



HAL
open science

Etude expérimentale et modélisation des propriétés radiatives des mélanges gazeux de type CO₂-N₂ à très haute température en vue de l'application aux rentrées atmosphériques martiennes,

Sebastien Depraz

► **To cite this version:**

Sebastien Depraz. Etude expérimentale et modélisation des propriétés radiatives des mélanges gazeux de type CO₂-N₂ à très haute température en vue de l'application aux rentrées atmosphériques martiennes,. Autre. Ecole Centrale Paris, 2011. Français. NNT : 2011ECAP0051 . tel-00697001

HAL Id: tel-00697001

<https://theses.hal.science/tel-00697001>

Submitted on 4 Jul 2014

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

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

THÈSE

présentée par

Sébastien DEPRAZ

pour l'obtention du

GRADE de DOCTEUR

Formation doctorale : Sciences pour l'Ingénieur

**Laboratoire d'accueil : Laboratoire d'Energétique Moléculaire et Macroscopique,
Combustion (EM2C) du CNRS et de l'ECP**

**Etude expérimentale et modélisation des propriétés
radiatives des mélanges gazeux de type $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à très
haute température en vue de l'application aux rentrées
atmosphériques martiennes.**

Soutenue le 28 novembre 2011

Composition du jury :

Mme	PERRIN	M.-Y.	
MM.	HARTMANN	J.-M.	Rapporteur
	SOUFIANI	A.	
	TASHKUN	S.	
	TESSÉ	L.	
	VAILLON	R.	Rapporteur

Remerciements

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés au laboratoire EM2C dans le cadre d'une collaboration avec l'ONERA. De nombreuses personnes ayant contribué à leur aboutissement, je tiens en tout premier lieu à leur faire part de ma gratitude.

Tout d'abord à mes encadrants au laboratoire EM2C : Anouar Soufiani qui, en tant que directeur de thèse, m'a fourni des conseils avisés tout au long de ces années au laboratoire, et Marie-Yvonne Perrin qui a su apporter une vision différente sur les problèmes expérimentaux que nous avons rencontrés. Grâce à leur très grande disponibilité et à leurs compétences, j'ai pu avancer régulièrement pour obtenir les résultats présentés ici. Je les remercie particulièrement pour leur soutien, leur compréhension et leurs contributions lors de cette dernière année durant laquelle j'ai dû finir mon manuscrit tout en travaillant à côté.

Ensuite je remercie l'ONERA, par l'intermédiaire de Lionel Tissé, pour son soutien financier et sans qui cette thèse n'aurait pas eu lieu. Je n'ai qu'un regret, celui de n'avoir pu atteindre l'objectif des simulations de rentrées atmosphériques martiennes sur lesquelles débouchent ces travaux. Cela laisse maintenant le champ libre à d'autres.

Je tiens à remercier les autres membres du jury : Jean-Michel Hartmann pour avoir accepté de présider ce jury et, avec Rodolphe Vaillon, pour m'avoir fait l'honneur d'être rapporteur de mes travaux. Je remercie également énormément Serguey Tashkun pour m'avoir fait l'honneur d'accepté d'être examinateur et avoir fait le déplacement de Russie.

Je tiens également à remercier l'ensemble du personnel du laboratoire EM2C, chacun ayant apporté sa pierre, de près ou de loin. Je pense notamment aux deux directeurs successifs du laboratoire, Nasser Darabiha et Estelle Iacona, aux ITA, aussi bien pour leur appui technique que pour leur enthousiasme, aux permanents, doctorants et post-doctorants, qui ont contribué à créer une ambiance de travail chaleureuse et conviviale qui laissera une empreinte pendant de nombreuses années. Un merci particulier ira à Farah, avec qui j'ai tant partagé, notamment en début de thèse quand les sujets étaient obscurs, Ammar, Théodore et Alessandro, avec qui j'ai partagé d'excellents moments. Je n'oublie pas non plus l'équipe de l'Ecole Doctorale qui a été très présente, et notamment Géraldine Carbonel qui a été une oreille attentive dès que j'en avais besoin.

Enfin je n'oublie pas ma famille, parents, grand-parents, frères et soeur, et ma femme qui m'ont inlassablement soutenu, ce qui m'a permis de traverser cette épreuve avec succès. Cela n'a pas toujours été drôle pour eux mais je les remercie d'avoir su me témoigner autant d'amour à travers leur soutien.

Résumé

La modélisation du rayonnement du CO₂ à plus de 2000 K reste un défi pour la prédiction des transferts radiatifs à très haute température, en particulier pour le dimensionnement des protections thermiques des véhicules spatiaux entrant dans l'atmosphère de Mars. Le défi concerne aussi bien la constitution de bases de données que le développement de modèles permettant de réaliser des calculs couplés entre l'aérothermodynamique et les transferts radiatifs.

Plusieurs bases de données spectroscopiques ont été développées dans les dernières décennies. Des simulations effectuées sur des mélanges CO₂-N₂ à l'équilibre ont montré que l'émission IR de CO₂ reste importante, si ce n'est prédominante, jusqu'à 4000 K. Mais les données expérimentales permettant de vérifier leur précision à haute température sont peu nombreuses et limitées à la basse résolution spectrale, à des températures plus faibles, ou encore impliquent des incertitudes importantes. L'objectif principal de ces travaux est donc de fournir des données expérimentales à moyenne ou haute résolution spectrale et à haute température pour permettre de vérifier la précision des bases théoriques développées.

Le mélange gazeux à très haute température dont nous mesurons les spectres d'émission est obtenu grâce à une décharge micro-ondes traversant un flux de CO₂ pur. Aux températures atteintes (environ 6000 K), le mélange est à l'équilibre thermodynamique local (ETL) et contient principalement les espèces suivantes : CO₂, CO, O₂ et O. La mesure des spectres est effectuée grâce à un spectromètre à transformée de Fourier dans l'infrarouge. L'émission des bandes harmoniques de CO dans la région 3800-4400 cm⁻¹ permet la détermination précise du champ de température radial dans le plasma. L'émission théorique de CO₂, que ce soit en coefficient d'émission ou en luminance intégrée sur un chemin optique, dans les régions de 2,7 μm et 4,3 μm, est alors calculée à partir des bases de données spectroscopiques et comparée aux mesures.

Les bases de données spectroscopiques étudiées sont la base CDS-4000 récemment publiée et EM2C-1994 qui est plus ancienne. Les résultats montrent que cette dernière est suffisante pour des applications classiques en combustion, nécessitant typiquement de faibles résolutions spectrales et des températures inférieures à 2500 K, pour lesquelles elle fut initialement développée. En revanche, la base CDS-4000 est généralement en très bon accord avec les données expérimentales, en particulier dans les ailes de bandes ce qui indique sa fiabilité pour des applications à très haute température. Bien que des comparaisons aient révélé que les positions de raies pour les transitions à haute énergie manquent de précision dans cette base, le degré élevé de recouvrement des raies dans les régions 2,7 μm et 4,3 μm devrait grandement limiter l'impact de cette imprécision dans la pratique.

L'autre objectif de ces travaux concerne la difficulté que pose le couplage entre les calculs d'aérothermodynamique et de transferts radiatifs. En effet, les calculs de transferts

radiatifs impliquant des molécules polyatomiques doivent prendre en compte un nombre très important de transitions rovibroniques. Par conséquent, un modèle approché de propriétés radiatives (modèle Statistique à Bandes Etroites) a été développé et sa précision a été étudiée pour les systèmes électroniques optiquement épais des molécules carbonées diatomiques rencontrées dans les problèmes de rentrées atmosphériques martiennes. Ces systèmes sont CO 4^{me} positif, C₂ Swan, et CN violet. Diverses conditions à l'ETL et hors ETL, ainsi que différents mélanges ont été étudiés pour différents régimes d'élargissement de raies. Les comparaisons effectuées avec les calculs "raie par raie" ont révélé d'excellents accords. Les paramètres de ce modèle ont été tabulés en fonction de deux températures, Tv (température vibrationnelle) et Tr (température rotationnelle).

Table des matières

Introduction	vii
I Généralités sur les plasmas carbonés de type CO₂-N₂	1
I.1 Expression du coefficient d'absorption	2
I.2 Propriétés radiatives de CO ₂ dans l'infrarouge	4
I.2.1 Présentation de la molécule CO ₂	4
I.2.2 Etat de l'art au niveau des bases de données	5
I.2.3 Etat de l'art au niveau expérimental	7
I.2.4 Comparaisons entre bases de données et expériences	9
I.3 Propriétés des molécules diatomiques de plasmas carbonés	10
I.4 Conclusion et objectifs de la thèse	14
II Mise en place du banc expérimental	17
II.1 La torche plasma micro-ondes (MPT)	19
II.1.1 Le choix de la source	19
II.1.2 Principe de fonctionnement	20
II.1.3 Description de la MPT-I	22
II.1.4 Description de la MPT-II	26
II.2 Observation du plasma dans l'IR	30
II.2.1 Le spectromètre à transformée de Fourier	30
II.2.2 Le montage optique	36
II.2.3 Montage sous vide et atmosphère neutre	38
II.2.4 Procédure d'alignement	40
II.2.5 Allure générale des spectres et procédure de caractérisation du milieu	41
II.2.6 Effets du tube de confinement sur la mesure de la luminance émise	44
II.3 Traitement du signal	56
II.3.1 Calibration	56
II.3.2 Fond continu et effets du tube de confinement	57
II.3.3 Convolution spectrale	61
II.3.4 Inversion d'Abel	62
II.3.5 Détermination de la température	66
II.4 Conclusion	69
III Résultats expérimentaux	71
III.1 Campagnes de mesures avec les tubes de confinement en quartz	73
III.1.1 Configuration du banc expérimental	73
III.1.2 Campagne de mesures à l'air libre	75
III.1.3 Campagne de mesures sous vide	96

III.2	Campagnes de mesures avec les tubes de confinement en saphir	112
III.2.1	Configuration du banc expérimental	112
III.2.2	Résultats expérimentaux	114
III.2.3	Comparaisons à haute résolution spectrale	127
III.3	Comparaison des deux bases de données spectroscopiques	134
III.3.1	Coupure des niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels	134
III.3.2	Fonctions de partition de CO ₂	135
III.3.3	Emissivités et absorbtances totales de bandes	136
IV	Modèle Statistique à Bandes Étroites	143
IV.1	Expressions des coefficients d'absorption et d'émission	145
IV.2	Reformulation de l'ETR en transmittivités moyennes	147
IV.2.1	Expression générale	147
IV.2.2	Systèmes minces et systèmes épais	149
IV.2.3	Validité des hypothèses simplificatrices	150
IV.3	Le modèle statistique à bandes étroites	151
IV.3.1	Formulation du MSBE pour un milieu uniforme	151
IV.3.2	Formulation du MSBE pour un milieu non uniforme	155
IV.3.3	Calculs des paramètres du modèle	155
IV.4	Résultats et discussion	156
IV.5	Conclusion	159
Conclusion		163
A	Dessin technique de la cavité plasma de la torche complète	167
Références		171

Introduction

La conquête spatiale fascine depuis des dizaines d'années et nécessite de surmonter bien des barrières technologiques. La première d'entre elles fut l'attraction terrestre dont il a fallu s'affranchir pour pouvoir ne serait-ce que mettre un objet en orbite autour de la Terre. Depuis que ce cap a été franchi à la fin des années 1950, l'homme envoie toujours plus de satellites et de sondes dans l'espace pour s'approprier cet environnement si vaste. Des sondes sont envoyées pour observer le système solaire et en apprendre plus sur les astres qui le composent. C'est le cas des sondes Vénéra et Viking qui furent lancées entre 1959 et 1983 pour étudier plus particulièrement Vénus et Mars qui sont nos plus proches voisines, ou encore des sondes Pioneer et Voyager qui furent lancées en 1973 et 1977. Certaines sont même envoyées avec pour mission de se satelliser autour de certains de ces astres pour pouvoir les observer plus longtemps. Mais même les plus sophistiqués des appareils de détection embarqués ne peuvent pas tout nous apprendre sur les objets et astres observés. Outre le besoin de satisfaire notre curiosité et de relever des défis, nous avons aussi envie de savoir si d'autres planètes peuvent accueillir la vie, que ce soit pour savoir si nous sommes seuls ou si d'autres planètes pourraient être colonisées.

Le défi consiste depuis lors à faire atterrir des sondes sur de tels astres pour pouvoir récolter des échantillons à analyser. Or faire atterrir un véhicule spatial sur une planète nécessite de le faire ralentir suffisamment pour qu'il ne s'écrase pas, et même mieux, pour que le matériel scientifique embarqué puisse être utilisé ou que les astronautes puissent survivre et poursuivre leur mission. L'utilisation de rétrofusées pendant toute cette phase de rentrée impliquant un surcoût important aussi bien en charge utile qu'en carburant, la solution la plus souvent employée est l'aérofreinage par frottement sur les couches de l'atmosphère à l'intérieur desquelles on pénètre (des rétrofusées sont quand même fréquemment utilisées pour la phase de décélération finale avant de d'ouvrir les parachutes). Les rentrées ayant souvent lieu à des vitesses hypersoniques, une onde de choc est créée en amont de la sonde et un plasma se forme entre le choc et la paroi de l'appareil (cf figure 2). L'énergie cinétique est ainsi dissipée sous forme de chaleur. Le plasma, pouvant atteindre plusieurs milliers de degrés, soumet alors la paroi de la sonde à des flux thermiques extrêmement importants mettant en péril son intégrité. Pour cette raison, la rentrée atmosphérique est certainement la phase la plus délicate d'une mission spatiale.

Pour préserver l'intégrité de l'engin, il est donc nécessaire de concevoir un bouclier thermique qui le protège durant la phase de rentrée. Toute la difficulté réside alors dans le dimensionnement d'une telle protection puisque chaque kilogramme supplémentaire diminue la charge utile que l'on peut embarquer ou fait grimper drastiquement le coût de la mission. Ce dimensionnement repose sur la prédiction de la charge thermique à laquelle est soumis l'appareil lors de la rentrée. Pour prédire cette charge thermique, deux moyens peuvent être mis en oeuvre : l'expérimentation et la simulation numérique. Pour des rai-



FIGURE 1 – *Vue d'artiste de la rentrée atmosphérique sur Mars de la sonde Exploration Rover (<http://marsrovers.jpl.nasa.gov/gallery/artwork/hires/entry.jpg>)*

sons évidentes de coût, la simulation numérique et l'expérimentation en laboratoire sont privilégiées par rapport à l'expérimentation en conditions réelles. Néanmoins, les essais en vol réalisés pendant certaines missions ont permis de recueillir des données indiquant entre autres que le rayonnement du plasma formé contribue de manière significative à l'échauffement de la paroi. Cette contribution dépend de la vitesse de la rentrée, de la composition de l'atmosphère et de sa densité. Comme le flux radiatif peut être conséquent, il est primordial de bien connaître les mécanismes mis en jeu pour pouvoir réaliser des simulations précises.

Dans le cadre du programme Aurora, la campagne d'exploration du système solaire de l'agence spatiale européenne dont l'objectif principal est de réaliser une mission habitée vers Mars dans les années 2030 (voir figure 2)¹, la maîtrise de cette phase de rentrée atmosphérique est fondamentale. L'atmosphère de Mars étant constituée à 97% de dioxyde de carbone et à 3% d'azote, la précision des simulations que l'on peut réaliser dépend de la connaissance du mélange gazeux et des propriétés des espèces que l'on peut former à base de dioxyde de carbone et d'azote, portés à plusieurs milliers de degrés et éventuellement en déséquilibre thermodynamique et chimique, à savoir : CO_2 , CO , C_2 , O_2 , CN , N_2 , NO et leurs ions associés pour les molécules ; C , N , O et leurs ions associés pour les atomes. Les propriétés requises pour la prédiction des flux convectifs et radiatifs sont extrêmement variées. Elles incluent en premier lieu les données amont pour les schémas cinétiques telles que les sections efficaces pour les nombreux phénomènes réactionnels (dissociation, ionisa-

1. le programme est à ce jour quelque peu différent puisque l'EVD ne fait plus partie du programme (http://www.esa.int/esaMI/Aurora/SEMFOP7X9DE_0.html), la mission Exomars suit son cours mais ne prévoit un lancement effectif qu'en 2016 et 2018 (<http://smsc.cnes.fr/EXOMARS/Fr/>) et la mission MSR ne peut être envisagée avant 2020-2022 pour des raisons budgétaires (http://www.esa.int/esaMI/Aurora/SEM1PM808BE_0.html). L'échéance de 2033 est donc repoussée à une date encore incertaine.

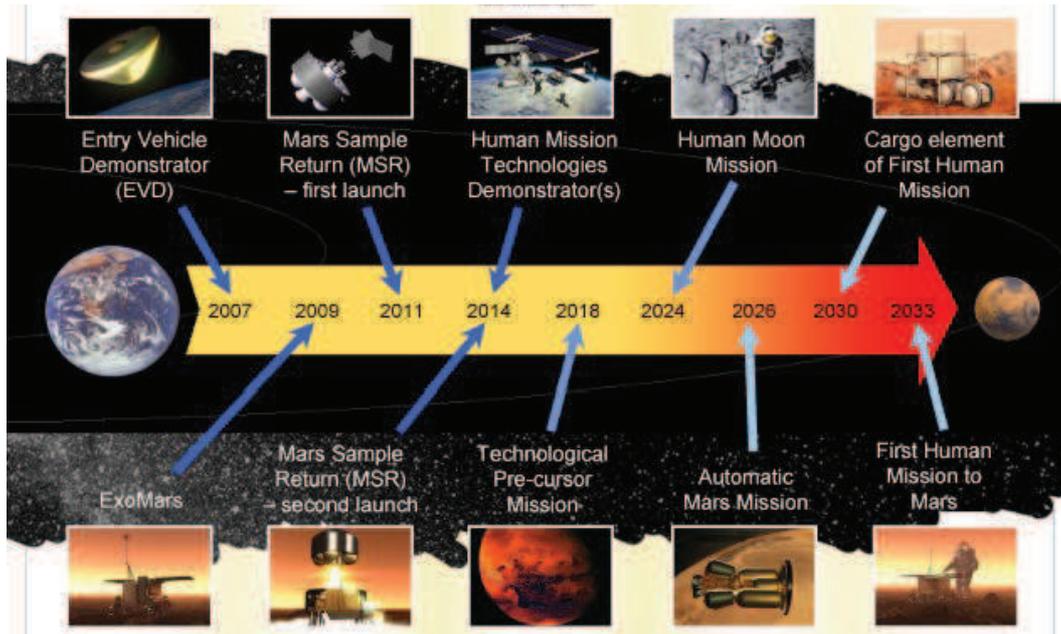


FIGURE 2 – Graphique représentant les objectifs du programme européen Aurora à l’horizon 2033 (http://esamultimedia.esa.int/docs/Aurora/Aurora625_2.pdf)

tion,...) qui sont à la base de la composition chimique du milieu, voire si nécessaire, du calcul des populations des différents états d’énergie des particules. Viennent ensuite les propriétés de transport de ces mélanges complexes (viscosité, conductivité thermique et coefficients de diffusion d’espèces) qui sont nécessaires à la modélisation macroscopique de l’écoulement. Enfin les propriétés radiatives du mélange, résultant des nombreux mécanismes d’absorption et d’émission, sont nécessaires pour la prédiction des flux radiatifs, mais également pour le terme d’échange entre le rayonnement et la matière intervenant comme terme source dans les bilans d’énergie ou de population des états.

