1.22(-15)
CH <sup>+</sup>	A-X	4.75(-29)	2.95(-19)	1.80(-17)	8.12(-17)	1.66(-16)	2.47(-16)	3.15(-16)	3.71(-16)
OH	X-X	3.33(-21)	4.92(-20)	1.40(-19)	2.59(-19)	3.75(-19)	4.69(-19)	5.40(-19)	5.92(-19)
	A-X	1.95(-34)	6.50(-21)	3.10(-18)	3.96(-17)	1.50(-16)	3.32(-16)	5.58(-16)	7.99(-16)
N <sub>2</sub>	1 <sup>er</sup> positif	9.54(-52)	7.33(-27)	8.56(-22)	1.38(-19)	2.36(-18)	1.42(-17)	4.73(-17)	1.09(-16)
	2 <sup>nd</sup> positif	2.06(-67)	2.54(-30)	6.01(-23)	7.68(-20)	3.70(-18)	4.02(-17)	1.95(-16)	5.82(-16)
	Hopfield-Birge 1	4.42(-74)	1.36(-31)	3.07(-23)	9.78(-20)	7.71(-18)	1.14(-16)	6.82(-16)	2.37(-15)
	Hopfield-Birge 2	2.14(-76)	1.02(-32)	4.75(-24)	2.21(-20)	2.21(-18)	3.83(-17)	2.57(-16)	9.75(-16)
	Caroll-Yoshino	1.96(-76)	1.27(-32)	5.58(-24)	2.46(-20)	2.37(-18)	4.00(-17)	2.64(-16)	9.88(-16)
	Worley-Jenkins	6.47(-77)	5.21(-33)	2.29(-24)	9.57(-21)	8.67(-19)	1.39(-17)	8.79(-17)	3.17(-16)
	Worley	2.75(-78)	1.01(-33)	6.41(-25)	3.12(-21)	3.07(-19)	5.19(-18)	3.39(-17)	1.26(-16)
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	Meinel	4.43(-21)	3.22(-17)	1.91(-16)	3.75(-16)	5.05(-16)	5.74(-16)	6.00(-16)	6.00(-16)
	1st negative	6.47(-29)	2.73(-18)	3.18(-16)	2.18(-15)	5.92(-15)	1.07(-14)	1.54(-14)	1.97(-14)
	2nd negative	4.35(-54)	3.44(-27)	7.26(-22)	1.19(-19)	1.81(-18)	9.39(-18)	2.76(-17)	5.81(-17)
NO	β	1.72(-42)	2.52(-23)	2.15(-19)	1.07(-17)	9.04(-17)	3.35(-16)	7.93(-16)	1.44(-15)
	β'	1.25(-50)	1.60(-25)	1.57(-20)	1.90(-18)	2.47(-17)	1.17(-16)	3.23(-16)	6.50(-16)

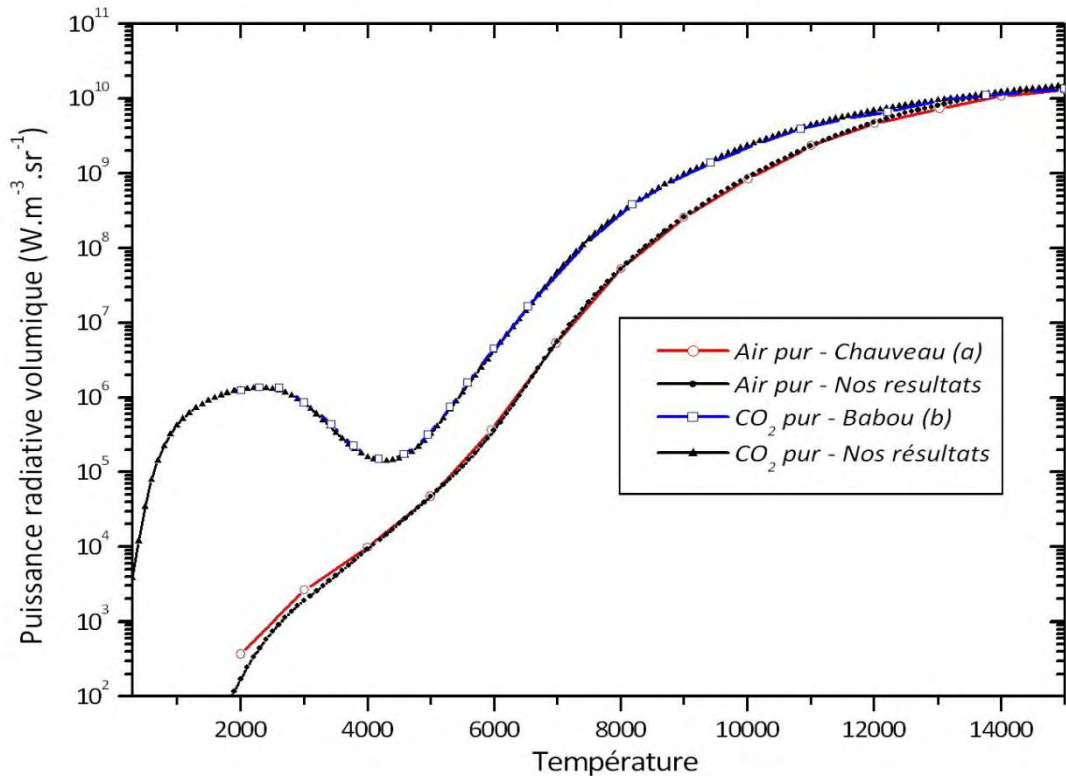
*Chapitre II : Élaboration de la base de données spectroscopiques pour des mélanges de type CwHxOyNz*

	$\gamma$	3.35(-41)	8.04(-23)	3.80(-19)	1.39(-17)	9.85(-17)	3.26(-16)	7.13(-16)	1.22(-15)
	$\gamma'$	1.15(-50)	2.45(-25)	2.78(-20)	3.78(-18)	5.36(-17)	2.72(-16)	7.93(-16)	1.67(-15)
	$\delta$	2.14(-45)	1.35(-23)	2.92(-19)	1.98(-17)	1.95(-16)	8.04(-16)	2.06(-15)	4.01(-15)
	$\varepsilon$	5.25(-46)	8.79(-24)	2.23(-19)	1.55(-17)	1.49(-16)	5.84(-16)	1.42(-15)	2.60(-15)
	NO Infrarouge	3.48(-22)	1.68(-20)	4.45(-20)	7.44(-20)	1.02(-19)	1.26(-19)	1.44(-19)	1.56(-19)
	11000A	4.05(-47)	6.51(-25)	1.65(-20)	1.19(-18)	1.19(-17)	4.83(-17)	1.21(-16)	2.30(-16)
CN	Red	5.10(-21)	3.94(-17)	2.28(-16)	4.26(-16)	5.40(-16)	5.78(-16)	5.72(-16)	5.44(-16)
	Violet	4.66(-29)	2.45(-18)	2.95(-16)	2.00(-15)	5.27(-15)	9.09(-15)	1.26(-14)	1.54(-14)
<b>Espèces moléculaires polyatomiques</b>									
	$\epsilon_{tot}^0(T)$	1kK	3kK	5kK	7kK	9kK	11kK	13kK	15kK
	CO <sub>2</sub>	5.82(-20)	7.30(-19)	1.26(-18)	-	-	-	-	-
	H <sub>2</sub> O	1.30(-20)	2.42(-19)	6.15(-29)	-	-	-	-	-
	O <sub>3</sub>	4.80(-21)	2.00(-21)	-	-	-	-	-	-
	NO <sub>2</sub>	2.78(-20)	2.64(-20)	-	-	-	-	-	-
	CH <sub>4</sub>	5.23(-21)	1.47(-21)	-	-	-	-	-	-
	NO <sub>2</sub>	1.95(-20)	1.01(-20)	-	-	-	-	-	-
	NH <sub>3</sub>	4.64(-21)	1.40(-21)	-	-	-	-	-	-
	HNO <sub>3</sub>	2.64(-21)	1.22(-23)	-	-	-	-	-	-
	H <sub>2</sub> CO	9.17(-21)	3.12(-21)	-	-	-	-	-	-
	HCN	5.43(-21)	1.21(-20)	-	-	-	-	-	-
	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	3.16(-21)	3.85(-22)	-	-	-	-	-	-
	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	3.98(-21)	1.10(-21)	-	-	-	-	-	-
	C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	4.03(-20)	5.07(-21)	-	-	-	-	-	-
	HCOOH	7.24(-19)	3.75(-20)	-	-	-	-	-	-
	HO <sub>2</sub>	8.82(-22)	3.42(-22)	-	-	-	-	-	-
	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	7.47(-22)	4.56(-24)	-	-	-	-	-	-
	CH <sub>3</sub> OH	4.73(-21)	1.36(-23)	-	-	-	-	-	-
	C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	4.36(-23)	2.38(-25)	-	-	-	-	-	-

**II.5.4.2. Validation des émissivités intégrées totales pour les mélanges air et CO<sub>2</sub>**

Nous avons pu valider les résultats obtenus pour les mélanges de CO<sub>2</sub> et d'air à partir des résultats proposés par Chauveau [CHAU01] et Babou [BABO07]. Ces auteurs proposent des valeurs de puissance radiative volumique sur l'intervalle spectral 1000-15000 cm<sup>-1</sup>. Nous observons sur la figure II-21 un excellent accord avec nos résultats obtenus sur une gamme

spectrale de  $100\text{-}300.000\text{ cm}^{-1}$ . Nous n'avons pas reporté sur la figures les résultats expérimentaux obtenus pour l'air par Laux [LAUX93] et Schreiber [SCBE73] car ces mesures sont effectuées dans l'intervalle spectral  $1000\text{-}50.000\text{ cm}^{-1}$  et ne sont pas directement comparables à nos puissances radiatives intégrées sur le spectre total. Les résultats proposés par Chauveau sont cependant en excellent accord avec ces mesures expérimentales et nous avons donc choisi cet auteur comme référence. Nous avons seulement trouvé les résultats de référence de Babou concernant les mélanges  $\text{CO}_2$ . L'excellent accord obtenu avec ces calculs de référence nous a permis de valider notre base de données pour des mélanges  $\text{C}_x\text{O}_y\text{N}_z$ .



**Figure II-21 : Validation des puissances radiative volumiques dans le cas de mélanges d'air et de CO<sub>2</sub> à pression atmosphérique((a)[CHAU01], (b) [BABO07]).**

Concernant les mélanges  $\text{CO-H}_2$ , nous n'avons pas trouvé de résultat de référence dans la littérature. Nous avons donc validé les systèmes électroniques moléculaires par la procédure décrite dans la section III.2.3. Les probabilités de transition et les niveaux électroniques atomiques étant bien connus et fiables [RKR08][MOOR49][KUPE95], la méthode validée dans le cas des mélanges d'air et de  $\text{CO}_2$  a été utilisée librement pour les mélanges hydrogénés.



## *Chapitre III : Application au transfert radiatif*

Dans ce chapitre, nous allons nous intéresser au transfert radiatif au sein des milieux d'air, de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO-H}_2$  considérés dans ce mémoire. Nous avons utilisé les spectres d'absorption et d'émission monochromatiques obtenus par la méthode décrite au chapitre II pour calculer le transfert radiatif.

Dans une première partie, nous présenterons les résultats obtenus à l'aide de la méthode du coefficient d'émission nette (CEN) présentée au chapitre I. Cette méthode donne en effet une bonne estimation des propriétés émissives d'un milieu par la prise en compte de l'auto absorption de ce rayonnement. Nous présenterons les résultats obtenus pour chaque type de mélange considéré, en accordant une importance particulière à l'influence du rayonnement moléculaire.

Dans une deuxième partie, nous nous intéresserons à la résolution de l'équation du transfert radiatif dans le cas d'une géométrie simplifiée plan-plan unidimensionnelle. Ceci nous permettra de discuter de l'influence que peut avoir le rayonnement moléculaire sur les propriétés radiatives d'un plasma. De plus cette méthode permet, au contraire de l'approximation du coefficient nette, de prendre en compte la géométrie du plasma, par l'intermédiaire de profils de températures variables. Nous pourrions ainsi discuter de l'influence des régions périphériques d'un plasma, dominées par les molécules. Les résultats présentés pour ce cas de géométrie très simpliste n'ont pas vocation à être prédictifs concernant le transfert radiatif. Nous avons conscience de la nécessité d'un modèle bi ou tridimensionnel, incluant un couplage des échanges radiatifs avec un modèle hydrodynamique, pour l'obtention de résultats absolus de flux pour une géométrie donnée. Cependant l'approximation du modèle plan-plan unidimensionnel reste raisonnable pour une discussion qualitative des divers phénomènes radiatifs considérés dans ce mémoire en fonction de la configuration du plasma.

## ***III.1. Méthode de résolution approchée : Coefficient d'émission nette***

Dans cette section, nous allons présenter les résultats obtenus pour divers mélanges afin de mettre en évidence des paramètres tels que la composition du plasma ou la pression au sein du milieu. Nous focaliserons notre étude sur la contribution du rayonnement discret moléculaire diatomique et polyatomique. Nous étudierons l'influence de fortes pressions sur le CEN dans le cas d'un plasma d'air, l'influence des molécules polyatomiques dans le cas d'un plasma de CO<sub>2</sub>, et enfin nous nous intéresserons à l'impact des proportions molaires des mélanges CO-H<sub>2</sub> sur les propriétés radiatives de mélanges.

### ***III.1.1. Air pur***

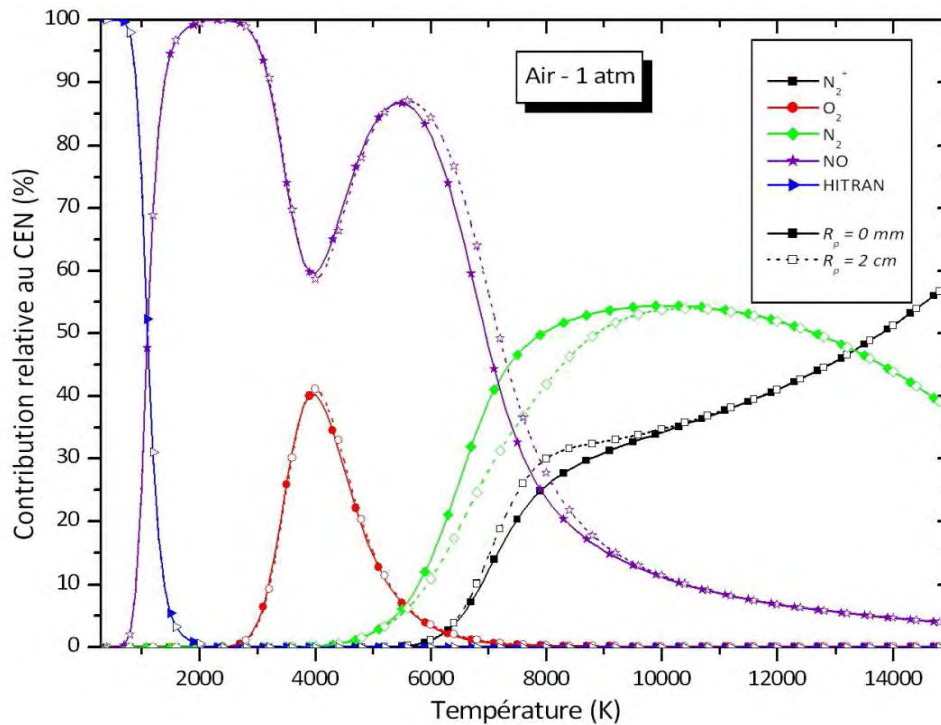
#### ***III.1.1.1. Étude de la contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma d'air***

Nous avons représenté sur la figure III-1 la contribution relative des molécules polyatomiques et des différents systèmes moléculaires diatomiques dans le cas d'un mélange d'air à pression atmosphérique pour des rayons de plasma de 0mm et 2cm. Les contributions moléculaires majoritaires dans le cas d'un plasma d'air sont :

- Le système infrarouge du NO pour des températures en dessous de 3kK. Notons que les molécules homonucléaires O<sub>2</sub> et N<sub>2</sub> ne possédant pas de moment dipolaire permanent, elles ne présentent pas de spectres rovibrationnel, ainsi ces systèmes n'ont pas de contribution dans la région infrarouge à basse température.
- Le système Schumann-Runge de O<sub>2</sub> devient notable pour la gamme de température 4-6kK du fait de la forte densité de l'espèce O<sub>2</sub>. La molécule se dissocie rapidement ce qui explique la baisse rapide de sa contribution pour le mélange lorsque la température augmente.
- Les systèmes 1<sup>er</sup> et 2<sup>nd</sup> positif du N<sub>2</sub> deviennent ensuite prédominant jusqu'à 7kK, la molécule N<sub>2</sub> étant majoritaire sur la composition jusqu'à 9kK.
- Pour les températures élevées, les systèmes de l'ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> deviennent prépondérants du fait de l'ionisation de la molécule N<sub>2</sub>.
- Les molécules polyatomiques de l'air ne contribuent pas significativement au rayonnement (courbe notée HITRAN) pour des températures supérieures à 2kK.

Nous avons représenté sur la figure III-2 le coefficient d'émission nette du rayonnement discret moléculaire pour divers rayons de plasma. Rappelons que le cas  $R_p = 0mm$  est fictif et correspond au cas d'un plasma sans auto-absorption. Cette figure met en évidence la très faible absorption du rayonnement moléculaire dans un plasma d'air, ce qui explique les

faibles variations des contributions relatives des espèces moléculaires en fonction du rayon de plasma sur la figure III-1.



**Figure III-1 : Contribution relative des espèces moléculaires dans le cas d'un plasma d'air à 1 atm pour des rayons de plasma de 0mm et 2 mm**

### III.1.1.2. Étude des contributions des continua et du rayonnement discret sur le CEN total d'un plasma d'air

Nous avons représenté sur la figure III-3 la contribution relative sur le CEN total du rayonnement issu des continus atomiques et moléculaires, des raies atomiques, et des raies moléculaires (diatomiques et polyatomiques). Nous présentons les résultats obtenus pour deux rayons de plasma de 1 mm et 5 cm. La figure III-3 montre :

- La faible importance du continuum moléculaire sur les propriétés émissives du plasma d'air, celle-ci ne dépassant pas 10%.
- La contribution majoritaire des raies moléculaires pour des températures inférieures à environ 8-9 kK. Leur importance relative augmente avec l'épaisseur du plasma.
- La forte absorption des raies atomiques lorsque le rayon de plasma augmente au profit du continuum atomique. Les contributions atomiques représentent la totalité du CEN d'un plasma d'air à partir de 12-13kK.

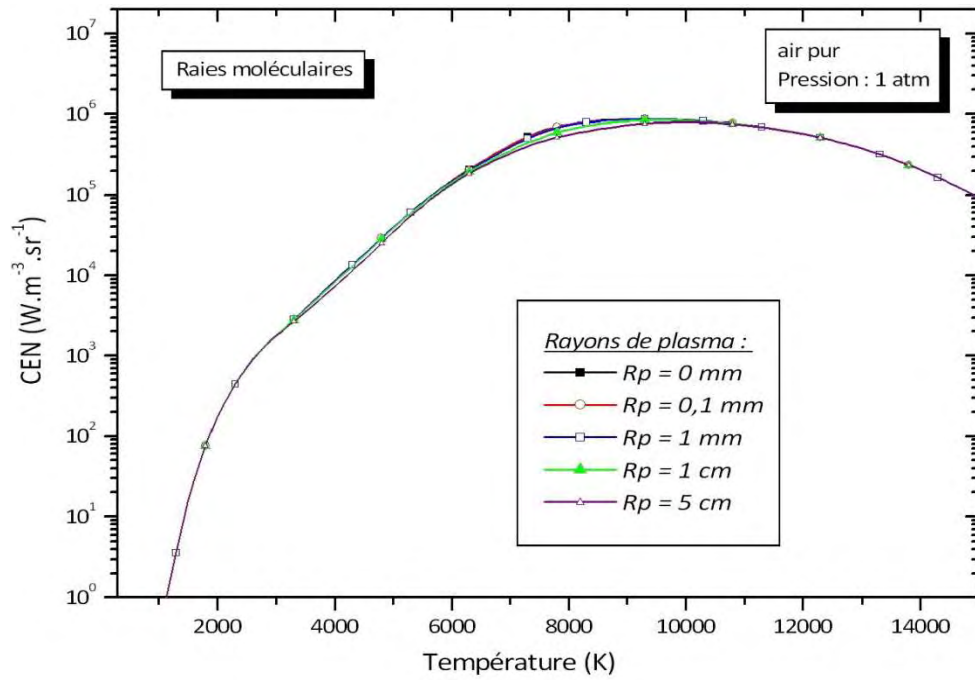


Figure III-2 : Coefficient d'émission nette du rayonnement lié-lié moléculaire pour un plasma d'air en fonction du rayon de plasma à pression atmosphérique

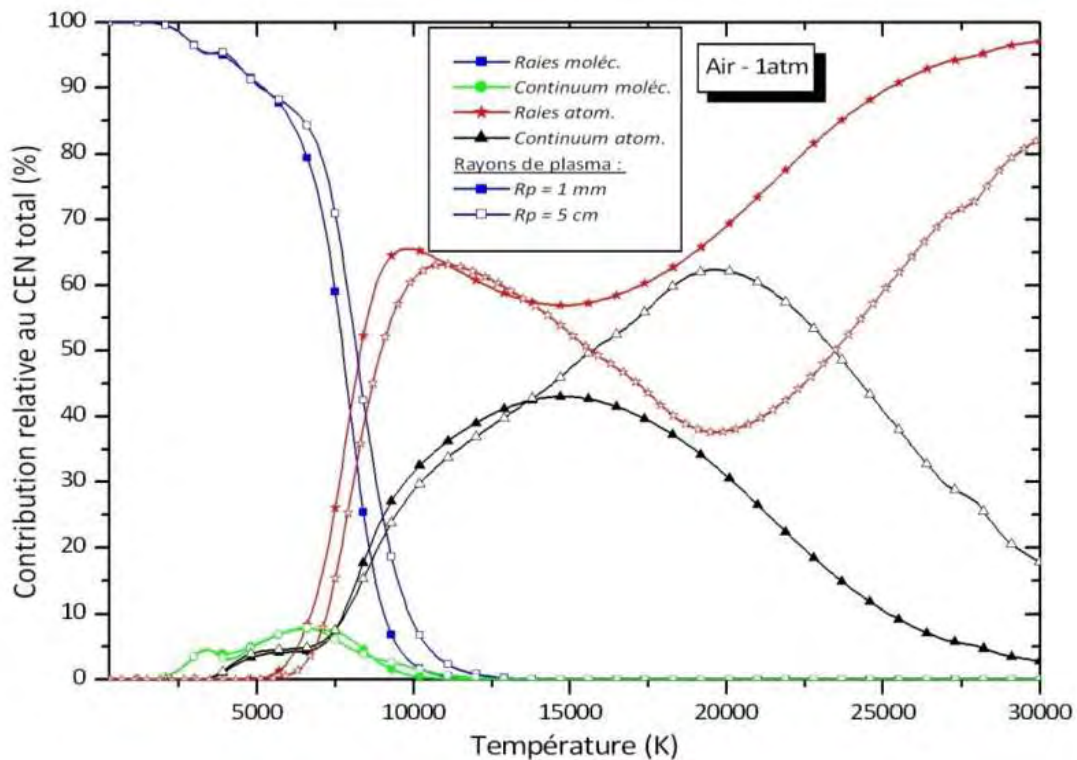
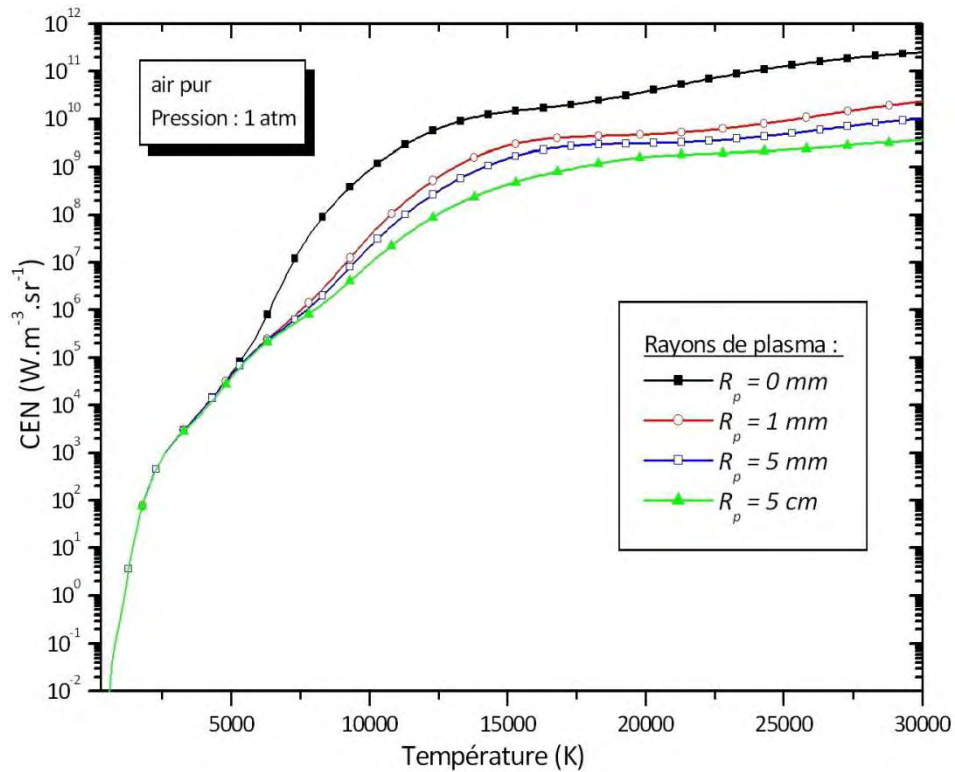


Figure III-3 : Contribution relative au coefficient d'émission nette des divers phénomènes atomiques et moléculaire pour un plasma d'air à pression atmosphérique



**Figure III-4 : Coefficient d'émission nette total pour un plasma d'air à pression atmosphérique en fonction du rayon de plasma**

### **III.1.1.3. Coefficient d'émission nette total pour un plasma d'air à pression atmosphérique**

Nous avons représenté sur la figure III-4 les résultats obtenus pour le CEN d'un plasma d'air à pression atmosphérique en fonction du rayon de plasma. Comme attendu, le rayonnement émis par le plasma subit une forte absorption dès les premiers millimètres pour des températures supérieures à 6kK, correspondant principalement à l'absorption des raies de résonance atomiques.

### **III.1.1.4. Coefficient d'émission nette total pour un plasma d'air à 100 bar : effet de corps noir**

Nous observons sur la figure III-5, correspondant à un plasma d'air à haute pression (100bar), un très fort creux sur le CEN total autour de 20kK lorsque le rayon de plasma vaut 10 cm. Ceci correspond à la région pour laquelle le comportement du milieu tend vers le corps noir, correspondant au cas d'un milieu optiquement épais. Dans ce cas, la proportionnalité souvent observée (en particulier pour des milieux optiquement minces) du coefficient d'émission nette en fonction de la pression devient totalement erronée. Ce phénomène apparaît lorsque l'augmentation des coefficients d'absorption monochromatiques mis en jeu dans le terme d'auto-absorption exponentiel du CEN devient prépondérante devant l'augmentation des propriétés émissives du milieu avec la pression.

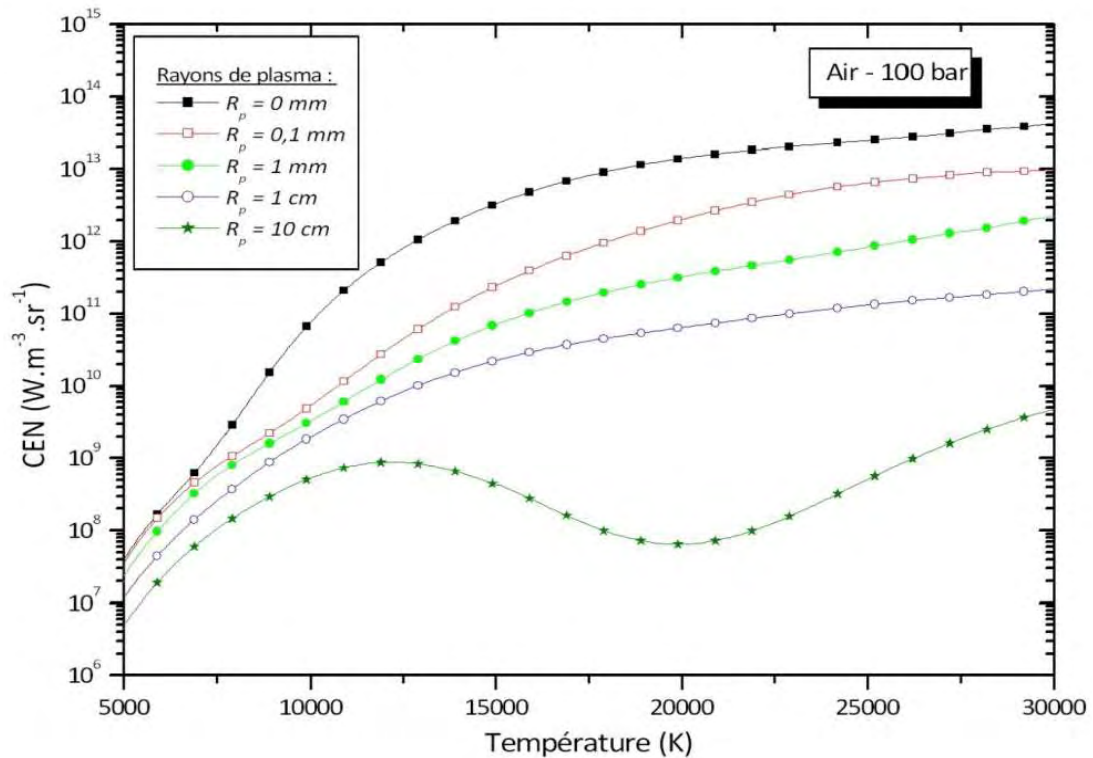


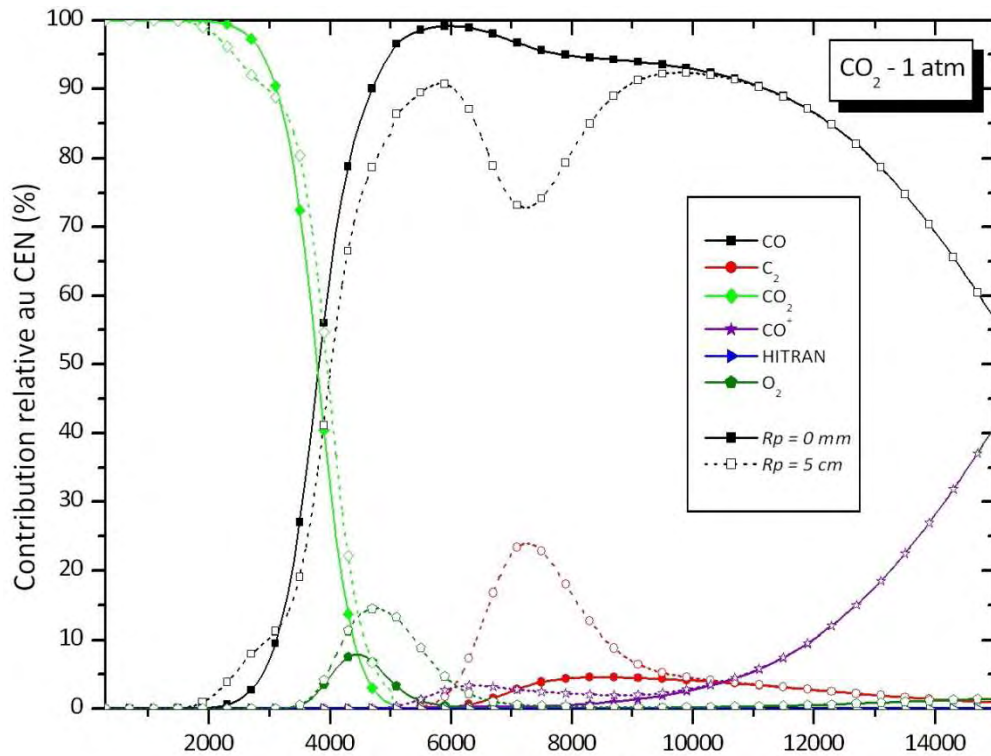
Figure III-5 : Coefficient d'émission nette total pour un plasma d'air à 100 bar en fonction du rayon de plasma

### III.1.2. Plasma de $\text{CO}_2$

#### III.1.2.1. Étude de la contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma de $\text{CO}_2$

Nous avons représenté sur la figure III-6 la contribution relative des systèmes moléculaires dans le cas d'un plasma de  $\text{CO}_2$  à pression atmosphérique. Les différences majeures avec le cas d'un plasma d'air sont :

- L'apparition d'une espèce polyatomique majoritaire à basse température, le  $\text{CO}_2$ . Cette contribution représente en effet la quasi-totalité du rayonnement émis à basse température, masquant complètement la contribution du système infrarouge du CO.
- Le système infrarouge du CO devient majoritaire en émission lorsque la température augmente (4-6kK), la courbe de densité du CO croisant celle du  $\text{CO}_2$  qui se dissocie rapidement sur les courbes de composition (cf. chapitre I).
- La température augmentant, les états supérieurs en énergie se peuplent progressivement, ainsi le système Quatrième Positif du CO, et dans une moindre mesure le système de Swan du  $\text{C}_2$ , deviennent majoritaires en émission de 6kK à 8kK.
- Pour des températures élevées, les molécules s'ionisent progressivement, et les systèmes du  $\text{CO}^+$  deviennent marquants.