Les propriétés radiatives de plasmas constitués initialement de CO_2 et N_2 ont fait l’objet de nombreuses études, en particulier pour les problèmes de rentrée Martienne. Une revue de ces travaux est donnée par exemple dans la référence Perrin *et al.* 2008a. Il s’avère que les données développées pour les transitions lié-lié atomiques, notamment pour les applications en astrophysique, sont relativement fiables et exhaustives. De même, les systèmes électroniques des molécules diatomiques sont bien maîtrisés et plusieurs bases de données fiables ont été créées durant les dix dernières années. Plusieurs incertitudes demeurent cependant en ce qui concerne le rayonnement continu lié à des transitions entre états liés et états continus. Ces phénomènes ne deviennent cependant importants que lorsque le taux d’ionisation du milieu devient significatif. En revanche, les travaux récents de Babou (Babou 2007) ont montré que le rayonnement infrarouge de la molécule CO_2 pouvait constituer une part très importante du rayonnement total du milieu à des températures allant jusqu’à 4000 K ou 5000 K. Or, à notre connaissance, les propriétés radiatives de cette molécule à haute température ont surtout fait l’objet d’études pour des applications en combustion à des températures ne dépassant pas 2000 K à 3000 K. L’un des principaux objectifs de cette thèse est donc de déterminer expérimentalement ces propriétés radiatives à très haute température et de se servir des résultats expérimentaux pour étudier la validité des bases de données spectroscopiques développées dans d’autres travaux.

Par ailleurs, la prédiction des flux convectifs et radiatifs nécessite la résolution des équations couplées de l'aérothermochimie et du transfert radiatif. L'utilisation des spectres détaillés (calculs raie par raie) du mélange gazeux s'avère en pratique trop lourde en temps de calcul du fait de la contribution de plusieurs millions de raies moléculaires. Plusieurs modèles ont été développés afin de simplifier la dépendance spectrale du transfert radiatif et leur mise en oeuvre passe par la détermination de paramètres effectifs issus de calculs détaillés. Le deuxième objectif de cette thèse est de mettre en oeuvre de tels modèles pour des plasmas carbonés afin de permettre la résolution pratique des équations couplées intervenant dans les problèmes de rentrées atmosphériques martiennes.

Ce manuscrit s'articule en quatre parties.

Le premier chapitre dresse le bilan de ce qui a été fait dans le domaine de la prédiction du rayonnement des plasmas carbonés à base de $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Dans un premier temps, nous rappelons les expressions du coefficient d'absorption et d'émission et leur dépendance en température et en pression du gaz. Un état de l'art est ensuite fait en ce qui concerne les propriétés radiatives du CO_2 dans l'infrarouge, aussi bien au niveau des bases de données spectroscopiques existantes qu'au niveau expérimental. Nous présentons entre autres les bases de données dont nous voulons étudier la validité dans le cadre de cette thèse. Nous achevons ce chapitre en dressant un état de l'art rapide des nombreux travaux qui ont été consacrés aux molécules diatomiques de plasmas carbonés ainsi que sur les problématiques qui leur sont liées.

Dans le deuxième chapitre, nous décrivons les bancs expérimentaux mis au point et les outils de traitement utilisés pour exploiter les mesures de l'émission de CO_2 à très haute température. Nous commençons par présenter les deux torches plasma micro-ondes qui ont permis de porter un écoulement de CO_2 à des températures allant jusqu'à 6000 K. Nous présentons ensuite le montage optique et discutons divers aspects liés à l'observation du plasma dans l'infrarouge qui ont été d'une importance cruciale, notamment le confinement du plasma à l'intérieur d'un tube. Le traitement des données expérimentales incluant la calibration, le traitement du fond continu et la transformation d'Abel dans les zones optiquement minces, est ensuite décrit. Nous terminons ce chapitre en exposant une méthode originale mise au point pour la caractérisation du plasma en termes de température et de composition. Cette méthode est basée sur l'exploitation des spectres d'émission de CO dans les bandes harmoniques $\Delta v = 2$.

Le troisième chapitre est consacré à la présentation des résultats expérimentaux et de leur confrontation aux calculs théoriques s'appuyant sur les bases de données spectroscopiques. Les travaux se sont articulés autour de trois campagnes de mesures qui avaient chacune pour objectif de valider une partie de la démarche. Ainsi nous présentons en premier la campagne de mesure effectuée avec un trajet optique à l'air libre et avec un tube de confinement du plasma en quartz. Ces deux aspects s'étant avérés limitants, nous avons ensuite mis l'ensemble du montage optique sous vide et effectué une deuxième campagne de mesure. Celle-ci a permis d'aboutir à une série de résultats intéressants concernant l'émission de CO_2 dans la région spectrale de 2,7 microns. Pour atteindre la région située autour 4,3 microns, il a néanmoins fallu changer les tubes de confinement et passer à des tubes en saphir car le quartz absorbe et émet fortement dans cette zone spectrale. Les résultats obtenus lors de cette troisième campagne de mesures sont alors analysés. Ce chapitre se termine par une comparaison intrinsèque entre les deux bases de données spectroscopiques EM2C-1994 et CDSD-4000 en termes de coupure en énergie rotationnelle et vibrationnelle, des fonctions

de partition utilisées, et des émissivités et absorptances totales des bandes.

Le quatrième et dernier chapitre est dédié au développement d'un modèle approché pour le traitement spectral des systèmes électroniques des molécules diatomiques des plasmas carbonés, en équilibre ou en déséquilibre thermodynamique et chimique. Notre choix s'est porté sur un modèle statistique à bandes étroites qui permet de traiter aisément le problème de mélanges de plusieurs espèces rayonnantes. Un tel modèle a été mis en oeuvre pour les systèmes optiquement non-minces identifiés pour lesquels nous avons déterminé les paramètres associés. Le modèle est ensuite validé en comparant les résultats à ceux de calculs effectués en raie par raie en situation d'équilibre ou de déséquilibre, et pour des colonnes uniformes ou non-uniformes.

Chapitre I

Généralités sur les plasmas carbonés de type CO₂-N₂

Table des matières

I.1	Expression du coefficient d'absorption	2
I.2	Propriétés radiatives de CO₂ dans l'infrarouge	4
I.2.1	Présentation de la molécule CO ₂	4
I.2.2	Etat de l'art au niveau des bases de données	5
	Base Hitran	5
	Base Geisa	5
	La base HITEMP	5
	La base EM2C-1994	6
	La base CDSO	6
I.2.3	Etat de l'art au niveau expérimental	7
	Mesures utilisant des cellules étanches	7
	Mesures utilisant des écoulements dans des cellules chauffées	8
	Mesures utilisant des gaz de combustion	8
I.2.4	Comparaisons entre bases de données et expériences	9
I.3	Propriétés des molécules diatomiques de plasmas carbonés	10
I.4	Conclusion et objectifs de la thèse	14

Ce chapitre présente quelques généralités sur le rayonnement des molécules qui sera étudié dans ce travail et expose une étude bibliographique des données théoriques et expérimentales requises pour la prédiction des transferts radiatifs dans des plasmas faisant intervenir la molécule CO₂. On commence par rappeler les expressions du coefficient d'absorption d'un gaz dû à des transitions entre états liés. Un état de l'art relatif aux propriétés de la molécule CO₂ dans l'infrarouge est ensuite dressé, puis on expose dans le troisième paragraphe les problématiques liées aux molécules diatomiques de plasmas carbonés.

I.1 Expression du coefficient d'absorption

Le coefficient d'absorption monochromatique, correspondant à une transition radiative entre les niveaux rovibrationnels (dans le même état électronique) ou rovibroniques (états électroniques haut et bas différents) 1 et 2, s'écrit :

$$\kappa_{\sigma}^{21} = n_a S_{21}(T) f(\sigma - \sigma_{21} - \delta), \quad (\text{I.1})$$

où

- n_a désigne la densité de molécules absorbantes.
- $S_{21}(T)$ désigne l'intensité de la raie à la température T .
- $f(\sigma - \sigma_{21})$ correspond au profil de raie.
- σ_{21} est le nombre d'onde de la transition.
- δ est le déplacement de la raie.

L'intensité $S(T)$ peut se réécrire, en introduisant une température de référence T^{ref} :

$$S_{21}(T) = S_{21}(T^{ref}) \frac{Q(T^{ref})}{Q(T)} \frac{[1 - \exp(-\frac{hc\sigma_{21}}{kT})]}{[1 - \exp(-\frac{hc\sigma_{21}}{kT^{ref}})]} \exp\left[-\frac{E_1}{k} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right] \quad (\text{I.2})$$

où $Q(T)$ désigne la fonction de partition à la température T , E_1 est l'énergie du niveau bas de la transition, h et k sont les constantes de Planck et de Boltzmann et c est la vitesse de la lumière.

Peu de choses sont connues sur la dépendance du déplacement de raie en fonction des partenaires de collision, de la bande considérée et de la température. Quelques modèles semi-empiriques existent pour les raies de CO₂ élargies par l'air (Hartmann 2009; Bykov *et al.* 2004). A 300 K, la valeur du déplacement croît avec le nombre quantique rotationnel, sa valeur maximale est de l'ordre de $10^{-2} \text{cm}^{-1} \text{atm}$ et diminue avec la température. L'effet du déplacement de raie sera négligé dans toute cette étude compte tenu des applications visées et de nos conditions expérimentales.

Pour les températures, pressions et longueurs optiques considérées dans ce travail, les élargissements de raie dans le domaine infrarouge visible et UV, sont dus principalement à l'effet Doppler ainsi qu'aux effets collisionnels.

Dans l'approximation classique où la vitesse de translation des molécules suit une loi de distribution de Maxwell-Boltzmann, la distribution du module de la vitesse des molécules du gaz est gaussienne. L'élargissement Doppler est alors caractérisé par le profil gaussien suivant :

$$f_D(\sigma - \sigma_{21}) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \frac{1}{\gamma_D} \exp \left[-\ln 2 \left(\frac{\sigma - \sigma_{21}}{\gamma_D} \right)^2 \right], \quad (\text{I.3})$$

où γ_D , demi-largeur Doppler à mi-hauteur, est définie par

$$\gamma_D = \sigma_{21} \sqrt{\frac{2kT \ln 2}{mc^2}} \quad (\text{I.4})$$

m est la masse de la molécule absorbante. γ_D est indépendante de la pression.

L'effet des collisions sur le profil de raie est généralement modélisé par un profil Lorentz :

$$f_L(\sigma - \sigma_{21}) = \frac{1}{\pi} \left[\frac{\gamma_L}{\gamma_L^2 + (\sigma - \sigma_{21})^2} \right], \quad (\text{I.5})$$

La largeur collisionnelle, γ_L , dépend de la transition considérée et du partenaire de collision i de la molécule m . Aux pressions usuelles, elle est proportionnelle à la pression. La dépendance en température est souvent représentée par une loi en puissance :

$$\gamma_{L_{mi}}(P, T) = \frac{P}{P_S} \gamma_{L_{mi}}(P_S, T_S) \left(\frac{T_S}{T} \right)^n \quad (\text{I.6})$$

où T_S et P_S correspondent à une température de référence (usuellement 296 K et 1 atmosphère).

Pour un mélange gazeux, la largeur dépend des fractions molaires des différents partenaires de collision.

$$\gamma_L = \sum x_i \gamma_{L_{mi}}(P, T) \quad (\text{I.7})$$

Il faut signaler que le profil Lorentz, basé sur l'hypothèse de l'approximation d'impact pour les collisions peut être mis en défaut notamment dans les ailes lointaines des raies (pour des nombres d'ondes éloignés de σ_{21}). Une approche pragmatique consiste à utiliser des facteurs correcteurs, appelés fonction χ (Hartmann *et al.* 2008). Par ailleurs, les effets de rétrécissement collisionnel (effet Dicke-Galatry) seront négligés dans nos conditions correspondant à des pressions relativement élevées et à de hautes températures (Hartmann *et al.* 2008).

La prise en compte des phénomènes d'élargissement collisionnel de type Lorentzien et de l'élargissement Doppler conduit au profil Voigt, produit de convolution des profils Lorentz et Doppler

$$f_V(\sigma - \sigma_{21}) = \frac{a}{\pi \gamma_D} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2}}{a^2 + (\zeta - y)^2} dy, \quad (\text{I.8})$$

$$a = \frac{\gamma_L}{\gamma_D} \ln 2 \quad (\text{I.9})$$

$$\zeta = \sqrt{\ln 2} \frac{\sigma - \sigma_{21}}{\gamma_D} \quad (\text{I.10})$$

De nombreux auteurs ont proposés des approximations de l'intégrale précédente. Un algorithme rapide et précis est donné par Drayson (Drayson 1976).

I.2 Propriétés radiatives de CO₂ dans l'infrarouge

I.2.1 Présentation de la molécule CO₂

La molécule CO₂ présente 8 isotopes stables : ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁶O¹⁸O, ¹²C¹⁶O¹⁷O, ¹³C¹⁶O¹⁸O, ¹³C¹⁷O¹⁶O, ¹²C¹⁸O₂ et ¹²C¹⁷O¹⁸O. Les abondances respectives sont données dans le tableau I.1. On constate que les contributions principales au rayonnement seront dues aux deux isotopes principaux ¹²C¹⁶O₂ et ¹³C¹⁶O₂.

626	0,98420
636	0,01106
628	0,0039471
627	0,000734
638	0,00004434
637	0,00000825
828	0,000003957
728	0,00000147

TABLE I.1 – Abondance naturelle des principaux isotopes de CO₂ (Rothman et al. 2009).

La molécule CO₂ est linéaire au repos, les 2 isotopes principaux ¹²C¹⁶O₂ et ¹³C¹⁶O₂ sont symétriques et présentent 3 modes de vibration représentés sur la figure I.1. Les modes ν_1 (élongation symétrique) et ν_3 (élongation antisymétrique), sont non dégénérés. Le mode ν_2 (transverse ou bending) est doublement dégénéré.

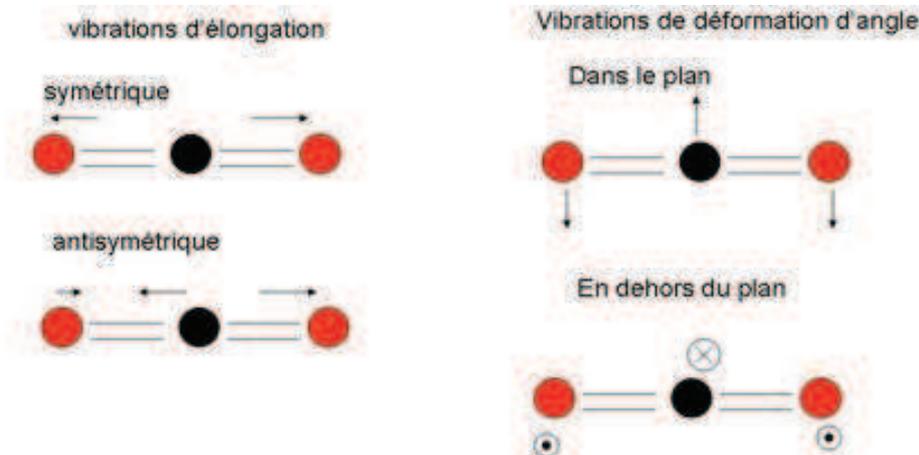


FIGURE I.1 – Modes de vibration d'une molécule CO₂ symétrique

Le tableau I.2 donne les fréquences fondamentales de vibration ainsi que les constantes rotationnelles pour les deux isotopes. On constate que la fréquence du mode ν_1 est le double de celle du mode ν_2 . Cela conduit à un couplage de Fermi qui regroupe les niveaux caractérisés par la même valeur ($\nu_1 + 2\nu_2$) dans une polyade de Fermi. Un niveau vibrationnel sera caractérisé par le label $v_1v_2l_2v_3$ où v_1 , v_2 et v_3 représentent les pseudo nombres quantiques associés à chaque mode de vibration et l_2 la projection du moment angulaire vibrationnel sur l'axe de la molécule. Une autre caractérisation couramment utilisée correspond à $v_1v_2l_2v_3r$ où $|l_2| = v_2$ et $1 \leq r \leq v_1 + 1$ permet de caractériser les différents niveaux dans une polyade.

Isotope	ν_1	ν_2	ν_3	Bv
¹² C ¹⁶ O ₂	1335,879	667,204	2361,647	0,39022
¹³ C ¹⁶ O ₂	1336,287	648,342	2295,239	0,39024

TABLE I.2 – Fréquences fondamentales de vibration des deux principaux isotopes de CO₂ et constantes rotationnelles en cm⁻¹ (selon ref. Chedin 1979).

I.2.2 Etat de l'art au niveau des bases de données

Plusieurs bases de données ont été développées qui recensent les données nécessaires pour prédire le spectre de CO₂ à une température donnée.

Base Hitran

La base de données Hitran (acronyme de "high-resolution transmission molecular absorption database") a été initialement développée pour des applications atmosphériques à haute résolution. Elle est maintenue à jour par L.S Rothman (Atomic and Molecular Physics Division, Harvard-Smithsonian Center for Astrophysics). Elle est disponible sur le site <http://www.cfa.harvard.edu/HITRAN/> et est régulièrement mise à jour. La dernière version date de 2008 (Rothman *et al.* 2009). Les données peuvent être de types expérimental ou numérique. Elle contient actuellement 128170 raies pour l'isotope principal ¹²C¹⁶O₂ et 49777 raies pour le second isotope ¹³C¹⁶O₂. Cette base qui ne comprend que peu de bandes chaudes n'est valable qu'à relativement basse température (T < 500 K).

La base de données recense : la position de la raie, l'intensité à 296K, le coefficient d'Einstein d'émission spontanée, les coefficients d'autoélargissement et d'élargissement par l'air à 296K et 1 atm, le facteur n de dépendance en température des élargissement, l'énergie du niveau bas de la transition, le paramètre de déplacement à 296K pour des collisions CO₂-Air, les paramètres caractérisant les états haut et bas, les poids statistiques des états haut et bas.

Base Geisa

La base de données Geisa (Gestion et Etude des Informations Spectroscopiques Atmosphériques) est développée pour des applications de transfert radiatif atmosphérique ou planétaires à haute résolution au LMD (Laboratoire de Météorologie Dynamique, France). Les données sont disponibles sur le site <http://ara.lmd.polytechnique.fr/index.php?page=geisa-2>. La partie concernant CO₂ est très proche de celle d'Hitran.

La base HITEMP

Cette base a été développée pour des applications à haute température impliquant CO₂ et H₂O (Rothman *et al.* 1995). Dans sa première version, les données de la base Hitran96 ont été complétées en prenant en compte des données calculées par la méthode DND (Direct Numerical Diagonalization). Les isotopes considérés sont ¹²C¹⁶O₂, ¹³C¹⁶O₂, ¹²C¹⁶O¹⁸O. La base inclut plus d'un million de raies, plus de 1000 bandes vibrationnelles. Une limitation

de $3.10^{27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ à 1000K a été appliquée (Rothman *et al.* 1995). Cette base représente assez correctement les spectres mesurés dans les region spectrales 2, 2,7 et 4,3 μm jusqu'à 1000K. Au dessus des comportements aberrants peuvent être observés (Aguir 2001). La base de données a été récemment améliorée (Rothman *et al.* 2010). La partie consacrée à CO_2 correspond à une version récente de CDSD-1000 qui sera présentée plus loin. 11193608 raies de CO_2 sont incluses. Le format de la base est identique à celui de Hitran.