**Figure III-6 : Contribution relative des espèces moléculaires dans le cas d'un plasma de CO<sub>2</sub> à 1 atm pour des rayons de plasma de 0mm et 5 cm**

- Le rayonnement issu de la molécule CO (principalement le système Quatrième Positif), très présente dans la composition dans la région 3-5kK est très intense et majoritaire de 4kK à 15kK. Cependant, lorsque le rayon de plasma augmente, la contribution relative de la molécule CO diminue significativement, traduisant l'auto-absorption du rayonnement du système 4<sup>ème</sup> positif de CO. Ainsi pour un rayon de plasma important, les systèmes Schumann-Runge de O<sub>2</sub>, ainsi que le système C<sub>2</sub> Swan deviennent relativement importants en émission, respectivement autour de 4,5kK et 7,5kK.

Nous avons représenté sur la figure III-7, de façon analogue à la figure III-2 dans le cas de l'air, le CEN total des raies moléculaires dans le cas d'un plasma de CO<sub>2</sub>. Nous observons une différence majeure entre ces deux figures. Dans le cas d'un plasma de CO<sub>2</sub>, les raies moléculaires sont assez fortement absorbées lorsque le rayon de plasma augmente, principalement le CO<sub>2</sub> et le CO qui s'auto-absorbent. Nous verrons dans la section suivante que cela aura son importance sur le transfert radiatif et nous tenterons de mettre en évidence les différences notables entre un plasma d'air et un plasma de CO<sub>2</sub>.

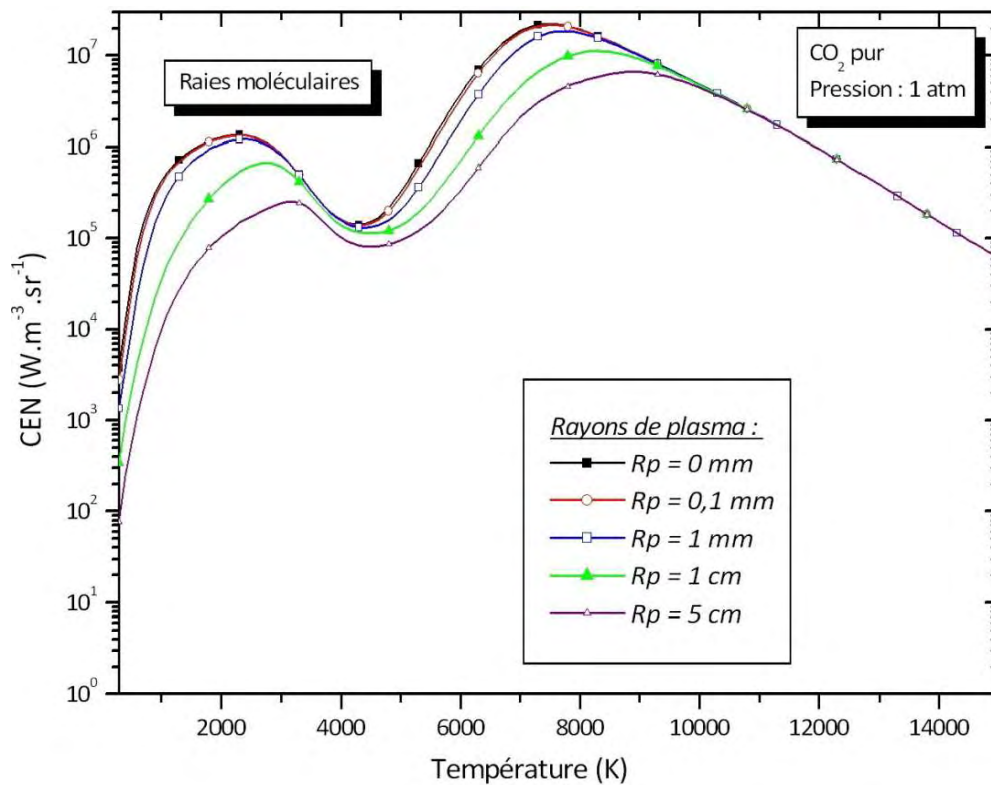


Figure III-7 : Coefficient d'émission nette du rayonnement lié-lié moléculaire pour un plasma de  $\text{CO}_2$  en fonction du rayon de plasma à pression atmosphérique

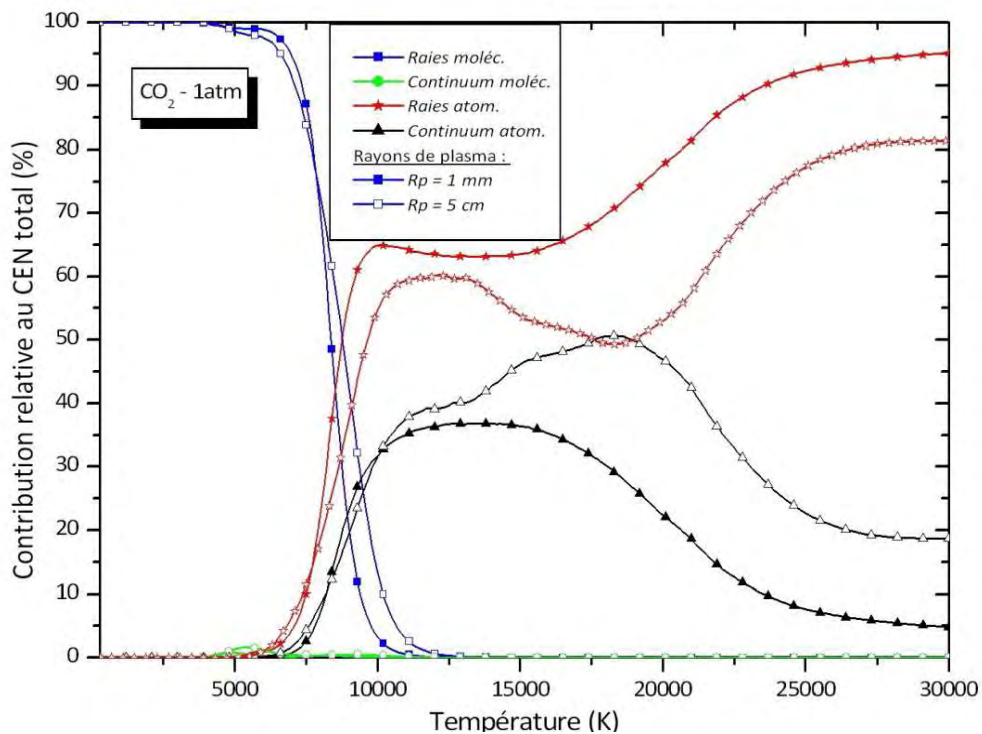
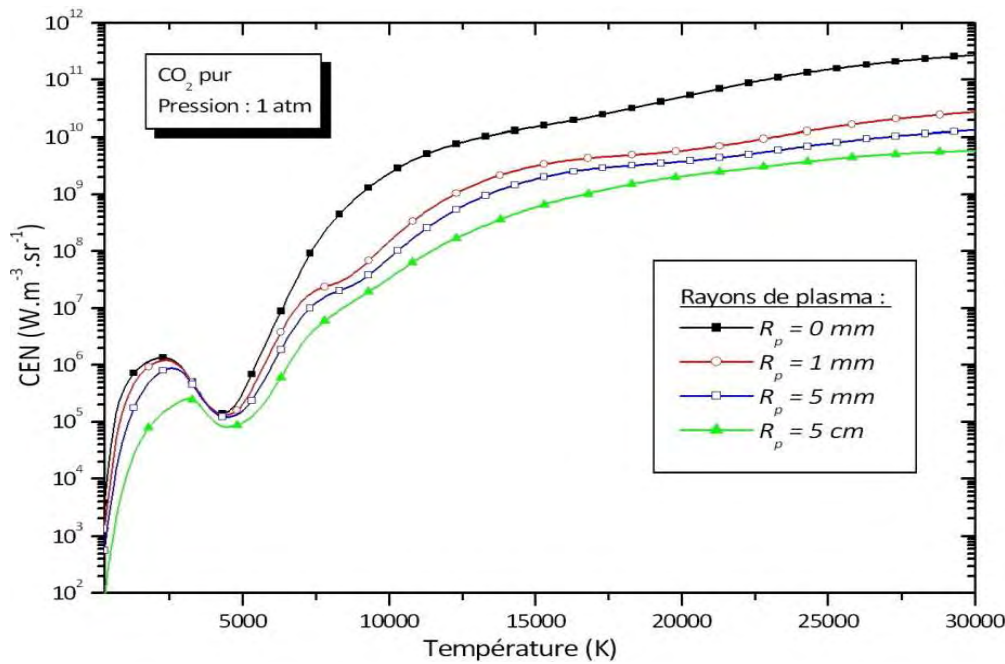


Figure III-8 : Contribution relative au coefficient d'émission nette des divers phénomènes atomiques et moléculaires pour un plasma de  $\text{CO}_2$  à pression atmosphérique





**Figure III-9 : Coefficient d'émission nette total pour un plasma de  $CO_2$  pur à pression atmosphérique en fonction du rayon de plasma**

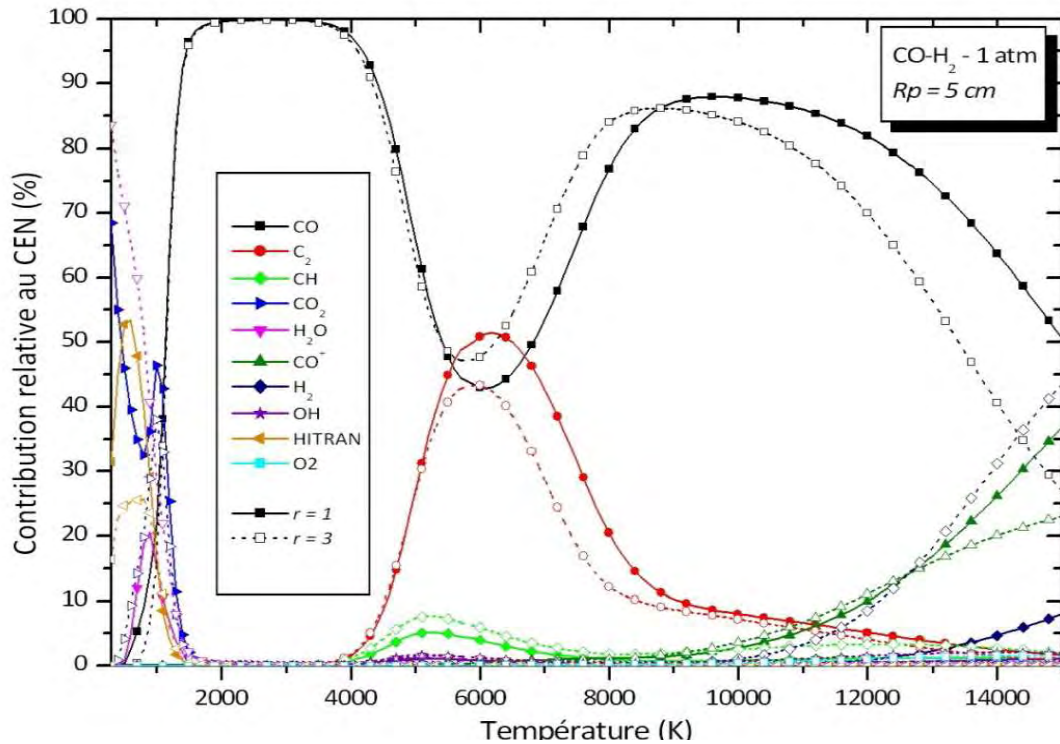
### III.1.2.2. Étude des contributions des continua et du rayonnement discret au CEN total au sein d'un plasma de $CO_2$

Afin d'évaluer l'impact sur le rayonnement de l'apparition progressive des raies atomiques lorsque la température augmente, nous avons représenté sur la figure III-8 la contribution relative sur le CEN total des contributions atomiques et moléculaires pour deux rayons de plasma, 1 mm et 5 cm. Les principales remarques concernant la figure III-8 sont :

- Les raies moléculaires sont majoritaires en émission jusqu'à des températures fortement élevées de l'ordre de 8kK.
- Les raies atomiques sont très fortement absorbées aux alentours de 20kK. Ainsi pour un rayon de plasma important de 5cm, la contribution du continuum atomique est équivalente à celle les raies atomiques.
- Le continuum moléculaire est négligeable en émission.

### III.1.2.3. Coefficient d'émission nette total pour un plasma de $CO_2$ à pression atmosphérique

Nous avons représenté sur la figure III-9 les résultats obtenus pour le CEN d'un plasma de  $CO_2$  pur à pression atmosphérique en fonction du rayon de plasma. Au-delà du phénomène déjà évoqué de forte absorption du rayonnement atomique dès les premiers millimètres, nous observons l'apparition de plusieurs « bosses » correspondant à des régions fortement émissives à basse température sur le CEN total. La première correspond au rayonnement rovibrationnel intense du  $CO_2$ . La seconde, visible uniquement pour des plasmas relativement



**Figure III-10 : Contribution relative des espèces moléculaires dans le cas d'un plasma de CO-H<sub>2</sub> à 1 atm pour un rayon de plasma de 5 cm, pour deux valeurs du rapport  $r$  des concentrations molaires ( $r = [H_2]/[CO]$ ).**

épais correspond à l'émission provenant des molécules diatomiques. Enfin nous observons une très forte chute du CEN dès les premiers millimètres dès 7kK, dû à la présence du système moléculaire 4<sup>ème</sup> positif comme nous le verrons lors de l'étude du transfert radiatif.

### III.1.3. Mélanges de CO/H<sub>2</sub>

Pour les mélanges CO-H<sub>2</sub>, nous avons choisi d'axer l'interprétation des résultats obtenus à l'aide de l'approximation du CEN en fonction d'une part du type de mélange, décrit par le ratio molaire  $r = (H_2)/(CO)$ , et d'autre part en fonction de la pression.

#### III.1.3.1. Contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma CO-H<sub>2</sub> en fonction des proportions molaires de CO et H<sub>2</sub>

Nous avons représenté sur la figure III-10 les contributions relatives des divers systèmes moléculaires dans le cas de mélange CO-H<sub>2</sub> de proportions variables pour un rayon de plasma important de 5cm. Les principaux phénomènes d'intérêt sont les suivants :

- Le rayonnement moléculaire pour des températures inférieures à 2kK est très diversifié. En accord avec les compositions commentées dans le chapitre I, Le rayonnement à très basse température se compose majoritairement, quelle que soit la composition du mélange CO-H<sub>2</sub>, des raies rovibrationnelles du CO<sub>2</sub>, de H<sub>2</sub>O, et des molécules polyatomiques plus complexes données par la base de données HITRAN

[RGG09] correspondant surtout ici à la molécule  $\text{CH}_4$ . Assez logiquement, lorsque la proportion de  $\text{H}_2$  par rapport à  $\text{CO}$  augmente ( $r = 1$  à  $r = 3$ ), le rayonnement intense du  $\text{CO}_2$  (et d'une moindre mesure  $\text{CH}_4$ ) en dessous de 2kK est remplacé par le rayonnement de  $\text{H}_2\text{O}$  qui devient majoritaire.

- L'impact du changement de composition du mélange reste relativement faible au-dessus de 2kK, la molécule  $\text{CO}$  restant majoritaire en émission, sauf autour de 6kK où l'on observe le pic d'émission caractéristique du système  $\text{C}_2$  Swan. La contribution de ce système est d'autant plus importante que le rayon de plasma, et donc l'auto absorption du système 4<sup>ème</sup> positif, augmente.
- Au-delà de 10kK, nous observons l'apparition d'une part des systèmes moléculaires du  $\text{CO}^+$  du fait de l'ionisation importante de la molécule  $\text{CO}$  quand la température augmente, et d'autre part des systèmes de  $\text{H}_2$  (dans le cas où  $r = 3$ ) dont les états excités sont situés sur des niveaux élevés (autour de  $100.000 \text{ cm}^{-1}$ ) et se peuplent au fur et à mesure que la température augmente.

### III.1.3.2. Étude de la contribution relative des systèmes moléculaires au sein d'un plasma $\text{CO-H}_2$ en fonction de la pression

Nous avons représenté sur les figures III-11 les contributions relatives en émission par espèce moléculaires dans le cas de mélanges  $\text{CO-H}_2$  de pression variable pour un rayon de

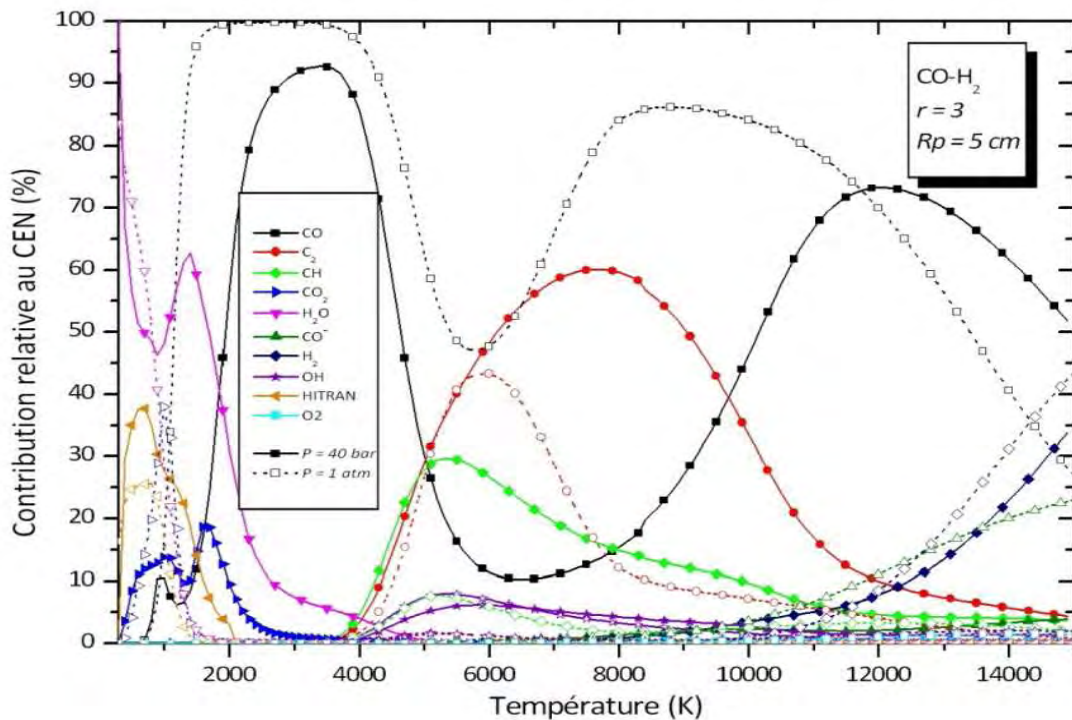


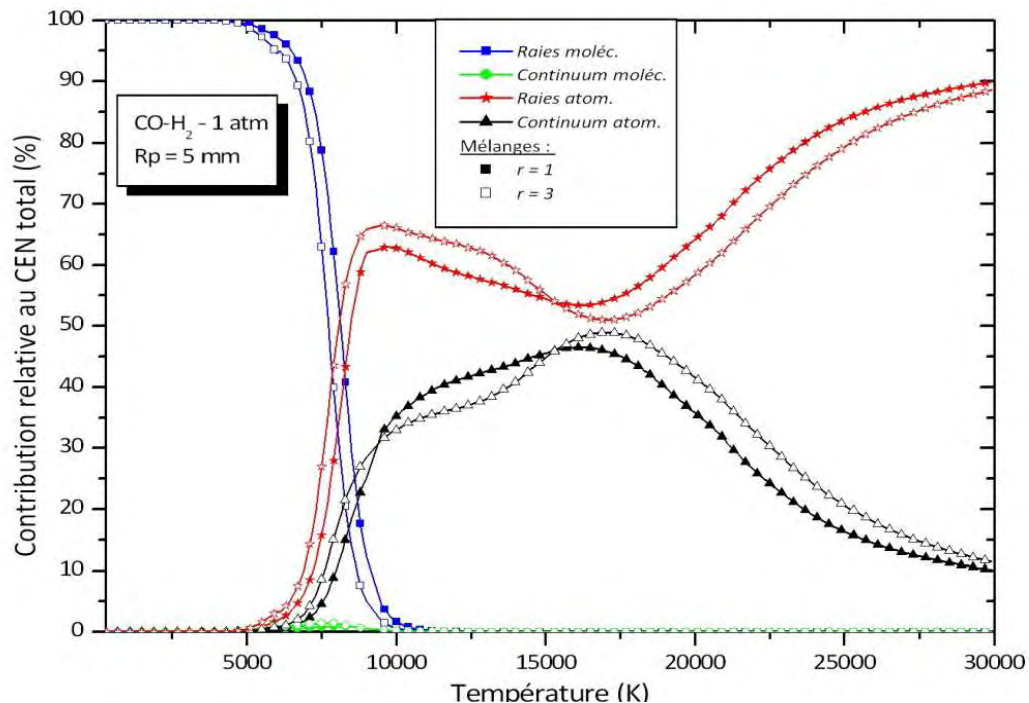
Figure III-11 : Contribution relative des espèces moléculaires pour deux valeurs de pression dans le cas d'un plasma de  $\text{CO-H}_2$  de ratio molaire  $r=3$  pour un rayon de plasma de 5cm

plasma important de 5cm. Les principaux phénomènes d'intérêt apparaissant à forte pression sont les suivants :

- Le décalage sensible vers les hautes températures des contributions polyatomiques du H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub> et CO<sub>2</sub>. Ainsi la molécule H<sub>2</sub>O devient significative en émission jusqu'à des températures proches de 4kK, justifiant la nécessité de calculer les spectres du CO<sub>2</sub> et de H<sub>2</sub>O au-delà de 4kK dans notre base de données.
- La très forte auto absorption du rayonnement émis par la molécule CO de 4kK à 10kK. En effet la contribution des systèmes électroniques de CO devient inférieure à 50% sur tout cet intervalle de température.
- Du fait de la forte diminution de la contribution du CO pour un rayon de plasma de 5cm, nous observons l'apparition des systèmes moléculaires de C<sub>2</sub>, d'OH et de CH. Cela justifie la nécessité de prendre en compte dans la base de données un grand nombre de systèmes moléculaires ne contribuant pas significativement pour un milieu optiquement mince mais devenant prédominants lorsque le rayon de plasma ou la pression augmente.

**III.1.3.3. Étude des contributions des continua et du rayonnement discret au CEN total au sein d'un plasma de CO-H<sub>2</sub>**

Nous avons tracé sur la figure III-12 les contributions relatives des divers phénomènes radiatifs pour des plasmas pour des plasmas de CO-H<sub>2</sub> de composition variable à pression



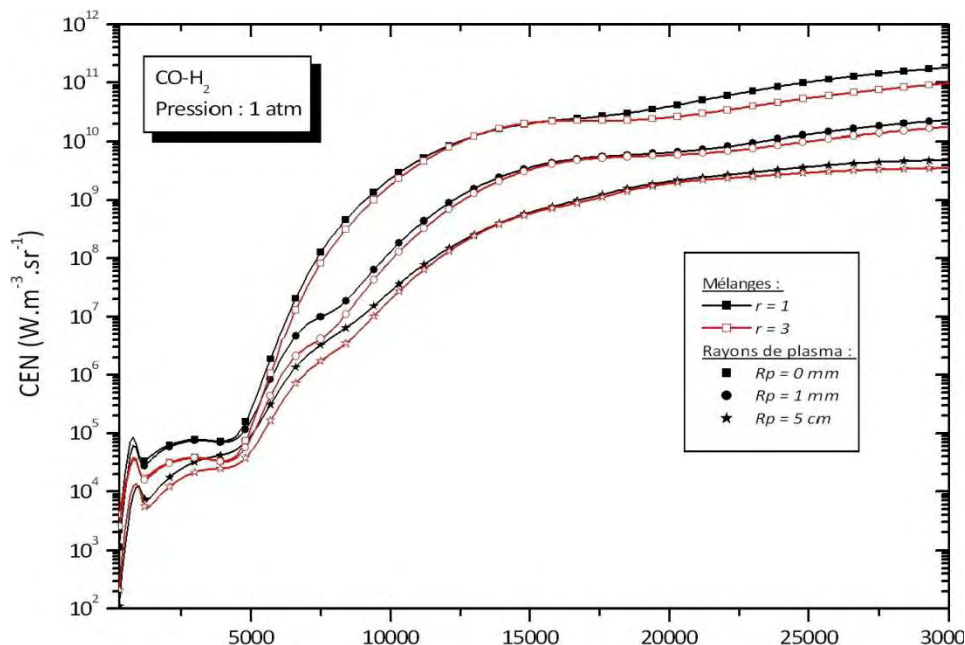
**Figure III-12 : Contribution relative au coefficient d'émission nette des divers phénomènes atomiques et moléculaires pour un plasma de CO-H<sub>2</sub> en proportions variables à pression atmosphérique**

atmosphérique. Nous n’observons pas de différence significative avec les cas précédemment étudiés de l’air et de mélanges CO<sub>2</sub>. Nous observons seulement que l’augmentation du ratio d’hydrogène dans le plasma a pour effet d’augmenter l’importance des raies atomiques autour de 10kK puis de la diminuer au-delà de 15kK pour un rayon de plasma de 5mm par exemple. Ceci provient probablement de l’absence de raies ioniques pour l’hydrogène.

#### III.1.3.4. Coefficient d’émission nette total pour un plasma de CO-H<sub>2</sub> pour deux proportions

Nous avons tracé sur la figure III-13 le coefficient d’émission nette en fonction du rayon de plasma pour des mélanges de CO-H<sub>2</sub> à pression atmosphérique, pour deux proportions. Les différences observées sur le CEN total en fonction du mélange ne sont pas très importantes sur toute la gamme de température. Les différences majeures apparaissent à partir de 20kK, principalement pour des milieux optiquement minces. Cela s’explique par la présence plus importante des ions du carbone et de l’oxygène dans la composition.

Nous observons quelques différences pour des températures inférieures à 10kK. En effet à basse température, au-dessous de 5kK, le CEN est d’autant plus important que le ratio H<sub>2</sub>/CO diminue. Cela illustre le fait que les molécules hydrogénées sont de façon générale beaucoup moins émissive : d’une part elles possèdent une structure interne beaucoup moins riche que les molécules non-hydrogénées (nombre de niveaux rotationnels restreint pas le faible moment d’inertie de la molécule); d’autre part, ces différences sont aussi la conséquence de la raréfaction de la molécule CO très majoritaire en émission dans ce type de mélange lorsque la proportion de H<sub>2</sub> augmente.



**Figure III-13 : Coefficient d’émission nette total pour un plasma de CO-H<sub>2</sub> en proportions variables et à pression atmosphérique en fonction du rayon de plasma**

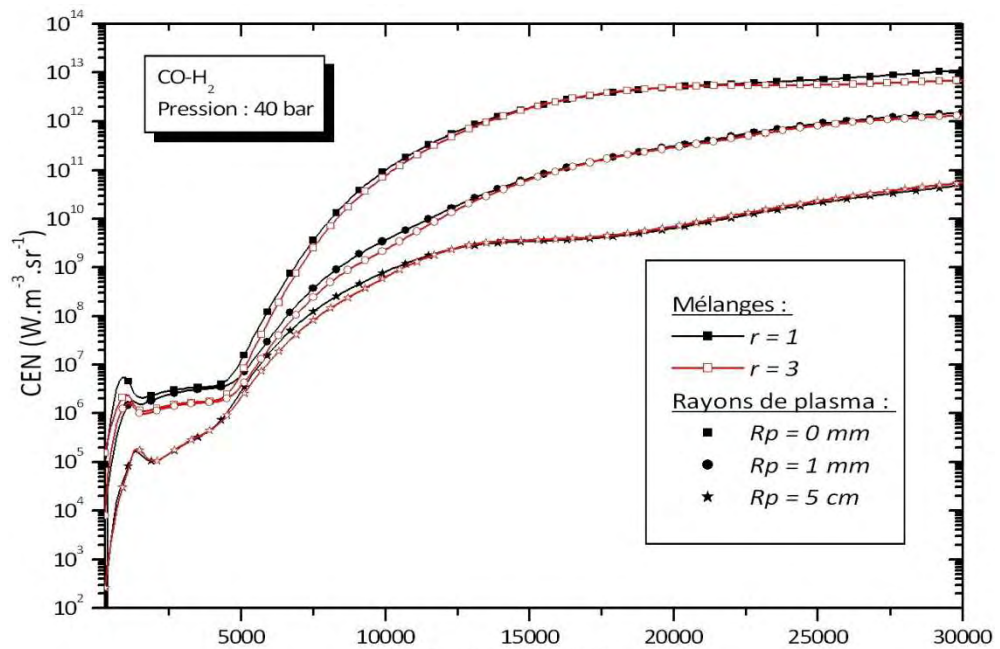


Figure III-14 : Coefficient d'émission nette total pour un plasma de CO-H<sub>2</sub> en proportions variables, à 40 bar, en fonction du rayon de plasma

Nous avons tracé sur la figure III-14 le coefficient d'émission nette en fonction du rayon de plasma pour des mélanges de CO-H<sub>2</sub> à 40 bar, pour deux proportions. Les différences observées sur le CEN total en fonction du mélange deviennent très faibles lorsque la pression augmente. L'écart observé précédemment à haute température sur la figure III-13 s'atténue du fait du décalage vers les hautes températures des ionisations avec la pression. Nous observons de plus une forte auto absorption des raies polyatomiques à basse température pour les milieux épais (5cm).