La base EM2C-1994

Cette base a été développée au laboratoire EM2C pour générer des paramètres de modèles approchées à moyenne résolution spectrale (5 à 400 cm^{-1}) pour des applications jusqu'à 2500K (Scutaru 1994; Scutaru *et al.* 1994). La base de données HITRAN93 a été complétée dans 3 zones : 2,7 μm , 4,3 μm et 12 μm pour les 2 isotopes $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Les intensités des bandes chaudes les plus importantes ont été calculées par des extrapolations pragmatiques des intensités des bandes de même type présentes dans HITRAN92. A 4,3 μm les transitions les plus importantes correspondent à $\Delta v_3 = 1$; à 2,7 μm , les transitions correspondent à $\Delta v_1 = 1$ et $\Delta v_3 = 1$; enfin à 12 μm , il s'agit des transitions $\Delta v_1 = -1$ et $\Delta v_2 = 1$. Les énergies des niveaux vibrationnels non présents dans HITRAN92 ont été calculés en diagonalisant le hamiltonien vibrationnel pour chaque polyade de Fermi en utilisant les constantes spectroscopiques de Chedin (Chedin 1979). Ont été générées toutes les raies issues des niveaux bas caractérisés par les nombres quantiques $v_1 \leq 10$, $v_2 \leq 10$ et $v_3 \leq 5$ et correspondant à un nombre rotationnel inférieur à $J=200$. Le nombre de bandes vibrationnelles présentes dans EM2C-1994 est de 2199 pour $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ et 533 pour $^{13}\text{C}^{16}\text{O}_2$. Le nombre de raies est d'environ 978000. Les largeurs de raies ont été obtenues par un calcul semi-classique entre 300 et 2450 K et pour des nombres rotationnels allant jusqu'à 100, en négligeant la dépendance vibrationnelle (Rosenmann *et al.* 1988). Elles sont considérées comme constantes pour des valeurs de J plus élevés.

La base CDSD

Les intensités et positions de raies contenues dans la base CDSD ont été calculées à partir d'une approche utilisant un Hamiltonien et un moment dipolaire effectifs. Les différents paramètres sont obtenus par un ajustement sur les positions de raies et les intensités de raies observées expérimentalement. La base de données peut être ainsi régulièrement améliorée lorsque de nouvelles données expérimentales apparaissent. Diverses versions ont été progressivement développées CDSD-296 (Tashkun *et al.* 2003a), CDSD-1000 (Tashkun *et al.* 2003b) et CDSD-4000 (Tashkun 2011) correspondant aux différentes températures pour lesquelles une coupure sur les intensités de raie à $10^{-27} \text{ cm}^{-1}/(\text{molecule cm}^{-2})$ est effectuée. Le format de stockage des données est le même que celui utilisé pour Hitran. La base CDSD-4000 comprend les 4 isotopes les plus abondants. 628 millions de raies sont recensées dont 573 881 316 pour l'isotope principal. L'énergie maximale considérée pour l'isotope principal est 43522 cm^{-1} . Les coefficients d'élargissement collisionnels et les déplacements ont été calculées semi-empiriquement (Bykov *et al.* 2004; Hartmann 2009).

I.2.3 Etat de l'art au niveau expérimental

La molécule de CO₂, qui joue un rôle important dans l'effet de serre, a fait et fait encore l'objet de nombreuses études expérimentales à température ambiante afin d'améliorer les données spectroscopiques (position des raies, intensités des raies, profils).

De par l'importance du rayonnement de CO₂ dans les applications en combustion ou en signature infrarouge, de nombreuses études ont été également faites à haute température. Nous nous focaliserons ici sur ces dernières en essayant de les classer selon le type de source utilisée en émission ou du moyen de produire et de confiner le gaz à haute température en absorption. Les cellules parfaitement étanches, stabilisées en température et en pression, constituent le moyen idéal pour déterminer les spectres d'absorption du milieu avec les meilleures précision et résolution spectrale possibles. Ces cellules sont cependant limitées en température (environ 1000 K) à cause des problèmes d'étanchéité au niveau des fenêtres de la cellule qui doivent être transparentes dans l'infrarouge. Des mesures ont également été effectuées dans des cellules à plus haute température mais avec un mélange gazeux en écoulement. Enfin, des mesures en absorption ou en émission peuvent être faites en utilisant des gaz de combustion ou des tubes à choc. Les températures atteintes sont évidemment plus importantes mais les incertitudes de mesure, résultant de la méconnaissance partielle des gradients de température et de la composition du milieu, deviennent plus importantes.

Mesures utilisant des cellules étanches

Parmi les mesures d'absorption dans des cellules étanches, on peut citer les travaux de Levi Di Leon et Taine (Levi Di Leon et Taine 1986) qui ont utilisé une cellule en cuivre d'environ 10 cm de long avec des fenêtres en saphir brazé sur du titane, et un spectromètre à réseau, pour enregistrer les spectres d'absorption dans les zones de 2,7 et 4,3 μm avec une résolution spectrale allant de 0,45 à 0,8 cm^{-1} . La température maximale atteinte dans ces expériences était alors de 850 K. Une cellule de plus grande longueur (environ 1 m), faite en titane massif avec des fenêtres en saphir, a été ensuite développée au laboratoire EM2C par Langlois (Langlois 1992) qui a également effectué des mesures à moyenne résolution dans les mêmes zones spectrales jusqu'à 750 K grâce à cette cellule.

L'utilisation de spectromètres à réseau ne permet pas de résoudre les raies de CO₂. L'avènement des diodes laser comme sources infrarouges accordables a permis des mesures spectrales très fines, mais qui en revanche ne couvrent qu'une faible partie des zones spectrales d'intérêt. De telles diodes laser ont été utilisées par Rosenmann et al (Rosenmann *et al.* 1991; Rosenmann *et al.* 1993) pour étudier les intensités de certaines raies à des températures allant jusqu'à 800 K à l'aide d'une cellule de 11,5 cm en titane, dans la zone de 4,3 μm . Des mesures par absorption diode-laser en cellule ont également été effectuées par Mihalcea et al (Mihalcea *et al.* 1998) dans la zone de 2 μm afin de déterminer les meilleurs raies de CO₂ à utiliser pour des diagnostics en combustion dans cette région spectrale. Il est à signaler que la source laser utilisée dans ces travaux fonctionnait à température ambiante, ce qui rend sa manipulation plus aisée par rapport aux anciennes diodes refroidies à l'hélium.

La spectroscopie à transformée de Fourier permet également d'effectuer des mesures résolues spectralement tout en couvrant des gammes spectrales assez larges, ce qui n'est pas le cas des diodes laser. André et al ont utilisé la cellule en titane décrite ci-dessus, en double passage, pour mesurer des spectres d'absorption dans la zone [3700 – 3750 cm^{-1}] à des

températures allant jusqu'à 700 K (André *et al.* 2004). L'utilisation d'un chemin optique suffisamment long à basse pression, et d'une résolution spectrale du spectromètre FTIR de l'ordre de $4 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ ont permis de résoudre les raies de CO_2 et de déterminer avec une bonne précision des intensités et positions de certaines raies chaudes dans cette région. Des mesures d'absorption par FTIR ont été effectuées à plus basse résolution spectrale par Parker *et al.* qui se sont intéressés à la zone spectrale autour de la fenêtre atmosphérique vers $12 \mu\text{m}$ et à des températures allant jusqu'à 800 K (Parker *et al.* 1992), et par Medvecz *et al.* qui ont mesuré des spectres de mélanges $\text{CO}/\text{CO}_2/\text{N}_2$ à des températures allant jusqu'à 1250 K dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ (Medvecz et Nichols 1994). Phillips a par ailleurs mesuré des spectres de CO_2 dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ en FTIR avec une résolution de l'ordre de $0,06 \text{ cm}^{-1}$ et des températures entre l'ambiante et 1000 K, par pas de 100 K, dans le but de générer des paramètres d'un modèle statistique à bandes étroites (Phillips 1992). Il a utilisé pour cela une cellule en quartz avec des fenêtres en saphir et des joints en or pour assurer l'étanchéité (Phillips *et al.* 1992).

Mesures utilisant des écoulements dans des cellules chauffées

Afin d'atteindre des températures sensiblement plus élevées qu'avec des cellules étanches, plusieurs auteurs ont utilisé des cellules chauffées dans des fours purgés, à l'intérieur desquels circule le mélange gazeux étudié. L'uniformité de la colonne gazeuse étudiée est naturellement moins bien contrôlée. Ceci a permis dès 1963 à Burch et Gryvnak (Burch et Gryvnak 1963; Darell *et al.* 1966), qui ont utilisé une cellule en alliage platine/rhodium et des fenêtres minces en saphir en association avec des spectromètres à réseau, de mesurer avec grand soin les spectres de CO_2 dans les zones de $2,7$ et $4,3 \mu\text{m}$ à des températures allant jusqu'à 1500 K et pour différentes pressions et épaisseurs optiques. La résolution spectrale de ces mesures variait entre 3 et 10 cm^{-1} . Des mesures en FTIR utilisant de telles cellules en acier ont été réalisées par Clausen et Bak (Clausen et Bak 1999) qui ont également étudié les zones de $2,7$ et $4,3 \mu\text{m}$ à des températures allant jusqu'à 1273 K avec une résolution spectrale de 4 cm^{-1} et par Fleckl *et al.* (Fleckl *et al.* 2002) dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ à des températures allant jusqu'à 1373 K et une résolution spectrale de $0,5 \text{ cm}^{-1}$.

Bien qu'il ne s'agisse pas à proprement parler de cellules chauffées dans des fours, on peut classer dans cette catégorie les expériences réalisées plus récemment par Modest et Bharadwaj (Modest et Bharadwaj 2002; Bharadwaj et Modest 2007). Ces auteurs utilisent un four à haute température contenant le mélange gazeux à étudier, dans lequel vient plonger raidement un tube contenant un gaz neutre et une fenêtre en CaF_2 ou en KCl à l'extrémité. Le chemin optique absorbant est ainsi défini par un miroir en platine placé dans le four et la fenêtre du tube. Cette technique a permis de réaliser des mesures jusqu'à 1550 K dans les zones au voisinage de 2 , $2,7$ et $4,3 \mu\text{m}$. Les mesures ont été effectuées en absorption FTIR avec une résolution de 4 cm^{-1} juste après la plongée du tube. Les effets des gradients de température au voisinage de la fenêtre du tube ne semblent pas jouer un rôle important mais n'ont pas été analysés en détail.

Mesures utilisant des gaz de combustion

Les mesures en absorption ou en émission de gaz de combustion posent le problème de détermination de la température et de la composition du mélange gazeux. Elles permettent

cependant d'accéder à des températures bien plus élevées que dans des cellules. Différents auteurs ont tenté de réaliser des flammes quasi-bidimensionnelles afin de limiter les effets de bord et de couches limites (Ludwig 1971).

Des études pionnières ont été réalisées par Ferriso et al (Ferriso 1962; Ferriso *et al.* 1966) qui ont utilisé un brûleur supersonique fonctionnant au kérosène et à l'oxygène en proportions stoechiométriques, avec une tuyère particulière (dite tuyère de Foelsch) qui permet d'éviter la formation de chocs à la sortie et d'avoir ainsi un cône non perturbé quasi-homogène juste à la sortie du divergent de la tuyère. La température du mélange a été mesurée par la méthode d'émission/absorption dans l'infrarouge et la composition du mélange a été calculée à l'équilibre chimique à cette température. Il ont ainsi pu mesurer des spectres d'absorption dans la zone de 4,3 μm à des températures allant jusqu'à 3000 K avec une résolution de l'ordre de 4 cm^{-1} .

On peut également citer les travaux de Coppalle et Vervisch (Coppalle et Vervisch 1985) qui ont utilisé une flamme de méthane avec de l'oxygène pur pour atteindre une température de l'ordre de 2900 K et qui ont mesuré le spectre d'absorption de CO₂ dans la zone de 4,3 μm à basse résolution spectrale. Webber et al (Webber *et al.* 2000) ont utilisé des mesures en absorption par diode laser dans la zone de 2 μm en utilisant les produits de combustion d'un brûleur C₂H₄-air. L'utilisation de raies bien choisies leur a permis de mesurer la température et les concentrations de CO, CO₂ et H₂O dans les produits de combustion. La spectroscopie d'émission par FTIR a été utilisée par Soufiani et al (Soufiani *et al.* 2002) pour enregistrer les spectres d'émission des produits de combustion CH₄-air avec une résolution spectrale de 0,02 cm^{-1} au dessus d'un brûleur quasi-bidimensionnel. Les spectres, calibrés à l'aide d'un corps noir, ont permis de déterminer les profils de température et les concentrations des principales espèces CO, CO₂ et H₂O.

I.2.4 Comparaisons entre bases de données et expériences

Les figures I.2 et I.3 montrent des comparaisons entre des résultats expérimentaux et ceux issus des bases de données EM2C-1994, CDSD-1000, HITRAN et HITEMP-1995 à des températures respectives de 1500 K - expérience de Burch et Gryvnak (Burch et Gryvnak 1963) - et de 1550 K - expérience de Modest et Bharadwaj (Modest et Bharadwaj 2002). Sur la figure I.3 sont également représentés les résultats du modèle de bandes RAD-CAL (Grosshandler 1980) qui utilise les paramètres déterminés pour l'essentiel de manière expérimentale à la NASA (Ludwig *et al.* 1973b).

A ce niveau de température l'accord entre les mesures et les calculs issus des bases EM2C-1994 et CDSD-1000 est bon à moyenne résolution pour EM2C-1994, jusqu'à haute résolution pour CDSD-1000 (Tashkun *et al.* 2003b). La base HITEMP-1995 surestime de façon très sensible l'absorption par CO₂ aussi bien dans les régions de 2,7 μm que de 4,3 μm . Cette base de données était censée être valable jusqu'à 1000 K alors que les expériences des figures I.2 et I.3 sont effectuées aux alentours de 1500 K. La base de données HITEMP sous-estime de façon très importantes l'absorption. Ceci est normal dans la mesure où elle est essentiellement destinée à des applications atmosphériques à température ambiante.

A plus haute température, la situation est moins claire. Les figures I.4 et I.5 montrent les comparaisons entre les résultats expérimentaux de Ferriso et al (Ferriso *et al.* 1966) et ceux issus des bases de données EM2C-1994, CDSD-1000 et CDSD-4000 dans la zone de 4,3 μm . Les différences qu'on peut constater sur ces figures peuvent être dues aux bases de données

mais aussi à des imprécisions dans les données expérimentales. En effet, ces expériences ont été réalisées sur un jet issu d'un brûleur supersonique avec une incertitude mal maîtrisée sur la température et des compositions calculées à l'équilibre chimique à la température mesurée. Les effets de bord et d'absorption par une colonne atmosphérique de l'ordre de 2 cm entre le jet et le système optique ainsi que la participation des molécules H_2O et CO aux spectres enregistrés introduisent des incertitudes supplémentaires dans ces mesures.

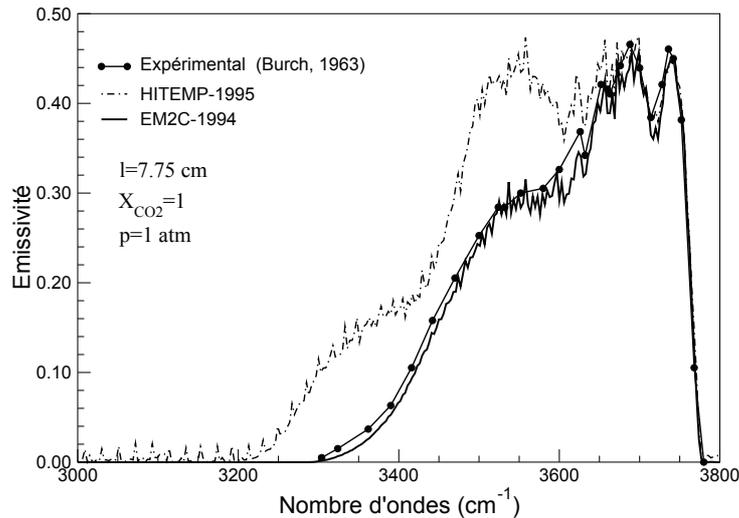


FIGURE I.2 – Comparaison entre les mesures de Burch et Gryvnak (Burch et Gryvnak 1963) et les résultats des bases de données HITEMP-1995 (Rothman et al. 1995) et EM2C-1994 (Scutaru et al. 1994). La résolution spectrale est de 3 cm^{-1} .

I.3 Propriétés des molécules diatomiques de plasmas carbonés

La figure I.6 montre la composition d'un plasma constitué initialement d'un mélange $CO_2(97\%)$ - $N_2(3\%)$ calculée par Babou à l'équilibre thermique et chimique en fonction de la température (Babou 2007). On y constate la présence de nombreuses espèces diatomiques entre 2000 et 7000 K, valeur à partir de laquelle la dissociation produit des atomes qui finissent par être ionisés, en grande partie au delà de 10000 K.

Le rayonnement des molécules diatomiques, provenant en général de transitions entre états électroniques différents, devient ainsi important aux très hautes températures dans les applications envisagées. Différentes bases de données, plus ou moins exhaustives, ont été développées pour permettre le calcul de transferts radiatifs ou pour des diagnostics : NEQUAIR (Park 1995), LORAN (Hartung 1994), SPRADIAN (Fujita et Abe 1997), MONSTER (Surzhikov 2002), SPECAIR (Laux 2002), PARADE (Smith et al. 2006), HARA (Johnston et al. 2008).

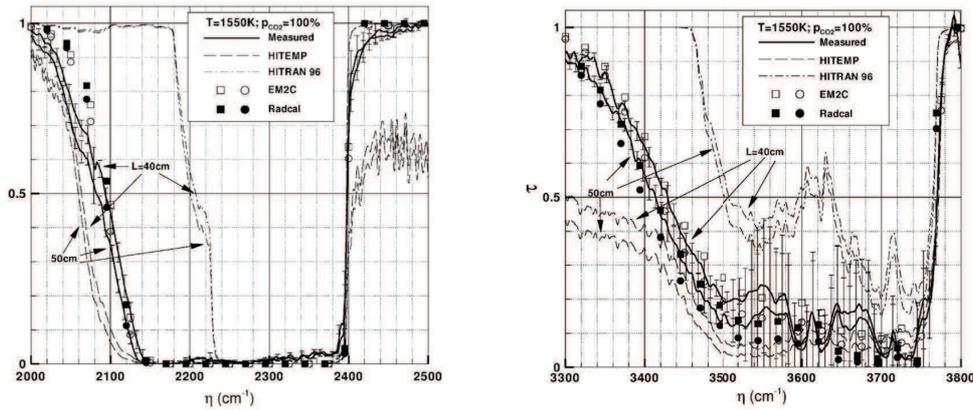


FIGURE I.3 – Comparaison entre les mesures de Modest et Bharadwaj (Modest et Bharadwaj 2002) et les résultats des bases de données HITEMP-1995 (Rothman et al. 1995), HITRAN-1996, EM2C-1994 (Scutaru et al. 1994) et Radcal. Les résultats de Radcal et EM2C sont sous forme de transmittivités calculées à l'aide du modèle statistique avec une résolution de 25 cm^{-1} alors que la résolution spectrale des mesures et des autres calculs est de 4 cm^{-1} (extrait de la référence (Modest et Bharadwaj 2002)).

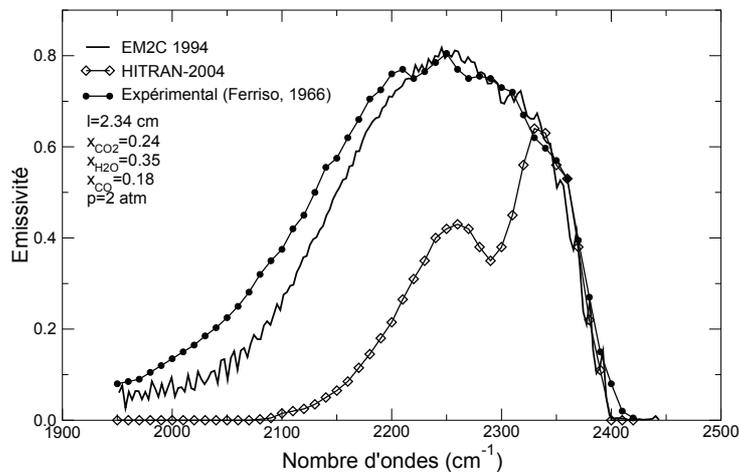


FIGURE I.4 – Comparaison entre les mesures de Ferriso et al (Ferriso et al. 1966) et les résultats des bases de données HITRAN et EM2C-1994 (Scutaru et al. 1994). La résolution spectrale est de 3 cm^{-1} . Les contributions estimées de H_2O et CO ont été ajoutées dans les simulations utilisant la base de données EM2C-1994.

Une base de données spectroscopiques, nommée HTGR (pour High Temperature Gas Radiation) a été développée au laboratoire EM2C. Cette base contient les données relatives à différents systèmes électroniques intervenant dans des plasmas de mélanges $\text{CO}_2\text{-N}_2$. Des données exhaustives pour le transfert radiatif dans des plasmas d'air ont d'abord été établies par Chauveau et al (Chauveau et al. 2002) puis complétées pour les systèmes des

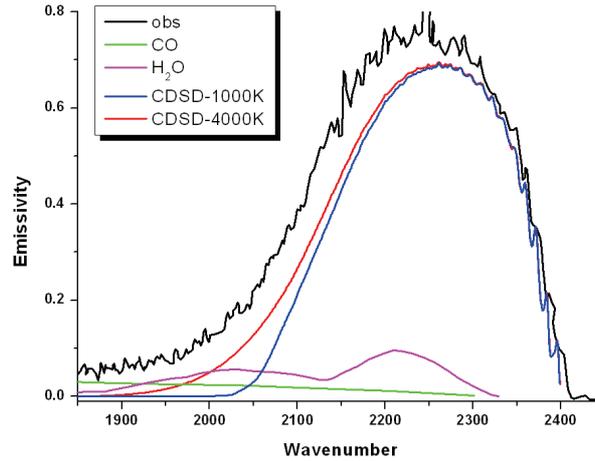


FIGURE I.5 – Comparaison entre les mesures de Ferriso et al (Ferriso et al. 1966) et les résultats des bases de données CDSD-1000 et CDSD-4000 (Tashkun et al. 2003b; Tashkun et al. 2010; Tashkun 2011). Les conditions expérimentales sont celles de la figure I.4.

molécules diatomiques carbonées par Babou et al (Babou et al. 2009). Le tableau I.3 recense les systèmes électroniques des molécules N_2 , N_2^+ , NO et O_2 étudiés par Chauveau, et le tableau I.4 ceux des molécules CO, CO^+ , CN et C_2 étudiés par Babou.

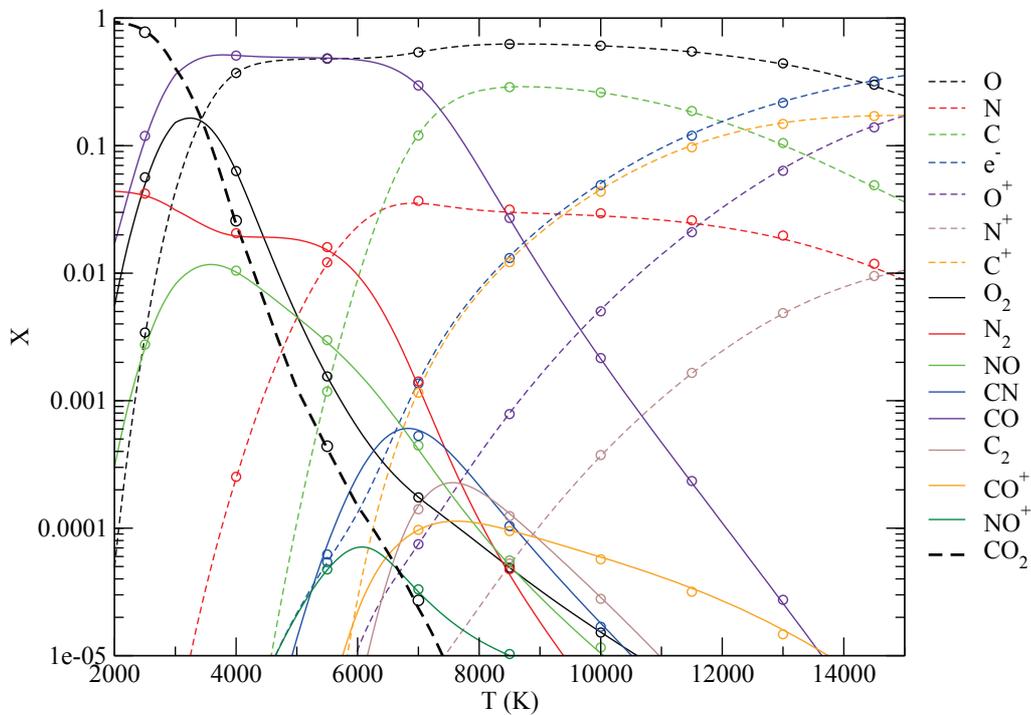


FIGURE I.6 – Composition à l'équilibre (fractions molaires) d'un plasma de CO_2 (97%) - N_2 (3%) (Babou 2007).

TABLE I.3 – *Systèmes électroniques de molécules diatomiques étudiés par Chauveau pour des plasmas d'air (Chauveau 2001).*

molécule	nom du système	état haut – état bas	bandes calculées (0 : v'_{max} , 0 : v''_{max})	intervalle spectral des bandes (cm^{-1})
N_2	First-Positive	$B^3\Pi_g - A^3\Sigma_u^+$	(0 : 21; 0 : 16)	100-39100
	Second-Positive	$C^3\Pi_u - B^3\Pi_g$	(0 : 4; 0 : 21)	200-27700
	Birge-Hopfield 1	$b^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	(0 : 19; 0 : 15)	68900-114300
	Birge-Hopfield 2	$b'^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	(0 : 28; 0 : 15)	71800-121500
	Carroll-Yoshino	$c'_4^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	(0 : 8; 0 : 15)	72400-120700
	Worley-Jenkins	$c_3^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	(0 : 4; 0 : 15)	72200-112900
	Worley	$o_3^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	(0 : 4; 0 : 15)	73800-113300
N_2^+	Meinel	$A^2\Pi_u - X^2\Sigma_g^+$	(0 : 27; 0 : 21)	100-49100
	First-Negative	$B^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	(0 : 8; 0 : 21)	200-42700
	Second-Negative	$C^2\Sigma_u^+ - X^2\Sigma_g^+$	(0 : 6; 0 : 21)	26100-76500
NO	γ	$A^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$	(0 : 8; 0 : 22)	9500-62000
	β	$B^2\Pi_r - X^2\Pi_r$	(0 : 37; 0 : 22)	10700-71400
	δ	$C^2\Pi_r - X^2\Pi_r$	(0 : 9; 0 : 22)	17600-72500
	ϵ	$D^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$	(0 : 5; 0 : 22)	18500-64100
	γ'	$E^2\Sigma^+ - X^2\Pi_r$	(0 : 4; 0 : 22)	26100-70000
	β'	$B'^2\Delta - X^2\Pi_r$	(0 : 6; 0 : 22)	25300-66700
	11000 Å infrared	$D^2\Sigma^+ - A^2\Sigma^+$ $X^2\Pi_r - X^2\Pi_r$	(0 : 5; 0 : 8) (0 : 22; 0 : 22)	100-19900 100-34700
O_2	Schumann-Runge	$B^3\Sigma_u^- - X^3\Sigma_g^-$	(0 : 19; 0 : 21)	19900-55500

La démarche générale dans ces études a consisté à reconstruire les potentiels internucléaires par la méthode RKR, à calculer les fonctions d'onde vibrationnelles à partir de ces potentiels, puis à associer des moments de transition électronique sélectionnés dans la bibliographie récente à une description détaillée de la structure rotationnelle incluant la structure fine, pour calculer les positions et intensités des raies rovibroniques. Les résultats des calculs ont été comparés aux données expérimentales disponibles en terme de durées de vies radiatives de différents niveaux vibrationnels, ainsi qu'aux différentes bases de données partielles existantes.

Le laboratoire dispose ainsi de bases de données fiables pour le rayonnement lié-lié des molécules diatomiques intervenant dans les plasmas de mélanges CO_2-N_2 . Le grand nombre de bandes vibrationnelles et de transitions électroniques rend les calculs raie par raie extrême-

TABLE I.4 – *Systèmes électroniques de molécules diatomiques étudiés par Babou pour des plasmas de CO₂-N₂ (Babou 2007).*

Molécule	Système électronique	état haut – état bas	bandes calculées (0 : v'_{max} ; 0 : v''_{max})
CO	Infrared	$X^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$	(0 :50 ;0 :50)
	Fourth Positive	$A^1\Pi - X^1\Sigma^+$	(0 :23 ;0 :50)
	Hopfield-Birge	$B^1\Sigma^+ - X^1\Sigma^+$	(0 :2 ;0 :50)
	Third Positive	$b^3\Sigma^+ - a^3\Pi$	(0 :2 ;0 :18)
CO ⁺	Comet-tail	$A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$	(0 :33 ;0 :31)
	Baldet-Johnson	$B^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$	(0 :33 ;0 :50)
	First Negative	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	(0 :22 ;0 :35)
CN	Red	$A^2\Pi_i - X^2\Sigma^+$	(0 :38 ;0 :34)
	Violet	$B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$	(0 :25 ;0 :36)
	LeBlanc	$B^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$	(0 :25 ;0 :38)
C ₂	Philips	$A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$	
	Mulliken	$D^1\Sigma_u^+ - X^1\Sigma_g^+$	(0 :22 ;0 :21)
	Deslandres-D'Azambuja	$C^1\Pi_g - A^1\Pi_u$	(0 :9 ;0 :32)
	Ballik et Ramsay	$b^3\Sigma_g^- - a^3\Pi_u$	(0 :41 ;0 :39)
	Swan	$d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	(0 :18 ;0 :33)
	Fox-Herzberg	$e^3\Pi_g - a^3\Pi_u$	(0 :15 ;0 :35)

ment coûteux en temps de calcul. Il est nécessaire de recourir à des modèles approchés pour pouvoir coupler les calculs de transferts radiatifs aux calculs aéro-thermo-chimiques. Dans le cadre de ses travaux de thèse (Lamet 2009), Lamet a développé un modèle statistique à bandes étroites adapté aux molécules diatomiques de plasmas d'air, éventuellement hors équilibre thermodynamique. Un tel modèle n'existe cependant pas pour les molécules carbonées intervenant dans les plasmas de mélanges CO₂-N₂. Le développement de ce modèle pour ces molécules constitue l'un des objectifs de cette thèse. Les données ainsi développées pourront être intégrées aux outils de simulation numérique des transferts radiatifs développés à l'ONERA.

I.4 Conclusion et objectifs de la thèse

L'objectif principal de ce travail de thèse est de disposer de données et de modèles fiables pour le transfert radiatif au sein de mélanges CO₂-N₂ à haute température. L'état de l'art qui a été présenté dans ce chapitre montre qu'en ce qui concerne le domaine infrarouge, et en particulier la molécule CO₂, les données expérimentales à température élevée sont très peu nombreuses et les incertitudes qui y sont associées sont relativement mal maîtrisées. Des bases de données théoriques ont par ailleurs été développées mais nous manquons de données expérimentales fiables à très haute température pour estimer leur précision. La figure I.7, extraite des travaux de thèse de Babou (Babou 2007), montre la contribution de l'émission infrarouge de CO₂ à la puissance émise

$$S_R = \int_0^\infty \eta_\sigma(T) d\sigma \quad (\text{I.11})$$

par un plasma de mélanges $\text{CO}_2(97\%)\text{-N}_2(3\%)$ à l'équilibre en fonction de la température. Cette figure montre que l'émission infrarouge de la molécule CO_2 est largement majoritaire aux basses températures et demeure importante jusqu'à des températures de l'ordre de 4000 K malgré la très faible concentration de CO_2 à ce niveau de température (voir Figure I.6). Bien que ces calculs aient été réalisés avec la base EM2C-1994 pour CO_2 dont la précision n'est pas connue à ce niveau de température, il apparaît clairement qu'il existe un manque crucial de données fiables pour CO_2 dans l'infrarouge à des températures très élevées, aussi bien pour des applications en rentrée atmosphérique, que pour des applications en combustion à relativement haute température (oxy-combustion par exemple). L'un des principaux objectifs de cette thèse est donc d'étudier la validité des bases de données théoriques existantes et de produire des données expérimentales qui serviront pour la validation d'éventuelles bases théoriques futures.

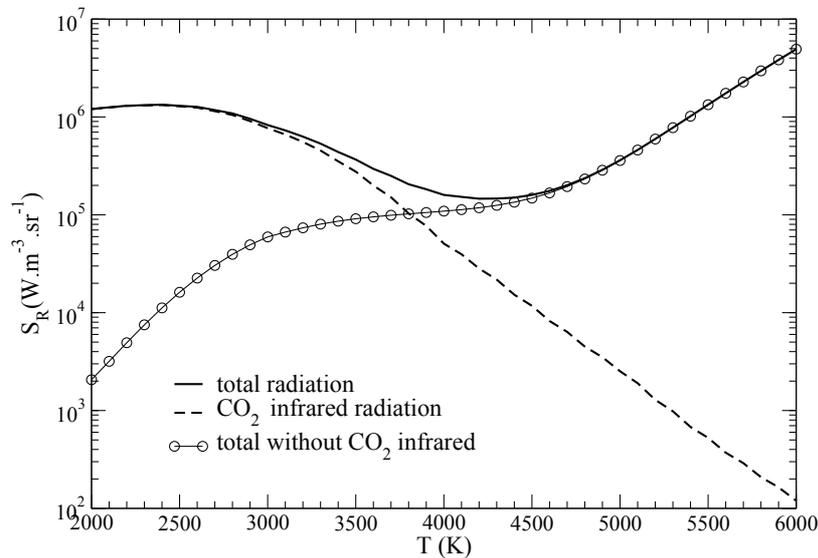


FIGURE I.7 – Contribution à l'émission en mince d'un plasma de mélange $\text{CO}_2(97\%)\text{-N}_2(3\%)$ à pression atmosphérique et à l'équilibre thermique et chimique en fonction de la température (Babou 2007).

Le deuxième objectif de la thèse consiste, comme cela a été souligné ci-dessus, à développer des modèles approchés fiables pour permettre le calcul précis et efficace de transferts radiatifs au sein de molécules diatomiques carbonées. Ces modèles seront incorporés aux moyens de simulation numérique des transferts radiatifs développés à l'ONERA.

Chapitre II

Mise en place du banc expérimental

Table des matières

II.1 La torche plasma micro-ondes (MPT)	19
II.1.1 Le choix de la source	19
II.1.2 Principe de fonctionnement	20
Le générateur de micro-ondes	20
Le plasma	21
II.1.3 Description de la MPT-I	22
La tête magnétron	23
L'isolateur	24
La cavité plasma	24
II.1.4 Description de la MPT-II	26
La tête magnétron	27
L'isolateur	27
Les trois stubs	27
La fenêtre en quartz	28
La cavité plasma	28
Le piston court-circuit	28
II.2 Observation du plasma dans l'IR	30
II.2.1 Le spectromètre à transformée de Fourier	30
L'interféromètre de Michelson	30
La résolution spectrale	34
Le matériel utilisé	36
II.2.2 Le montage optique	36
II.2.3 Montage sous vide et atmosphère neutre	38
II.2.4 Procédure d'alignement	40
II.2.5 Allure générale des spectres et procédure de caractérisation du milieu	41
II.2.6 Effets du tube de confinement sur la mesure de la luminance émise	44
Effets de la réfraction	44
Effets des réflexions, de l'absorption et de l'émission par le tube	46
Propriétés optiques du quartz et du saphir	46
Relation entre luminance mesurée et luminance émise par le plasma et luminance émise par le tube	50

II.3	Traitement du signal	56
II.3.1	Calibration	56
	Lissage	57
II.3.2	Fond continu et effets du tube de confinement	57
	Tubes en quartz	59
	Tubes en saphir	60
II.3.3	Convolution spectrale	61
II.3.4	Inversion d'Abel	62
	Symétrisation	62
	Filtrage spatial	62
	Transformée d'Abel	63
II.3.5	Détermination de la température	66
II.4	Conclusion	69

Ce chapitre présente les moyens mis en oeuvre pour atteindre les objectifs expérimentaux de ces travaux. Nous commençons par décrire les torches plasmas micro-ondes utilisées pour produire les plasmas de CO_2 à haute température. Dans un deuxième temps, nous décrivons comment nous avons observé ces plasmas de CO_2 dans l'infrarouge et nous discutons les solutions mises en oeuvre pour répondre aux problèmes rencontrés, notamment avec le montage optique. Enfin, nous présentons les diverses phases de traitement qui ont été appliquées aux données expérimentales brutes afin de pouvoir les exploiter.

II.1 La torche plasma micro-ondes (MPT)

II.1.1 Le choix de la source

D'après la classification des sources plasma à pression atmosphériques faite par Tendero et al (Tendero *et al.* 2006) ou encore Roth (Roth 1995), notre besoin de produire des plasmas à pression atmosphérique, à quelques milliers de Kelvin (< 6000 K puisque CO_2 est complètement dissocié au delà) et à l'équilibre thermodynamique local (ETL) a limité le choix de la source aux arcs électriques et aux décharges radiofréquence et micro-ondes.

L'inconvénient majeur des sources à arcs électriques par rapport aux deux autres sources est la présence d'électrodes. La dégradation de ces dernières avec le temps pollue le plasma d'espèces indésirables et susceptibles de gêner l'observation dudit plasma. Ces sources permettent d'atteindre des températures supérieures à 10000 K. Elles n'ont pas été retenues pour notre application qui ne requiert pas de telles températures.

En ce qui concerne les décharges radiofréquence de type ICP (Inductively Coupled Plasma), un champ magnétique variable est créé dans le tube confinant le plasma au moyen d'une bobine coaxiale et d'un courant alternatif. Ces sources fonctionnent à des fréquences de l'ordre de la dizaine de MHz. Dans le cas des sources micro-ondes, dites encore MPT (Microwave Plasma Torch), le plasma est entretenu en couplant le gaz avec un champ micro-ondes produit par un magnétron à une fréquence de l'ordre de 2 GHz (ce principe est plus détaillé dans le paragraphe II.1.2). Aussi bien pour les sources ICP que MPT, le plasma est initié par un petit arc électrique.

Les sources ICP et MPT sont toutes deux en mesure de produire des plasmas proches de l'ETL et à des températures qui nous conviennent (Laux 1993; Babou *et al.* 2008; Babou 2007; Green *et al.* 2001; Playez 2006). Nous avons choisi d'utiliser une source MPT du type de celle mise en place au laboratoire par Y. Babou (Babou 2007) qui a étudié en particulier le rayonnement de molécules diatomiques de plasmas de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ dans le visible et l'UV. Outre le fait qu'elle avait été validée pour fonctionner dans les conditions qui nous intéressent, une telle source est moins lourde à mettre en place et à exploiter qu'une torche ICP.