## ***III.2. Étude du transfert radiatif au sein d'une configuration plane unidimensionnelle***

### ***III.2.1. Description de la méthode paramétrique utilisée***

Dans cette partie, nous présentons la méthode utilisée pour l'étude du transfert radiatif au sein d'une configuration plan-plan. Nous avons résolu l'équation du transfert radiatif (ETR) selon une direction préférentielle normale aux surfaces planes isothermes. N'étant pas destiné à une application particulière, l'objectif de cette étude n'est pas d'être prédictif concernant les flux de rayonnement. Cette configuration a été simplement utilisée pour mettre en évidence les divers processus spécifiques de transport d'énergie au sein des mélanges d'air, de CO<sub>2</sub> et de CO-H<sub>2</sub> de proportions variables. De plus, nous souhaitons étudier l'influence de la prise en compte du rayonnement moléculaire, tout particulièrement le rayonnement discret moléculaire (ou bandes moléculaires), souvent négligé dans l'étude d'arc à fort courant par exemple.

Nous avons volontairement simplifié au maximum la méthode afin de restreindre le temps de calcul pour un cas donné, et ainsi pouvoir aborder un grand nombre de configurations. La résolution de l'équation du transfert radiatif sera réalisée systématiquement pour chaque nombre d'onde  $\sigma$  des spectres à haute résolution, c'est-à-dire sur un nombre de points de l'ordre de  $7.10^6$  points. La géométrie sera découpée en mailles isothermes de longueur variable correspondant aux isothermes de température tous les  $\Delta T = 100K$ . Ceci nous permet de traiter les gradients de températures au sein du milieu.

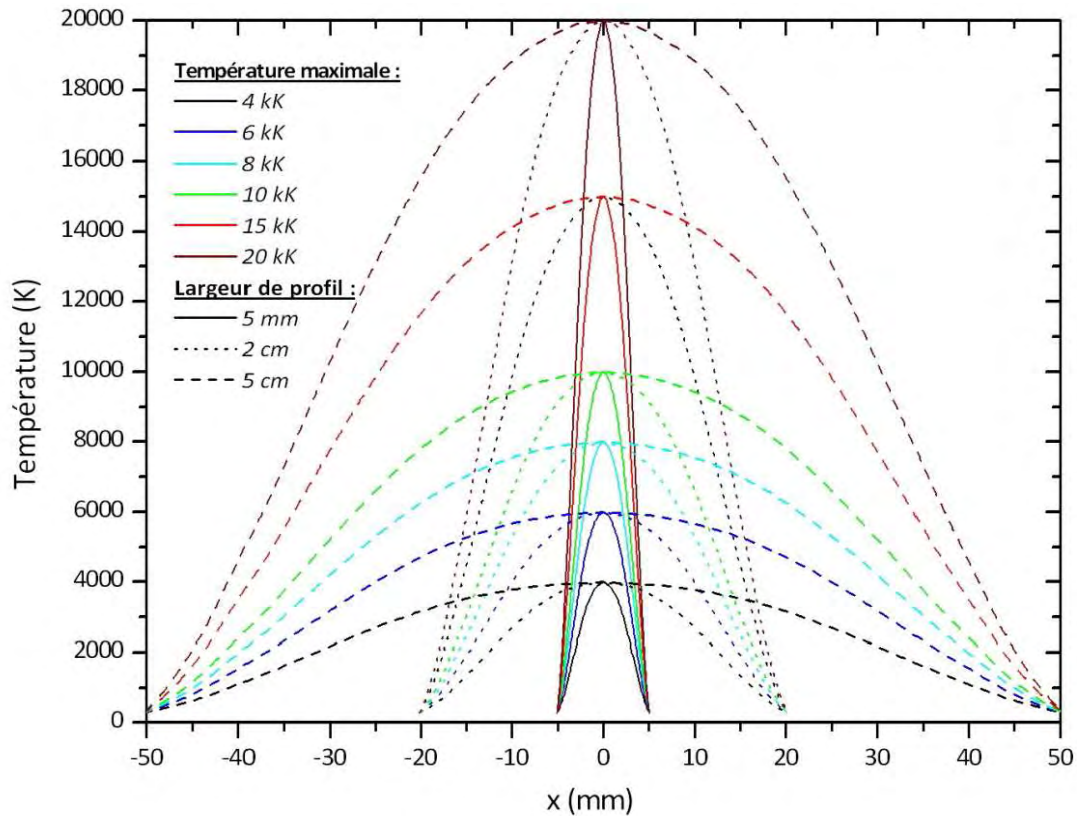
Nous considérons des profils de température symétriques de température minimale 300K et de température maximale variable sur l'axe (milieu entre les deux plans). Cette température pourra prendre plusieurs valeurs. Nous avons choisi une large gamme de profils types permettant d'appréhender un large panel d'applications envisageables et de discuter qualitativement des divers phénomènes radiatifs mis en jeu. Nous avons utilisé des profils de températures homothétiques avec les paramètres suivants :

- 3 largeurs de plasma et profils radiaux symétriques de température : 5mm, 2cm et 5cm de part d'autre du centre.
- 6 températures maximales sur l'axe : 4kK, 6kK, 8kK, 10kK, 15kK et 20kK.

Les profils de température qui vont être utilisés tout au long de cette section sont représentés sur la figure III-15.

Nous avons effectué une étude paramétrique des calculs de flux (ou luminance car nous sommes ici en 1D) et de divergence de flux (ou divergence de la luminance) en fonction de la largeur du profil de température, de la température maximale de la région « chaude » et du type de mélange (air CO<sub>2</sub>, CO-H<sub>2</sub>). Nous n'avons pas pris en compte les phénomènes de

diffusion dans notre étude et l'indice de réfraction du milieu est considéré purement réel et égal à 1.



*Figure III-15 : Profils de température utilisés pour la résolution du transfert radiatif*

### **III.2.2. Équation unidimensionnelle du transfert radiatif**

Considérons l'équation générale du transfert radiatif décrivant l'évolution de la luminance spectrique au travers d'un élément de volume :

$$\vec{s} \cdot \vec{\nabla} L_{\sigma} = \kappa'_{\sigma} L_{\sigma}^0 - \kappa_{\sigma} L_{\sigma} \quad (\text{III-1})$$

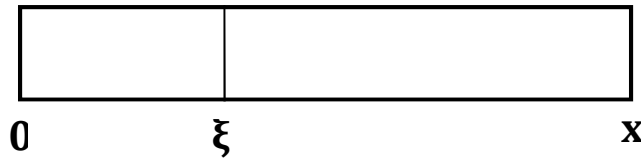
Suivant une direction préférentielle normale aux surfaces isothermes, cette équation peut être résolue analytiquement comme étant la somme de sa solution générale et d'une solution particulière correspondant à l'une des conditions aux limites, ainsi :



$$L_{\sigma}(x) = L_{\sigma}(0)\exp(-\tau') + \int_0^x L_{\sigma}^0(\xi)\kappa'_{\sigma}(\xi)\exp(-\tau'')d\xi \quad (\text{III-2})$$

avec les épaisseurs optiques correspondantes :  $\tau'' = \int_0^x \kappa'_{\sigma}(\xi)d\xi$  et  $\tau' = \int_x^R \kappa'_{\sigma}(\eta)d\eta$

Le terme de gauche de (III-2) correspond à la luminance spectrale au point  $x$ . Le premier terme de droite correspond à la luminance venant de l'extérieur et absorbée par le milieu jusqu'au point  $x$ . Le troisième terme correspond au rayonnement émis en  $\xi$  et absorbé par le milieu durant la traversée jusqu'à  $x$  :



L'équation III-2 devient alors, si l'on considère notre milieu comme une succession de mailles isothermes de température  $T_i$ , repérées par les nœuds d'indice  $i$  et d'épaisseur  $(x_i - x_{i-1})$  :

$$L_{\sigma}(x_i) = L_{\sigma}(x_{i-1})e^{-\kappa'_{\sigma}(T_i)(x_i-x_{i-1})} + L_{\sigma}^0(T_i)(1 - e^{-\kappa'_{\sigma}(T_i)(x_i-x_{i-1})}) \quad (\text{III-3})$$

L'équation du transfert radiatif a été résolue itérativement en  $i$  selon la direction normale (de gauche à droite sur les figures que nous appellerons direction positive). Notons que les termes  $\kappa'_{\sigma}(T_i)$  et  $L_{\sigma}^0(T_i)$ , correspondant au coefficient d'absorption spectral et à la luminance du corps noir, dépendent uniquement de la température  $T_i$  de la maille isotherme. Nous présenterons les résultats obtenus pour la luminance en fonction de la distance algébrique par rapport à l'axe de symétrie du profil en température de notre configuration plan-plan.

Du fait de la symétrie planaire de notre configuration, la divergence de la luminance a été obtenue en tenant compte des deux sens de propagation du rayonnement, ce qui conduit à un profil symétrique de la divergence qui sera présentée entre les deux point  $x = 0$  et  $x = R$ , largeur maximale du profil  $T(x)$ . La divergence de la luminance, exprimée en  $\text{W.m}^{-3}.\text{sr}^{-1}$ , est de même dimension que le CEN présenté dans la section III.1. Il sera intéressant de comparer les résultats obtenus par ces deux approches afin de discuter de la validité de l'approximation du CEN en comparaison avec le cas de géométries réelles, dans le cas d'une géométrie planaire dans notre cas.

Afin d'effectuer une interprétation fine par régions spectrales des propriétés radiatives du milieu, nous avons découpé la gamme spectrale selon 9 intervalles allant de l'IR lointain à l'UV lointain comme défini dans le tableau III-1.

**Tableau III-1 : Découpage des régions spectrales**

<i>Domaine spectral</i>		$\lambda$ (nm)	$\sigma$ (cm <sup>-1</sup> )
<i>Infra-rouge</i>	<i>IRC</i>	3.000-10 <sup>6</sup>	10-3333
	<i>IRB</i>	1.400-3.000	3333-7143
	<i>IRA</i>	760-1.400	7143-13158
<i>Visible</i>	<i>Rouge</i>	580-760	13158-17241
	<i>Bleu</i>	380-580	17241-26316
<i>Ultra-violet</i>	<i>UVA</i>	315-400	25000-31746
	<i>UVB</i>	280-315	31746-35714
	<i>UVC</i>	100-280	35714-10 <sup>5</sup>
	<i>UVL</i>	$\lambda < 100$	$\sigma > 10^5$

### ***III.2.3. Résultats et interprétation des phénomènes caractéristiques observés sur le transfert radiatif en fonction des paramètres d'étude.***

Dans cette partie, nous allons présenter les résultats les plus importants obtenus à l'aide du modèle de résolution du transfert radiatif décrit dans la section précédente. Auparavant, précisons les considérations suivantes :

- Le modèle simplifié utilisé a pour objectif de pouvoir caractériser un grand nombre de configurations mettant en jeu différents types de plasmas pour des profils de températures très variés.
- Ce modèle n'a pas vocation à être prédictif et les résultats obtenus seront utilisés pour dégager des tendances concernant les propriétés radiatives entre les différents cas.
- Les valeurs absolues de la divergence de la luminance obtenues pour les régions périphériques sont certainement surestimées par rapport au cas d'un arc cylindrique du fait de la géométrie planaire utilisée. De plus notre configuration unidimensionnelle conduit certainement à une surestimation des flux et luminances calculées, mais cela ne change pas fondamentalement les interprétations proposées.
- Nous avons conservé les résultats sous forme de luminance plutôt que de flux (ou densités de flux) afin de pouvoir représenter l'évolution du faisceau lumineux selon une direction particulière au cours de la traversée du milieu, ceci afin de mettre en évidence clairement les propriétés émissives et absorbantes du milieu.

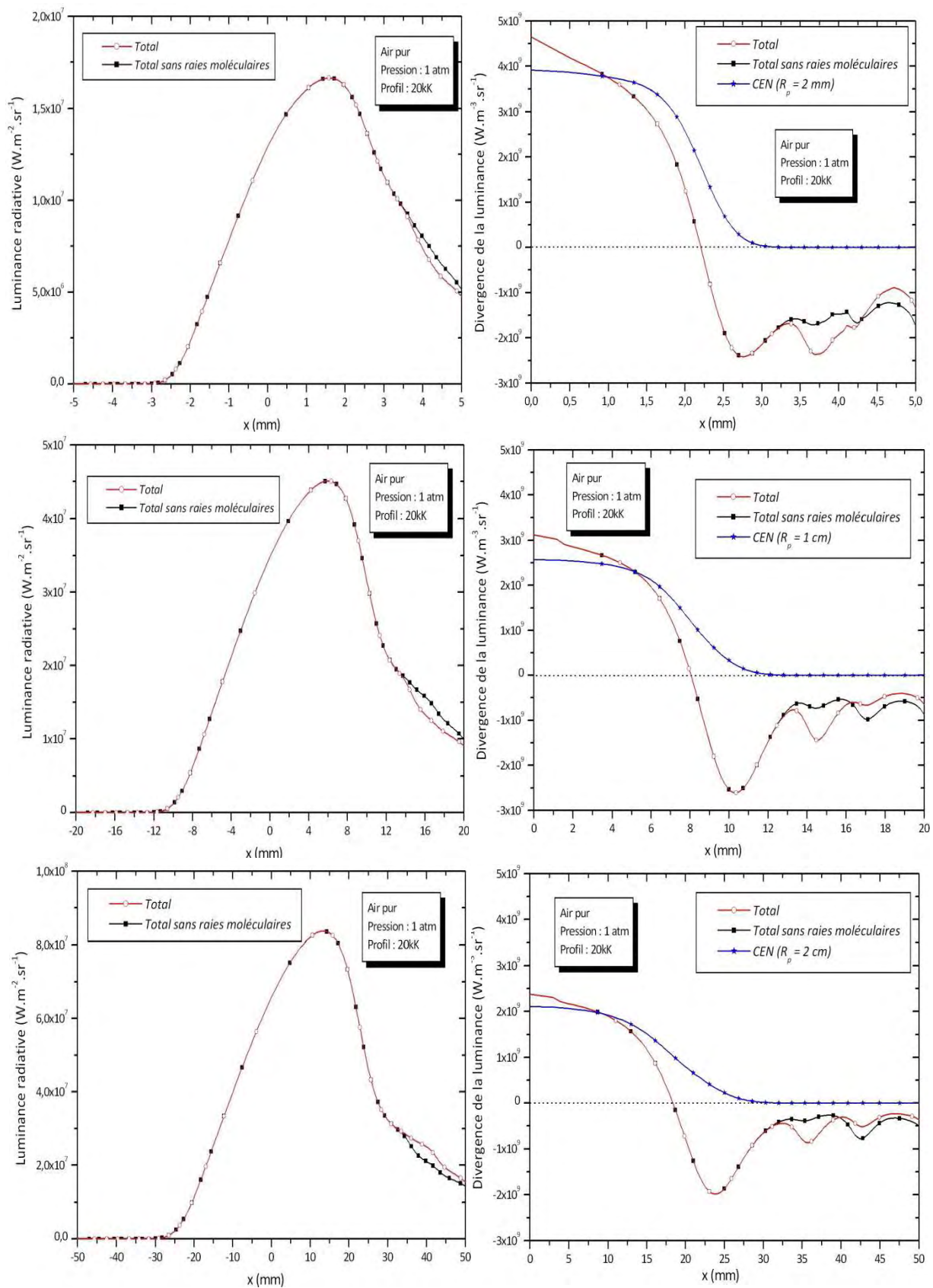
#### **III.2.3.1. Influence de la largeur du profil de température sur le transfert radiatif dans un plasma d'air**

Nous souhaitons étudier l'influence du paramètre de largeur du profil de température sur le transfert radiatif. Nous avons pour cela comparé sur la figure III-16 les résultats de luminance et de la divergence de la luminance dans le cas d'un plasma d'air à pression atmosphérique avec une température maximale de 20kK. Nous avons représenté sur les

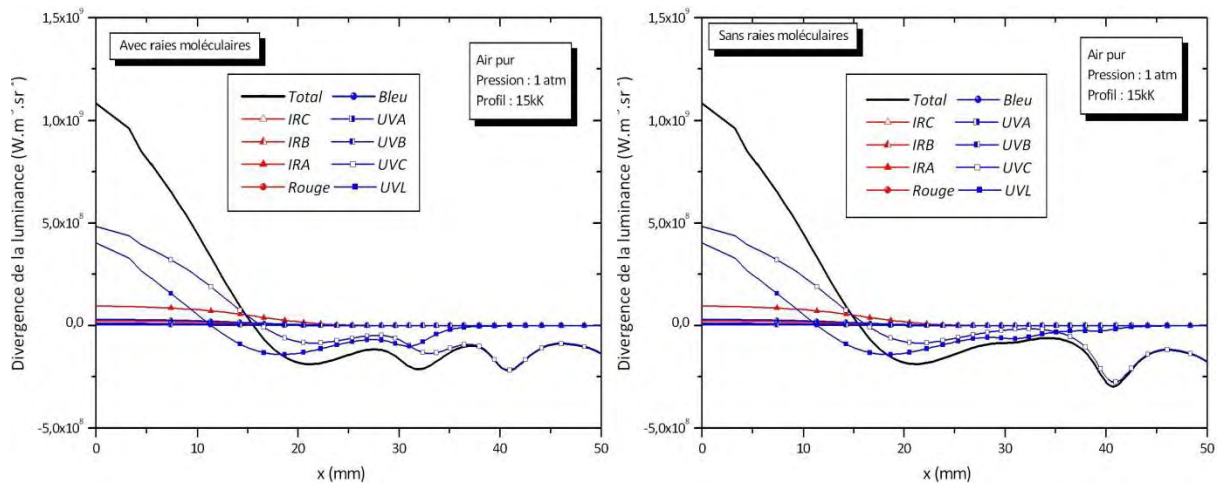
figures les résultats obtenus en prenant ou non en compte le rayonnement des bandes moléculaires correspondant au rayonnement lié-lié moléculaire. Le continuum moléculaire est pris en compte dans les deux cas dans nos calculs afin d'étudier l'influence exclusive de la prise en compte ou non du rayonnement des bandes moléculaires.

Nous avons comparé les résultats obtenus par la méthode du coefficient d'émission nette (en appliquant le rayon de plasma  $R_p$  le plus proche de la configuration correspondante) aux résultats de divergence obtenus par une résolution point par point de l'équation du transfert radiatif. Les travaux antérieurs au sein de l'équipe de Raynal [RAYN94] ont montré qu'une variation d'un facteur 2 sur la divergence de flux radiatif sur l'axe d'un arc induit dans les modèles magnétohydrodynamiques une variation de température axiale inférieure à 1kK, correspondant aux marges d'incertitudes expérimentales. Nous évaluerons ainsi, pour les différentes configurations proposées, la validité de l'approximation du CEN dans les modèles.

Rappelons que lorsque la divergence est positive le plasma émet plus de rayonnement (en puissance) qu'il n'en absorbe, le contraire se produisant quand la divergence est négative.



**Figure III-16 : Influence de la largeur du profil de température sur le transfert radiatif pour un plasma d'air à pression atmosphérique**



**Figure III-17 : Influence de la largeur du profil de température sur le transfert radiatif pour un plasma d'air à pression atmosphérique**

Les principaux phénomènes mis en évidence par la figure III-16 sont :

- La largeur du profil de température n'influe pas sur le comportement général du transfert radiatif. La région centrale est fortement émissive dans les trois cas, correspondant à une émission atomique prépondérante devant l'émission moléculaire.
- Le rayonnement issu de la région chaude centrale est ensuite absorbé dans la région périphérique du plasma. La région périphérique a un rôle purement absorbant quelle que soit la largeur du profil, la divergence demeurant strictement négative.
- Le premier pic d'absorption correspond à l'absorption du rayonnement atomique issu de la région centrale par les espèces atomiques (raies atomiques ou continuum atomique). La forte absorption par les espèces atomiques dans l'UV lointain (UVL) majoritairement dans les régions périphériques met en évidence le rôle important en absorption du continuum atomique.
- Nous observons une luminance sensiblement identique sur la paroi extérieure que l'on prenne ou non en compte les bandes moléculaires dans les calculs. Ceci s'explique par le fait que les raies moléculaires de l'air absorbent majoritairement dans la région UV (systèmes électroniques de NO et systèmes VUV de N<sub>2</sub>) comme illustré par la figure III-17. Ainsi si l'on ne prend pas en compte le rayonnement des bandes moléculaires dans les calculs, l'absorption du rayonnement issu de la région centrale est simplement retardé, le continuum moléculaire compensant l'absence de raies moléculaires par une plus forte absorption (dans la région UVC ici).
- La divergence de la luminance positive au centre du plasma correspond à l'émission due aux raies neutres d'oxygène et d'azote dans la région IRA principalement. Nous observons que ce rayonnement, du fait de la faible intensité des raies par rapport aux raies de résonance de l'UV, est faiblement absorbé au cours de la traversée du milieu et constituera une contribution significative du flux aux parois.

Nous observons que la luminance dans la région centrale du plasma augmente lorsque la largeur du plasma augmente. A l'inverse, nous observons une diminution de la divergence de la luminance au centre du plasma lorsque la largeur du profil augmente. Cela s'explique par plusieurs paramètres conjoints et sera abordé ici par analogie au cas du coefficient d'émission nette. Nous observons qu'une augmentation d'un facteur 10 de la largeur de profil entraîne seulement une diminution de la divergence de la luminance au centre d'un facteur 2. L'amplitude du premier pic d'absorption (correspondant à l'absorption atomique) reste relativement constante pour les trois largeurs de profils. La luminance à la paroi et la luminance maximale se trouvent à l'inverse augmentées d'un facteur 5 lorsque la largeur du profil augmente d'un facteur 10. Ceci traduit en fait la forte absorption du rayonnement. L'amplitude des pics de divergence négative correspondant à l'absorption moléculaire (raies et continuum), augmente lorsque la largeur de profil diminue. Les remarques précédentes traduisent plusieurs phénomènes :

- L'augmentation de la luminance calculée en fonction de la largeur du plasma signale l'impact volumique de la région chaude centrale dominée par le rayonnement atomique sur le flux surfacique émis vers les régions périphériques.
- L'augmentation des pics d'absorption moléculaires dans le cas des profils de température étroits traduit la faible auto-absorption du rayonnement atomique dans la région centrale du plasma, compensé par une sur-absorption de ce rayonnement par les molécules dans la région périphérique.
- La diminution de la divergence de la luminance au centre lorsque la largeur de profil augmente traduit la forte auto-absorption des raies atomiques (principalement des raies de résonance) dans la région centrale lorsque les dimensions du plasma augmente. Ceci peut être appréhendé de façon analogue au terme d'auto absorption exponentiel dans l'expression du CEN.

Sur la figure III-16, nous observons un très bon accord au centre du plasma entre les résultats de référence et les résultats obtenus à l'aide du CEN en utilisant le rayon  $R_p$  correspondant au profil considéré. L'approximation de la divergence de la luminance dans la région centrale « chaude » du plasma semble plutôt bien approximée par le CEN, ce qui valide plutôt bien, pour des plasmas ayant une région centrale très « chaude » comme ici, l'approximation du CEN utilisée dans les modèles magnétohydrodynamiques. Cependant cette approximation ne permet pas de reproduire le comportement des régions périphériques absorbantes.

L'interprétation proposée ici s'applique de la même manière pour les mélanges de  $\text{CO}_2$  et de  $\text{CO-H}_2$  dans les cas où la température des régions chaudes est importante. Ceci explique l'approximation couramment faite de négliger le rôle des raies moléculaires pour les plasmas « chauds » ( $T_{max} > 10kK$ ), l'erreur induite sur les flux aux parois n'étant pas très importante.

### **III.2.3.2. Influence de la température maximale du profil de température pour des températures intermédiaires (8kK-10kK) : cas d'un plasma de CO<sub>2</sub>**

Nous avons étudié l'influence d'un second paramètre : la température maximale du profil de température, et ainsi évaluer les différences observées lorsque la température maximale diminue. Dans le cas d'un plasma de CO<sub>2</sub>, les variations observées sur le transfert radiatif pour des températures de 15kK, 10kK, 8kK, 6kK et 4kK. Les résultats obtenus sont représentés sur les figures III-18 et III-19. Nous avons représenté sur la partie supérieure les résultats obtenus en ne prenant pas en compte respectivement les bandes moléculaires, le continuum moléculaire et le rayonnement moléculaire total dans nos calculs afin de pouvoir évaluer précisément leur influence.

Les principaux phénomènes observés sur la figure III-18 sont :

#### **Température max à 15kK :**

- Pour un profil de température de 15kK, nous n'observons pas de différence notable par rapport au cas à 20kK étudié précédemment. Les calculs de divergence de la luminance à 15kK montrent que le continuum moléculaire « compense » l'absorption des bandes moléculaires lorsque celles-ci ne sont pas prises en compte, expliquant les flux aux parois sensiblement équivalents avec ou sans bandes moléculaires. Ceci confirme les résultats obtenus sur la figure III.16 pour l'air et l'hypothèse concernant la possibilité de négliger les raies moléculaires dans le cas de plasma ayant une température maximale élevée reste acceptable (dans le cas où les parois sont à 300K).
- Nous observons que les propriétés radiatives du milieu se concentrent majoritairement dans la région UV (UVL et UVC) à 15kK (courbes du bas de la figure III-16). La composante de rayonnement dans la région de l'IRA demeure cependant significative, d'autant plus de sa très faible absorption lors de la traversée du milieu.
- Le rayonnement moléculaire ne contribue pas en émission et joue uniquement en absorption dans les régions périphériques.

#### **Température max à 10kK :**

- Lorsque la température maximale baisse à 10kK, le problème se complique. L'émission atomique dans la région « chaude » centrale n'est plus assez forte pour masquer complètement l'émission moléculaire au centre. En effet, nous observons un décalage significatif entre les résultats avec et sans prise en compte des bandes moléculaires avant même d'atteindre la région centrale. Négliger l'émission des bandes moléculaires devient critique, conduisant à une sous-estimation de la luminance maximale d'environ 20%. Nous observons la disparition du pic d'absorption atomique sur la divergence de la luminance. L'absorption dans les

régions froides est due uniquement à un premier pic causé par les bandes moléculaires diatomiques, puis par le continuum moléculaire.

- Lorsque le rayonnement des bandes moléculaires n'est pas pris en compte, le continuum moléculaire ne suffit plus à compenser par une sur-absorption du rayonnement issu de la partie centrale, conduisant à une sous-estimation du flux aux parois lorsque les bandes moléculaires ne sont pas prise en compte.
- L'étude du transfert radiatif par région spectrale (bas de la figure III-17) met en évidence le rôle majeur joué en absorption par le système moléculaire 4<sup>ème</sup> positif du CO dans la région UVC. Le premier pic d'absorption correspondant en quasi-totalité à l'absorption de rayonnement provenant de la région centrale par ce système.
- Du fait de la part moindre du rayonnement UV atomique dans la partie centrale, la contribution des raies atomiques dans la région IRA devient très significative. Bien que nous apercevions sur la périphérie du plasma les prémices de l'absorption de ce rayonnement par les molécules polyatomique (CO<sub>2</sub> principalement), le rayonnement UVA demeure très faiblement absorbé par le milieu et contribue fortement aux flux aux parois.

### **III.2.3.3. Influence de la température maximale du profil à basse température (6kK-8kK) : comparaison entre un plasma d'air et un plasma de CO<sub>2</sub>**

Nous avons vu que pour des températures inférieures à 10kK, le calcul des bandes moléculaires ne peut être évité. De plus, nous avons observé la complexité de ce type de rayonnement jouant un rôle sur les propriétés absorbantes mais aussi émissives lorsque la température maximale du plasma diminue.

Nous allons maintenant étudier le cas de milieux de température plus faible, ayant des températures maximales de 6kK et 8kK. Nous allons comparer les résultats obtenus dans le cas d'un plasma d'air et d'un plasma de CO<sub>2</sub> afin de mettre en évidence la complexité du transfert radiatif dans ce type de milieux et mettre en évidence l'influence du type de mélange sur les propriétés radiatives du milieu.