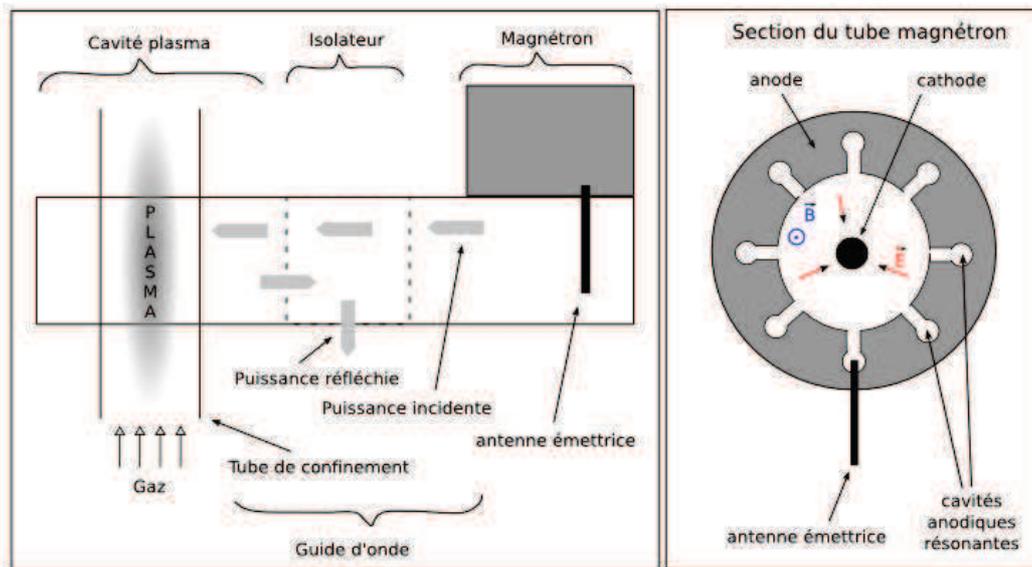


FIGURE II.1 – Schéma de principe d'une MPT et d'un tube magnétron

II.1.2 Principe de fonctionnement

Un schéma de principe d'une MPT est présenté sur la figure II.1. Les micro-ondes produites par la tête magnétron à 2,45 GHz sont envoyées vers la cavité plasma par le guide d'ondes. Elles sont ensuite absorbées par le mélange gazeux qui circule à pression atmosphérique dans un tube de confinement. Une fraction de micro-ondes non absorbées par le mélange gazeux est réfléchie. La tête magnétron est protégée de ce retour d'énergie potentiellement destructeur par un isolateur.

Le générateur de micro-ondes

La tête micro-ondes est composée d'un tube magnétron et d'une antenne émettrice. La figure II.1 montre le schéma plus détaillé du tube magnétron. Celui-ci est en fait une anode cylindrique creuse qui abrite de petites cavités résonantes et une cathode centrale chauffée au moyen d'un filament coaxial en tungstène. Le tout baigne dans un vide poussé. Le chauffage de la cathode permet de lui arracher des électrons qui sont accélérés dans l'espace inter-électrodes par le champ électrique intense qui y règne. Un champ magnétique, généralement produit par des aimants permanents situés à chaque extrémité de la cavité, leur donne une trajectoire cyclotronique. Le nuage électronique formé va, au fur et à mesure qu'il se rapproche de l'anode, entrer en résonance avec les cavités de cette dernière. Elles deviennent alors le support d'ondes électromagnétiques dont la fréquence est accordée à leur taille et à leur géométrie. Une des fréquences classiques de fonctionnement des magnétrons est 2,45 GHz, le domaine des micro-ondes. Celles-ci sont injectées dans le guide d'ondes par l'intermédiaire d'une antenne émettrice.

Le plasma

Le plasma est créé dans la zone où le guide d'onde intersecte le tube de confinement. Dans le cas où les ondes rencontrent un milieu ne contenant pas d'espèces chargées électriquement comme l'air ou un mélange gazeux type CO₂-N₂, elles ne sont perturbées que par le changement d'indice optique qui modifie leur longueur d'onde et se propagent au travers. Seule la présence d'espèces chargées peut perturber sensiblement la propagation d'ondes électromagnétiques en leur prélevant de l'énergie. La théorie des ondes dans les plasmas nous dit qu'une onde électromagnétique ne se propage dans un plasma que si sa pulsation ω est supérieure à la pulsation électronique propre du plasma (ou fréquence plasma) ω_{pe} définie par :

$$\omega_{pe} = \sqrt{\frac{e^2 n_e}{\epsilon_0 m_e}} \quad (\text{II.1})$$

où $e = -1,60217653 \times 10^{-19}$ C est la charge d'un électron, n_e (en m⁻³) est la densité électronique du plasma, $\epsilon_0 = 8,85418782 \times 10^{-12}$ USI est la permittivité électrique du vide et $m_e = 9,1093826 \times 10^{-31}$ kg est la masse d'un électron. Cette pulsation propre est aussi appelée pulsation de coupure. En effet, la relation de dispersion d'une onde électromagnétique se propageant dans un plasma indique que si $\omega > \omega_{pe}$ alors le plasma se comporte comme un diélectrique et devient le support de l'onde qui se propage dedans. Si au contraire $\omega < \omega_{pe}$ alors l'onde devient évanescence et est absorbée par le plasma. La longueur sur la quelle l'onde est absorbée est appelée *épaisseur de peau résistive* δ_p . Dans le cas particulier des décharges micro-ondes à pression atmosphérique, la fréquence des collision électron-neutre ν_{eN} est très grande. L'épaisseur de peau est de type collisionnel et est donnée par (Rax 2005) :

$$\delta_p = \frac{\sqrt{2}c}{\omega_{pe}} \sqrt{\frac{\nu_{eN}}{\omega}} \quad (\text{II.2})$$

A une fréquence de 2,45 GHz, la relation II.1 nous donne une densité électronique de coupure de $7,44 \times 10^{16}$ m⁻³. Cela signifie qu'en dessous d'une telle densité électronique les micro-ondes ne sont pas totalement absorbées par le plasma. Il nous faut ioniser le mélange gazeux de manière suffisamment significative pour que les micro-ondes puissent prendre le relais. Cette ionisation initiale est réalisée par un arc électrique produit par une pointe en métal. L'entretien du plasma dépend ensuite du couplage des micro-ondes avec ce dernier. En effet, l'intensification de l'ionisation n'aura lieu que si les électrons gagnent suffisamment d'énergie entre deux chocs pour pouvoir ioniser une autre particule lourde. Or l'énergie gagnée par les électrons ne dépend que de l'intensité du champ électrique auquel ils sont soumis. Afin de maximiser cette énergie, la cavité plasma a été conçue de telle façon que le champ électrique soit maximal à l'intérieur du tube de confinement en l'absence de plasma. Comme les ondes électromagnétiques sont propagatives, il faut d'abord les convertir en ondes stationnaires afin de fixer les maximum du champ électrique en des points définis de l'espace. C'est le rôle du fond de la cavité (plaque métallique fermant le guide d'ondes). La longueur d'onde correspondant à la fréquence de 2,45 GHz est $\lambda_0 = 12,24$ cm dans le vide

ou dans l'air (elle est légèrement plus petite dans le saphir ou dans le quartz à cause des constantes diélectriques de ces matériaux). Dans le guide d'ondes, celle-ci est plus grande et est donnée par la formule (Nizou 2001) :

$$\lambda_g = \frac{\lambda_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{\lambda_0}{2a}\right)^2}} \quad (\text{II.3})$$

où a est la dimension du plus grand côté du guide d'ondes. Cela conduit à une longueur d'onde de $\lambda_g = 17,44$ cm pour les guides d'onde de type WR340 que nous utilisons (section 43 x 86 mm). On a donc un extrémum pour le champ électrique tous les $\frac{\lambda_g}{2} = 8,72$ cm avec un premier maximum à $\frac{\lambda_g}{4} = 4,36$ cm du fond de la cavité. Le positionnement du tube par rapport au fond de la cavité est calculé de manière à assurer une valeur maximum du champ électrique à l'intérieur du tube en l'absence de plasma et ainsi permettre le déclenchement de l'avalanche électronique lors de l'allumage.

II.1.3 Description de la MPT-I

Deux architectures de MPT ont été utilisées. La première est celle utilisée par Y. Babou et que l'on désignera par la suite de *MPT-I*. Une deuxième architecture a été mise en place suite à la destruction de l'isolateur de la première à cause d'un arc électrique qui s'est produit lors des recherches des meilleures conditions opératoires avec un tube de confinement en saphir. La source MPT-I est constituée de quatre éléments : une tête magnétron, un guide d'onde, un isolateur et une cavité plasma, à laquelle sont incorporés les trois vis de réglage d'impédance formant généralement un élément à part. Ces cinq éléments sont le minimum requis pour pouvoir produire un plasma. L'architecture plus typique d'une MPT, telle que celle utilisée dans la dernière partie de ma thèse, comporte un ajusteur d'impédance indépendant et deux éléments supplémentaires : une fenêtre en quartz et un piston court-circuit. On désignera ce deuxième type d'architecture comme *MPT-II*. Elle est présentée au II.1.4.

La MPT-I a été assemblée par la société LITMAS dans des perspectives de décontamination de gaz pollués. Elle incluait alors un tube de confinement en teflon, suffisant pour ce type d'applications. Afin de pouvoir effectuer des mesures de spectres d'émission fiables, Y. Babou a été amené à développer une nouvelle cavité plasma (Babou 2007). Son étude ayant porté sur l'observation de différents types de plasmas, dont CO_2 et $\text{CO}_2\text{-N}_2$, dans les parties visibles et UV du spectre, son choix s'est porté sur le quartz comme matériau pour le tube de confinement. Cela lui a permis d'obtenir des plasmas suffisamment stables et chauds pour étudier l'émission de diverses espèces présentes dans ces mélanges gazeux à haute température. Une photographie de la MPT-I est présentée sur la figure II.2. Cette torche ayant été utilisée dans notre étude pour faire des mesures spectroscopiques dans le proche IR ($< 3,5 \mu\text{m}$), les éléments la constituant sont décrits ci après.

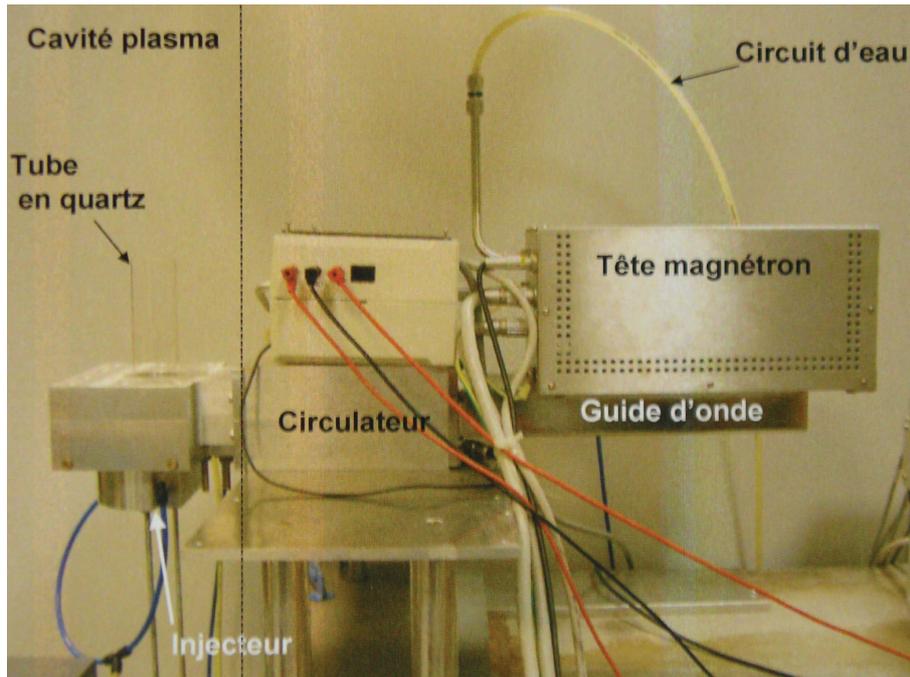


FIGURE II.2 – Photographie de la MPT-I mise en place par Y.Babou avec la cavité développée au laboratoire Babou 2007

La tête magnétron

La tête magnétron MH3.0M-S Richardson Electronics est composée d'un tube magnétron NL10230 et d'un système de refroidissement par eau. Elle est par ailleurs alimentée par un générateur de puissance SM1050T de 5 kW également de marque Richardson Electronics. La puissance électrique injectée est contrôlée en pourcentage de la puissance maximale par un potentiomètre (réglable au dixième de pourcent). Il permet de moduler le courant à l'anode et donc la puissance de sortie du magnétron sous forme de micro-ondes. L'alimentation SM1050T a été spécialement conçue pour le tube magnétron NL10230 et fonctionne sur une tension triphasée 3×400 Vac en 50/60 Hz. Le Tableau II.1 résume les données constructeurs de la tête magnétron et de son alimentation.

	MPT-I	MPT-II
Alimentation	SM1050T	GMP 30K 56T400
Tension d'alimentation nominale	3×400 Vac	3×400 Vac
Fréquence de fonctionnement	50/60 Hz	50/60 Hz
Puissance électrique disponible	5 kW	6 kW
Tête magnétron	MH3.0M-S	
Puissance micro-ondes maximale délivrée	3 kW	6 kW
Sortie micro-ondes	WR340	WR340
Fréquence	2,45 GHz ± 10 MHz	2,45 GHz ± 25 MHz
Gamme de fonctionnement préconisée	10% - 100%	10% - 100%
Débit préconisé pour le refroidissement	4 l/min	4 l/min

TABLE II.1 – Spécifications techniques des têtes magnétron et de leurs alimentations pour la MPT-I et la MPT-II.

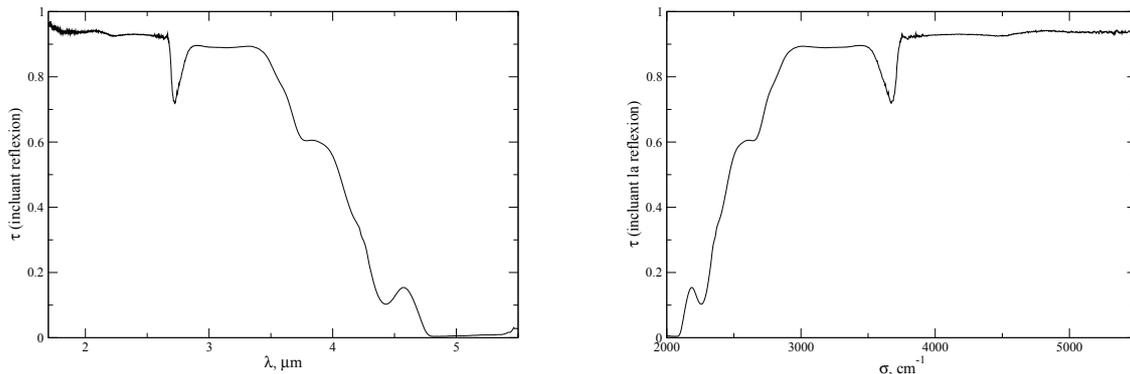


FIGURE II.3 – *Courbe de transmissivité du quartz. Les mesures ayant permis de tirer ces courbes ont été réalisées à travers un demi tube en quartz.*

L'isolateur

L'isolateur est conçu par Richardson Electronics pour une puissance maximale de 3 kW. Ce qui le différencie d'un simple circulateur est le fait qu'il dispose d'une charge à eau lui permettant d'absorber la puissance micro-ondes réfléchie, contrairement au circulateur qui ne fait que la dévier. Il est équipé d'une sortie BNC permettant d'obtenir, via un convertisseur analogique/numérique, une tension représentative de la puissance absorbée. On peut voir l'isolateur comme une diode, laissant passer la puissance incidente (vers la cavité plasma) et déviant la puissance réfléchie (non absorbée par le plasma) qui risquerait d'endommager gravement la tête magnétron. En effet, il permet d'éviter que l'onde stationnaire se forme jusqu'au générateur en séparant l'onde retour de l'onde incidente. Son rôle est donc primordial.

La cavité plasma

La cavité plasma utilisée avec la MPT-I a été conçue au laboratoire (Babou 2007). C'est une cavité en Dural refroidie par eau et le plasma y est confiné par un tube en quartz. Dans notre étude nous avons vérifié la faisabilité de mesures d'émission dans l'IR avec ces mêmes tubes en quartz. La courbe de transmission du quartz, donnée figure II.3, montre que celui-ci est suffisamment transparent jusqu'à 3,5 μm pour que l'on puisse continuer d'utiliser la même cavité et les mêmes tubes de confinement au moins pour l'étude de l'émission de CO_2 au voisinage de 2,7 μm . Pour les bandes autour de 4,3 μm par contre il a fallu trouver une alternative car le tube coupe plus de 80% du signal. Cette alternative a été le saphir. Peu de matériaux présentent les caractéristiques requises pour notre application, principalement la tenue aux hautes températures et la transparence aux micro-ondes. Le plus gros défaut du saphir synthétique est son coefficient de dilatation qui est deux fois supérieur à celui du quartz. Quelques caractéristiques thermiques du quartz et du saphir sont rappelées dans le Tableau II.2.

Les tubes de confinement utilisés font 40 mm de diamètre intérieur et ont une épaisseur de paroi de 2,5 mm. La cavité initiale a été modifiée afin de permettre d'ajuster facilement

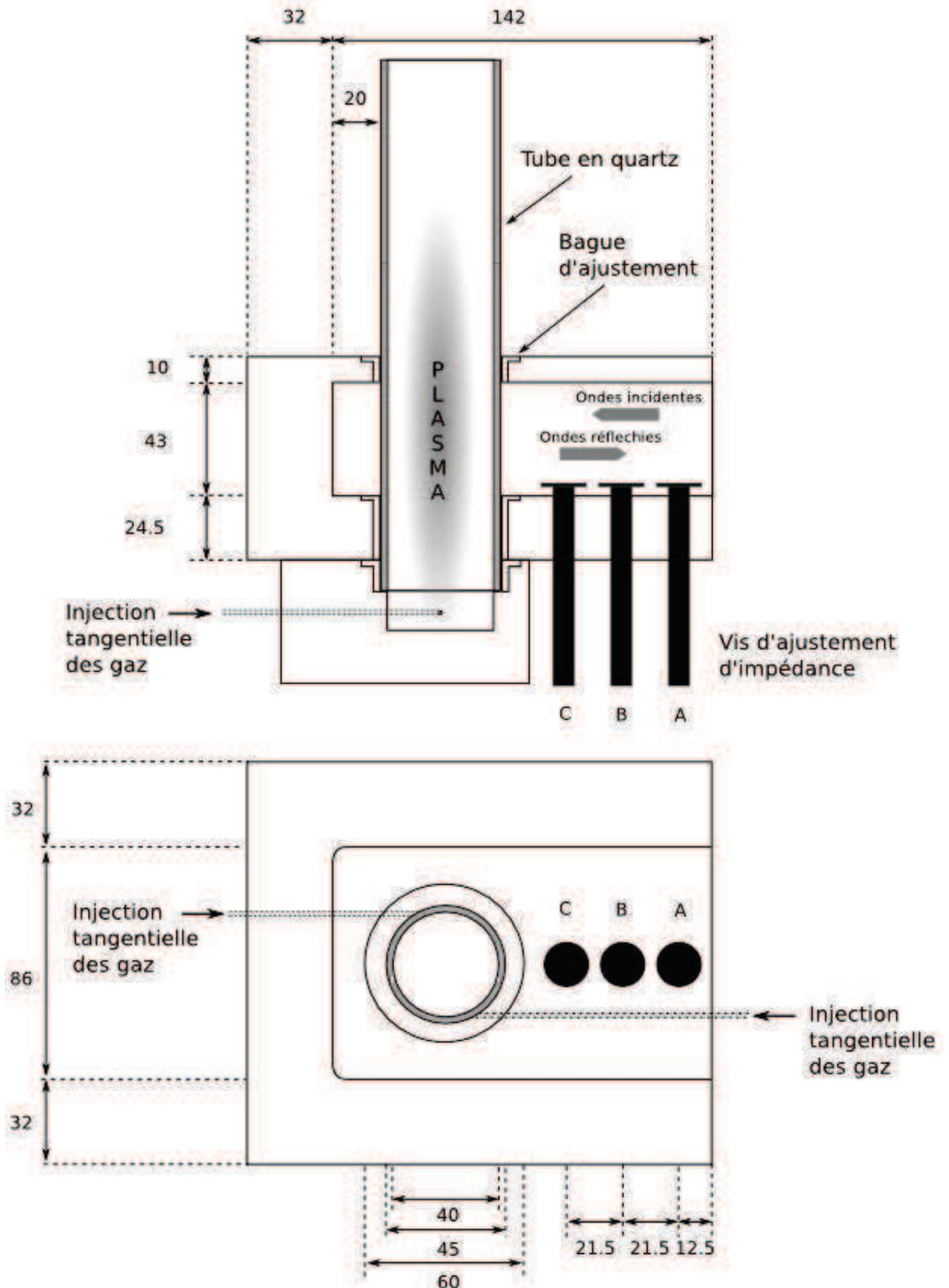


FIGURE II.4 – Schéma de la cavité plasma de la MPT-I.