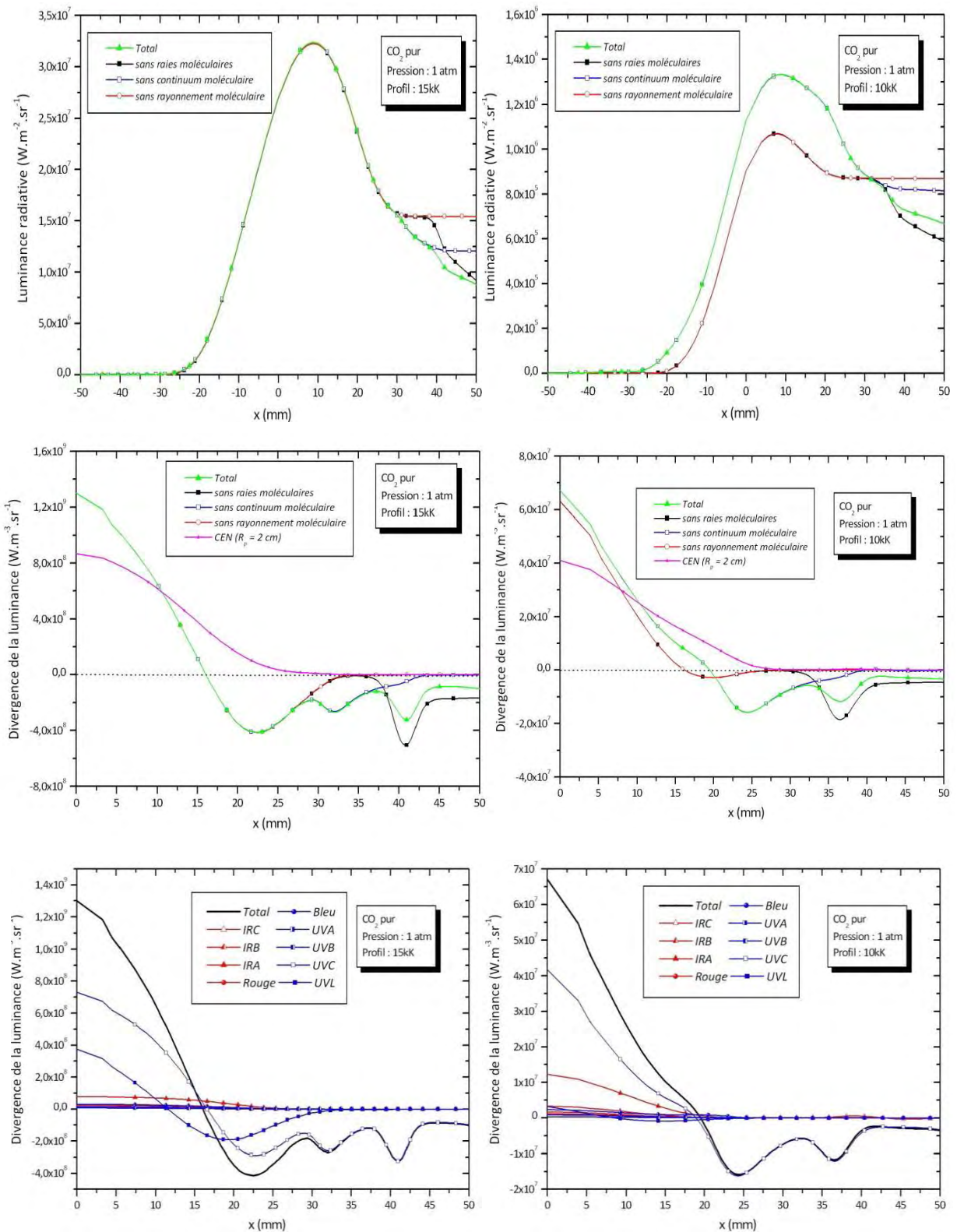
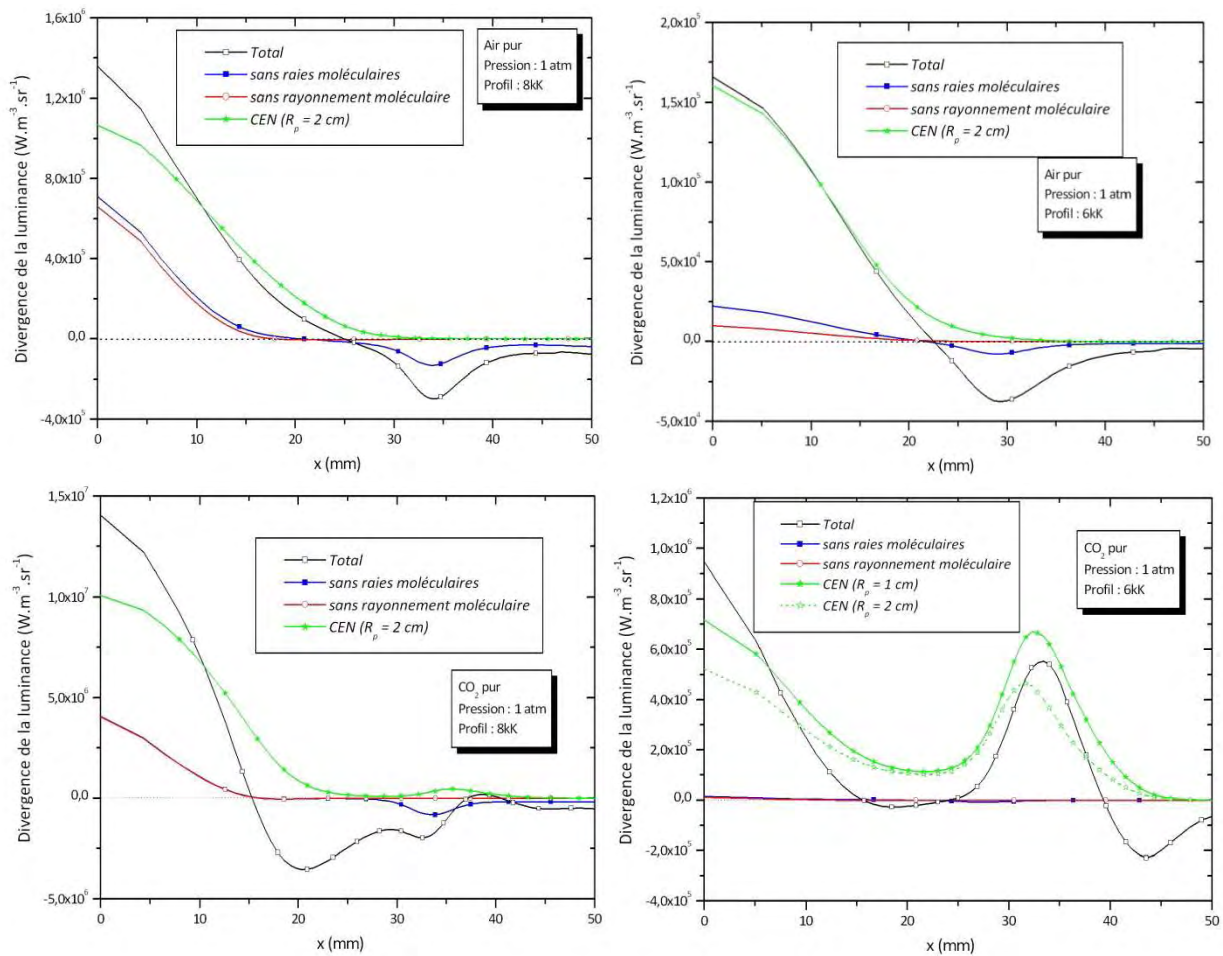


Figure III-18 : Influence des diverses contributions pour des plasma « chauds » dans le cas d'un plasma  $\text{CO}_2$



**Figure III-19 : Influence des diverses contributions pour des milieux « froids » dans les cas d'un plasma air et d'un plasma de CO<sub>2</sub>**

Nous avons représenté sur la figure III-19 les résultats obtenus pour la divergence de la luminance pour des plasmas d'air et de CO<sub>2</sub> à 6kK et 8kK. Afin de mettre en évidence l'influence moléculaire sur les propriétés radiatives du milieu, nous avons reporté les résultats obtenus lorsque les bandes moléculaires d'une part, et la totalité du rayonnement moléculaire d'autre part, ne sont pas pris en compte dans les calculs. Les principaux phénomènes observés sur la figure III-19 sont :

**Air pur :**

- Nous observons que pour un plasma d'air pur à 6kK et 8kK de température maximale, le transfert radiatif du milieu opère de manière sensiblement analogue. Nous observons que la région centrale joue un rôle majoritaire en émission. La région de forte absorption (divergence de la luminance négative) se situe aux alentours de  $x = 30 - 35\text{mm}$ , correspondant à la région 2kK-5kK. Ceci traduit la forte contribution en absorption des systèmes moléculaires diatomiques de NO et du système Schumann-Runge de O<sub>2</sub>.

- Cette configuration donne en apparence des résultats analogues au cas de plasmas à plus haute température étudiés précédemment, avec une région centrale émissive et une région périphérique absorbante. Cependant, l'analyse fine de contributions indique que l'émission de rayonnement dans la partie centrale du plasma est quasi-exclusivement d'origine moléculaire. En effet, les raies moléculaires représentent respectivement 50% à 8kK et 90% à 6kK des propriétés émissives au centre du plasma.
- Comme nous l'avons vu à la section III.1 à l'aide du CEN, l'émission au centre de plasmas à 6kK et 8kK sera majoritaire due aux systèmes moléculaires de  $N_2$ , NO et  $N_2^+$ .
- L'émission du continuum moléculaire, négligeable à 8kK, devient significative à 6kK, de l'ordre de 10% environ pour la partie centrale.
- L'absorption du rayonnement émis par la région centrale est majoritairement due aux raies moléculaires à 6kK tandis qu'à 8kK, le continuum absorbe environ 50% du rayonnement dans les régions froides. Ceci s'explique par la fraction de rayonnement dans l'UV lointain supérieure à 8kK par rapport à 6kK du fait de la persistance d'espèces atomiques et du rayonnement VUV de  $N_2$  principalement.

#### Plasma de $CO_2$ :

- Dans le cas d'un plasma de  $CO_2$ , nous observons à 8kK l'apparition d'une contribution infime en émission à  $x = 40mm$ . Cette légère bosse représente la contribution du rayonnement rovibrationnel de l'espèce moléculaire polyatomique  $CO_2$  autour de 2kK-4kK.
- Comme prédit par les résultats de CEN obtenus à la section III.1, nous observons l'importance en émission du système 4<sup>ème</sup> positif du CO dans la région centrale (ainsi que du système Swan du  $C_2$ ). En effet la part des bandes moléculaires sur la divergence du flux au centre du plasma passe à 70% alors qu'elle n'était que de 50% dans le cas de l'air.
- Nous avons vu dans la section III.1 que le système 4<sup>ème</sup> positif du CO était fortement auto-absorbé, expliquant l'importance du pic d'absorption observé à  $x = 20mm$ .
- Lorsque la température maximale chute à 6kK, nous observons le comportement caractéristique de milieux de  $CO_2$ , à forte dominante moléculaire polyatomique à basse température. La présence du rayonnement important de la molécule  $CO_2$  en dessous de 5kK se traduit par le caractère bosselé de la divergence. En effet, l'émission rovibrationnelle du  $CO_2$  devient d'intensité comparable à celle des molécules diatomiques au centre du plasma (comme nous l'avions constaté sur les résultats de CEN à la section III.1). Ainsi, dans cette configuration, il n'est plus justifié de parler de régions « chaudes » émissives et régions « froides » absorbantes. Le transfert radiatif devient très complexe.

Nous avons comparé sur la figure III-19 les résultats obtenus à l'aide de l'approximation du coefficient d'émission nette dans le cas d'un plasma d'air et de CO<sub>2</sub> à 8kK et 6kK. Nous observons une bonne estimation de la divergence au centre à l'aide de l'approximation du CEN. Cette méthode reproduit remarquablement le pic d'émission observé sur la divergence dans le cas d'un plasma de CO<sub>2</sub> de température maximale sur l'axe de 4kK. Ainsi l'approximation du CEN donnera une estimation très acceptable de la divergence de la luminance pour des milieux à basse température dans le cas de plasmas d'air et de CO<sub>2</sub>.

Dans cette section, nous avons mis en évidence le caractère très différent, pour des plasmas « froids », d'un milieu dominé par le rayonnement des espèces diatomiques comme l'air et d'un milieu où le rayonnement issu de molécules polyatomiques devient critique, justifiant le soin alloué à la modélisation des molécules polyatomiques dans notre base de données.

#### **III.2.3.4. Influence des proportions molaires H<sub>2</sub>/CO dans les mélanges CO-H<sub>2</sub> : comparaison entre deux milieux de ratio r=1 et r=3**

Dans ce dernier cas, nous reprenons l'étude de l'influence du ratio molaire  $r = H_2/CO$  au sein de plasmas CO-H<sub>2</sub> sur les propriétés radiatives du mélange. En effet, ce paramètre représente une variable de grand intérêt sur les rendements de production de gaz de synthèse ou de biocarburants à partir de biomasse par exemple. Les applications faisant intervenir des mélanges CO-H<sub>2</sub> opérant généralement à basse température, nous nous sommes limités aux cas de profils de température à 4kK, 6kK, 8kK et 10kK. Nous avons représenté les résultats obtenus pour la luminance et la divergence de la luminance sur la figure III-20.

Les principales caractéristiques du transfert radiatif observées sur la figure III-20 pour des températures maximales de 8kK et 10kK sont les suivantes :

- Nous retrouvons le comportement typique de plasmas « chauds » détaillé dans les sections précédentes. La région centrale joue ainsi un rôle émissif tandis que les régions « froides » périphériques ont un rôle strictement absorbant correspondant à des valeurs de divergences négatives.
- Nous observons une différence marquée entre les mélanges de ratio molaire 1 et 3. En effet, à mesure que le ratio molaire  $r$  diminue (la proportion relative de carbone et d'oxygène augmentant par rapport celle de l'hydrogène), la divergence au centre augmente. Cela s'explique par la présence du système Quatrième Positif du CO dont la densité est élevée dans la région 5kK-8kK correspondant à la partie centrale du plasma quand  $r$  diminue. De plus, nous avons vu à la section III.1.3 que les molécules CO et C<sub>2</sub> sont largement majoritaires en émission dans la région 5kK-8kK pour des plasmas CO-H<sub>2</sub>. Du fait d'une constante rotationnelle  $B_v$  grande (faible moment d'inertie), les molécules hydrogénées comportent un faible nombre de niveaux vibrationnels et rotationnels, expliquant en partie leurs faibles propriétés émissives.

- L'approximation de la divergence par le CEN pour la partie centrale donne des résultats acceptables pour une température maximale de 10kK, légèrement en deçà du facteur 2 accepté comme nous l'avons vu précédemment. Le CEN donne par contre une bonne estimation de la divergence pour une température au centre de 8kK.

Nous pouvons observer sur la figure III-20 pour des températures maximales de 4kK et 6kK :

- Pour un profil de température à 6kK, nous observons une importante variation de la luminance en fonction de  $r$ . Ainsi, il apparait un facteur 2 entre les résultats obtenus pour des milieux fortement ( $r = 3$ ) et faiblement hydrogénés ( $r = 1$ ). Les valeurs de luminance étant plus élevées dans le cas où le ratio molaire est faible ( $r = 1$ ).
- Nous obtenons de bons résultats pour le CEN pour le profil à 6kK. l'absorption faible du milieu en périphérie valide d'autant plus cette approche dans ce cas.
- Pour un profil de température à 4kK, nous observons l'apparition des propriétés radiatives des molécules polyatomiques, comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de plasma de  $\text{CO}_2$ . A l'inverse, nous avons vu à la section III.2.3 pour des plasmas de  $\text{CO}_2$  que le rayonnement polyatomique est beaucoup plus varié dans le cas d'un mélange  $\text{CO-H}_2$  du fait de la contribution significative des molécules  $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  et  $\text{CH}_4$ .
- La région périphérique joue en absorption mais aussi en émission comme le montre le « pic » observé sur la divergence qui devient positive autour de  $x = 40 - 45 \text{ mm}$ . L'émission des régions périphériques augmente lorsque le ratio molaire augmente du fait de la forte émission de la molécule  $\text{H}_2\text{O}$ . Cette différence notable selon le ratio molaire du mélange dans la région périphérique s'explique, d'un part par la forte autoabsorption du rayonnement rovibrationnel du  $\text{CO}_2$  comme nous l'avons vu à la section III.1.2, et d'autre part du fait des spectres plus « étalés » des spectres de raies de  $\text{H}_2\text{O}$  par rapport à ceux du  $\text{CO}_2$  qui se concentre dans le lointain infrarouge.
- Nous observons un excellent accord entre la divergence calculée et la méthode du CEN dans le cas d'un profil de température maximale de 4kK. En plus de la divergence au centre qui est bien approximée par le CEN, celui-ci reproduit remarquablement bien le « pic » d'émission des molécules polyatomiques.

Nous avons vu que la méthode du coefficient d'émission nette donne pour tous les profils utilisés dans cette section des résultats très intéressants, d'autant plus pour des températures maximales sur l'axe inférieures à 8kK. Ceci confirme la validité de cette approche à basse température, lorsque le rayonnement, majoritairement d'origine moléculaire (bandes moléculaires) est faiblement autoabsorbé.

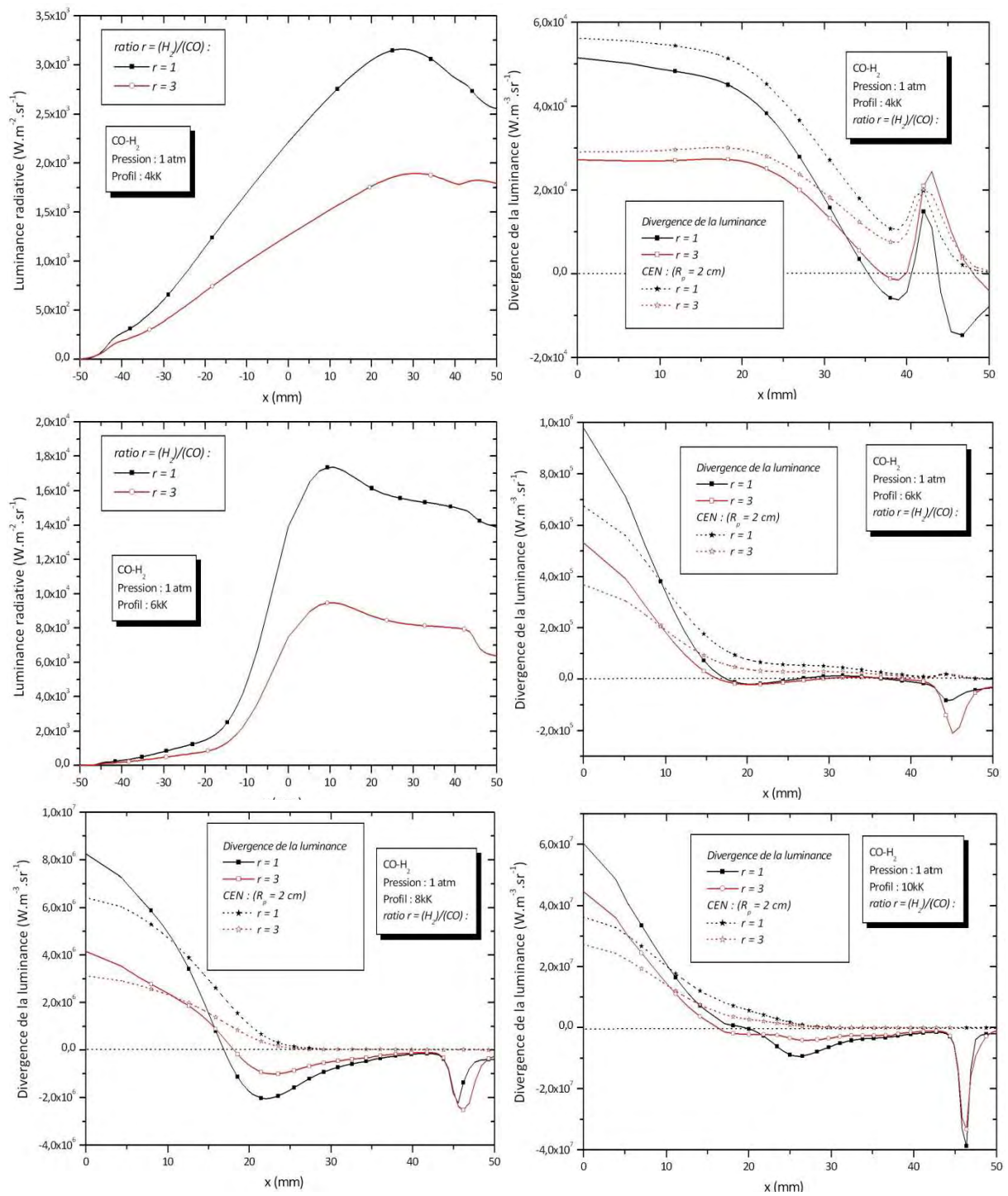


Figure III-20 : Influence des diverses contributions pour des milieux « froids » dans le cas d'un plasma air et CO-H<sub>2</sub>

## *Conclusion*

La simulation des propriétés radiatives d'un milieu plasma nécessite la mise en place d'une base de données spectroscopique. L'objectif de cette thèse consistait en la mise en place d'outils de base permettant d'appréhender une large variété d'applications. Celles-ci font intervenir des mélanges de type  $\text{CO}_2$  (disjoncteurs basse tension), d'air à haute pression (torches ICP), des mélanges  $\text{CO}/\text{H}_2$  (création de gaz de synthèse par la gazéification de biomasse). Enfin la modélisation de rentrées atmosphériques (Terre, Mars, Vénus, Titan) implique des mélanges de type  $\text{C}_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z$ . La modélisation des procédés industriels nécessite l'implémentation des échanges radiatifs dans les modèles de simulation magnétohydrodynamiques par des méthodes d'approximation de l'équation du transfert radiatif telles que l'approximation du coefficient d'émission nette (CEN) ou les méthodes des coefficients moyens d'absorption par intervalle de fréquences. De plus, nous souhaitons développer un outil nécessaire à la caractérisation de mesures par comparaison avec les spectres théoriques simulés à l'aide de notre code de calcul afin de caractériser les espèces présentes et d'en déduire des valeurs de températures et de densités.

Au cours de ce mémoire, nous avons mis en place les méthodes de calcul nécessaires à l'élaboration d'une base de données spectroscopiques à haute résolution spectrale pour des plasmas thermiques composés en proportions variables de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et d'azote. Cette base de données a été étendue à une large gamme de pressions (1-100 bar) et de température (300-30000K) afin de ne pas restreindre le champ d'applications envisageable.

Nous avons calculé les spectres d'émission et d'absorption pour toutes les contributions lié-lié, lié-libre et libre-libre atomiques et moléculaires. Nous avons calculé les spectres de raies atomiques à l'aide de bases de données disponibles dans la littérature donnant les niveaux d'énergies et les probabilités de transition de 22276 raies atomiques pour les espèces  $\text{C}$ ,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{C}^{3+}$ ,  $\text{H}$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^{3+}$ ,  $\text{N}$ ,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^{2+}$  et  $\text{N}^{3+}$ . La prise en compte des espèces plusieurs fois ionisées s'est avérée nécessaire afin de calculer les spectres à haute température

jusqu'à 30.000 K. Nous avons calculé les spectres de raies des molécules diatomiques à l'aide de constantes spectroscopiques par niveaux vibrationnels sélectionnés dans la littérature. Nous avons utilisé des tables de coefficients d'Einstein vibrationnels tirés de la littérature pour les molécules non-hydrogénées. Pour les molécules hydrogénées, nous avons mis en place une méthode de calcul des probabilités de transition afin de prendre en compte précisément le couplage rotation-vibration ayant une influence majeure sur les fonctions d'onde vibrationnelles. Les moments de transition électroniques ont été soigneusement sélectionnés dans la littérature afin de reproduire au mieux les résultats expérimentaux. Le calcul des espèces polyatomiques, dont le rayonnement dans l'infrarouge peut être d'une importance cruciale à basse température, a été réalisé à partir de bases de données fondamentales tirées de la littérature proposant la position des raies rotationnelles ainsi que les probabilités de transition correspondantes. Nous avons pris en compte 12 espèces moléculaires ( $C_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $N_2^+$ ,  $CO$ ,  $CO^+$ ,  $CH$ ,  $CH^+$ ,  $OH$ ,  $NO$  et  $CN$ ) et leurs 46 systèmes électroniques majoritaires, ainsi que 18 espèces polyatomiques dont  $CO_2$ ,  $H_2O$  et  $CH_4$ . L'obtention des spectres requiert la prise en compte d'un nombre de raies rotationnelles proche du milliard. Nous avons donc mis en place des méthodes d'optimisation du temps de calcul permettant une sélection des raies majoritaires et l'ajustement optimal de l'intervalle de description spectral pour chacune d'elle afin de conserver un temps de calcul raisonnable. Le continuum atomique a été modélisé à l'aide de formules analytiques en se basant sur des travaux antérieurs au sein de l'équipe. Enfin nous avons approximé le continuum moléculaire à l'aide des sections efficaces de photo absorption sélectionnées dans la littérature.

Nous avons présenté et analysé dans ce travail les résultats obtenus pour des mélanges d'air,  $CO_2$  et  $CO/H_2$  pour des pressions et proportions variables dans le cas de l'approximation du coefficient d'émission nette. Nous avons discuté pour chaque mélange de la contribution relative des systèmes moléculaires en fonction de la température. Nous avons ainsi mis en évidence l'importance du rayonnement moléculaire polyatomique à basse température. Nous avons discuté du rôle important joué en émission par les molécules diatomiques jusqu'à 10kK. Enfin nous avons constaté de faibles variations des valeurs de CEN lorsque le ratio molaire dans les mélanges  $CO-H_2$  variait.

Cette étude a été complétée par l'utilisation d'un modèle simplifié de transfert radiatif unidimensionnel présenté afin de discuter de l'influence du rayonnement moléculaire pour différentes configurations de plasma. Nous avons montré que le rayonnement des bandes moléculaires contribuait essentiellement en absorption dans les régions froides périphériques dans le cas de configuration où la température maximale est supérieure à 15kK. L'hypothèse couramment faite de négliger le rayonnement des bandes moléculaires dans le cas d'arc à fort courant est confortée par notre étude du transfert radiatif. En effet le fait de négliger les bandes moléculaires dans les calculs sera compensé par la forte absorption du continuum moléculaire dans la région UV à la périphérie du plasma. En revanche dans le cas où la température maximale n'excède pas 15kK, la contribution des bandes moléculaires sur les



flux radiatifs ne peut plus être négligée, justifiant la nécessité de la mise en place d'une base de données la plus complète possible incluant un grand nombre de systèmes moléculaires. En effet, les systèmes moléculaires diatomiques peuvent avoir une contribution significative en absorption mais aussi en émission. Nous avons mis en évidence le rôle émissif crucial en émission par les molécules polyatomiques (principalement  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) dans le cas des mélanges  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO-H}_2$  lorsque la température maximale diminue, tendant vers les applications de combustion. Enfin, nous avons étudié l'influence sur le transfert radiatif du ratio molaire  $\text{H}_2/\text{CO}$  pour les mélanges  $\text{CO-H}_2$ . Nous avons systématiquement évalué les résultats obtenus à l'aide de l'approximation du CEN en comparaison avec les valeurs de divergence calculées à l'aide de notre modèle de transfert radiatif. Nous obtenons pour la plupart des configurations une bonne estimation de la divergence à l'aide du CEN.

Les perspectives envisagées pour ce travail sont dans un premier temps l'utilisation du code de calcul pour fournir des données radiatives pouvant être utilisées pour la modélisation de processus industriels fondés sur l'utilisation d'arcs ou de plasmas thermiques. Cet outil permet dès à présent le calcul de coefficients d'émission nette directement utilisables dans les modèles magnétohydrodynamiques. Cet outil permet de plus la validation et la caractérisation de processus expérimentaux par comparaison avec les spectres mesurés.

À plus long terme les perspectives de recherches de ce travail de thèse sont liées soit à des compléments sur la base de données, soit à des adaptations pour les modélisations et les validations, soit à un retour sur les hypothèses de base pour étendre les domaines d'utilisation.

i) Compléments sur la base de données

Ils concernent soit l'étude de nouvelles espèces, motivée par d'autres applications, soit l'amélioration de certains traitements telle qu'une meilleure description des élargissements moléculaires limitée ici à des formules semi-empiriques ou la généralisation de la prise en compte de la dépendance rotationnelle des probabilités de transitions moléculaires à toutes les espèces non hydrogénées. La prise en compte précise des phénomènes de prédissociation, de cascade et de perturbation individuelle des niveaux moléculaires pourrait être améliorée. Enfin ce travail pourrait être enrichi par la prise en compte de systèmes moléculaires supplémentaires à plus haute énergie, dans le cas des molécules  $\text{OH}$  et  $\text{H}_2$  par exemple.

ii) Adaptation pour la modélisation ou les validations

Il s'agit ici de la problématique de la modélisation du transfert radiatif. L'utilisation de spectres composés d'environ  $10^6$  valeurs de coefficients d'absorption pour chaque valeur de température (pour un gaz et une pression fixée) est impossible dans les modélisations physiques couplant de nombreux phénomènes et nécessitant une résolution itérative. Pour pouvoir évaluer le transfert radiatif il faut « dégénérer » ces spectres. La façon la plus simple est de considérer un plasma homogène et d'utiliser le coefficient d'émission nette comme nous l'avons fait dans cette thèse. Au-delà de cette approche, le calcul effectif du transfert radiatif peut se faire en regroupant les spectres, soit par espèces ayant des comportements radiatifs analogues, soit par intervalles spectraux auxquels on attribue un coefficient moyen

d'absorption. Cette approche par coefficients moyens est répandue dans les études sur les plasmas thermiques, mais la notion de coefficient moyen en présence de spectres moléculaires est sujette à caution. Cette méthode pourra être développée mais devra être testée dans différents cas, d'où l'intérêt de nos calculs exposés dans la dernière partie de la thèse et qui peuvent servir de référence. Une extension 2D voire 3D avec des champs de température imposés, pourrait être intéressante pour ces validations. D'autres méthodes de dégénérescence des spectres peuvent être envisagées (telle que des méthodes de type k-distribution) mais elles ne peuvent être applicables que si les gradients de température restent faibles.

### iii) Révision des hypothèses de base

L'hypothèse principale émise dans notre calcul est que le plasma est en équilibre thermodynamique local (ETL), hypothèse raisonnable pour des plasmas thermiques. Mais de nombreux chercheurs étudiant des plasmas hors ETL sont intéressés par les spectres moléculaires. On peut donc naturellement se poser la question de l'extension de nos calculs pour des plasmas hors équilibre. Pratiquement les difficultés se situent à deux niveaux :

- La définition de différentes températures qui sont en général deux températures cinétiques ( $T_e$  et  $T_g$ , températures des électrons et du gaz) et trois températures « statistiques » (températures d'excitation électronique  $T_{ex}$ , de vibration  $T_v$  et de rotation  $T_r$ ) et des relations entre ces températures (par exemple  $T_{ex} = T_e$  ;  $T_r = T_g$ )
- Le calcul de composition du plasma à plusieurs températures peut être abordé selon trois approches distinctes. Les méthodes basées sur la minimisation d'une variable thermodynamique posent le problème de la réalité physique d'une variable telle que l'enthalpie libre dans un milieu hors équilibre. La méthode utilisée dans ce mémoire, développée avec une loi d'action de masse multi-température, nous renvoie vers le problème de définition des températures caractéristiques à utiliser pour le calcul des fonctions de partition. L'approche la plus porteuse nous semble être celle d'un modèle collisionnel-radiatif basé sur une prise en compte explicite de la chimie. Ce modèle pose cependant des difficultés concernant la résolution de problèmes fortement non-linéaires ainsi que pour le calcul des taux de réaction de tous les processus chimiques mis en jeu.

## Références bibliographiques

- [ALGR65] A. Ali et H. Griem, « Theory of Resonance Broadening of Spectral Lines by Atom-Atom Impacts », *Physical Review*, vol. 140, no. 4A, p. A1044-A1049, 1965.
- [ALSZ77] D. L. Albritton, A. L. Schmeltekopf, et R. N. Zare, «A method for merging the results of separate least-squares fits and testing for systematic errors», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 67, no. 1-3, p. 132-156, 1977.
- [AMCM79] C. Amiot, J. Chauville, et J.-P. Maillard, «New analysis of the C<sub>2</sub> Ballik-Ramsay system from flame emission spectra», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 75, no. 1, p. 19-40, 1979.
- [AMIO82] C. Amiot, «The infrarouge emission spectrum of NO: Analysis of the  $\Delta v = 3$  sequence up to  $v = 22$ », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 94, no. 1, p. 150-172, 1982.
- [AMMC81] C. Amiot, J.-P. Maillard, et J. Chauville, «Fourier spectroscopy of the OD infrarouge spectrum. Merge of electronic, vibration-rotation, and microwave spectroscopic data», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 87, no. 1, p. 196-218, 1981.
- [AMVE82A] C. Amiot et J. Verges, «Fourier Transform Spectrometry of the  $D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$   $E^2\Sigma^+ - D^2\Sigma^+$  and  $E^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  and Systems of Nitric Oxide», *Physica Scripta*, vol. 26, no. 6, p. 422-438, 1982.
- [AMVE82B] C. Amiot et J. Verges, «Fine Structure of the  $C^2\Pi - A^2\Sigma^+$  and  $D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$  Band Systems of the NO Molecule: Homogeneous and Heterogeneous Perturbations», *Physica Scripta*, vol. 25, no. 2, p. 302-311, 1982.

- [ARLR93] H. Abgrall, E. Roueff, F. Launay, J. Y. Roncin, et J. L. Subtil, «The Lyman and Werner Band Systems of Molecular Hydrogen», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 157, no. 2, p. 512-523, 1993.
- [ARLR94] H. Abgrall, E. Roueff, F. Launay, et J.-Y. Roncin, «The  $B^1\Sigma_u^+ \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  and  $D^1\Pi_u \rightarrow X^1\Sigma_g^+$  band systems of molecular hydrogen», *Canadian Journal of Physics*, vol. 72, no. 11-12, p. 856-865, 1994.
- [ARQU81] F. Arqueros, «Lifetime of vibrational levels of the  $A^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states of  $CO^+$ », *The Journal of Chemical Physics*, vol. 74, no. 11, p. 6092, 1981.
- [ÅSLU74] N. Åslund, «A numerical method for the simultaneous determination of term values and molecular constants», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 50, no. 1-3, p. 424-434, 1974.
- [BABO07] Y. Babou, «Transferts radiatifs dans les plasmas de mélanges  $CO_2-N_2$  : base de données spectroscopiques, étude expérimentale et application aux rentrées atmosphériques», Université d'Orsay (Paris 11), 2007.
- [BALA87] C. W. Bauschlicher et S. R. Langhoff, «Theoretical determination of the radiative lifetime of the  $A^2\Sigma^+$  state of OH», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 87, no. 8, p. 4665, 1987.
- [BALL76] A. Bass, A. J. Ledford, et A. Laufer, «Extinction coefficients of  $NO_2$  and  $N_2O_4$ », *Journal of research A, National Bureau of Standards*, vol. 80A, 1976.
- [BALM82] J. Bacri, M. Lagreca, et A. Medani, «Composition of a quasi-homogeneous stationary nitrogen plasma at atmospheric pressure», *Physica B+C*, vol. 113, no. 3, p. 403-418, 1982.
- [BANE78] J. Barsuhn et R. K. Nesbet, «The photoionization and photodissociation of CH in the vicinity of the ionization threshold», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 68, no. 6, p. 2783, 1978.
- [BBEE76] J. Brzozowski, P. Bunker, N. Elander, et P. Erman, «Predissociation effects in the A, B, and C states of CH and the interstellar formation rate of CH via inverse predissociation», *The Astrophysical Journal*, vol. 207, p. 414, 1976.
- [BBOH91] P. F. Bernath et al., «Spectroscopy of the CH free radical», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 147, no. 1, p. 16-26, 1991.
- [BCWW79] J. M. Brown, E. A. Colbourn, J. K. G. Watson, et F. D. Wayne, «An effective Hamiltonian for diatomic molecules: Ab initio calculations of parameters of  $HCl^+$ », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 74, no. 2, p. 294-318, 1979.