	Quartz	Saphir
Indice de réfraction à 3 μm	1,42	1,70
Constante diélectrique	3,8 - 4,6	8,6-10,6
Chaleur spécifique (à 300 K)	670 - 750 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$	750 $\text{J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Conductivité thermique (à 300 K)	1,46 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$	40 $\text{W.m}^{-1}.\text{K}^{-1}$
Dilatation thermique 300 - 1300 K	0,5 - $0,6 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$	$5,8 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$
Température de fusion	1988 K	2320 K

TABLE II.2 – Principales caractéristiques du quartz et du saphir

le diamètre des orifices dans lesquels viennent se loger les tubes. La cavité modifiée est présentée sur le schéma II.4. Cette modification a été nécessaire à cause de la précision des cotes de fabrication des différents tubes utilisés. Ainsi, les orifices de la cavité en Dural ont été agrandis et un jeu de bagues a été fabriqué afin de pouvoir rapidement changer de tube selon les besoins entre deux campagnes de mesures.

L'alimentation en gaz est réalisée par deux injecteurs tangentiels en dessous du tube de confinement. Cela permet d'obtenir le caractère "swirlé" de l'écoulement, nécessaire à la stabilité du plasma. Enfin, la cavité est munie de trois vis de diamètre 8 mm et de longueur 75 mm situées entre l'isolateur et le tube de confinement. Ces trois vis jouent le rôle de *stubs* et permettent d'ajuster le couplage des micro-ondes avec le plasma. Elles diminuent ainsi la puissance réfléchie. Le réglage de ces vis varie en fonction du mélange gazeux étudié.

II.1.4 Description de la MPT-II

Lorsque l'on est passé aux tubes de confinement en saphir, nous avons eu des difficultés à allumer un plasma de CO_2 pur avec la *MPT-I*. Nous pouvions jouer sur la puissance micro-ondes injectée, le débit de gaz et les positions des trois vis de réglage d'impédance. De multiples configurations ont été testées autour des paramètres de fonctionnement utilisés avec les tubes en quartz. Lors de certains tests où les vis de réglage d'impédance étaient dans des positions assez extrêmes, des arcs électriques ont commencé à se produire à l'intérieur du guide d'ondes, jusqu'au moment où un plasma d'air s'est formé entre les ferrites de l'isolateur. Le choc thermique a détruit ces dernières rendant la *MPT-I* inutilisable tant que l'isolateur n'avait pas été remplacé.

Cela nous a finalement conduit à changer l'intégralité de la torche plasma au profit d'une torche plus "complète". La *MPT-II* a initialement été développée par la société SAIREM pour des applications industrielles de type décontamination de gaz pollués ou dépôts par pulvérisation. Comme leur cavité plasma ne convenait pas à nos besoins, seuls les autres éléments ont été pris à savoir la tête magnétron et son alimentation, l'isolateur, la fenêtre en quartz, les trois stubs d'impédance et le piston court-circuit. La cavité plasma de la *MPT-I* a été adaptée pour permettre l'ajout du piston court-circuit en bout de montage. Une photographie de la *MPT-II* est présentée sur la figure II.5.

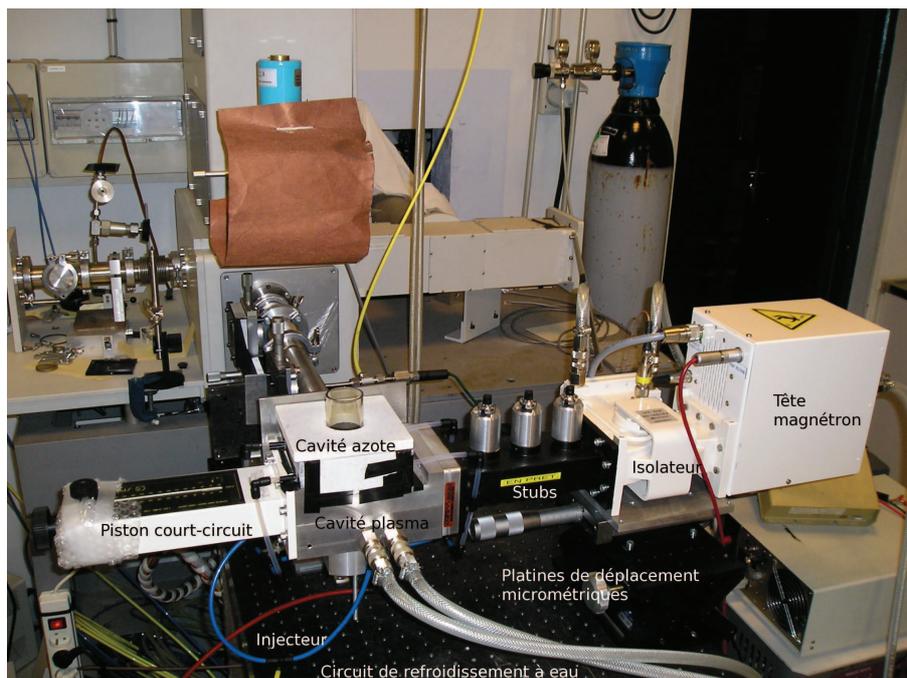


FIGURE II.5 – Photographie de la MPT-II avec la nouvelle cavité

La tête magnétron

La tête magnétron ne présente pas de différence notable dans son mode de fonctionnement par rapport à celle de la MPT-I mais elle est plus compacte dans sa version intégrée avec l'isolateur et d'une puissance supérieure. Nous l'avons choisie pour des raisons d'encombrement et de poids, l'ajout d'un adaptateur d'impédance indépendant et d'un piston court-circuit augmentant l'encombrement global de la torche d'environ 50%. La tête magnétron offre une puissance micro-ondes maximale de 6 kW. La puissance réellement injectée est contrôlée sur l'écran LCD de l'alimentation, à 5 W près avec une stabilité de puissance supérieure à 1% entre 600 W et 6000 W. L'alimentation 6 kW de SAIREM fonctionne là encore avec une tension triphasée 3×400 Vac en 50/60 Hz. Le Tableau II.1 (p.23) résume les données constructeurs de la tête magnétron et de son alimentation.

L'isolateur

L'isolateur (de la société SAIREM) est conçu pour une puissance maximale réfléchie de 6 kW. Ce qui le différencie de l'isolateur 3 kW que l'on utilisait avec la MPT-I est le refroidissement des ferrites par un circuit à eau. Comme son homologue de 3 kW, il est équipé d'une charge à eau permettant d'absorber la puissance réfléchie et d'un capteur permettant de la mesurer.

Les trois stubs

L'adaptateur d'impédance est l'un des deux éléments majeur différenciant cette MPT de la précédente en tant qu'élément indépendant. Il a été conçu pour fonctionner avec un

générateur micro-ondes de puissance maximale 6 kW. Son rôle est d'ajuster l'impédance du guide d'ondes en fonction de la puissance réfléchi lorsque le plasma est formé. La longueur des stubs à l'intérieur du guide permet ainsi de transmettre le maximum de puissance à ce dernier.

La fenêtre en quartz

Cette fenêtre a été ajoutée afin de séparer physiquement la partie du guide d'onde côté isolateur et générateur de la partie plasma. Cela permet de protéger le générateur en cas de rupture du tube de confinement. Quand le guide d'ondes n'est pas sous vide, cette protection concerne surtout l'impact des débris du tube qui pourraient endommager l'antenne injectant les micro-ondes dans le guide d'ondes.

La cavité plasma

La cavité plasma a été modifiée pour permettre l'ajout du dernier élément qu'est le piston court-circuit : son fond a été ouvert. La nouvelle cavité, réalisée au laboratoire, devient ainsi une véritable section de guide d'onde, percée d'un orifice de 50 mm dans son côté le plus large pour permettre le logement d'un tube de confinement du plasma. Le schéma II.6 montre la cavité ainsi modifiée dont la majorité des dimensions a été calquée sur l'ancienne cavité.

Le piston court-circuit

Il s'agit là du dernier élément de la *MPT-II* consistant en une plaque en aluminium de position réglable. Cela permet d'ajuster la distance séparant le fond de la cavité de son centre et ainsi ajuster la position du maximum de champ électrique dans la cavité. En effet, quand on place un tube de confinement dans la cavité, son indice optique diminue la longueur d'onde des micro-ondes circulant en son sein ($n > 1$) et ainsi déplace le maximum de champ électrique. L'important est de conserver ce maximum de champ à l'intérieur du tube. L'ajustement du fond de la cavité permet de compenser les effets des indices optiques du tube et des gaz utilisés et ainsi d'assurer un bon couplage micro-ondes/plasma. Le piston court-circuit (PCC) utilisé ici a été développé par la société SAIREM pour un usage avec des générateurs micro-ondes de puissances maximales 6 kW. Il comporte un court-circuit glissant dont le mouvement est commandé en poussé/tiré pour un déplacement rapide et en rotation pour la précision. Une vis de réglage immobilise les réglages. La position du court-circuit est lue sur une règle graduée en mm qui donne la distance entre le plan de la bride et le fond du court-circuit.

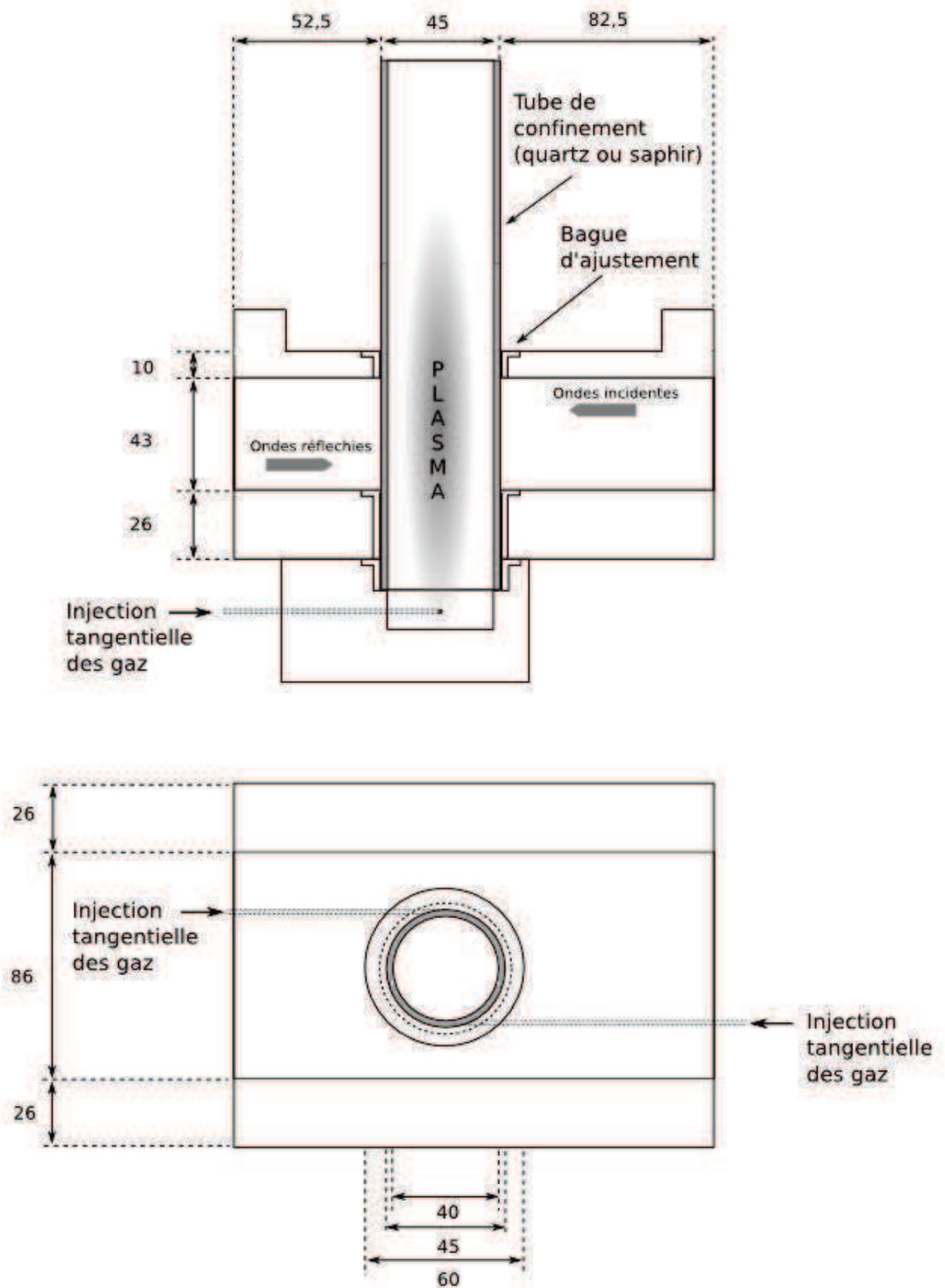


FIGURE II.6 – Schéma de la cavité plasma utilisée avec la MPT-II.

II.2 Observation du plasma dans l'IR

On dispose donc d'une source permettant de créer des plasmas de type $\text{CO}_2\text{-N}_2$ dont on souhaite mesurer l'émission dans l'IR. Dans cette section nous nous intéressons précisément aux différents éléments intervenant dans l'observation du rayonnement du plasma dans l'IR d'un point de vue optique. Dans un premier temps nous exposons le principe de fonctionnement et les caractéristiques du spectromètre servant à acquérir les données. Ce spectromètre à transformée de Fourier (FTIR) permet de faire de la spectroscopie d'émission dans l'IR à haute résolution. Ensuite nous considérons le montage optique qu'il a été nécessaire de réaliser pour coupler le spectromètre à la MPT. Enfin, nous analysons l'impact du tube de confinement du plasma sur les mesures effectuées.

II.2.1 Le spectromètre à transformée de Fourier

L'architecture de la majorité des spectromètres FTIR repose sur celle de l'interféromètre à deux faisceaux inventé par Michelson au XIX^{ème} siècle. Michelson et Rayleigh se sont rendus compte qu'il était théoriquement possible d'obtenir des spectres à partir des signaux d'interférences produites par l'interféromètre en fonction de la différence de marche. En effet, la transformée de Fourier de ces signaux d'interférences, appelées depuis lors *interférogrammes*, donne le spectre qui les a engendrés.

L'interféromètre de Michelson

L'interféromètre de Michelson est un appareil qui permet de diviser un rayonnement électromagnétique en deux, de faire parcourir deux chemins de longueurs différentes à chacun des faisceaux (introduisant une différence de marche entre eux), puis de les recombinaer. Les faisceaux interfèrent l'un avec l'autre. L'intensité de ce faisceau recombinaer peut être mesurée par un détecteur pour différentes valeurs de la différence de marche, ce qui permet de remonter à l'information spectrale.

L'architecture la plus simple d'un interféromètre de Michelson est montrée sur la figure II.7. Il possède deux miroirs perpendiculaires l'un par rapport à l'autre. L'un est fixe et l'autre peut bouger suivant un axe perpendiculaire à son plan. A l'endroit où les axes perpendiculaires aux plans des deux miroirs se croisent, on trouve une *séparatrice* qui permet de séparer le faisceau incident en deux. Une partie du faisceau est transmise vers le miroir mobile et l'autre est réfléchie vers le miroir fixe. Après réflexion sur les miroirs, les faisceaux sont de nouveaux en partie transmis et réfléchis par la séparatrice. On obtient donc deux faisceaux recombinaer : un qui retourne vers la source et un qui sort dans une direction perpendiculaire au faisceau incident. Ces deux faisceaux sont le résultat de l'interférence du faisceau provenant du miroir mobile et de celui provenant du miroir fixe. Leur intensité dépend des caractéristiques en transmission et en réflexion de la séparatrice ainsi que de la différence de marche. Le faisceau qui retourne à la source ne présente généralement pas d'intérêt. Tout d'abord il est difficile de le séparer du faisceau provenant de la source. Ensuite, il contient les mêmes informations que l'autre faisceau recombinaer. Le mesurer n'apporterait donc rien de plus. Nous verrons cependant par la suite que ce faisceau peut avoir des effets inattendus sur les mesures spectroscopiques.

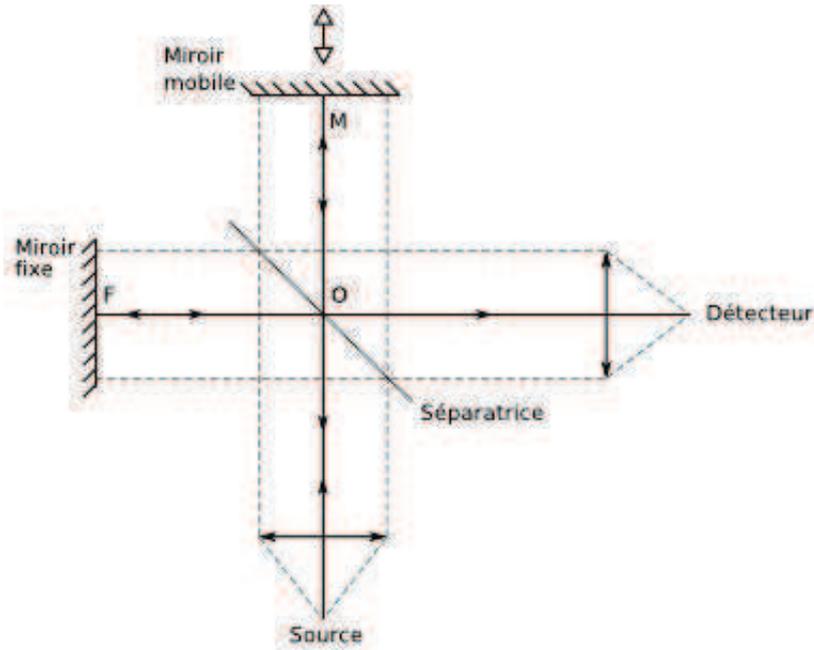


FIGURE II.7 – Schéma de principe de l'interféromètre de Michelson. Le centre du faisceau est représenté par une ligne en trait plein et les bords du faisceau collimaté sont en traits pointillés.