- [BDKP94] Z. Bembenek et al., «New Bands and New Analyses in the Spectrum of the Baldet-Johnson ( $B^2\Sigma^+-A^2\Pi_i$ ) System of  $CO^+$ », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 165, no. 1, p. 205-218, 1994.
- [BEBT80] K. H. Becker, H. H. Brenig, et T. Tatarczyk, «Lifetime measurements on electronically excited  $CH(A^2\Delta)$  radicals», *Chemical Physics Letters*, vol. 71, no. 2, p. 242-245, 1980.
- [BECO09] P. F. Bernath et R. Colin, «Revised molecular constants and term values for the  $X^2\Pi$  and  $B^2\Sigma^+$  states of  $OH$ », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 257, no. 1, p. 20-23, 2009.
- [BEWB89] W. Bauer, B. Engelhardt, P. Wiesen, et K. H. Becker, «Lifetime measurements of  $GeH$  and  $CH$  in the  $A^2\Delta$ ,  $v'=0$  state by laser-induced fluorescence», *Chemical Physics Letters*, vol. 158, no. 3-4, p. 321-324, 1989.
- [BHHJ75] J. M. Brown et al., «The labeling of parity doublet levels in linear molecules», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 55, no. 1-3, p. 500-503, 1975.
- [BICG13] T. Billoux, Y. Cressault et A. Gleizes, «Tables of radiative transition probabilities for the main diatomic molecular systems of  $OH$ ,  $CH$ ,  $CH^+$ ,  $CO$  and  $CO^+$  occurring in  $CO-H_2$  syngas-type plasma», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2013 (*in press*).  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jqsrt.2013.09.005>
- [BINO60] L. Biberman et G. Norman, «On the Calculation of Photoionization Absorption», *Optics and Spectroscopy*, vol. 8, p. 230, 1960.
- [BINU61] L. Biberman, G. Norman, et K. Ulyanov, «On the Calculation of Photoionization Absorption in Atomic Gases», *Optics and Spectroscopy*, vol. 10, p. 297, 1961.
- [BLAT67] J. M. Blatt, «Practical points concerning the solution of the Schrödinger equation», *Journal of Computational Physics*, vol. 1, no. 3, p. 382-396, 1967.
- [BOUL94] M. I. Boulos, *Thermal plasmas*. New York: Plenum Press, 1994.
- [BRBR84] C. R. Brazier et J. M. Brown, «A measurement of the lambda-type doubling spectrum of the  $CH$  radical by microwave-optical double resonance: further characterization of the  $A^2\Delta$  state», *Canadian Journal of Physics*, vol. 62, no. 12, p. 1563-1578, 1984.
- [BREE67] R. G. Breene, Jr., «Spectral Line Broadening In Air Molecule Systems», *Applied Optics*, vol. 6, no. 1, p. 141, 1967.

- [BRPS07] Y. Babou, P. Rivière, M.-Y. Perrin, et A. Soufiani, «High-Temperature and Nonequilibrium Partition Function and Thermodynamic Data of Diatomic Molecules», *International Journal of Thermophysics*, vol. 30, no. 2, p. 416-438, 2007.
- [BRPS09] Y. Babou, P. Rivière, M.-Y. Perrin, et A. Soufiani, «Spectroscopic data for the prediction of radiative transfer in CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> plasmas», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, no. 1-2, p. 89-108, 2009.
- [BUD36] A. Budó, «Die Rotationskonstanten B, D und Y de <sup>3</sup>Π-Terme von TiO, C<sub>2</sub>, CO, PH, A<sup>1</sup>H, NH», *Zeitschrift für Physik*, vol. 98-98, no. 7-8, p. 437-444, 1936.
- [CACH71] F. Cabannes et J. Chapelle, *Spectroscopic Plasma Diagnostics*. New York: John Wiley & Sons, 1971.
- [CACO69] P. K. Carroll et C. P. Collins, «High resolution absorption studies of the b<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>←X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> system of nitrogen», *Canadian Journal of Physics*, vol. 47, no. 5, p. 563-589, 1969.
- [CACY70] P. K. Carroll, C. P. Collins, et K. Yoshino, «The high energy <sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup> states of N<sub>2</sub>», *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 3, no. 11, p. L127-L131, 1970.
- [CARA06] A. Carrington et D. A. Ramsay, «Some New Emission Bands of the A<sup>1</sup>Π-X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> System of CH<sup>+</sup>», *Physica Scripta*, vol. 25, no. 2, p. 272, 2006.
- [CDDF85] M. J. Chase, C. Davies, J. J. Downez, D. Frurip, R. McDonald, et A. Syverud, «JANAF Thermochemical Tables Third Edition», *Journal of physical and chemical reference data*, vol. 14, 1985.
- [CDPR03] S. Chauveau, C. Deron, M.-Y. Perrin, P. Rivière, et A. Soufiani, «Radiative transfer in LTE air plasmas for temperatures up to 15000K», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 77, no. 2, p. 113-130, 2003.
- [CHAU01] S. Chauveau, «Constitution de bases de données spectroscopiques relatives à un plasma d'air. Application au calcul de transferts radiatifs», *Ecole centrale Paris*, 2001.
- [CHCB93] W. F. Chan, G. Cooper, et C. E. Brion, «Absolute optical oscillator strengths for discrete and continuum photoabsorption of carbon monoxide (7–200 eV) and transition moments for the X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup>→A<sup>1</sup>Π system», *Chemical Physics*, vol. 170, no. 1, p. 123-138, 1993.

- [CODE00] B. Cole et R. Dexter, «Photoabsorption and photoionisation measurements on some atmospheric gases in the wavelength region 50-340 Å», *Journal of physics B : Atomic and molecular physics*, vol. 11, no. 6, p. 1011-24.
- [COJC87] R. A. Copeland, J. B. Jeffries, et D. R. Crosley, «Transition probabilities in OH  $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ : bands with  $v' = 0$  and 1,  $v'' = 0$  to 4», *Chemical Physics Letters*, vol. 138, no. 5, p. 425-430, 1987.
- [COMO65] G. R. Cook, P. H. Metzger, et M. Ogawa, «photoionization and absorption coefficients of CO in the 600 to 1 000 Å region», *Canadian Journal of Physics*, vol. 43, no. 10, p. 1706-1722, 1965.
- [COOL61] J. W. Cooley, «An improved eigenvalue corrector formula for solving the Schrodinger equation for central fields», *Mathematics of Computation*, p. 363–374, 1961.
- [COSC91] J. A. Coxon, A. D. Sappey, et R. A. Copeland, «Molecular constants and term values for the hydroxyl radical, OH: The  $X^2\Pi$  ( $v = 8, 12$ ),  $A^2\Sigma^+$  ( $v = 4-9$ ),  $B^2\Sigma^+$  ( $v = 0, 1$ ), and  $C^2\Sigma^+$  ( $v = 0, 1$ ) states», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 145, no. 1, p. 41-55, 1991.
- [COXO78] J. A. Coxon, «Merging of least-squares parameters: The approach of stepwise merging», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 72, no. 2, p. 252-263, 1978.
- [COXO80] J. A. Coxon, «Optimum molecular constants and term values for the  $X^2\Pi$  ( $v \leq 5$ ) and  $A^2\Sigma^+$  ( $v \leq 3$ ) states of OH», *Canadian Journal of Physics*, vol. 58, no. 7, p. 933–949, 1980.
- [CPRS02] S. Chauveau, M.-Y. Perrin, P. Rivière, et A. Soufiani, «Contributions of diatomic molecular electronic systems to heated air radiation», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 72, no. 4, p. 503-530, 2002.
- [CRES01] Y. Cressault, «Propriété des plasmas thermiques dans des mélanges Argon-Hydrogène-Cuivre», Université Paul Sabatier, 2001.
- [DGKV78] L. G. D'yachkov, O. A. Golubev, G. A. Kobzev, et A. N. Vargin, «Studies of continuum radiation from nitrogen, oxygen and carbon dioxide plasmas in the vacuum ultraviolet region», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 20, no. 2, p. 175-189, 1978.
- [DISH87] E. F. van Dishoeck, «Photodissociation processes in the CH molecule», *The Journal of chemical physics*, vol. 86, no. 1, p. 196–214, 1987.

- [DOMØ55] A. E. Douglas et C. K. Møller, «predissociations of the C<sup>12</sup>O and C<sup>13</sup>O molecules», Canadian Journal of Physics, vol. 33, no. 3-4, p. 125-132, 1955.
- [DONB88] M. Douay, R. Nietmann, et P. F. Bernath, «New observations of the A<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>-X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> transition (Phillips system) of C<sub>2</sub>», Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 131, no. 2, p. 250-260, 1988.
- [DORB88] M. Douay, S. A. Rogers, et P. F. Bernath, «Infrarouge Fourier transform spectroscopy of XeH», Molecular Physics, vol. 64, no. 3, p. 425-436, 1988.
- [DRAW69] H. W. Drawin, «Validity conditions for local thermodynamic equilibrium», Zeitschrift für Physik, vol. 228, no. 2, p. 99-119, 1969.
- [DRAY76] S. R. Drayson, «Rapid computation of the Voigt profile», Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 16, no. 7, p. 611-614, 1976.
- [DREM73] H. W. Drawin et F. Emard, «Optical Escape Factors for Bound-bound and Free-bound Radiation from Plasmas. I. Constant Source Function», Beiträge aus der Plasmaphysik, vol. 13, no. 3, p. 143-168, 1973.
- [DRFE65] H. Drawin et P. Felenbok, Data for plasmas in local thermodynamic equilibrium. Paris: Gauthier-Villars, 1965.
- [DURE79] M. N. Dumont et F. Remy, «Experimental determination of the radiative lifetime of the 0, 1, 2, 3 vibrational levels of the B<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup> state in CO<sup>+</sup>», Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer, vol. 22, no. 2, p. 209-211, 1979.
- [ERBT92] M. Eidelsberg, F. Rostas, J. Breton, et B. Thieblemont, «Vibrational band oscillator strengths and dipole transition moment of the A<sup>1</sup>Π-X<sup>1</sup>Σ<sup>+</sup> system of CO», The Journal of Chemical Physics, vol. 96, no. 8, p. 5585, 1992.
- [ERLR93] S. Edwards, J. Y. Roncin, F. Launay, et F. Rostas, «The Electronic Ground State of Molecular Nitrogen», Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 162, no. 1, p. 257-267, 1993.
- [FETO92] J. A. Fennelly et D. G. Torr, «Photoionization and photoabsorption cross sections of O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, and N for aeronomic calculations», Atomic Data and Nuclear Data Tables, vol. 51, no. 2, p. 321-363, 1992.
- [FGSG91] R. Farrenq, G. Guelachvili, A. J. Sauval, N. Grevesse, et C. B. Farmer, «Improved Dunham coefficients for CO from infrarouge solar lines of high rotational excitation», Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 149, no. 2, p. 375-390, 1991.



- [FIEL83] R. W. Field, «Radiative decay rates from deperturbed  $v=0-7$  vibrational levels of CO  $A^1\Pi$  measured using synchrotron radiation», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 78, no. 6, p. 2838, 1983.
- [FORW87] B. Folomeg, P. Rosmus, et H.-J. Werner, «Vibration-rotation transition probabilities in  $CH^+$  and  $CD^+$ », *Chemical Physics Letters*, vol. 136, no. 6, p. 562-565, 1987.
- [FTHS72] R. W. Field, S. G. Tilford, R. A. Howard, et J. D. Simmons, «Fine structure and perturbation analysis of the  $a^3\Pi$  state of CO», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 44, no. 2, p. 347-382, 1972.
- [GACR85] N. L. Garland et D. R. Crosley, «Relative transition probability measurements in the A-X and B-X systems of CH», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 33, no. 6, p. 591-595, 1985.
- [GALL82] R. Gallusser, «Multistate vibronic coupling between the excited  $^2\Pi$  states of the NO molecule», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 76, no. 9, p. 4311, 1982.
- [GERM75] K. R. German, «Direct measurement of the radiative lifetimes of the  $A^2\Sigma^+$  ( $v' = 0$ ) states of OH and OD», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 62, no. 7, p. 2584, 1975.
- [GGPF00] A. Goldman, R. R. Gamache, A. Perrin, J.-M. Flaud, C. P. Rinsland, et L. S. Rothman, «HITRAN partition functions and weighted transition-moments squared», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 66, no. 5, p. 455-486, 2000.
- [GLGR89] A. Gleizes, M. Gongassian, et B. Rahmani, «Continuum absorption coefficient in  $SF_6$  and  $SF_6-N_2$  mixture plasmas», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 22, no. 1, p. 83-89, 1989.
- [GONG86] M. Gongassian, «Etude théorique du rayonnement émis par un plasma d'Hexafluorure de soufre», Université Paul sabatier, 1986.
- [GOTR04] D. Godin et J. Y. Trépanier, «A Robust and Efficient Method for the Computation of Equilibrium Composition in Gaseous Mixtures», *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, vol. 24, no. 3, p. 447-473, 2004.
- [GRAN58] I. Grant, «Calculation of Gaunt factors for free-free transitions near positive ions», *M.N.R.A.S.*, vol. 118, p. 241, 1958.
- [GRIE64] H. Griem, *Plasma spectroscopy*. New york: McGraw-Hill, 1964.
- [GRIE74] H. Griem, *Spectral line broadening by Plasmas*. New York, London, academic Press , 1974.

- [HAWA05] A. Hansson et J. K. G. Watson, «A comment on Hönl-London factors», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 233, no. 2, p. 169-173, 2005.
- [HBJM97] J. W. Harder, J. W. Brault, P. V. Johnston, et G. H. Mount, «Temperature dependent NO<sub>2</sub> cross sections at high spectral resolution», *Journal of Geophysical Research*, vol. 102, no. D3, p. 3861, 1997.
- [HCGM82] H. Helm, P. Cosby, M. Graff, et J. Moseley, «Photofragment spectroscopy of CH<sup>+</sup>: Laser excitation of shape resonances in the A<sup>1</sup>Π state», *Physical Review A*, vol. 25, no. 1, p. 304-321, 1982.
- [HEJO69] G. Herzberg et J. W. C. Johns, «New spectra of the CH molecule», *The Astrophysical Journal*, vol. 158, p. 399, 1969.
- [HERZ44] G. Herzberg, «Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Atomic spectra and atomic structure». New York: Dover, 1944.
- [HERZ51] G. Herzberg, «Molecular Spectra and Molecular Structure. I. Spectra of Diatomic Molecules», *American Journal of Physics*, vol. 19, no. 6, p. 390, 1951.
- [HERZ66] G. Herzberg, «Molecular Spectra and Molecular Structure. III. Electronic spectra and electronic structure of polyatomic Molecules», 2e éd. New York: Van Nostrand, 1966.
- [HICB54] O.J. Hirschfelder, F.C. Curtis et B.R. Bird, «Molecular theory of gases and liquids», John Wiley and sons inc., New York, 1954
- [HILL75] J. Hinze, G. C. Lie, et B. Liu, «Valence Excited States of CH. 111. Radiative Lifetimes», *The Astrophysical Journal*, vol. 196, p. 621, 1975.
- [HOFS79] D. Hofsaess, «Photoionization cross sections calculated by the scaled Thomas-Fermi method ( $h\nu \leq 50$  eV)», *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, vol. 24, no. 4, p. 285-321, 1979.
- [HOUG70] J. T. Hougen, *The Calculation of Rotational Energy Levels and Rotational Line Intensities in Diatomic Molecules*. Institute for basic standards. Washington DC 20234, 1970.
- [HUDS74] R. D. Hudson, «Absorption Cross Sections of Stratospheric Molecules», *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 52, no. 8, p. 1465-1478, 1974.
- [HUHE79] K. Huber et G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. IV. Constants Diatomic Molecules*, Van Nostrand Reinhold. New York: Dover, 1979.

- [IMRE71] R. E. Imhof et F. H. Read, «Measured lifetimes of the first seven vibrational levels of the  $A^1\Pi$  state of CO», *Chemical Physics Letters*, vol. 11, no. 3, p. 326-328, 1971.
- [IOSK88] H. Ito, Y. Ozaki, K. Suzuki, T. Kondow, et K. Kuchitsu, «Analysis of the  $B^2\Sigma^+-A^2\Pi_i$  perturbations in the  $CN(B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+)$  main band system», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 127, no. 2, p. 283-303, 1988.
- [ITKK94] H. Ito, A. Kazama, et K. Kuchitsu, «Perturbations in the  $CN(B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+)$  tail band system Part 4. The  $B^2\Sigma^+-A^2\Pi_i$  perturbations in the  $v = 11, 14-16, 18$  and  $19$  levels», *Journal of Molecular Structure*, vol. 324, no. 1-2, p. 29-43, 1994.
- [JECC87] J. B. Jeffries, R. A. Copeland, et D. R. Crosley, «Transition probabilities in the  $C^2\Sigma^+-X^2\Pi$  system of CH», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 37, no. 5, p. 419-423, 1987.
- [JOHN99] B. R. Johnson, «New numerical methods applied to solving the one-dimensional eigenvalue problem», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 67, no. 9, p. 4086, 1999.
- [JUNG66] C. Jungen, «vacuum-ultraviolet emission and absorption spectrum of the NO molecule: the  $^2\Delta$  states and their interactions», *Canadian Journal of Physics*, vol. 44, no. 12, p. 3197-3216, 1966.
- [KALA61] W. Karzas et R. Latter, «Electron Radiative Transitions in a Coulomb Field», *Astrophysical journal*, vol. 6, no. 55, p. 167-212, 1961.
- [KAMM99] A. Kalamos, A. Mavridis, et A. Metropoulos, «An accurate description of the ground and excited states of CH», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 111, no. 21, p. 9536, 1999.
- [KELL73] H. P. Kelly, «The photoionization cross section for  $H_2$  from threshold to 30 eV», *Chemical Physics Letters*, vol. 20, no. 6, p. 547-550, 1973.
- [KICO89] K. Kirby et D. L. Cooper, «Theoretical study of low-lying  $\Sigma$  and  $\Pi$  states of CO. II. Transition dipole moments, oscillator strengths, and radiative lifetimes», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, p. 4895, 1989.
- [KKOP04] R. Kępa, A. Kocan, M. Ostrowska-Kopeć, I. Piotrowska-Domagala, et M. Zachwieja, «New spectroscopic studies of the Comet-Tail ( $A^2\Pi_i-X^2\Sigma^+$ ) system of the  $CO^+$  molecule», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 228, no. 1, p. 66-75, 2004.

- [KLEI32] O. Klein, «Zur Berechnung von Potentialkurven für zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen», *Zeitschrift für Physik*, vol. 76, no. 3-4, p. 226-235, 1932.
- [KLPA82] L. Klynning et P. Pagès, «The Band Spectrum of  $N_2^+$ », *Physica Scripta*, vol. 25, no. 4, p. 543-560, 1982.
- [KOVA69] I. Kovács, *Rotational structure in the spectra of diatomic molecules*. London: Hilger, 1969.
- [KRBE76] P. L. Kronebusch et J. Berkowitz, «Photodissociative ionization in the 21–41 eV region:  $O_2$ ,  $N_2$ ,  $CO$ ,  $NO$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$  and  $CH_4$ », *International Journal of Mass Spectrometry and Ion Physics*, vol. 22, no. 3-4, p. 283-306, 1976.
- [KUPE95] R.L. Kurucz, *consultable en ligne à l'adresse :*  
<http://www.cfa.harvard.edu/amp/ampdata/kurucz23/sekur.html>
- [KUPS94] L. A. Kuznetsova, E. A. Pazyuk, et A. V. Stolyarov, «Data bank RADEN», 1994, p. 405-408.
- [KUST97] L. A. Kuznetsova et N. F. Stepanov, «Recommendations from the raden data base for the electronic transition moments on diatomic molecules of astrophysical interest. I:  $C_2$ ,  $CH$ , and  $CN$  molecules», *Astronomical & Astrophysical Transactions*, vol. 12, no. 4, p. 289-311, 1997.
- [KUSU99] L. Kuznetsova et S. Surzhikov, «Absorption cross sections of diatomic molecules for problems of radiative heat transfer in low-temperature plasma», *High Temperature*, vol. 37, p. 374-85, 1999.
- [LABA95] S. R. Langhoff et C. W. Bauschlicher Jr, «Global dipole moment function for the  $X^1\Sigma$  ground state of  $CO$ », *The Journal of chemical physics*, vol. 102, p. 5220, 1995.
- [LABT89] S. R. Langhoff, C. W. Bauschlicher, et P. R. Taylor, «Theoretical study of the dipole moment function of  $OH(X^2\Pi)$ », *The Journal of chemical physics*, vol. 91, no. 10, p. 5953–5959, 1989.
- [LAMI21] Y. R. Ladenburg et R. Minkowski, «Die Verdampfungswürme des Natriums und die Übergangswahrscheinlichkeit des Na-Atoms aus dem Resonanz- in den Normalzustand auf Grund optischer Messungen», *Zeitschrift für Physik*, vol. 6, no. 1, p. 153-164, 1921.
- [LARS83] M. Larsson, «Conversion formulas between radiative lifetimes and other dynamical variables for spin-allowed electronic transitions in diatomic molecules», vol. 128, no. 2, p. 291-98, 1983.

- [LASI83A] M. Larsson et P. E. M. Siegbahn, «A theoretical study of the radiative lifetime of the CH A<sup>2</sup>Δ state», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 79, no. 5, p. 2270, 1983.
- [LASI83B] M. Larsson et P. E. M. Siegbahn, «The radiative lifetime of the A<sup>1</sup>Π state of CH<sup>+</sup> calculated from long CAS SCF expansions», *Chemical Physics*, vol. 76, no. 2, p. 175-184, 1983.
- [LAUX93] C. O. Laux, «Optical diagnostics and radiative emission of air plasma», Stanford University, 1993.
- [LAWR86] S. R. Langhoff, H. J. Werner, et P. Rosmus, «Theoretical transition probabilities for the OH Meinel system», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 118, no. 2, p. 507–529, 1986.
- [LBDS88] B. R. Lewis, L. Berzins, C. J. Dedman, T. T. Scholz, et J. H. Carver, «Pressure-broadening in the Schumann-Runge bands of molecular oxygen», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 39, no. 4, p. 271–282, 1988.
- [LCJO73] L. C. Lee, R. W. Carlson, D. L. Judge, et M. Ogawa, «The absorption cross sections of N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO, CO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> and C<sub>4</sub>H<sub>10</sub> from 180 to 700Å», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 13, no. 10, p. 1023-1031, 1973.
- [LEMK97] M. Lemke, «Extended VCS Stark broadening tables for hydrogen–Lyman to Brackett series», *Astronomy and Astrophysics Supplement Series*, vol. 122, no. 2, p. 285–292, 1997.
- [LIDU06] M. Lino da Silva et M. Dudeck, «Arrays of radiative transition probabilities for plasmas», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 102, no. 3, p. 348-386, 2006.
- [LIE73] G. C. Lie, «Valence excited states of CH. II. Properties», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, no. 4, p. 1887, 1973.
- [LILO76] R. W. Liebermann et J. J. Lowke, «Radiation emission coefficients for sulfur hexafluoride arc plasmas», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 16, no. 3, p. 253-264, 1976.
- [LINO04] M. Lino Da Silva, «Simulation des propriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique - Application à la Planète Mars», Université d'Orléans, 2004.

- [LOGR07] M. P. J. van der Loo et G. C. Groenenboom, «Theoretical transition probabilities for the OH Meinel system», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 126, no. 11, p. 114314, 2007.
- [LOWK74] J. J. Lowke, «Predictions of arc temperature profiles using approximate emission coefficients for radiation losses», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 14, no. 2, p. 111-122, 1974.
- [LRBR97] B. Liani, M. Rahmouni, A. H. Belbachir, H. Riad, et A. Gleizes, «Computation of net emission of thermal plasmas», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 30, no. 21, p. 2964-2971, 1997.
- [LSKZ03] C. O. Laux, T. G. Spence, C. H. Kruger, et R. N. Zare, «Optical diagnostics of atmospheric pressure air plasmas», *Plasma Sources Science and Technology*, vol. 12, no. 2, p. 125-138, 2003.
- [LUCR96A] J. Luque et D. R. Crosley, «Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH. II.  $B^2\Sigma-X^2\Pi$  system», *The Journal of chemical physics*, vol. 104, no. 11, p. 3907-3913, 1996.
- [LUCR96B] J. Luque et D. R. Crosley, «Electronic transition moment and rotational transition probabilities in CH. I.  $AA-X\Pi$  system», *The Journal of chemical physics*, vol. 104, p. 2146, 1996.
- [LUCR98] J. Luque et D. R. Crosley, «Transition probabilities in the  $A\Sigma-X\Pi$  electronic system of OH», *The Journal of chemical physics*, vol. 109, p. 439, 1998.
- [LUCR99] J. Luque et D. R. Crosley, «LIFBASE: Database and Spectral Simulation Program (Version 1.5)», presented at the SRI International Report MP 99-009, 1999.
- [MAJO70] I. R. Marenin et H. R. Johnson, «New molecular constants for the Phillips system of  $C_2$ », *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 10, no. 4, p. 305-309, 1970.
- [MAOK81] B. H. Mahan et A. Okeefe, «Radiative lifetimes of excited electronic states in molecular ions», *The Astrophysical Journal*, vol. 248, p. 1209, 1981.
- [MCDA64] E. McDaniel, *Collision phenomena in ionized gases*. New York: Wiley, 1964.
- [MECO64] P. H. Metzger et G. R. Cook, «On the Continuous Absorption, Photoionization, and Fluorescence of  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CH_4$ ,  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ , and  $C_2H_6$  in the 600- to 1000- $\AA$  Region», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 41, p. 642, 1964.
- [MEKR67] G. Messerle et L. Krauss, «Ein neues  $e1\Pi_{g1}\Pi_u$ -Bandensystem des  $C_2$ -Moleküls», no. 22, p. 2015, 1967.

- [MLOS89] C. M. Marian, M. Larsson, B. J. Olsson, et P. Sigray, «Theoretical and experimental studies of radiative lifetimes of excited electronic states in CO<sup>+</sup>», *Chemical Physics*, vol. 130, no. 1-3, p. 361-370, 1989.
- [MÖHE76] G. R. Möhlmann et F. J. De Heer, «Measurements of the radiative lifetimes of the vibrational CO<sup>+</sup> (A<sup>2</sup>Π<sub>i</sub>) states», *Chemical Physics Letters*, vol. 43, no. 1, p. 170-174, 1976.
- [MOOR49] C. Moore, Atomic energy levels, Circular of the National Bureau of Standards., vol. I. Washington: , 1949.
- [MSVJ05] S. van de Meerakker, P. Smeets, N. Vanhaecke, R. Jongma, et G. Meijer, «Deceleration and Electrostatic Trapping of OH Radicals», *Physical Review Letters*, vol. 94, no. 2, 2005.
- [NACG02] Y. Naghizadeh-Kashani, Y. Cressault, et A. Gleizes, «Net emission coefficient of air thermal plasmas», *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 35, no. 22, p. 2925-2934, 2002.
- [NAGH99] Y. Naghizadeh-Kashani, «Calcul du transfert radiatif dans un plasma d'air», Université Paul Sabatier, 1999.
- [NAKW59] T. Nakayama, M. Y. Kitamura, et K. Watanabe, «Ionization Potential and Absorption Coefficients of Nitrogen Dioxide», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 30, no. 5, p. 1180, 1959.
- [NELE84] J. B. Nee et L. C. Lee, «Photoabsorption cross sections of OH at 115–183 nm», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 1, p. 31, 1984.
- [NESN89] D. D. Nelson, A. Schiffman, et D. J. Nesbitt, «The dipole moment function and vibrational transition intensities of OH», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, no. 10, p. 5455, 1989.
- [NICK89] M. Nicolet, S. Cleslik, et R. Kennes, «Aeronomic problems of molecular oxygen photodissociation-V. Predissociation in the Schumann-Runge bands of oxygen», *Planetary and Space Science*, vol. 37, no. 4, p. 427-458, 1989.
- [NMRT61A] R. Neynaber, L. Marino, W. Rothe, et S. Trujillo, «Low-Energy Electron Scattering from Atomic Oxygen», *Physical Review*, vol. 123, no. 1, p. 148-152, 1961.
- [NMRT61B] R. Neynaber, L. Marino, E. Rothe, et S. Trujillo, «Scattering of Low-Energy Electrons by Atomic Hydrogen», *Physical Review*, vol. 124, no. 1, p. 135-136, 1961.

- [NMRT63] R. Neynaber, L. Marino, E. Rothe, et S. Trujillo, «Low-Energy Electron Scattering from Atomic Nitrogen», *Physical Review*, vol. 129, no. 5, p. 2069-2071, 1963.
- [OBSE00] Observatoire de Paris, «Line emission Probabilities for B-X (Lyman), C-X (Werner), B'-X and D-X bands of the H<sub>2</sub> molecule».
- [OKAI02] K. Okada, M. Aoyagi, et S. Iwata, «Accurate evaluation of Einstein's A and B coefficients of rovibrational transitions for carbon monoxide: spectral simulation of  $\Delta v=2$  rovibrational transitions in the solar atmosphere observed by a satellite», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 72, no. 6, p. 813-825, 2002.
- [OKIW00] K. Okada et S. Iwata, «Accurate potential energy and transition dipole moment curves for several electronic states of CO<sup>+</sup>», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 4, p. 1804, 2000.
- [OUMM80] S. Okuda, Y. Ueda, Y. Murai, T. Miyamoto, Y. Doi, et C. Uenosono, «Spectroscopic Approach to the Analysis of High Current Arcs in SF<sub>6</sub>», *IEEE Transactions on Plasma Science*, vol. 8, no. 4, p. 395-399, 1980.
- [PACS85] N. T. Padial, L. A. Collins, et B. I. Schneider, «Photoionization of ground-state molecular carbon C<sub>2</sub>», *The Astrophysical Journal*, vol. 298, p. 369, 1985.
- [PAUL97] P. H. Paul, «Calculation of transition frequencies and rotational line strengths in the  $\gamma$ -bands of nitric oxide», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 57, no. 5, p. 581-589, 1997.
- [PHIL49] J. G. Phillips, «The Fox-Herzberg system of the C<sub>2</sub> molecule», *Astrophysical Journal*, vol. 110, p. 73, 1949.
- [PHIL68] J. G. Phillips, «Perturbations in the Swan system of the C<sub>2</sub> molecule», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 28, no. 2, p. 233-242, 1968.
- [PRBE92] C. V. V. Prasad et P. F. Bernath, «Fourier transform jet-emission spectroscopy of the A<sup>2</sup> $\Pi_i$ -X<sup>2</sup> $\Sigma^+$  transition of CN», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 156, no. 2, p. 327-340, 1992.
- [PRBR87] C. V. V. Prasad, G. L. Bhale, et S. P. Reddy, «The third positive (b<sup>3</sup> $\Sigma^+$ -a<sup>3</sup> $\Pi_r$ ) system of CO: Observation of the  $v = 2$  level of b<sup>3</sup> $\Sigma^+$ », *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 121, no. 2, p. 261-269, 1987.
- [PRSR83] B. Pouilly, J. M. Robbe, J. Schamps, et E. Roueff, «Photodissociation and radiative processes in interstellar C<sub>2</sub>», *Journal of Physics B: Atomic and Molecular Physics*, vol. 16, no. 3, p. 437-448, 1983.



- [RAND11] H. Randrianandraina, «Améliorations des méthodes de calcul du transfert radiatif dans les plasmas thermiques : application au SF<sub>6</sub>», Université Paul Sabatier, 2011.
- [RAYN94] G. Raynal, «Calcul du transfert radiatif dans les plasmas thermiques : Application aux arcs dans les mélanges de SF<sub>6</sub>-Cu», thèse de l'Université Paul Sabatier, 1994.
- [RECH87] E. C. Rea, A. Y. Chang, et R. K. Hanson, «Shock-tube study of pressure broadening of the A<sup>2</sup>Σ<sup>+</sup>-X<sup>2</sup>Π (0, 0) band of OH by Ar and N<sub>2</sub>», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 37, no. 2, p. 117-127, 1987.
- [REDA77] L. de Reilhac et N. Damany, «Photoabsorption cross-section measurements of some gases, from 10 to 50 nm», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 18, no. 1, p. 121-131, 1977.
- [REES47] A. L. G. Rees, «The calculation of potential-energy curves from band-spectroscopic data», *Proceedings of the Physical Society*, vol. 59, no. 6, p. 998-1008, 1947.
- [RGG09] L. S. Rothman et al., «The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 110, no. 9-10, p. 533-572, 2009.
- [RGG10] L. S. Rothman et al., «HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 111, no. 15, p. 2139-2150, 2010.
- [RKR08] Y. Ralchenko, A. Kramida, J. Reader, et NIST ASD team, «NIST Atomic spectra database (version 3.1.5)», 2008.
- [RMS92] G. Rouillé, G. Millot, R. Saint-Loup, et H. Berger, «High-resolution stimulated Raman spectroscopy of O<sub>2</sub>», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 154, no. 2, p. 372-382, 1992.
- [ROGE67] E. Robinson et S. Geltman, «Single- and Double-Quantum Photodetachment of Negative Ions», *Physical Review*, vol. 153, no. 1, p. 4-8, 1967.
- [ROHA94] M. D. Di Rosa et R. K. Hanson, «Collision broadening and shift of NO γ(0, 0) absorption lines by O<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O at high temperatures», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 52, no. 5, p. 515-529, 1994.
- [ROMI90] F. Roux et F. Michaud, «Investigation of the rovibrational levels of the B<sup>3</sup>Π<sub>g</sub> state of <sup>14</sup>N<sub>2</sub> molecule above the dissociation limit N(4S)+N(4S) by Fourier

transform spectrometry», Canadian Journal of Physics, vol. 68, no. 11, p. 1257-1261, 1990.

- [ROMV83] F. Roux, F. Michaud, et J. Verges, «High-resolution Fourier spectrometry of  $^{14}\text{N}_2$  infrarouge emission spectrum: Extensive analysis of the  $\text{B}^3\Pi_g\text{-A}^3\Sigma_u^+$  system», Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 97, no. 2, p. 253-265, 1983.
- [ROMV89] F. Roux, F. Michaud, et M. Vervloet, «High-resolution Fourier spectrometry of  $^{14}\text{N}_2$ : analysis of the (0-0), (0-1), (0-2), (0-3) bands of the  $\text{C}^3\Pi_u\text{-B}^3\Pi_g$  system», Canadian Journal of Physics, vol. 67, no. 2-3, p. 143-147, 1989.
- [ROMV93] F. Roux, F. Michaud, et M. Vervloet, «High-Resolution Fourier Spectrometry of  $^{14}\text{N}_2$  Violet Emission Spectrum: Extensive Analysis of the  $\text{C}^3\Pi_u\text{-B}^3\Pi_g$  System», Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 158, no. 2, p. 270-277, 1993.
- [RSSS95] G. S. Romanov, Y. A. Stankevich, L. K. Stanchits, et K. L. Stepanov, «Thermodynamic and optical properties of gases in a wide range of parameters», International journal of heat and mass transfer, vol. 38, no. 3, p. 545-556, 1995.
- [RYDB32] R. Rydberg, «Graphische Darstellung einiger bandenspektroskopischer Ergebnisse», Zeitschrift für Physik, vol. 73, no. 5-6, p. 376-385, 1932.
- [SAHA69] S. Sahal-Brechot, «Impact Theory of the Broadening and Shift of Spectral Lines due to Electrons and Ions in a Plasma», Astronomy and Astrophysics, vol. 1-2, 1969.
- [SCBE73] P. Schreiber, K.R. Benedetto, A.M. Hunter, II (USAF, Aerospace Research Laboratories, Wright-Patterson AFB, Ohio); «Electrical conductivity and total emission coefficient of air plasma.», AIAA Journal, vol. 11, no. 6, p. 815-821, 1973.
- [SCHA64] A. Schadee, «The formation of molecular lines in the solar spectrum», B.A.N. Communication from the Observatory at Utrecht, no. 5, p. 311-57, 1964.
- [SDHS96] V. Sick, M. Decker, J. Heinze, et W. Stricker, «Collisional processes in the state», Chemical Physics Letters, vol. 249, no. 5-6, p. 335-340, 1996.
- [SIBT69] J. D. Simmons, A. M. Bass, et S. G. Tilford, «The fourth positive system of carbon monoxide observed in absorption at high resolution in the vacuum ultraviolet region», The Astrophysical Journal, vol. 155, p. 345-358, 1969.

- [SIMO91] T. E. Simos, «A numerov-type method for the numerical solution of the radial Schrödinger equation», *Applied Numerical Mathematics*, vol. 7, no. 2, p. 201-206, 1991.
- [ŠJRG06] M. Šimečková, D. Jacquemart, L. S. Rothman, R. R. Gamache, et A. Goldman, «Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 98, no. 1, p. 130-155, 2006.
- [SLJC97] K. L. Steffens, J. Luque, J. B. Jeffries, et D. R. Crosley, «Transition probabilities in OH AΣ-X[] Bands with v'= 2 and 3», *The Journal of chemical physics*, vol. 106, p. 6262, 1997.
- [SPIN69A] R. J. Spindler, «Franck-Condon factors for band systems of molecular hydrogen—I: The (B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>-X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), (I<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>-B<sup>1</sup>Σ<sub>u</sub><sup>+</sup>) and (d<sub>3</sub>Σ<sub>u</sub><sup>-</sup>-a<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) systems», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 9, no. 5, p. 597-626, 1969.
- [SPIN69B] R. J. Spindler, «Franck-Condon factors for band systems of molecular hydrogen—III», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 9, no. 8, p. 1041-1065, 1969.
- [SPIN69C] R. J. Spindler, «Franck-Condon factors for band systems of molecular hydrogen—II The (C<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>-X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>), (D<sup>1</sup>Π<sub>u</sub>-X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup>) and (h<sup>3</sup>Σ<sub>g</sub><sup>-</sup>-c<sup>3</sup>Π<sub>u</sub>) systems», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 9, no. 5, p. 627-642, 1969.
- [SURZ03] S. T. Surzhikov, «Computing system for solving radiative gasdynamic problems of entry and re-entry space vehicles», presented at the International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, Noordwijk, The Netherlands, 2003.
- [SUVA04] K. Sung et P. Varanasi, «Intensities, collision-broadened half-widths, and collision-induced line shifts in the second overtone band of», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 83, no. 3-4, p. 445-458, 2004.
- [SUWE55] H. Sun et G. L. Weissler, «Absorption Cross Sections of Methane and Ammonia in the Vacuum Ultraviolet», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 23, no. 6, p. 1160, 1955.
- [TAPE11] S. A. Tashkun et V. I. Perevalov, «CDS-4000: High-resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank», *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 112, no. 9, p. 1403-1410, 2011.

- [TATU66] J. B. Tatum, «Hönl–London Factors for  $^3\Sigma_{\pm}-^3\Sigma_{\pm}$  transitions», Canadian Journal of Physics, vol. 44, no. 11, p. 2944-2946, 1966.
- [TEJW76] G. D. T. Tejwani, «Pressure-broadened linewidths of nitric oxide», The Journal of Chemical Physics, vol. 65, no. 12, p. 5110, 1976.
- [TELL96] J. Tellinghuisen, «On the Least-Squares Fitting of Correlated Data : a Priorivsa Posteriori Weighting», Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 179, no. 2, p. 299-309, 1996.
- [THHR63] B. A. Thompson, P. Harteck, et R. R. Reeves, «Ultraviolet absorption coefficients of CO<sub>2</sub> , CO, O<sub>2</sub> , H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>O, NH<sub>3</sub> , NO, SO<sub>2</sub> , and CH<sub>4</sub> between 1850 and 4000 Å», Journal of Geophysical Research, vol. 68, no. 24, p. 6431-6436, 1963.
- [TRAV68] G. traving, Interpretation of line broadening and line shift in Plasma diagnostics. North Holland: W. Lochte-Holtgreven, 1968.
- [VACQ00] S. Vacquié, L'arc électrique, Eyrolles - CNRS Editions. 2000.
- [VICS73] C. R. Vidal, J. Cooper, et E. W. Smith, «Hydrogen Stark-Broadening Tables», The Astrophysical Journal Supplement Series, vol. 25, p. 37, 1973.
- [WAKE72] T. E. H. Walker et H. P. Kelly, «The photoionization cross section for diatomic CH», Chemical Physics Letters, vol. 16, no. 3, p. 511-514, 1972.
- [WAMS67] K. Watanabe, F. M. Matsunaga, et H. Sakai, «Absorption Coefficient and Id of NO in the Region 580–1350 Å», Applied Optics, vol. 6, no. 3, p. 391, 1967.
- [WASO00] K. Watanabe et S. Sood, «Absorption and photoionization coefficients of NH 3 in the 580–1650 Å region», Science of light, vol. 14, no. 36, p. 1965.
- [WASP84] R. Walkup, B. Stewart, et D. Pritchard, «Collisional line broadening due to van der Waals potentials», Physical Review A, vol. 29, no. 1, p. 169-173, 1984.
- [WGMB09] T. Weselak, G. A. Galazutdinov, F. A. Musaev, Y. Beletsky, et J. Krełowski, «Observational test of the CH cation oscillator strengths», Astronomy and Astrophysics, vol. 495, no. 1, p. 189-194, 2009.
- [WHNI74] E. E. Whiting et R. W. Nicholls, «Reinvestigation of Rotational-Line Intensity Factors in Diatomic Spectra», The Astrophysical Journal Supplement Series, vol. 27, p. 1, 1974.
- [WSTH80] E. E. Whiting, A. Schadee, J. B. Tatum, J. T. Hougen, et R. W. Nicholls, «Recommended conventions for defining transition moments and intensity factors in diatomic molecular spectra», Journal of Molecular Spectroscopy, vol. 80, no. 2, p. 249-256, 1980.

- [YARK92] D. R. Yarkony, «A theoretical treatment of the predissociation of the individual rovibronic levels of OH/OD( $A^2\Sigma^+$ )», *The Journal of Chemical Physics*, vol. 97, no. 3, p. 1838, 1992.
- [YASD98] M. Yan, H. R. Sadeghpour, et A. Dalgarno, «Photoionization Cross Sections of He and H<sub>2</sub>», *The Astrophysical Journal*, vol. 496, no. 2, p. 1044-1050, 1998.
- [YTCM75] K. Yoshino, Y. Tanaka, P. K. Carroll, et P. Mitchell, «High resolution absorption spectrum of N<sub>2</sub> in the vacuum-uv region, bands», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 54, no. 1, p. 87-109, 1975.
- [ZACH95] M. Zachwieja, «New Investigations of the  $A^2\Delta-X^2\Pi$  Band System in the CH Radical and a New Reduction of the Vibration-Rotation Spectrum of CH from the ATMOS Spectra», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 170, no. 2, p. 285-309, 1995.
- [ZSHA73] R. N. Zare, A. L. Schmeltekopf, W. J. Harrop, et D. L. Albritton, «A direct approach for the reduction of diatomic spectra to molecular constants for the construction of RKR potentials», *Journal of Molecular Spectroscopy*, vol. 46, no. 1, p. 37-66, 1973.



# *Annexes*

## ***Annexe A. Constantes spectroscopiques utilisées pour le calcul des énergies rotationnelles***

Dans cette annexe nous allons détailler les constantes spectroscopiques utilisées pour le calcul des énergies rotationnelles pour les états électroniques considérés dans ce mémoire. Nous avons pris en compte 46 systèmes moléculaires, ce qui implique la nécessité de calculer les énergies rotationnelles des 54 états électroniques référencés dans les tableaux A-1, A-2 et A-3. Le calcul des énergies rotationnelles requiert la connaissance de jeux de constantes spectroscopiques pouvant être exprimés sous deux formes :

- Soit un jeu de constantes spectroscopiques à l'équilibre correspondant au formalisme matriciel de Klein-Dunham. Les perturbations affectant les niveaux vibrationnels particuliers sont alors soit négligées, soit traitées de façon globale sur la totalité de l'état moléculaire. Les perturbations des niveaux rotationnels ne peuvent être traitées par cette approche.
- Soit un jeu de constants spectroscopiques par niveaux vibrationnels permettant de traiter avec une plus grande précision les perturbations affectant les niveaux d'énergie vibrationnels. Les perturbations rotationnelles au sein d'un même état vibrationnel peuvent ainsi être approximées de façon globale sur le niveau vibrationnel.

Du fait du grand nombre d'états électroniques pris en compte dans ce mémoire, nous n'avons pas reporté les jeux de constantes spectroscopiques utilisés systématiquement pour les états électroniques. Nous avons privilégié deux approches :

- Pour les états pour lesquels les constantes spectroscopiques ont été extrapolées dans la littérature sur tous les niveaux vibrationnels de la molécule, nous citerons seulement les publications de références où ces jeux de constantes sont explicitement détaillés, et nous citerons les sources à partir desquelles ces constantes ont été calculées par les auteurs.
- Pour les états correspondant aux molécules hydrogénées pour lesquels nous n'avons pas trouvé de telles études bibliographiques, nous reporterons explicitement les constantes spectroscopiques par niveaux utilisées tout en rappelant les références correspondantes.

### ***A.1. Références bibliographiques pour les molécules de l'air : O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, NO, N<sub>2</sub><sup>+</sup>***

Pour les molécules CO, N<sub>2</sub>, NO et N<sub>2</sub><sup>+</sup> présentes dans l'air, nous nous sommes largement inspirés de l'étude bibliographique effectuée par Chauveau [CHAU01] lors de l'élaboration d'une base de données spectroscopiques dans le cas d'un plasma d'air. Chauveau a regroupé toutes les références nécessaires au calcul des niveaux d'énergies des molécules de l'air et extrapolé les constantes par niveau jusqu'aux énergies de dissociation. Pour certains états nous avons préféré utiliser les constantes spectroscopiques proposées par



Laux [LAUX93] et Naghizadeh [NAGH99] mieux adaptées aux modèles de hamiltoniens utilisés dans ce mémoire. Nous avons indiqué dans le tableau A-1, dans la troisième colonne les travaux où les données utilisées sont explicitées, et dans la quatrième colonne les principales sources utilisées par les auteurs.

**Tableau A-1 : références utilisées pour les états électroniques présents dans l'air**

<i>Molécule</i>	<i>État électronique</i>	<i>Références pour les constantes spectroscopiques par niveau</i>	<i>Références originales utilisées par les auteurs pour l'extrapolation des constantes spectroscopiques</i>
$O_2$	$X^3\Sigma_g^-$	[CHAU01]	[LAUX93]
	$B^3\Sigma_u^-$	[CHAU01]	[NICK89]
$NO$	$X^2\Pi$	[CHAU01]	[AMIO82] [LAUX93]
	$A^2\Sigma^+$	[CHAU01]	[AMVE82A] [LAUX93][PAUL97]
	$B^2\Pi$	[CHAU01]	[GALL82]
	$C^2\Pi$	[CHAU01]	[GALL82]
	$D^2\Sigma^+$	[CHAU01]	[AMVE82A][AMVE82B] [LAUX93]
	$B'^2\Delta$	[CHAU01]	[JUNG66]
	$E^2\Sigma^+$	[CHAU01]	[AMVE82A] [LAUX93]
$N_2$	$X^1\Sigma_g^+$	[CHAU01]	[ERLR93]
	$A^3\Sigma_u^+$	[CHAU01]	[ROMV83][ROMI90]
	$B^3\Pi_g$	[NAGH99] <sup>a</sup>	[ROMI90][ROMV93]
	$C^3\Pi_u$	[NAGH99] <sup>a</sup>	[ROMI90][ROMV93]
	$b^1\Pi_u$	[CHAU01]	[CACO69]
	$b'^1\Sigma_u^+$	[CHAU01]	[CACY70]
	$c_4'^1\Sigma_u^+$	[CHAU01]	[CACY70]
	$c_3^1\Pi_u$	[CHAU01]	
	$o_3^1\Pi_u$	[CHAU01]	[YTCM75]
$N_2^+$	$X^2\Sigma_g^+$	[CHAU01]	[KLPA82]
	$A^2\Pi_u$	[CHAU01]	[KLPA82]
	$B^2\Sigma_u^+$	[CHAU01]	[KLPA82]
	$C^2\Sigma_u^+$	[CHAU01]	[KLPA82]

<sup>a</sup> calcul de  $T_v$ ,  $B_v$ ,  $D_v$  et  $A_v$  à partir des constantes spectroscopiques d'équilibre à l'aide de l'expression polynomiale de Dunham

## A.2. Références bibliographiques pour les molécules des mélanges CO-N<sub>2</sub> : CO, CO<sup>+</sup>, CN, C<sub>2</sub>

Pour les molécules CO, CO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub> et CN présentes dans les mélanges CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub> nous avons repris pour tous les états le travail bibliographique effectué par Babou [BABO07] dans le cas de mélanges CO<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>. Nous avons utilisé les valeurs extrapolées de Babou pour calculer les énergies des niveaux rotationnels des états électroniques référencés dans le tableau A-2. Nous avons indiqué dans le tableau A-2 dans la troisième colonne les données utilisées, et dans la quatrième colonne les principales sources originales utilisées par les auteurs.

**Tableau A-2 : Références pour les états électroniques présents dans les mélanges CO-N<sub>2</sub>**

<i>Molécule</i>	<i>État électronique</i>	<i>Références utilisées pour les constantes spectroscopiques par niveau</i>	<i>Références originales utilisées par les auteurs pour l'extrapolation des constantes spectroscopiques</i>
<i>CO</i>	X <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	[BABO07]	[FGSG91]
	A <sup>1</sup> Π	[BABO07]	[SIBT69]
	B <sup>1</sup> Σ <sup>+</sup>	[BABO07]	[ERBT92]
	a <sup>3</sup> Π	[BABO07]	[FTHS72]
	b <sup>3</sup> Σ <sup>+</sup>	[BABO07]	[PRBR87]
<i>CO<sup>+</sup></i>	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	[BABO07]	[KKOP04]
	A <sup>2</sup> Π	[BABO07]	[KKOP04]
	B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	[BABO07]	[BDKP94]
<i>C<sub>2</sub></i>	X <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	[BABO07]	[DONB88]
	A <sup>1</sup> Π <sub>u</sub>	[BABO07]	[MAJO70]
	C <sup>1</sup> Π <sub>g</sub>	[BABO07]	[MEKR67]
	D <sup>1</sup> Σ <sub>u</sub> <sup>+</sup>	[BABO07]	[HERZ51]
	a <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	[BABO07]	[PHIL68]
	b <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>	[BABO07]	[AMCM79]
	d <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	[BABO07]	[PHIL68]
	e <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>	[BABO07]	[PHIL49]
<i>CN</i>	X <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	[BABO07]	[PRBE92]
	A <sup>2</sup> Π	[BABO07]	[ITKK94]
	B <sup>2</sup> Σ <sup>+</sup>	[BABO07]	[IOSK88]

### A.3. Références bibliographiques pour les molécules hydrogénées : $H_2$ , $OH$ , $CH$ et $CH^+$

Pour les molécules hydrogénées  $CH$ ,  $CH^+$ ,  $H_2$  et  $OH$  prises en compte dans ce mémoire, nous n'avons pas trouvé de travail bibliographique analogue à ceux effectués pour l'air et les mélanges  $CO_2$  et  $CO_2-N_2$ . Nous allons donc détailler les jeux de constantes spectroscopiques utilisées dans cette thèse pour les états électroniques référencés dans le tableau A-3. Nous avons regroupé dans le tableau A-3 les références utilisées pour le calcul des constantes spectroscopiques par niveaux vibrationnels. Nous proposerons ensuite les tables complètes de constantes spectroscopiques pour tous les états électroniques référencés dans le tableau 1-3 jusqu'à aux énergies de dissociation respectives de ces niveaux. Les énergies  $T_v$  seront référencées par rapport à l'énergie du niveau vibrationnel  $v = 0$  de l'état fondamental correspondant à l'espèce considérée.

**Tableau A-3 : Références pour les états électroniques présents dans les mélanges  $CO-H_2$**

<i>Molécule</i>	<i>État électronique</i>	<i>Références utilisées</i> <i>pour le calcul des</i> <i>constantes par niveau</i>	$(\nu_{min}^{exp} - \nu_{max}^{exp})$
<b><i>CH</i></b>	$X^2\Pi$	[ZACH95]	(0-4)
	$A^2\Delta$	[ZACH95]	(0-3)
	$B^2\Sigma^-$	[BBOH91]	(0-1)
	$C^2\Sigma^+$	[HEJO69]	
<b><i>CH<sup>+</sup></i></b>	$X^1\Sigma^+$	Calculs RKR	(0-17)
	$A^1\Pi$	Calculs RKR	(0-10)
<b><i>H<sub>2</sub></i></b>	$X^1\Sigma_g^+$	[SPIN69A]	(0-15)
	$B^1\Sigma_u^+$	[SPIN69A]	(0-36)
	$C^1\Pi_u$	[ARLR93]	(0-8)
	$B'^1\Sigma_u^+$	[SPIN69B]	(0-13)
	$D^1\Pi_u$	[SPIN69C]	(0-15)
<b><i>OH</i></b>	$X^2\Pi$	[BECO09]	(0-13)
	$A^2\Sigma^+$	[COXO80]	(0-3)
		[COSC91]	(4-9)

**Tableau A-4 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $X^2\Pi$  de OH**

$v$	0	1	2	3	4	5	6
$T_v$	0.0	3570.3522	6975.0935	10216.147	13294.614	16210.599	18962.992
$A_v$	-139.0509	-139.32036	-139.58686	-139.84399	-140.08244	-140.28876	-140.43893
$B_v$	18.53486	17.823923	17.122474	16.427905	15.737012	15.045620	14.348658
$D_v \times 10^3$	1.90891	1.870458	1.835804	1.805942	1.782650	1.76638	1.76163
$H_v \times 10^7$	1.42643	1.37750	1.31836	1.2441	1.16286	0.9961	0.8452
$L_v \times 10^{11}$	-1.4690	-1.5690	-1.692	-1.822	-2.1241	-1.416	-1.75
$M_v \times 10^{15}$	0.879	1.250	1.693	2.01	[2.5]	[2.8]	[3.1]
$N_v \times 10^{20}$	6.2	-8.80	-32.6	-66.0	[-100]	[-100]	[-100]
$O_v \times 10^{23}$	-3.96	[-4.0]	[-4.0]	[-4.0]	[4.0]	—	—
$\gamma_v \times 10^1$	-1.19171	-1.13736	-1.08277	-1.02636	-0.96915	-0.9048	-0.8401
$\gamma_{D_v} \times 10^5$	2.315	2.294	2.297	2.334	2.522	2.55	3.13
$\gamma_{H_v} \times 10^9$	-2.81	-2.472	-2.070	-1.83	-3.48	-6.4	-17.1
$\gamma_{L_v} \times 10^{13}$	3.51	[3.5]	[3.5]	[3.5]	[3.5]	—	—
$q_v \times 10^2$	-3.86886	-3.69375	-3.51788	-3.33886	-3.15793	-2.96972	-2.77765
$q_{D_v} \times 10^5$	1.4708	1.4462	1.4263	1.4012	1.3975	1.3802	1.404
$q_{H_v} \times 10^9$	-2.635	-2.606	-2.601	-2.485	-2.473	[-2.5]	-2.75
$q_{L_v} \times 10^{13}$	3.757	4.02	4.438	4.68	4.79	—	—
$q_{M_v} \times 10^{17}$	-2.02	-2.08	[-2.0]	[-2.0]	[-2.0]	—	—
$p_v \times 10^1$	2.35285	2.24713	2.13949	2.02910	1.91485	1.79496	1.66572
$p_{D_v} \times 10^5$	-5.261	-5.217	-5.203	-5.235	-5.339	-5.681	-5.973
$p_{H_v} \times 10^9$	7.71	7.20	6.45	5.15	3.80	[3.5]	[2.8]
$p_{L_v} \times 10^{12}$	-2.80	-2.88	-3.20	[-3.0]	[-3.0]	—	—

**Tableau A-4 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $X^2\Pi$  de OH (suite)**

$v$	7	8	9	10	11	12	13
$T_v$	21549.177	23964.639	26202.445	28252.537	30100.811	31728.254	33109.660
$A_v$	-140.50361	-140.42967	-140.14026	-139.50575	-138.3257	-136.3610	-133.0318
$B_v$	13.639333	12.908879	12.145344	11.332573	10.45015	9.45851	8.32781
$D_v \times 10^3$	1.77067	1.80050	1.85785	1.95724	2.1368	2.346	2.7908
$H_v \times 10^7$	0.6010	0.337	-0.111	-0.717	[-1.5]	[-2.5]	[-4.0]
$L_v \times 10^{11}$	-1.74	-3.4	-5.8	[-12.5]	—	—	—
$M_v \times 10^{15}$	[3.4]	[3.7]	[4.0]	[4.3]	—	—	—
$N_v \times 10^{20}$	[-100]	[-100]	[-100]	[-100]	—	—	—
$O_v \times 10^{23}$	—	—	—	—	—	—	—
$\gamma_v \times 10^1$	-0.7614	-0.6718	-0.5559	-0.4015	-0.291	0.433	0.868
$\gamma_{D_v} \times 10^5$	3.22	4.022	5.17	[6.0]	[7.0]	[8.5]	[10.0]
$\gamma_{H_v} \times 10^9$	-17.7	[-30.0]	[-60]	[-100]	—	—	—
$\gamma_{L_v} \times 10^{13}$	—	—	—	—	—	—	—
$q_v \times 10^2$	-2.57291	-2.35662	-2.1187	-1.8586	-1.570	-1.285	-0.723
$q_{D_v} \times 10^5$	1.406	1.4547	1.489	[1.59]	[1.7]	[1.8]	[1.9]
$q_{H_v} \times 10^9$	-2.69	[-3.0]	[-3.3]	[-3.6]	—	—	—
$q_{L_v} \times 10^{13}$	—	—	—	—	—	—	—
$q_{M_v} \times 10^{17}$	—	—	—	—	—	—	—
$p_v \times 10^1$	1.52229	1.36198	1.1689	0.9354	0.503	0.303	-0.57
$p_{D_v} \times 10^5$	-6.443	-7.41	-8.20	-9.32	[-12.0]	[-18.0]	[-27.0]
$p_{H_v} \times 10^9$	[1.8]	[1.0]	—	—	—	—	—
$p_{L_v} \times 10^{12}$	—	—	—	—	—	—	—

**Tableau A-5 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $A^2\Sigma^+$  de OH**

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v$ $\times 10^3$	$H_v$ $\times 10^7$	$L_v$ $\times 10^{10}$	$M_v$ $\times 10^{14}$	$\gamma_v$ $\times 10^1$	$\gamma_{D_v}$ $\times 10^5$	$\gamma_{H_v}$ $\times 10^8$
0	32402.3	16.96506	2.063218	1.2299	-0.13729	-0.3651	0.22555	4.77	0.76
1	35390.95	16.129332	2.045047	1.01114	-0.0589	-0.1332	0.21610	4.62	1.05
2	38184.05	15.286447	2.04786	0.9221	-0.4494	[0.0]	0.2066	4.39	[0.70]
3	40777.6	14.42222	2.06501	0.016	0.0	[0.0]	0.1975	3.3	[0.70]
4	43163.2242	13.5172	2.138	0.0	0.0	0.0	0.1780	0.0	0.0
5	45325.6542	12.543	2.41	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
6	47241.6362	11.4302	2.701	0.0	0.0	0.0	0.144	0.0	0.0
7	48866.1142	10.117	4.26	0.850	0.0	0.0	0.128	0.0	0.0
8	50139.9212	8.3399	4.71	-0.293	0.0	0.0	0.1557	0.0	0.0
9	50977.5362	5.8744	7.27	-3.24	0.0	0.0	0.1889	0.0	0.0

**Tableau A-6 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $X^1\Sigma_g^+$  de  $H_2$** 

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v$	$H_v \times 10^5$
0	0.000	59.3634	0.04550	4.65
1	4161.147	56.3761	0.04390	4.16
2	8085.748	53.4831	0.04230	3.86
3	11780.927	50.6347	0.04090	3.65
4	15249.103	47.8843	0.03971	3.50
5	18490.935	45.0102	0.03860	3.42
6	21504.995	42.1191	0.03779	3.33
7	24287.776	39.1575	0.03700	3.28
8	26831.39	36.1020	0.03653	3.20
10	29124.411	32.8404	0.03638	3.09
11	31151.293	29.3262	0.03660	2.82
12	31887.514	25.3945	0.03784	2.43
13	34303.665	20.7458	0.04130	1.81
14	35352.845	15.5828	0.04927	1.01
15	35974.805	8.7701	0.08467	0.0

**Tableau A-7 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $B^1\Sigma_u^+$  de  $H_2$**

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v$	$H_v \times 10^5$
0	90199.935	19.4563	0.01560	1.63
1	91518.882	18.4686	0.01360	1.30
2	92800.436	17.6609	0.01202	1.13
3	94046.989	16.9175	0.01050	1.03
4	95260.102	16.2404	0.00914	0.97
5	96440.131	15.6426	0.00802	0.93
6	97588.131	15.0369	0.00709	0.93
7	98703.579	14.4638	0.00620	0.95
8	99787.183	13.975	0.00550	0.98
9	100839.96	13.501	0.00483	1.01
10	101862.46	13.050	0.00435	1.05
11	102854.57	12.62	0.00400	1.10
12	103817.16	12.20	0.00380	1.15
13	104750.95	11.78	0.00360	1.21
14	105656.95	11.375	0.00350	1.27
15	106534.39	10.99	0.00349	1.33
16	107383.89	10.63	0.00349	1.40
17	108205.94	10.2689	0.00350	1.46
18	109000.30	9.93	0.0358	1.53
19	109769.30	9.5984	0.00360	1.60
20	110512.30	9.26	0.00370	1.67
21	111230.48	8.943	0.00385	1.75
22	111923.94	8.614	0.0402	1.83
23	112593.29	8.33	0.00425	1.90
24	113236.65	8.0455	0.00462	1.98
25	113855.80	7.7655	0.0502	2.06
26	114449.55	7.503	0.0560	2.15
27	115017.78	1.20	0.00630	2.25
28	115559.21	6.89	0.00710	2.34
29	116071.91	6.551	0.00790	2.43
30	116554.03	6.19	0.00885	2.53
31	117000.03	5.72	0.0100	2.63
32	117404.23	5.16	0.0112	2.75
33	117759.23	4.42	0.0126	2.87
34	118049.13	3.58	0.0142	2.98
35	118247.90	2.36	0.0160	3.13
36	118332.90	0.72	0.0178	3.21