Considérons une situation idéale qui correspond au cas où les deux miroirs ont une réflectivité de 1, où la séparatrice n'absorbe pas et où elle possède une réflectivité et une transmittivité d'exactement 50%. Considérons également une source monochromatique parfaitement collimatée produisant un faisceau incident de longueur d'onde λ et de nombre d'onde associé $\sigma = \frac{1}{\lambda}$. D'après la figure II.7, la différence de marche entre les faisceaux allant vers le miroir fixe et le miroir mobile vaut

$$\delta = 2(OM - OF) \quad (\text{II.4})$$

Cette différence de marche est la même pour tous les rayons parallèles du faisceau collimaté. L'importance d'avoir un faisceau collimaté est cruciale pour la résolution spectrale (Griffiths et de Haseth 1986) mais n'est pas discutée ici. Si le miroir mobile est déplacé à vitesse constante, le signal enregistré par le détecteur est sinusoïdal, un maximum étant atteint chaque fois que l'on obtient des interférences constructives soit chaque fois que la différence de marche est un multiple de la longueur d'onde. L'intensité $I'(\delta)$ du faisceau au niveau du détecteur est donnée par

$$I'(\delta) = \frac{I_{max}}{2} \left\{ 1 + \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) \right\} \quad (\text{II.5})$$

où I_{max} est le maximum d'intensité obtenu lors d'interférences constructives, soit pour $\delta = n\lambda$. Dans le cas où les caractéristiques de la séparatrice et des miroirs sont idéales on a $I_{max} = \frac{1}{2}I^0$, où I^0 est l'intensité de la source. En spectrométrie, seule la partie variable présente un intérêt. C'est elle qui est généralement appelée *interférogramme* et notée $I(\delta)$. L'interférogramme d'une source monochromatique obtenu avec un interféromètre idéal est ainsi donné par

$$I(\delta) = \frac{I^0}{4} \cos\left(\frac{2\pi\delta}{\lambda}\right) \quad (\text{II.6})$$

soit en termes de nombre d'onde σ

$$I(\delta) = \frac{I^0}{4} \cos(2\pi\sigma\delta) \quad (\text{II.7})$$

Dans la pratique, on ne se trouve jamais dans un tel cas idéal. La réflectivité et la transmittivité des miroirs et de la séparatrice ne sont jamais parfaites et dépendent de la longueur d'onde. On a donc toujours $I_{max} \leq \frac{1}{2}I^0$. Cela correspond à une situation dans laquelle on a moins de signal sortant perpendiculairement au faisceau d'entrée que retournant à la source. A cela s'ajoute le fait que la plupart des détecteurs IR et des amplificateurs ont un comportement qui dépend fortement de la longueur d'onde. In fine, le signal enregistré par le détecteur dépend donc de l'efficacité de la séparatrice, de celle des miroirs, de la réponse du détecteur et des caractéristiques de l'amplificateur. On notera l'impact global de ces facteurs $H(\sigma)$. L'interférogramme enregistré par le détecteur est donc donné par la formule

$$I(\delta) = B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) \quad (\text{II.8})$$

où

$$B(\sigma) = \frac{1}{4}H(\sigma)I^0 \quad (\text{II.9})$$

Si la source émet sur une large gamme de longueur d'ondes, l'interférogramme mesuré est la somme des interférogrammes obtenus pour chaque longueur d'onde de la source. Dans le cas d'un continuum, l'interférogramme peut s'écrire

$$I(\delta) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\delta) d\sigma \quad (\text{II.10})$$

Mathématiquement, $I(\delta)$ est la transformée de Fourier en cosinus de $B(\sigma)$. On peut ainsi retrouver $B(\sigma)$ en calculant la transformée de Fourier inverse de $I(\delta)$:

$$B(\sigma) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta. \quad (\text{II.11})$$

Le spectre ainsi obtenu est directement proportionnel au spectre de la source convolué par la fonction d'appareil. La parité de l'interférogramme $I(\delta)$ conduit à réécrire l'équation II.11 sous la forme

$$B(\sigma) = 2 \int_0^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta \quad (\text{II.12})$$

Ainsi réécrite, l'équation II.12 montre que s'il est théoriquement possible de mesurer le spectre complet de la source, il faudrait pour cela pouvoir déplacer le miroir mobile sur une distance infinie de façon à faire varier la différence de marche δ de 0 à $+\infty$. Il faudrait également pouvoir discrétiser l'interférogramme en des intervalles infiniment petits, et donc faire des acquisitions de données à des intervalles de temps infiniment petits. Dans la pratique aucune de ces deux conditions ne peut être remplie. Ce sont les deux caractères limitant de cette technique de spectrométrie.

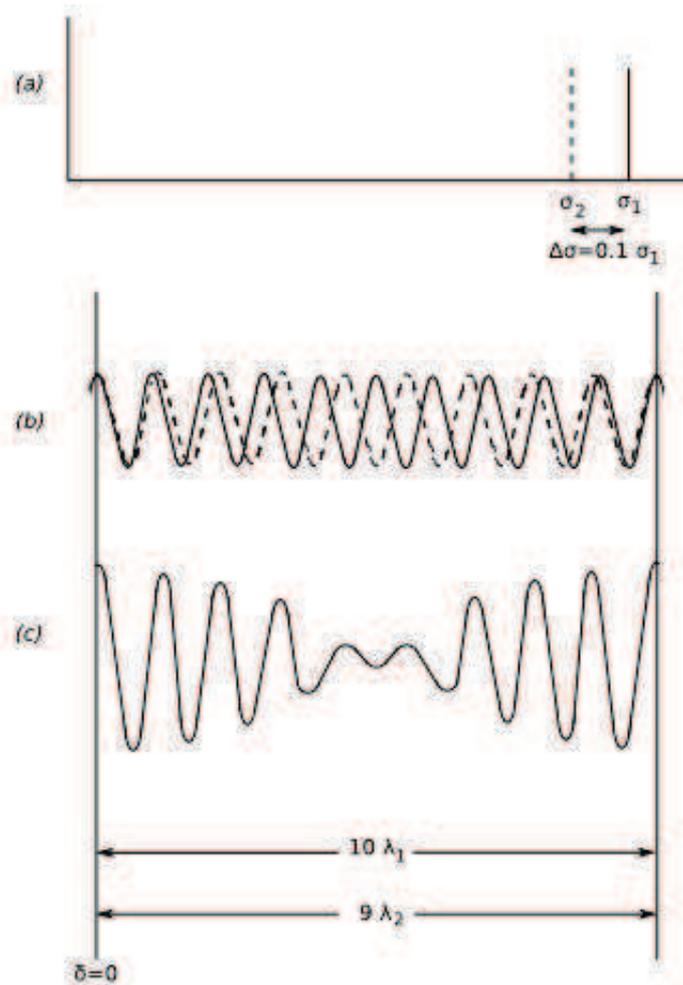


FIGURE II.8 – (a) Spectre d'un doublet d'égale intensité séparé de $\Delta\sigma = 0.1\sigma_1$; (b) Interférogramme de chaque raie du doublet; (c) Interférogramme total.

La résolution spectrale

En réalité, l'intégrale II.12 est tronquée de sorte que :

$$B(\sigma) = 2 \int_0^{\Delta_{max}} I(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta \quad (\text{II.13})$$

où Δ_{max} est la différence de marche maximale obtenue avec le déplacement maximal du miroir mobile dans le spectromètre. Pour comprendre en quoi la résolution d'un spectre obtenu par spectrométrie à transformée de Fourier dépend du maximum de différence de marche de l'appareil, considérons une source émettant un doublet d'égale intensité. La figure II.8(a) montre le spectre de ce doublet, la figure II.8(b) l'interférogramme correspondant à chaque raie et la figure II.8(c) l'interférogramme complet du doublet. Si le doublet est séparé de $\Delta\sigma = \sigma_1 - \sigma_2$, alors les cosinus formant leurs interférogrammes sont déphasés pour une différence de marche de $\delta = (2\Delta\sigma)^{-1}$ et sont de nouveau en phase pour $\delta = (\Delta\sigma)^{-1}$. La figure II.9 montre à gauche, en bas, le spectre d'une raie de largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma$, soit l'écart entre les deux raies de notre doublet, et à droite, en bas, l'interférogramme correspondant. On voit bien que si on n'effectue la mesure de l'interférogramme que pour une différence de marche de $\delta = (2\Delta\sigma)^{-1}$ alors il ne sera pas possible de distinguer le spectre de la raie large II.9(b) du doublet II.9(a) lors du traitement. Ainsi, plus les doublets sont proches, plus la différence de marche nécessaire pour que leurs interférogrammes soient de nouveau en phase et pour que l'on puisse distinguer les deux raies du doublet est grande. Par conséquent, si la différence de marche maximale du spectromètre est Δ_{max} , alors la meilleure résolution qu'il est possible d'atteindre est

$$\Delta\sigma_{min} = \frac{1}{\Delta_{max}} \quad (\text{II.14})$$

Des raies qui seraient espacées d'un $\Delta\sigma < \Delta\sigma_{min}$ ne seraient pas résolues. Le fait que leur traitement donne une raie unique du style de figure II.9(b) s'explique par le fait qu'imposer la différence de marche à Δ_{max} revient à multiplier l'interférogramme complet (de $\delta = 0$ à $\delta = +\infty$) par une fonction *porte* (ou *boxcar*) valant l'unité entre $\delta = 0$ et $\delta = \Delta_{max}$, et zéro partout ailleurs :

$$\begin{aligned} D(\delta) &= 1 & 0 < \delta < \Delta_{max} \\ D(\delta) &= 0 & \delta > \Delta_{max} \end{aligned} \quad (\text{II.15})$$

Le spectre donné par l'équation II.11 devient alors :

$$B'(\sigma) = \int_{-\Delta}^{+\Delta} I(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) D(\delta) \cos(2\pi\sigma\delta) d\delta \quad (\text{II.16})$$

où $D(\delta)$ est appelée de manière plus générale la *fonction d'apodization*. Cette fonction est soit la fonction porte (boxcar) si aucune correction n'est apportée à l'interférogramme, soit cette fonction porte multipliée par une autre fonction dont le but est d'atténuer l'effet des discontinuités en $\pm\Delta$ sur la transformée de Fourier de l'interférogramme. On peut alors montrer que $B'(\sigma)$ est le résultat de la *convolution* du spectre originel $B(\sigma)$ par la

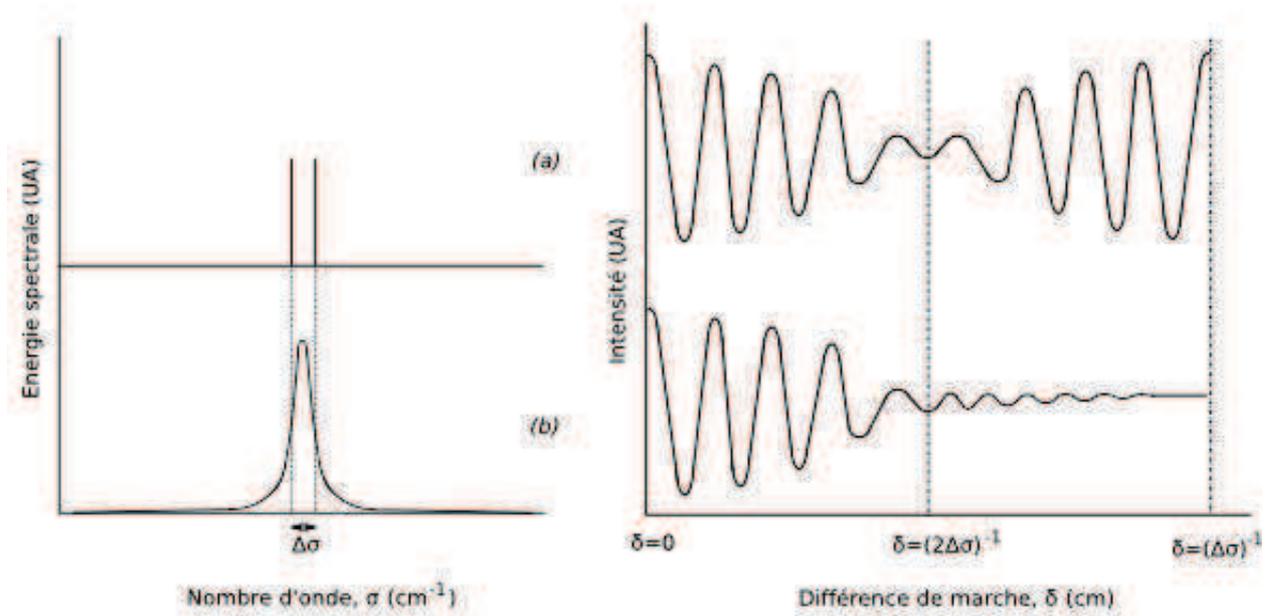


FIGURE II.9 – Spectres et interférogrammes d'un doublet de raies infiniment minces espacées de $\Delta\sigma \text{ cm}^{-1}$ et d'une raie de largeur à mi-hauteur $\Delta\sigma \text{ cm}^{-1}$.

transformée de Fourier de la fonction d'apodization. Le spectre est donc déformé par celle-ci selon :

$$B'(\sigma_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} B(\sigma') f(\sigma_0 - \sigma') d\sigma' \quad (\text{II.17})$$

où $f(\sigma)$ est la transformée de Fourier de la fonction d'apodization centrée en zéro. Pour chaque valeur du spectre $B(\sigma_0)$, le spectre convolué $B'(\sigma_0)$ est le résultat d'une somme sur une plus ou moins grande portion du spectre initial selon l'étendue des valeurs non nulles de $f(\sigma)$. Dans le cas de la fonction boxcar, dont la transformée de Fourier est un sinus cardinal (sinc), les premiers lobes négatifs ont une amplitude de l'ordre de 20% du pic principal et contribuent donc de manière significative à modifier le spectre original $B(\sigma)$. Afin de minimiser l'impact des lobes secondaires, diverses fonctions d'apodization sont disponibles dans le logiciel d'exploitation du spectromètre. L'inconvénient que révèlent toutes ces fonctions est que minimiser les lobes secondaires entraîne toujours un élargissement du lobe central de $f(\sigma)$. Afin d'éviter l'apparition de signaux d'émission négatifs avec une grande amplitude, notamment au voisinage des têtes de bandes, nous avons choisi d'utiliser la fonction d'apodization de Hamming :

$$D(\delta) = P(\delta) \left(0.54 + 0.46 \cos\left(\frac{\pi\delta}{\Delta}\right) \right), \quad (\text{II.18})$$

où $P(\delta)$ désigne la fonction porte de largeur 2Δ centrée en zéro. Cette fonction conduit à une amplitude des premiers lobes négatifs de l'ordre de 4% du pic principal. Le lobe central de la transformée de Fourier de cette fonction est cependant plus large que celui de la fonction sinus cardinal. Alors que la largeur totale de la fonction sinc vaut $1,207/(2\Delta)$ à mi-hauteur, celle de la transformée de Fourier de la fonction de Hamming vaut $1,815/(2\Delta)$.

Par ailleurs, nous avons vérifié systématiquement que la correction de phase de l'intéférogramme, effectuée directement à partir de l'intéférogramme de mesure d'un spectre, était équivalente à l'enregistrement préalable d'une phase à basse résolution spectrale et à son utilisation pour la correction des intéférogrammes de mesure des spectres.

Spectromètre à TF BOMEM DA8	
Différence de marche maximale	2,5 m
Vitesse de déplacement du miroir mobile	0,01 à 4 cm/s
Résolution maximale	$4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$
Gamme spectrale maximale couverte	5 cm^{-1} à 55000 cm^{-1}
Vide opératoire	jusqu'à 0,1 torr

TABLE II.3 – Principales caractéristiques du spectromètre FTIR utilisé

Le matériel utilisé

Le spectromètre utilisé est un BOMEM DA8 caractérisé par une différence de marche maximale de 2,5 m correspondant à une longueur de déplacement du miroir mobile de 1,25 m. Cela permet d'obtenir de très hautes résolutions allant jusqu'à $4 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$. Ce spectromètre est équipé de plusieurs couples séparatrice/ détecteur permettant de travailler dans différentes zones spectrales. En pratique, la séparatrice utilisée est une séparatrice en fluorine (CaF_2) dont les interfaces sont traitées optiquement de sorte que la réflectance et la transmittance soient proches de 50%. Le revêtement des miroirs dans le spectromètre leur confère une réflectivité optimale, proche de l'unité dans l'infrarouge. Le signal obtenu en sortie du spectromètre est détecté à l'aide d'un capteur InSb permettant d'effectuer des mesures de spectres entre 1800 et 10000 cm^{-1} . Le détecteur est refroidi à l'azote liquide afin de garantir une détectivité optimale dans l'IR.

Le miroir mobile se déplace selon un axe vertical avec une vitesse réglable entre 10^{-2} et 4 cm/s. Un alignement dynamique de ce miroir est effectué à l'aide de la détection d'une lumière blanche réfléchiée par ce miroir vers cinq diodes. L'échantillonnage des mesures est commandé par l'intéférogramme d'un faisceau laser He-Ne interne. Selon la largeur de la gamme spectrale souhaitée, le signal est enregistré pour des différences de marche correspondant à une fraction (1/4, 1/2 ou 1) de la longueur d'onde de ce laser (632,8 nm). Une autre caractéristique de ce spectromètre est qu'il peut fonctionner sous vide (pression minimale atteinte de l'ordre de 0,1 torr). Ceci est particulièrement important pour notre application dans la mesure où l'on doit s'affranchir de l'absorption par CO_2 et H_2O présents dans l'air ambiant. L'ensemble de ces caractéristiques sont rassemblées dans le tableau II.3.

II.2.2 Le montage optique

La figure II.10 montre un schéma simplifié du spectromètre Bomem DA8. Le point focal en entrée de ce spectromètre se trouve à environ 2,5 cm de son bâti. Par ailleurs, le bloc détecteur, pour une utilisation du spectromètre en mode émission, est situé juste au dessus de ce point focal. Pour ces deux raisons, et pour pouvoir mieux contrôler la résolution spatiale des mesures, nous avons éloigné la cavité plasma de l'entrée du spectromètre et

utilisé une lentille en fluorine (CaF_2) pour conjuguer optiquement le plasma, à une hauteur donnée, au point focal d'entrée du spectromètre.

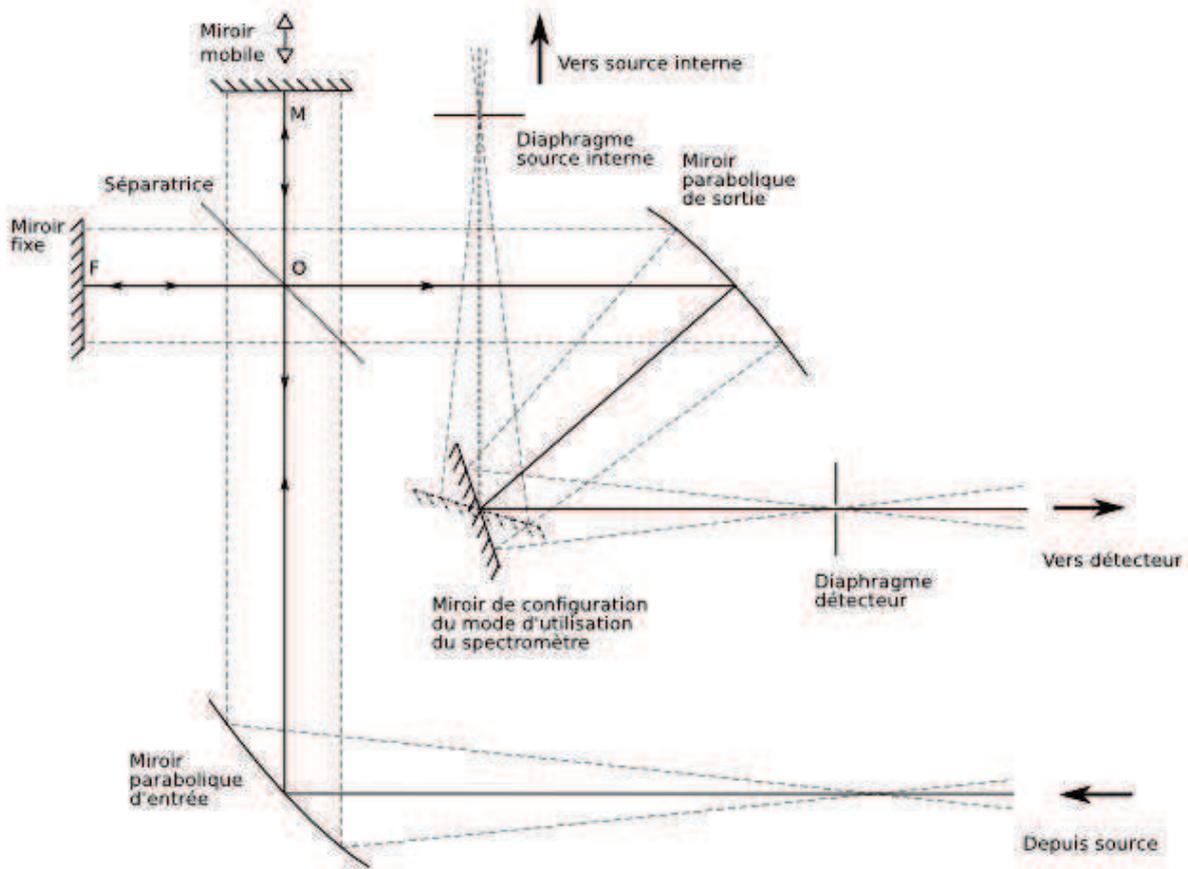


FIGURE II.10 – Schéma du spectromètre Bomem DA8 utilisé en mode émission. La possibilité d'utilisation en mode transmission est illustrée en pointillé.