**Tableau A-8 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $B^1\Sigma_u^+$  de  $H_2$** 

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^2$	$H_v \times 10^5$
0	110478,2	25.42	1.32	
1	112357,7	23.04	0.7	
2	114075,0	21.54	0.9	
3	115606,3	20.20	1.9	-7.1
4	116905,3	16.34	0.95	
5	117861,4	11.88	2.0	
6	118169,6	3.86	1.8	
7	118272,1	2.87	1.5	
8	118339,0	1.82	1.3	

**Tableau A-9 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $C^1\Pi_u$  de  $H_2$** 

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^2$	$H_v \times 10^5$	$L_v \times 10^8$
0	99089.79	30.548	2.034	1.79	-1.44
1	101398.40	28.967	1.955	1.73	-1.40
2	103572.97	27.434	1.898	1.75	-1.53
3	105616.19	25.916	1.828	1.68	-1.48
4	107529.85	24.405	1.744	1.46	-1.14
5	109314.16	22.919	1.718	1.56	-1.43
6	110968.79	21.392	1.653	1.36	-1.18
7	112491.03	19.843	1.624	1.26	-1.0
8	113876.73	18.216	1.570	0.79	
9	115119.19	16.448	1.463		
10	116206.86	14.487	1.549		
11	117124.73	12.493	1.755		
12	117848.55	9.982	2.17		
13	118334.89	7.22	4.2		

**Tableau A-10 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $D^1\Pi_u$  de  $H_2$**

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^2$	$H_v \times 10^5$
0	112901.221	29.91	2.70	0.2
1	115127.127	28.42	2.80	6.1
2	117224.723	27.00	2.91	11.2
3	119194.123	25.52	3.00	15.7
4	121037.223	24.02	3.10	19.3
5	122761.673	22.61	3.17	22.2
6	124367.823	21.15	3.20	24.5
7	125858.653	19.62	3.21	25.9
8	127232.668	18.10	3.20	25.2
9	128476.533	16.60	3.11	23.5
10	129604.313	15.00	2.98	20.5
11	130603.503	13.35	2.75	16.5
12	131469.633	11.77	2.42	11.2
13	132200.563	9.95	1.96	5.0
14	132786.823	7.98	1.30	-2.0
15	133216.823	3.50	0.35	-10.0

**Tableau A-11 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $X^2\Pi$  de  $CH$**

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^3$	$H_v \times 10^7$	$L_v \times 10^{11}$	$A_v$
0	0.0000	14.192342	1.46132	1.1531	1.346	28.146724
1	2732.97797	13.661785	1.43816	1.1175	1.323	28.3384
2	5339.90365	13.135854	1.41673	1.0806	1.349	28.5318
3	7822.21943	12.61351	1.39750	1.0367	1.415	28.6890
4	10180.9990	12.093084	1.38037	1.9622	1.388	28.886
5	12416.9447	11.5739	1.3653	0.9678	1.7023	29.0862
6	14530.3973	11.0540	1.3519	0.9270	1.8715	29.2742
7	16521.3217	10.5324	1.3405	0.8862	2.0801	29.4621
8	18389.3162	10.0078	1.3311	0.8454	2.3281	29.6500
9	20133.6102	9.4789	1.3237	0.8046	2.6155	29.8379
10	21753.0642	8.9445	1.3183	0.7638	2.9423	30.0258
11	23246.1697	8.4031	1.3149	0.7230	3.3085	30.2137
12	24611.0494	7.8535	1.3134	0.6822	3.7141	30.4016
13	25845.4573	7.2945	1.3140	0.6414	4.1591	30.5895
14	26946.7782	6.7247	1.3165	0.6006	4.6435	30.7774



**Tableau A-11 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $X^2\Pi$  de CH (suite)**

$v$	$\gamma_v$ $\times 10^2$	$\gamma_{D_v}$ $\times 10^6$	$p_v$ $\times 10^2$	$p_{D_v}$ $\times 10^6$	$q_v$ $\times 10^2$	$q_{D_v}$ $\times 10^5$	$q_{H_v}$ $\times 10^9$
0	-2.584	9.22	3.354	-9.40	3.86789	-1.5174	2.919
1	-2.413	8.92	3.167	-8.05	3.72841	-1.4793	2.802
2	-2.253	8.83	3.047	-7.17	3.5906	-1.4404	2.684
3	-2.112	8.99	2.911	-6.24	3.4526	-1.4011	2.601
4	-1.939	8.00	2.780	-5.30	3.3110	-1.3339	2.18
5	-1.7758	9.7247	2.5962	-3.9860	3.1743	-1.3182	2.3571
6	-1.6219	10.7693	2.4486	-2.9780	3.0358	-1.2791	2.2622
7	-1.4680	12.0875	2.3010	-1.9700	2.8973	-1.2400	2.1673
8	-1.3142	13.6793	2.1534	-0.9620	2.7589	-1.2009	2.0724
9	-1.1603	15.5447	2.0058	0.0460	2.6204	-1.1618	1.9774
10	-1.0063	17.6837	1.8582	1.0540	2.4819	-1.1227	1.8825
11	-0.8525	20.0963	1.7106	2.0620	2.3435	-1.0836	1.7877
12	-0.6985	22.7825	1.5630	3.0700	2.2050	-1.0445	1.6927
13	-0.5446	25.7423	1.4154	4.0780	2.0665	-1.0054	1.5978
14	-0.3908	28.9757	1.2678	5.0860	1.9281	-0.9663	1.5030

**Tableau A-12 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $A^2\Delta$  de CH**

$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^3$	$H_v \times 10^8$	$L_v \times 10^{11}$	$A_v$
0	23173.45817	14.57903	1.56563	9.652	2.578	-1.10051
1	25913.7460	13.910779	1.60308	6.59	2.57	-1.0703
2	28460.7409	13.18657	1.6686	0.0	0.0	-1.0394
3	30794.1123	12.38201	1.8154	0.0	0.0	-0.9984
4	32893.5331	11.4713	1.8112	0.0	0.0	-0.958
5	34738.6756	10.4352	2.2235	0.0	0.0	-0.9135
6	36309.2104	9.2443	2.8833	0.0	0.0	-0.8655
7	37584.8089	7.8761	3.8460	0.0	0.0	-0.8140

**Tableau A-12 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $A^2\Delta$  de CH (suite)**

$v$	$\gamma_v \times 10^2$	$\gamma_{D_v} \times 10^6$
0	4.199	-8.63
1	3.989	-8.42
2	3.790	0.0
3	3.501	0.0
4	3.3005	0.0
5	3.0695	0.0
6	2.8385	0.0
7	2.6075	0.0

**Tableau A-13 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $B^2\Sigma^-$  de CH**

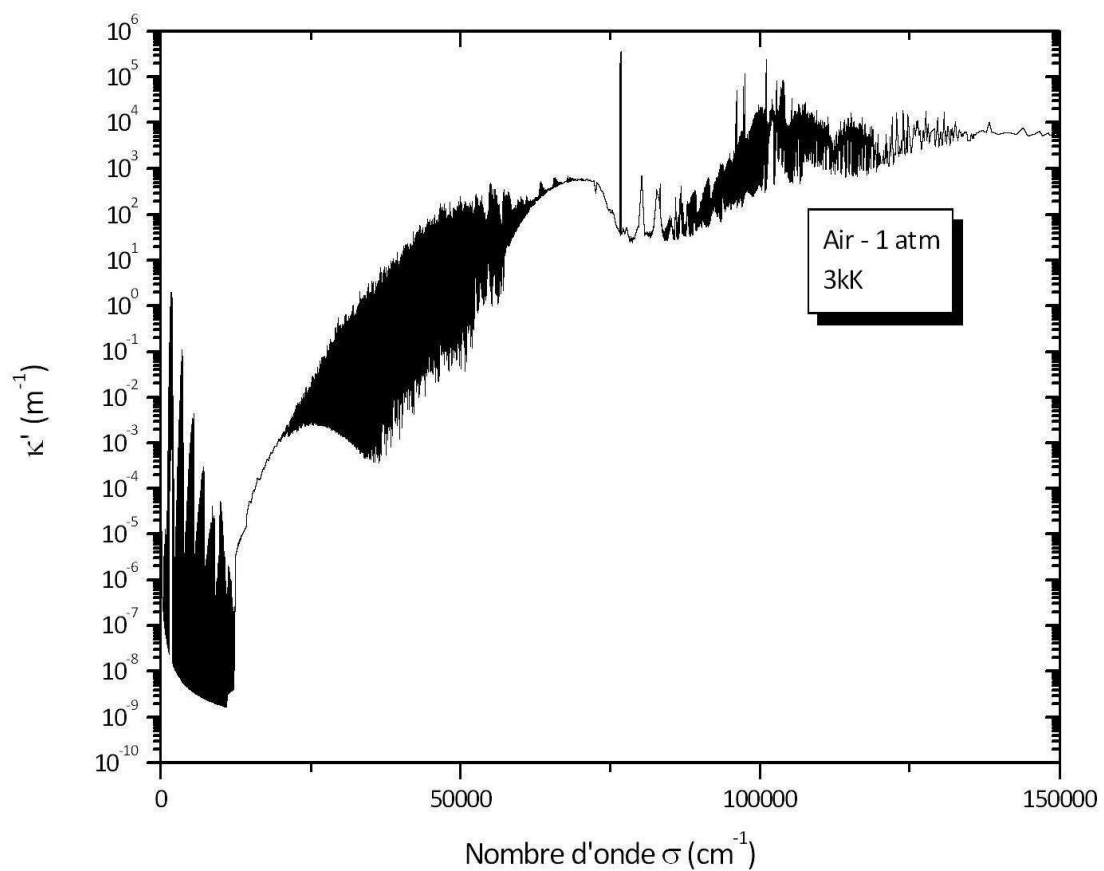
$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^3$	$\gamma_v \times 10^2$
0	25698.2	12.645	2.22	-2.85
1	27493.1	11.160	3.28	-2.0

**Tableau A-14 : Constantes spectroscopiques utilisées pour l'état  $C^2\Sigma^+$  de CH**

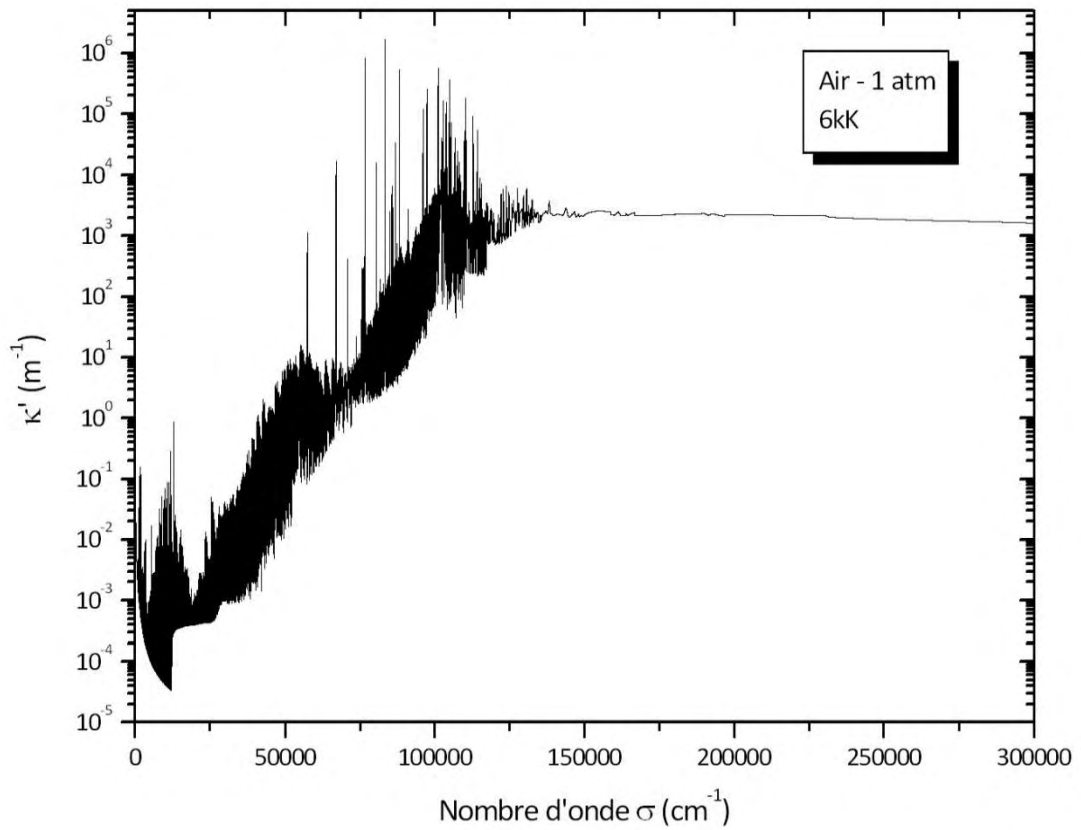
$v$	$T_v$	$B_v$	$D_v \times 10^3$	$\gamma_v \times 10^2$
0	31778.1	14.2466	1.555	8.0
1	34390.6	13.509	1.67	4.0
2	36761.1	12.608	2.0	3.0

## *Annexe B : Spectres d'absorption pour des plasmas d'air, de CO<sub>2</sub> et CO-H<sub>2</sub>*

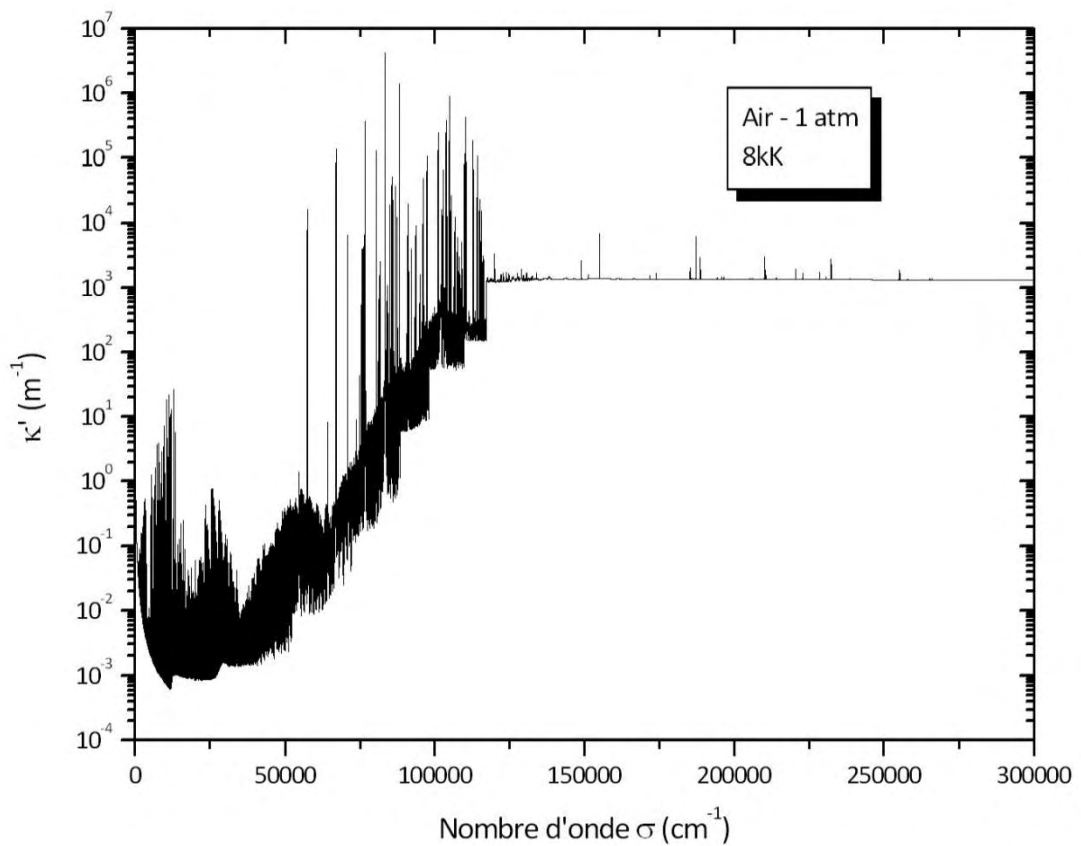
### *B.1. Spectres d'absorption à l'ETL pour un plasma d'air à 3kK, 6kK, 8kK, 10kK et 20kK à pression atmosphérique*



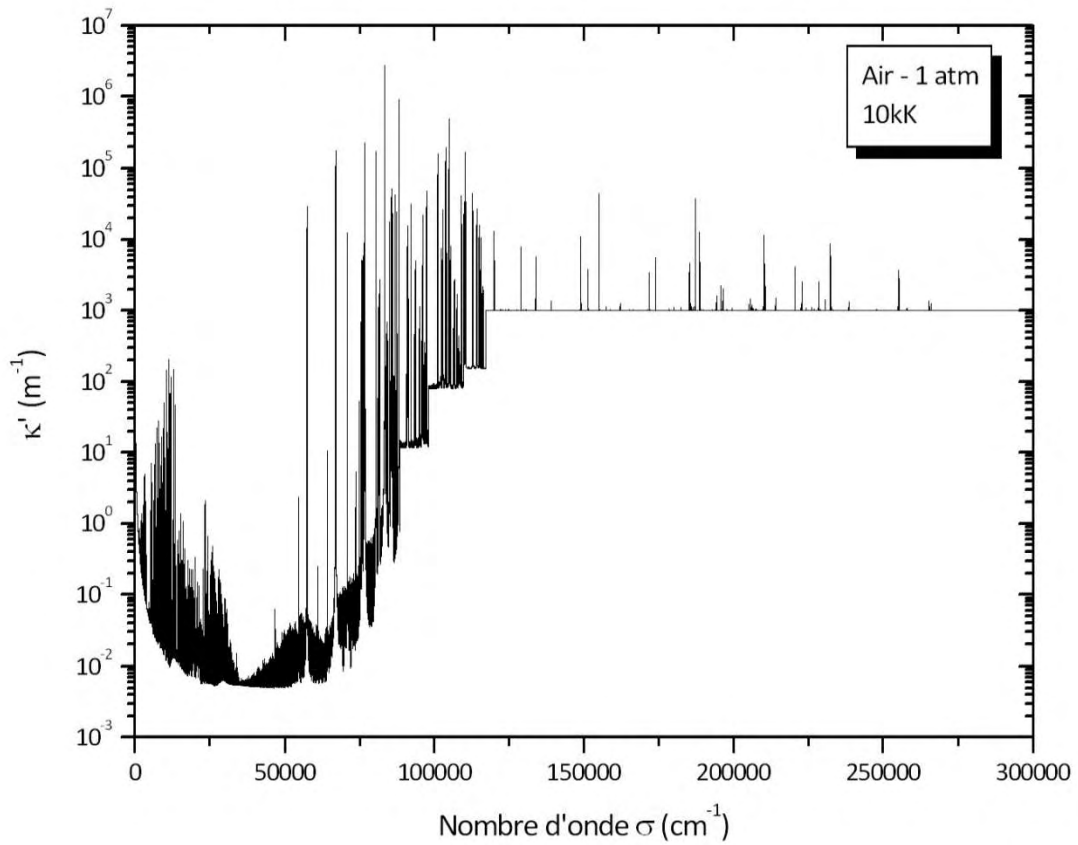
*Figure B-1 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à  $T=3\text{kK}$  à pression atmosphérique.*



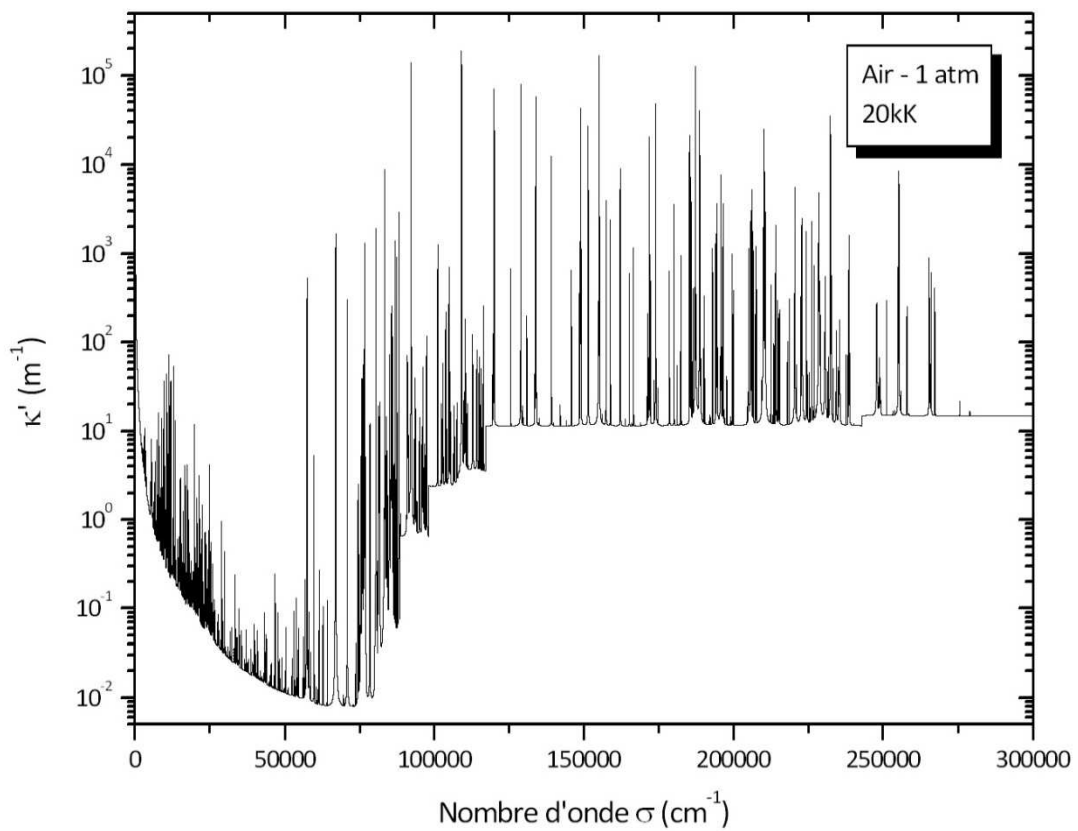
*Figure B-2 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à  $T=6kK$  à pression atmosphérique.*



*Figure B-3 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à  $T=8kK$  à pression atmosphérique.*

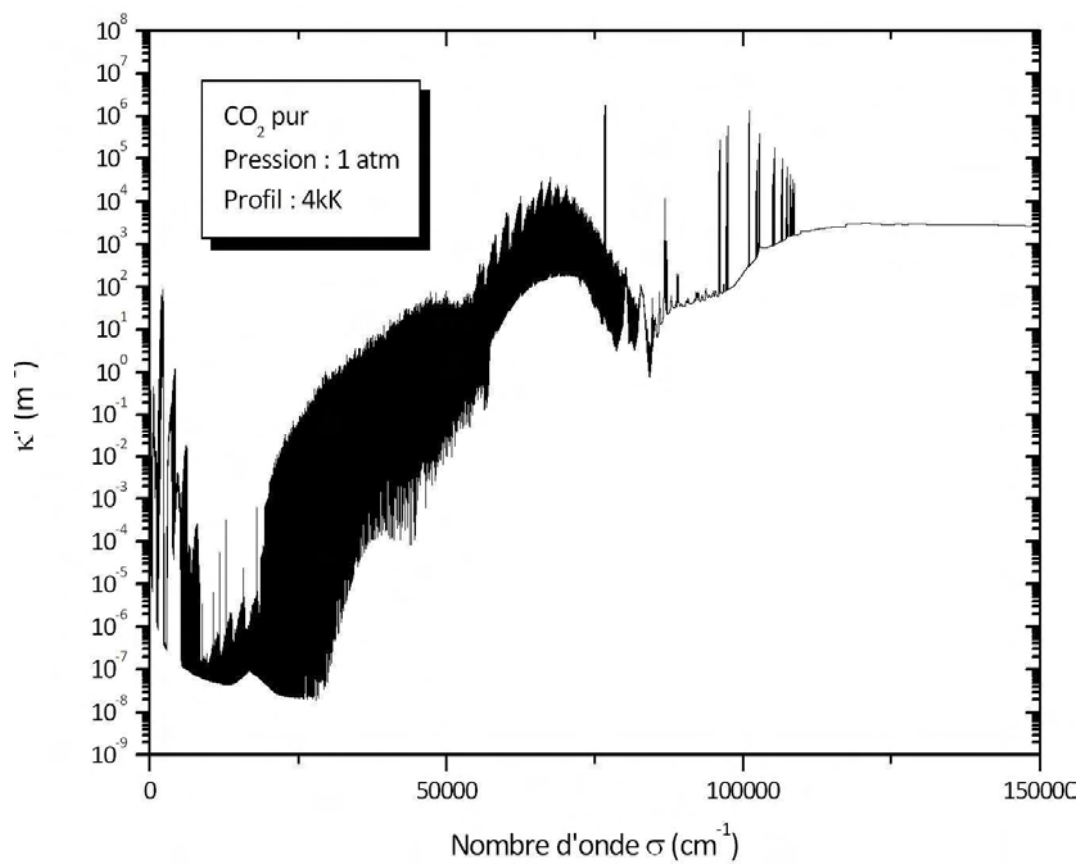


*Figure B-4 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à  $T=10\text{kK}$  à pression atmosphérique.*

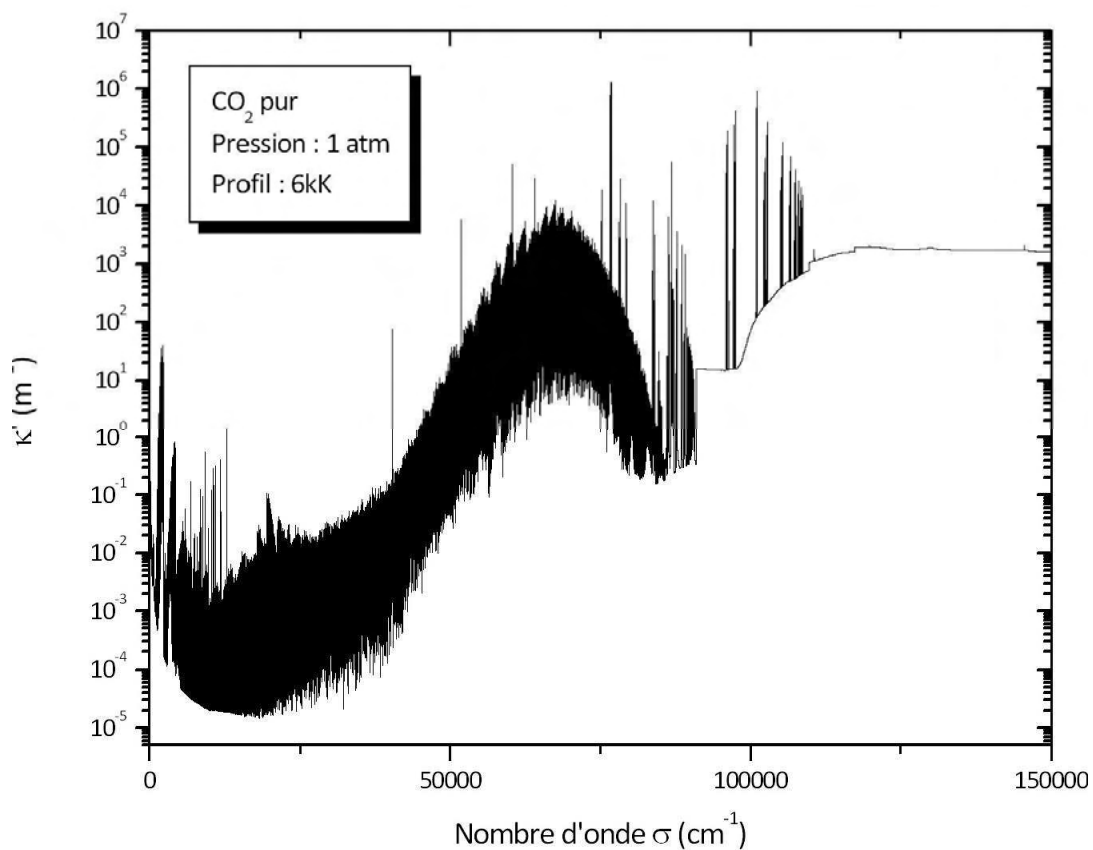


*Figure B-5 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à  $T=20\text{kK}$  à pression atmosphérique.*

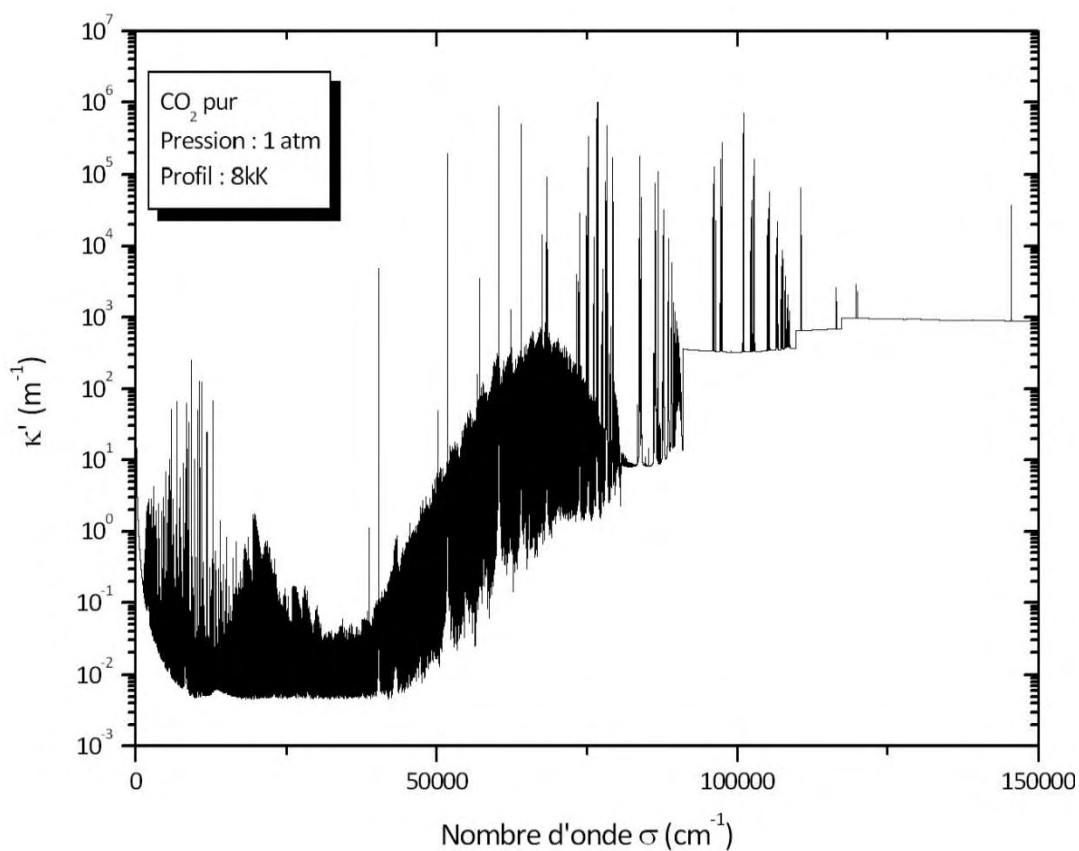
***B.2. Spectres d'absorption à l'ETL d'un plasma de CO<sub>2</sub> à 4kK, 6kK, 8kK, 10kK et 20kK à pression atmosphérique***



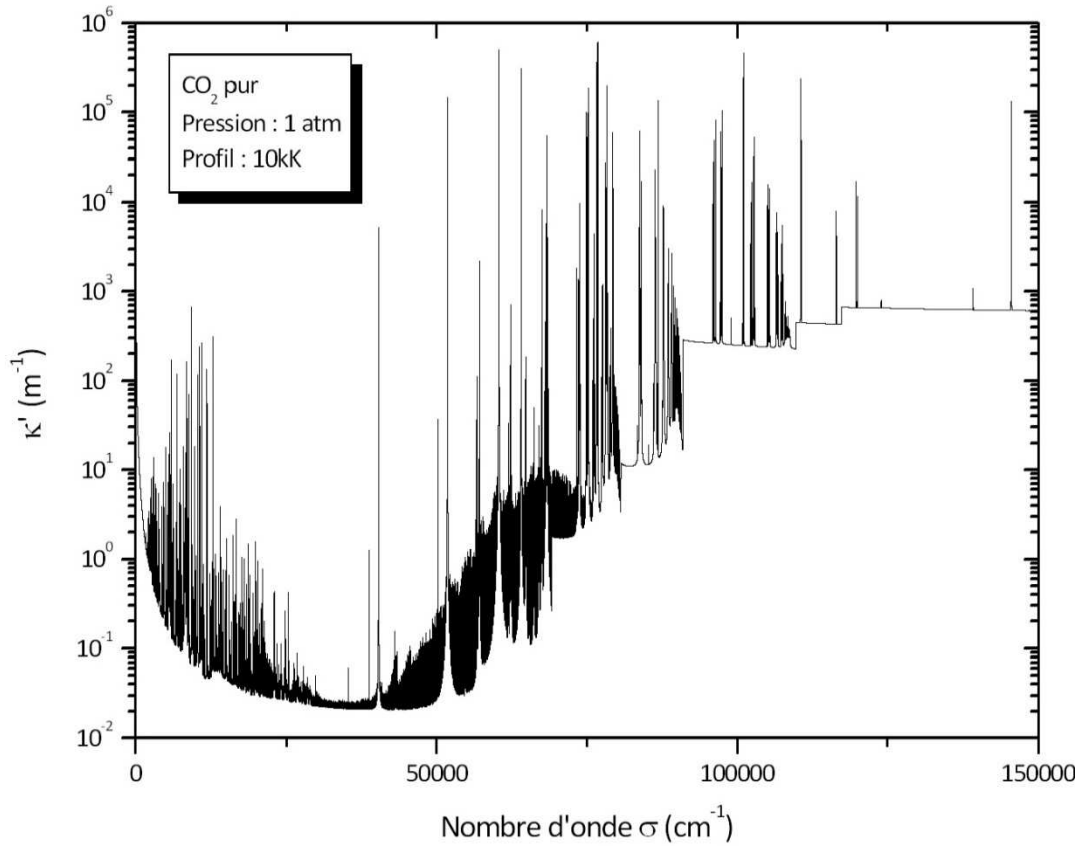
***Figure B-6 : Spectre d'absorption d'un plasma de CO<sub>2</sub> à T=4kK à pression atmosphérique.***



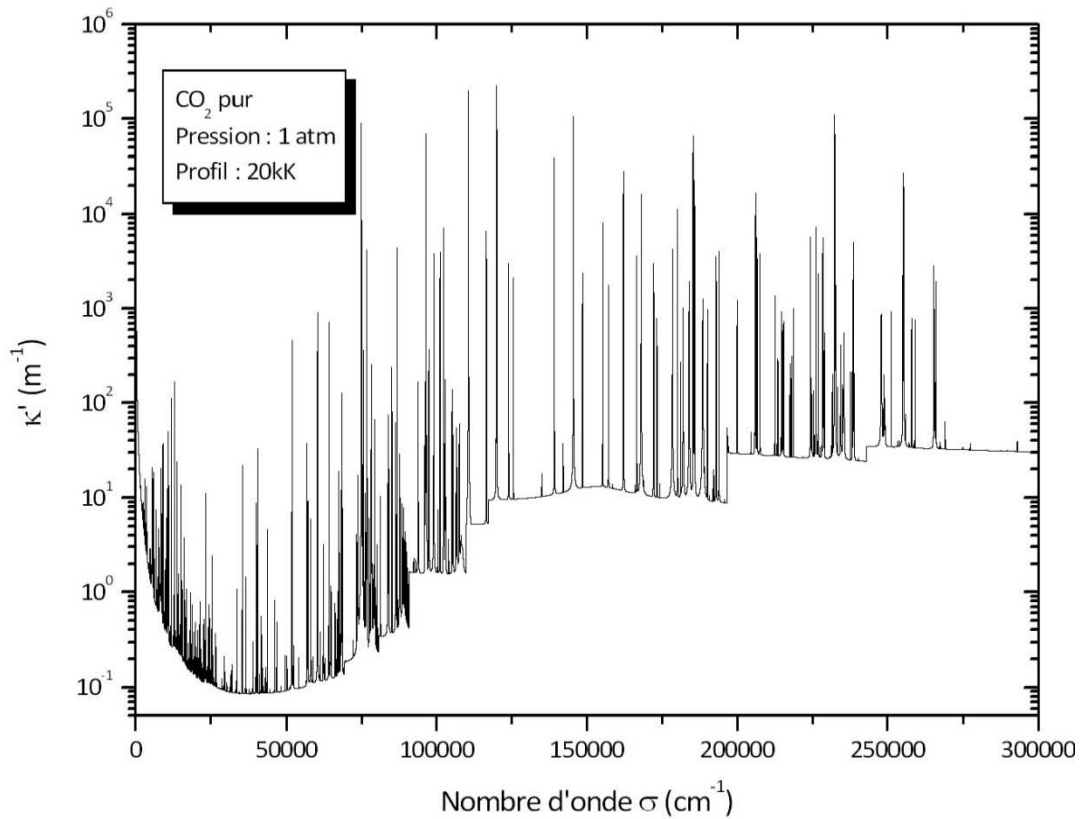
*Figure B-7 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à T=6kK à pression atmosphérique.*



*Figure B-8 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à T=8kK à pression atmosphérique.*



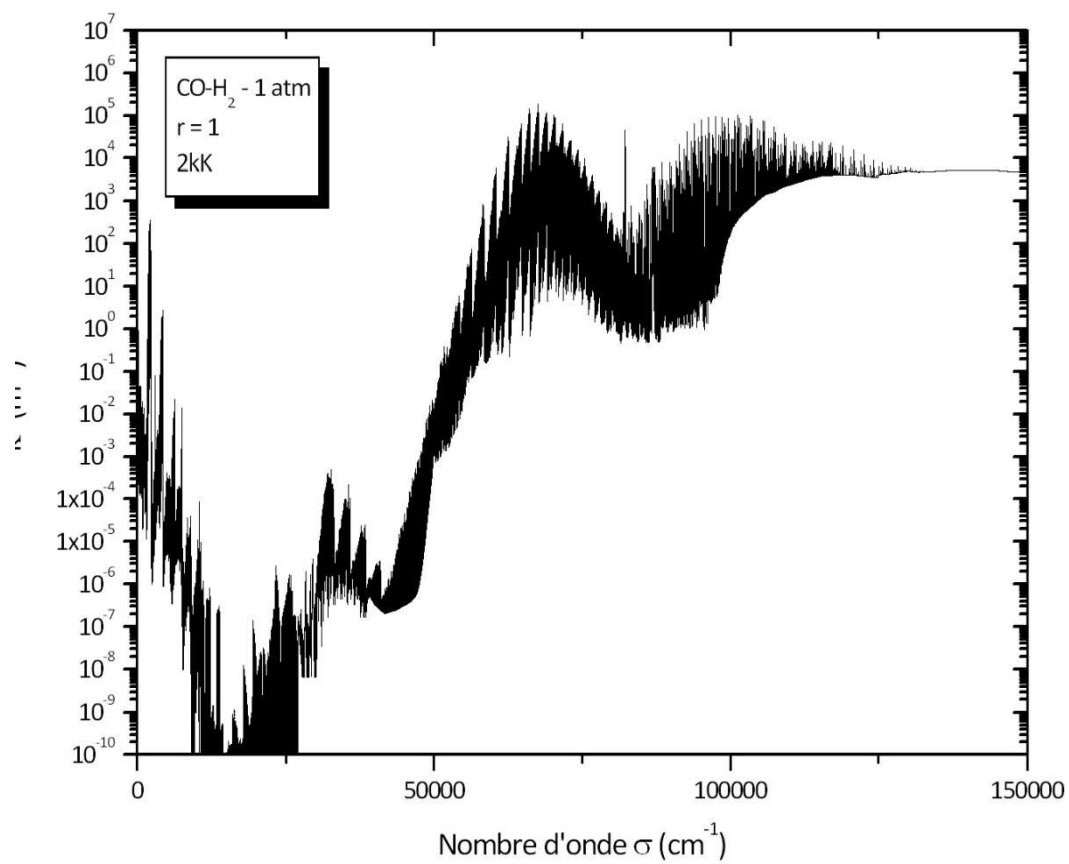
*Figure B-9 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à  $T=10\text{kK}$  à pression atmosphérique.*



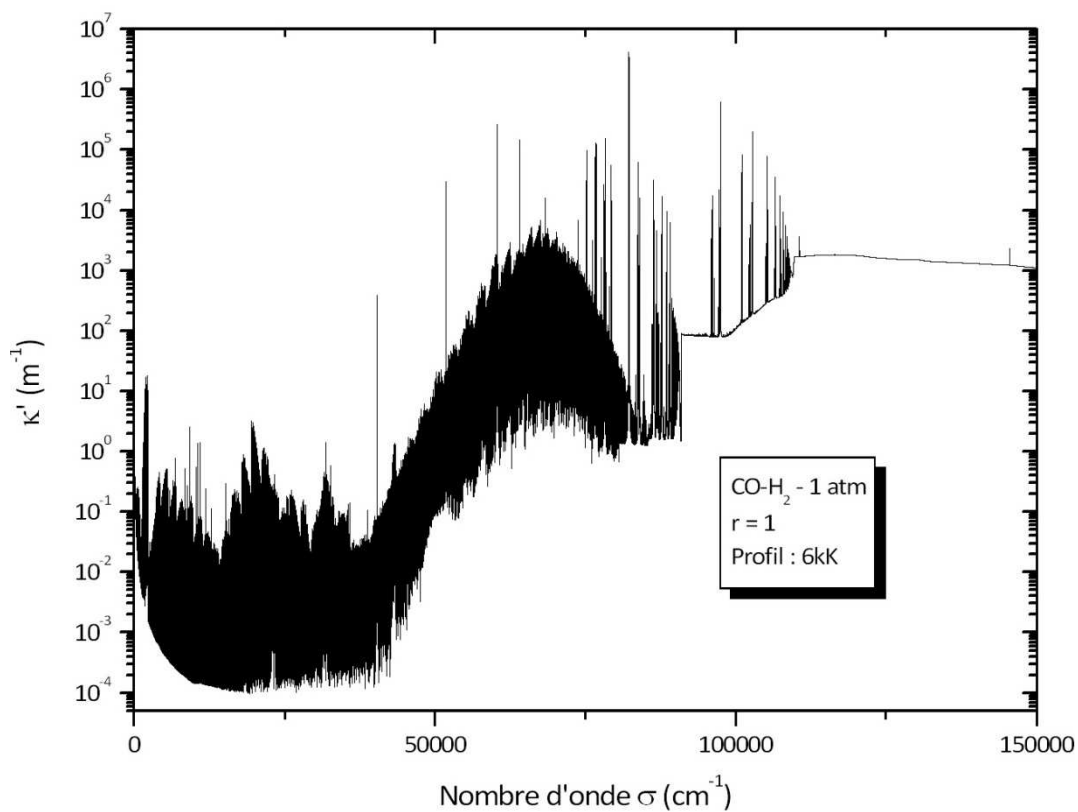
*Figure B-10 : Spectre d'absorption d'un plasma d'air à  $T=20\text{kK}$  à pression atmosphérique.*



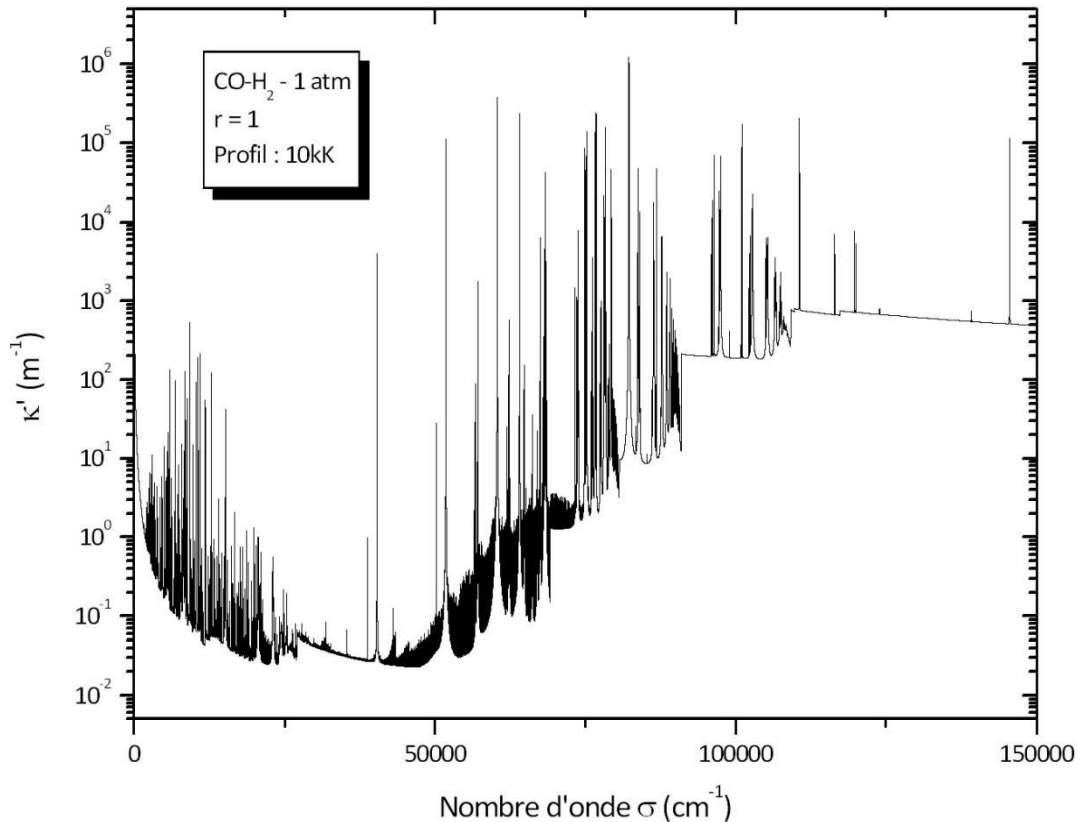
**B.3. Spectres d'absorption à l'ETL d'un plasma de CO-H<sub>2</sub> de ratio molaire  $r = [H_2]/[CO] = 1$  à 2kK, 6kK et 10kK à pression atmosphérique**



**Figure B-11 : Spectre d'absorption à d'un plasma CO-H<sub>2</sub> de ratio molaire  $r = 1$   $T=2\text{kK}$  à pression atmosphérique.**

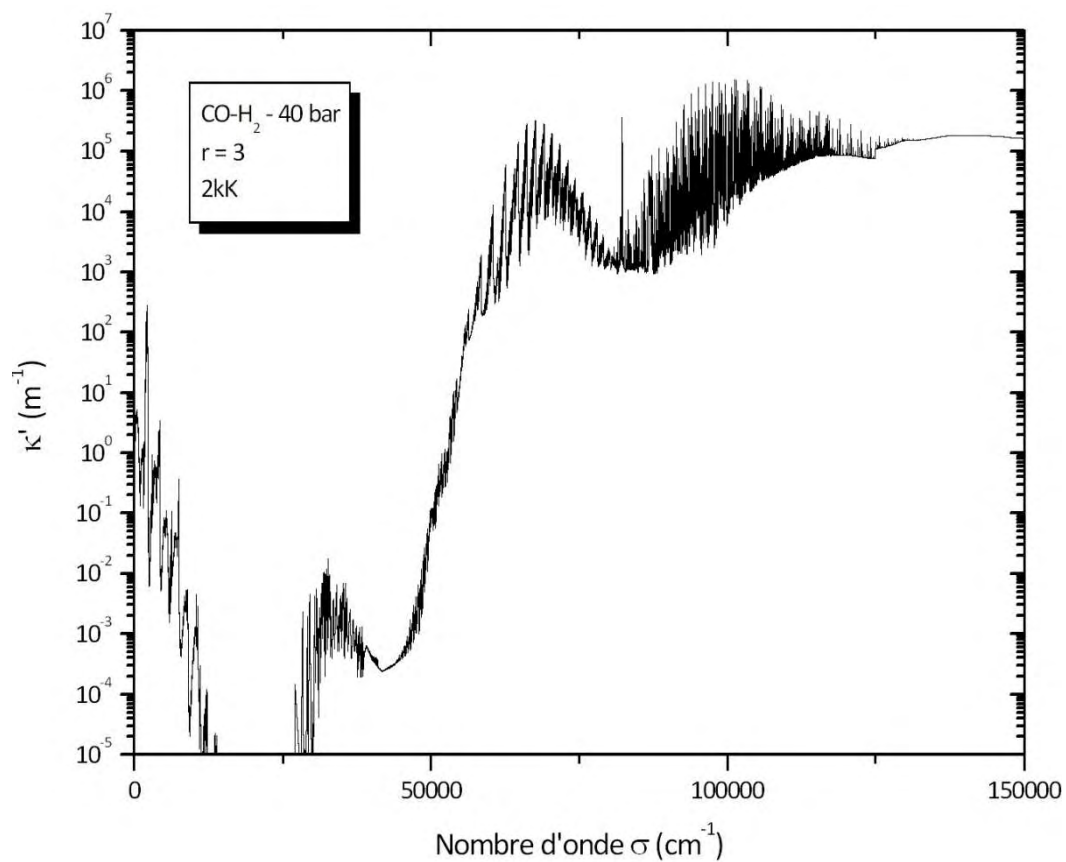


*Figure B-12 : Spectre d'absorption d'un plasma CO-H<sub>2</sub> de ratio molaire  $r = 1$  à  $T=6kK$  à pression atmosphérique.*

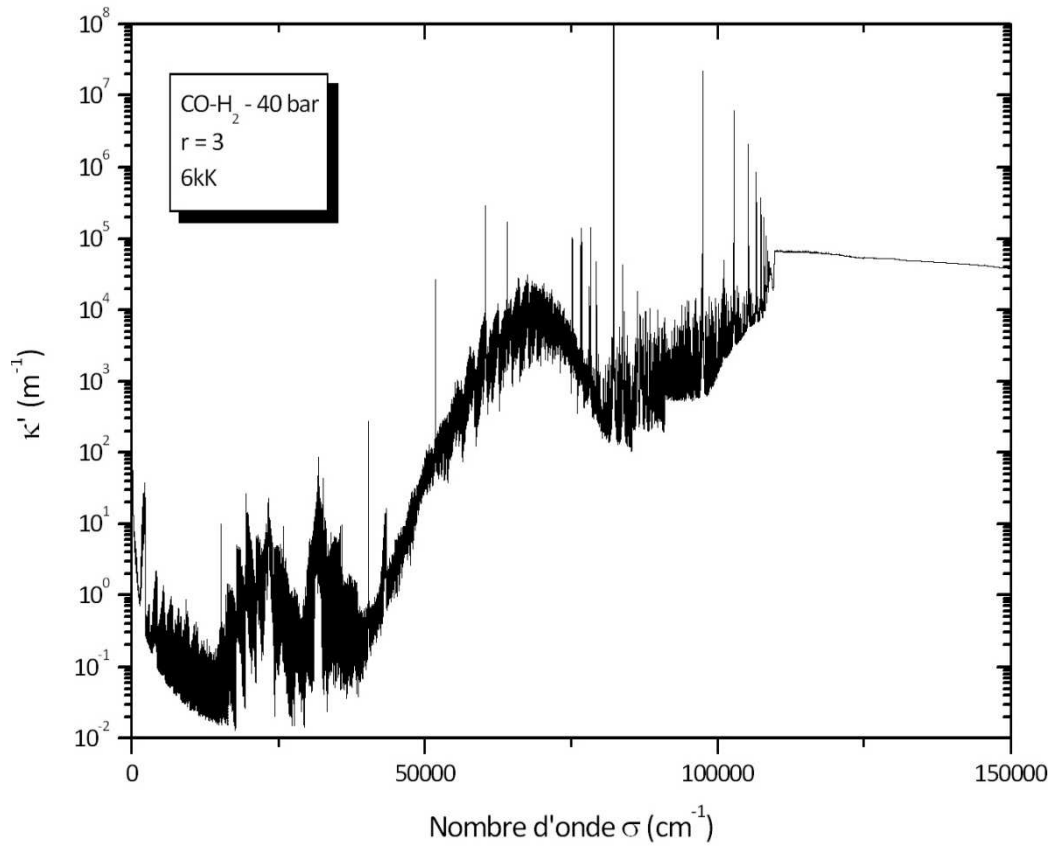


*Figure B-13 : Spectre d'absorption d'un plasma CO-H<sub>2</sub> de ratio molaire  $r = 1$  à  $T=10kK$  à pression atmosphérique.*

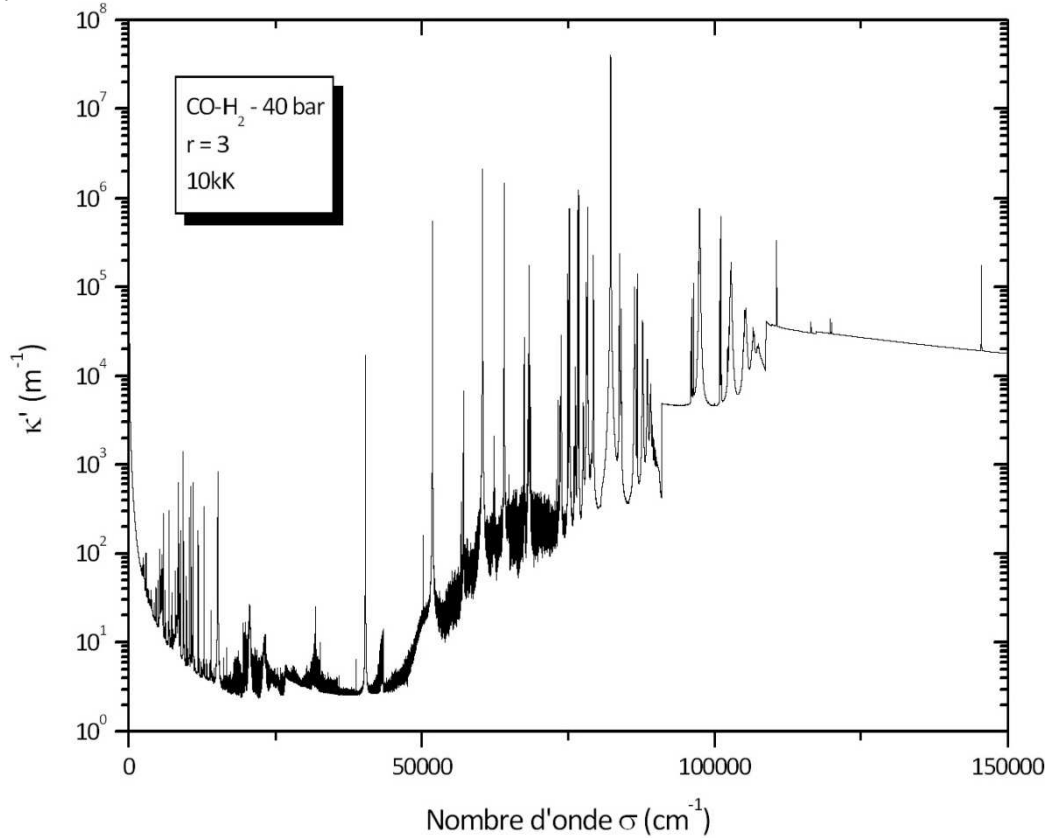
**B.4. Spectres d'absorption à l'ETL d'un plasma de CO-H<sub>2</sub> de ratio molaire  $r = [H_2]/[CO] = 3$  à 2kK, 6kK et 10kK à 40 bar**



**Figure B-14 : Spectre d'absorption d'un plasma CO-H<sub>2</sub> de ratio molaire  $r = 3$  à  $T=2kK$  à 40 bar.**



**Figure B-15 : Spectre d'absorption d'un plasma  $\text{CO-H}_2$  de ratio molaire  $r = 3$  à  $T=6\text{kK}$  à 40 bar.**



**Figure B-16 : Spectre d'absorption d'un plasma  $\text{CO-H}_2$  de ratio molaire  $r = 3$  à  $T=10\text{kK}$  à 40 bar.**





## **ABSTRACT :**

---

The calculation of the radiative properties of plasma requires the elaboration of a spectroscopic database. The objective of this thesis consists on one hand, to establish a spectroscopic database for various molecular plasmas and on the other hand, to use partially this database for the calculation of terms of radiative power in thermal plasmas created by electric arcs. These calculations concern plasmas containing elements C, H, O and N, covering a wide variety of applications relative to CO<sub>2</sub> mixtures (high voltage circuit breakers, atmospheric re-entry), air at various pressures (plasma torches), CO/H<sub>2</sub> mixtures (creation of synthesis gas by the gasification of biomass).

An additional, but important objective of our work was to develop a tool necessary for the experimental characterization of plasmas, by comparison of the observations with the theoretical spectra calculated with our algorithm, to estimate or validate the deduced temperature and densities.

We have elaborated an algorithm allowing the calculation of the emission and absorption spectra under the assumption of local thermodynamic equilibrium (LTE) for various mixtures of C<sub>w</sub>H<sub>x</sub>O<sub>y</sub>N<sub>z</sub>. The database was extended to a wide range of temperatures (300-30kK) and pressures (1bar-100 bar) to investigate numerous applications.

We took into account using a "line by line" method the whole radiative phenomena involved in a plasma to treat accurately the lines and the continuum. The calculation of the line and continuum spectra was developed using previous works developed in the team. The atomic lines were calculated using the energy levels oscillator strengths extracted from the literature concerning 22276 lines (C, C<sup>+</sup>, C<sup>2+</sup>, C<sup>3+</sup>, N, N<sup>+</sup>, N<sup>2+</sup>, N<sup>3+</sup>, O, O<sup>+</sup>, O<sup>2+</sup>, O<sup>3+</sup>, H). The atomic continuum was calculated by analytical formulae describing the bound-free (photodetachment, photoionization) and free-free (Bremsstrahlung) transition. The molecular continuum was modeled from experimental cross-sections of photodissociation and photoionization extracted from literature. The most important contribution of this work concerned the calculation of molecular spectra. We took into account 46 electronic systems for the 12 diatomic molecules : OH, CH, CH<sup>+</sup>, H<sub>2</sub>, CO, CO<sup>+</sup>, C<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, NO, CN, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub><sup>+</sup>. The diatomic molecular spectra were calculated by means of spectroscopic constants based on the resolution of the molecular Hamiltonians. We have developed a method for the calculation of the transition probabilities in the case of hydrogen molecules to take into account the rotational dependence of the transition probabilities. Our results were systematically compared with the literature. Finally 18 polyatomic molecules (including CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O) were described by using some free access databases.

Physical modeling of industrial processes concerning electric arcs requires some approximated procedures to solve the radiative transfer equation such as the Net Emission Coefficient or the mean absorption coefficient approximation. We present the results obtained for air, CO<sub>2</sub> and CO/H<sub>2</sub> mixtures at various pressures and proportions in the case of the approximation of the net emission coefficient.

Finally, we propose a qualitative study of the influence of the molecular radiation by means of a simplified one-dimensional model of the radiative transfer for various configurations of plasma. If the temperature in the hot regions exceeds 10 000K, the molecular influence on the radiative transfer is rather low. However, for colder plasmas at the boundary between thermal plasmas and combustion, the presence of molecules is essential and we highlighted their low-temperature important influence through the infrared brilliance.

## **RESUME :**

---

La simulation des propriétés radiatives d'un milieu plasma nécessite la mise en place d'une base de données spectroscopiques. L'objectif de cette thèse consiste en la mise en place d'outils de base permettant d'appréhender une large variété d'applications. Celles-ci font intervenir des mélanges de type  $\text{CO}_2$  (disjoncteurs basse tension), d'air à haute pression (torches ICP), des mélanges  $\text{CO}/\text{H}_2$  (création de gaz de synthèse par la gazéification de biomasse). Enfin la modélisation de rentrées atmosphériques (Terre, Mars, Vénus, Titan) implique des mélanges de type  $\text{C}_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z$ .

La modélisation des procédés industriels nécessite l'implémentation des échanges radiatifs dans les modèles de simulations magnétohydrodynamiques par des méthodes d'approximation de l'équation du transfert radiatif telles que l'approximation du coefficient d'émission nette (CEN) ou les méthodes des coefficients moyens d'absorption par intervalle de fréquences. De plus nous souhaitons développer un outil nécessaire à la caractérisation de mesures expérimentales par comparaison avec les spectres théoriques simulés à l'aide de notre code de calcul afin d'estimer ou confirmer les mesures expérimentales de températures et de densités, caractériser les espèces présentes, la contamination du milieu.

Nous avons ainsi mis en place un algorithme permettant de calculer les spectres d'émission et d'absorption à l'équilibre thermodynamique local (ETL) pour tout type de mélanges  $\text{C}_w\text{H}_x\text{O}_y\text{N}_z$ . La base de données a été étendue à une large gamme de température (300-30kK) et de pressions (1atm-100 bar) afin de d'appréhender de nombreuses applications.

Nous avons pris en compte selon une approche « line by line » les divers phénomènes radiatifs mis en jeu dans un plasma afin de traiter de façon précise le recouvrement des raies et du continuum. Le calcul des spectres de raies et du continuum atomiques a été développé en se basant sur des travaux déjà réalisés au sein de l'équipe. Les raies atomiques ont été calculées à l'aide des niveaux d'énergie et forces d'oscillateurs tirées de la littérature décrivant 22276 raies (C,  $\text{C}^+$ ,  $\text{C}^{2+}$ ,  $\text{C}^{3+}$ , N,  $\text{N}^+$ ,  $\text{N}^{2+}$ ,  $\text{N}^{3+}$ , O,  $\text{O}^+$ ,  $\text{O}^{2+}$ ,  $\text{O}^{3+}$ , H). Le continuum atomique a été calculé à l'aide de formules analytiques décrivant transitions lié-libre (photodétachement, photoionisation) et libre-libre (bresstrahlung-inverse). Le continuum moléculaire a été modélisé à partir de sections efficaces expérimentale de photodissociation et photoionisation issues de la littérature. Nous avons pris en compte 46 systèmes électroniques pour les 12 molécules diatomiques majoritaires : OH, CH,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{H}_2$ , CO,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{O}_2$ , NO, CN,  $\text{N}_2$ ,  $\text{N}_2^+$ . Les spectres moléculaires diatomiques ont été calculés à l'aide de constantes spectroscopiques basées sur la résolution des hamiltoniens moléculaires. Nous avons mis en place une méthode de calcul des probabilités de transition dans le cas de molécules hydrogénées afin de prendre en compte la dépendance rotationnelle des probabilités de transitions dans le cas de molécules hydrogénées. 18 molécules polyatomiques (dont  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$ ) ont été prises en compte à l'aide de bases de données en libre accès dans la littérature.

Nous présentons dans ce travail les résultats obtenus pour des mélanges d'air, de  $\text{CO}_2$  et  $\text{CO}/\text{H}_2$  (en proportions variables) dans le cas de l'approximation du coefficient d'émission nette. Une étude qualitative à l'aide d'une modèle simplifié de transfert radiatif unidimensionnel est présentée afin de discuter de l'influence du rayonnement moléculaire pour différentes configurations de plasma. Enfin, à l'aide de ce modèle, nous discuterons de la validité de l'approximation du coefficient nette pour estimer la divergence du flux dans les modèles.