Le schéma II.11 montre le dispositif utilisé pour la première campagne de mesure effectuée avec un trajet optique à l'air libre entre le plasma et le spectromètre. Le choix de la focale f de la lentille, de son diamètre et de sa position sont déterminants pour le grandissement du montage et pour la résolution spatiale des mesures. Si on désigne par l la distance entre la lentille et le point focal d'entrée du spectromètre, par L celle entre l'axe du plasma et la lentille, le grandissement est donné par $\gamma = L/l$. En utilisant la relation de conjugaison $1/f = 1/l + 1/L$, on obtient une relation entre la distance totale $l + L$, f et γ :

$$L_{entree} = l + L = \frac{(\gamma + 1)^2}{\gamma} f. \quad (\text{II.19})$$

La qualité du signal détecté et le rapport signal/bruit constituent deux autres paramètres déterminant pour le dimensionnement du système optique. Afin de conserver la possibilité de travailler à haute résolution spectrale, ce qui impose un faisceau bien collimaté dans le spectromètre, nous utilisons un diaphragme de diamètre $\emptyset_{det} = 0,5$ mm entre le spectromètre et le détecteur (voir figure II.10). L'ouverture de ce diaphragme conduit à une résolution spatiale de la zone émettrice du plasma de l'ordre de $\emptyset_{det} \times \gamma$.

Le compromis entre un rapport signal/bruit satisfaisant et une résolution spatiale la plus

faible possible nous a conduit à l'utilisation d'une lentille ayant une focale $f=100$ mm placée à une distance $l=125$ mm du point focal d'entrée du spectromètre et $L=500$ mm de la source plasma. Ceci conduit à un grandissement $\gamma = 4$ et donc à une résolution spatiale de l'ordre de 2 mm.

Par ailleurs, afin d'éliminer d'éventuels rayonnements parasites, provenant par exemple de réflexions incontrôlées, nous avons placé un second diaphragme entre le plasma et la lentille. L'ouverture et la position de ce dernier sont choisies de façon à ne pas limiter l'angle solide défini par la lentille d'une part, et à ne pas être trop près de la source plasma d'autre part. Cela permet de ne pas perturber les mesures par l'émission propre du diaphragme s'il s'échauffait. Ces considérations nous ont amenés à utiliser un diaphragme de diamètre 8 mm placé à une distance d'environ $L_{diaph} = 160$ mm de la source. Les caractéristiques du montage optique sont résumées dans le tableau II.4 et sur le schéma II.11.

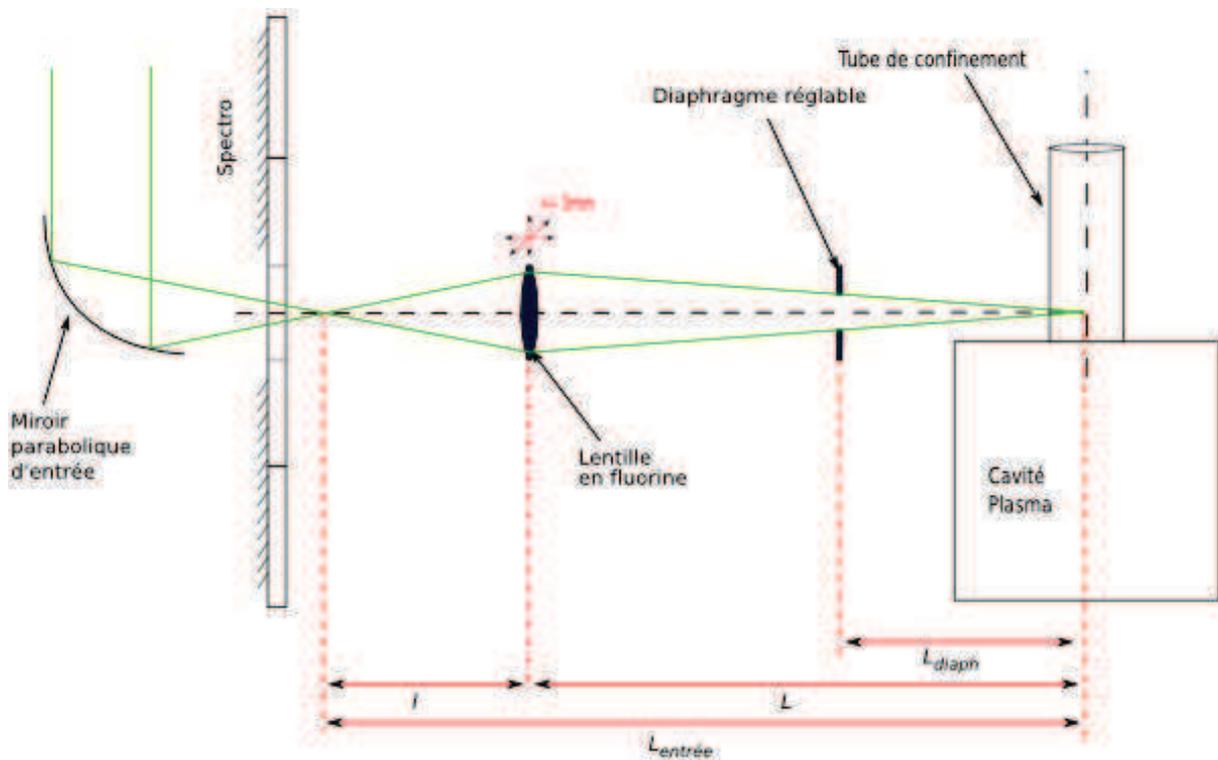


FIGURE II.11 – Schéma représentant le montage optique à l'air libre tel qu'il a été utilisé lors de la première campagne de mesures.

II.2.3 Montage sous vide et atmosphère neutre

La première campagne de mesures a montré que l'absorption par la vapeur d'eau et le CO_2 de l'air ambiant était très gênante pour l'étude de l'émission de CO_2 (cf III.1.2). Le trajet optique devait donc être mis sous vide dans la mesure du possible ou sous atmosphère neutre le cas échéant. Deux éléments ont été fabriqués au laboratoire dans cette perspective : un *tube sous vide* en dural pour la partie du trajet optique situé entre la cavité plasma et le spectromètre, qui possède son propre système de pompage, et une *cavité azote* en monolux 500 pour la partie autour du tube de confinement que l'on ne pouvait pas mettre sous vide et qui ne pouvait pas être en métal à cause du champ de micro-ondes régnant dans la cavité.

Lentille	
Diamètre	$\emptyset_{\text{lentille}} = 40 \text{ mm}$
Focale	$f = 100 \text{ mm}$
Grandissement retenu	$\gamma = 4$
Distance à l'entrée du spectro	$\ell = 125 \text{ mm}$
Distance au centre du plasma	$L = 500 \text{ mm}$
Distance totale centre plasma-entrée spectro	$L_{\text{entree}} = 625 \text{ mm}$
Diaphragme	
Diamètre	$\emptyset_{\text{diaph}} = 8 \text{ mm}$
Distance au centre du plasma	$L_{\text{diaph}} = \sim 160 \text{ mm}$

TABLE II.4 – Principales caractéristiques du montage optique

La figure II.12 montre le montage optique final utilisé pour les campagnes de mesures sous vide.

Le tube sous vide, fermé par une fenêtre en fluorine, devait présenter un diamètre intérieur supérieur ou égal à celui de la lentille à cause du rayonnement qu'il ne fallait pas couper et le plus petit possible d'un point de vue encombrement. Le diamètre intérieur du tube a donc été fixé à 40 mm. En ce qui concerne le diaphragme, une solution qui aurait permis l'utilisation d'un diaphragme réglable sous vide était beaucoup trop compliquée et coûteuse en temps. On a donc opté pour des rondelles en Dural percées de différents diamètres, emmanchées dans le tube jusqu'à la longueur voulue.

L'utilisation d'une cavité purgée à l'azote a semblé être l'unique alternative pour se débarrasser de l'air ambiant entourant le tube de confinement du plasma. En effet, la mise sous vide de cette zone était difficile à réaliser techniquement dans la mesure où la source plasma devait pouvoir être déplacée latéralement et en hauteur afin de couvrir différentes régions du plasma. Une nouvelle cavité a été réalisée pour confiner cet espace dans le but de remplacer l'air ambiant par de l'azote, espèce n'absorbant pas le rayonnement dans l'IR. Le matériau qui a été choisi pour réaliser cette cavité est le monolux 500 (fait de silicate de calcium) de la société Goetz SARL. Le choix s'est porté sur cet isolant thermique pour son usinage extrêmement facile et sa résistance jusqu'à 500° C, qui est approximativement la température maximale que l'on avait pu mesurer en paroi du tube de confinement. Ce matériau présente aussi la particularité de ne pas se voiler sous des contraintes thermiques irrégulières. Il est d'ailleurs largement utilisé dans les constructions et les isolations de fours de traitement thermique. En termes de dimensionnement de la cavité, des tests ont révélé que ce matériau avait une petite influence sur le champ micro-ondes. Ainsi on a pu constater une augmentation de la puissance réfléchie lorsque des parois en monolux sont placées trop près du tube de confinement. Aucune différence notable n'a cependant été observée sur les spectres lorsque les parois de cette cavité sont placées tout au bord de la cavité plasma, soit $\sim 85 \text{ mm}$ du centre du plasma. La hauteur de la cavité a d'abord été fixée à $h_{\text{cav}} = 35 \text{ mm}$ afin de limiter au maximum le volume d'air à purger tout en permettant de faire des mesures à $h = 30 \text{ mm}$ dans le plasma. Elle a par la suite été réhaussée à $h_{\text{cav}} = 50 \text{ mm}$ pour s'assurer que le plafond de cette cavité n'avait aucun impact sur les mesures effectuées à $h = 30 \text{ mm}$. Un trou de 51 mm de diamètre a été réalisé dans le haut de la cavité pour laisser passer le tube de confinement.

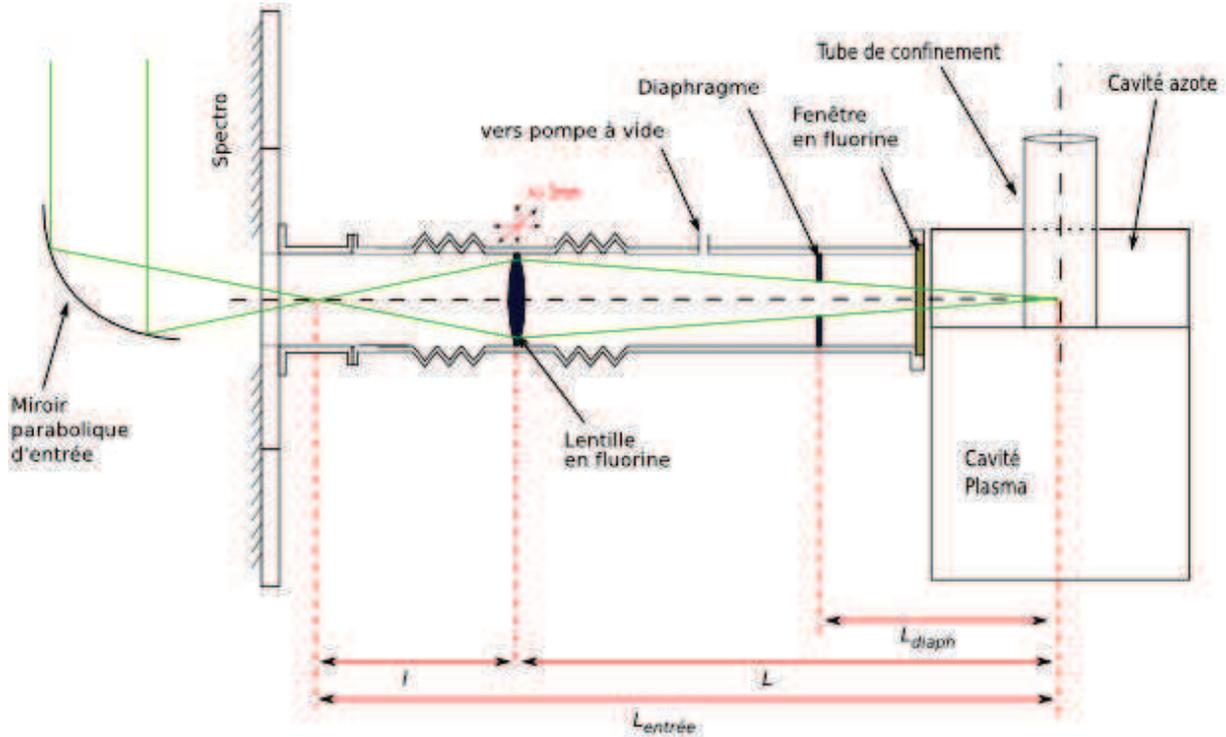


FIGURE II.12 – Schéma présentant le montage optique tel qu'il a été utilisé lors des campagnes de mesures 2 et 3 : sous vide avec la cavité azote au niveau du tube de confinement.

II.2.4 Procédure d'alignement

La procédure d'alignement a été une phase délicate étant donné qu'il n'existe pas de procédure précise pour le réaliser en mode émission du spectromètre. En théorie, si le spectromètre est parfaitement aligné, on peut utiliser l'axe donné par une source interne, comme la lampe quartz lorsque le spectromètre est en mode transmission (voir figure II.10), comme axe optique. En pratique, il a fallu trouver une méthode plus fiable. L'alignement de tout le banc avant chaque campagne de mesure est donc réalisé au moyen d'un laser He-Ne. Celui-ci est positionné à la place de la torche plasma pointé sur le point focal d'entrée du spectromètre, repéré précisément par la sortie de la lampe quartz interne. Un diaphragme est positionné à ce point focal d'entrée pour le matérialiser après extinction de la lampe quartz. Un morceau de scotch translucide placé sur ce diaphragme permet de transformer le faisceau laser en source diffuse en entrée du spectromètre. Cela est nécessaire pour que le rayonnement laser, très fin et bien collimaté, puisse passer la séparatrice du spectromètre dont une partie de la zone centrale est masquée par un cache présent pour occulter les réflexions du laser interne servant à l'échantillonnage. La position du laser He-Ne est alors ajustée pour que l'image formée en sortie du spectromètre soit parfaitement centrée sur l'ouverture des diaphragmes situés devant le détecteur (en mode émission) et devant les sources internes (en mode transmission). Une fois le laser ainsi aligné, on procède au positionnement de la lentille. Celle-ci est placée à environ 125 mm du point focal d'entrée du spectromètre comme on l'a défini ci-dessus. Ses trois degrés de liberté sont ensuite réglés de telle façon que le laser pointe toujours bien sur le diaphragme d'entrée et que les réflexions du faisceaux sur les deux faces de la lentille soient parfaitement centrées sur l'orifice de

sortie du laser.

Nous avons ensuite retiré le scotch du diaphragme d'entrée du spectromètre et positionné une lampe quartz externe au point focal de la lentille (soit à environ 500 mm de celle-ci). Sa position a été affinée pour que l'image formée en sortie du spectromètre soit centrée sur les diaphragmes internes, principalement celui situé devant le détecteur. Ceci nous a ensuite permis de déterminer le positionnement du diaphragme externe (celui qui doit couper le rayonnement parasite du plasma lorsque la torche sera en place) entre la lampe quartz externe et la lentille ainsi que son ouverture. En le plaçant à ~ 340 mm de la lentille on a estimé qu'il était suffisamment loin du plasma pour ne pas chauffer de manière significative et ainsi qu'il ne perturberait pas les mesures par une émission parasite. La position nous semblait par ailleurs adéquate en termes d'ouverture car l'image de la lampe quartz interne faisait environ 8 mm de diamètre à cet endroit. Le diaphragme a donc été réglé à une ouverture de 8 mm. Des tests sur l'intensité du signal détecté ont ensuite été menés pour maximiser ce dernier et ainsi déterminer plus finement le positionnement du diaphragme avec cette ouverture.

Pour les mesures effectuées avec le tube sous vide, les alignements optiques ont été réalisés comme expliqué ci-dessus avant de fixer le tube au spectromètre et de le mettre sous vide.

II.2.5 Allure générale des spectres et procédure de caractérisation du milieu

La figure II.13 montre l'allure générale des spectres enregistrés avec une résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$, avec un tube de confinement en quartz ou en saphir, le long d'une corde centrale du plasma à une hauteur $h = 6$ mm par rapport à la base de la cavité. On constate sur cette figure la présence des zones d'émission intense de CO_2 au voisinage de $2,7 \mu\text{m}$ que l'on peut observer avec les deux types de tubes et au voisinage de $4,3 \mu\text{m}$ que l'on ne peut observer correctement qu'avec un tube en saphir. Ce sont précisément ces bandes d'émission que l'on veut étudier dans cette thèse et comparer aux bases de données spectroscopiques existantes.

On note pour les deux cas de tubes de confinement la présence des bandes d'émission à deux quanta de vibration de CO entre 3800 et 4360 cm^{-1} . La figure II.14 montre le détail de ces bandes d'émission avec des têtes de bandes correspondant à un nombre quantique de vibration de l'état supérieur de la transition allant jusqu'à 7 ou 8. Comme les données spectroscopiques relatives à cette molécule diatomique sont relativement fiables et que c'est la seule espèce émettrice dans cette zone spectrale, nous allons nous servir de ces bandes d'émission pour caractériser le plasma en effectuant une transformation d'Abel des signaux et en minimisant les écarts entre spectres théoriques et spectres expérimentaux locaux. La figure II.15 montre la contribution simulée des différentes bandes $v' \rightarrow v''$ au coefficient d'absorption de CO à 3500 K et 1 atmosphère. Notons également sur la figure II.13 la présence des bandes d'émission fondamentales de CO ($\Delta v=1$) entre 1800 et 2100 cm^{-1} , mais celles-ci sont fortement mélangées à l'émission de CO_2 .

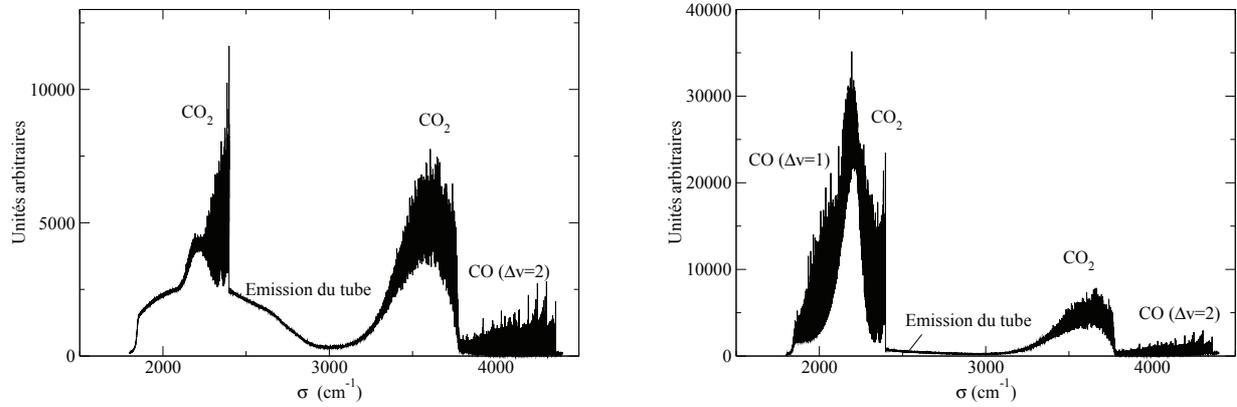


FIGURE II.13 – Allure générale des spectres non calibrés enregistrés avec des tubes de confinement en quartz (à gauche) et en saphir (à droite).

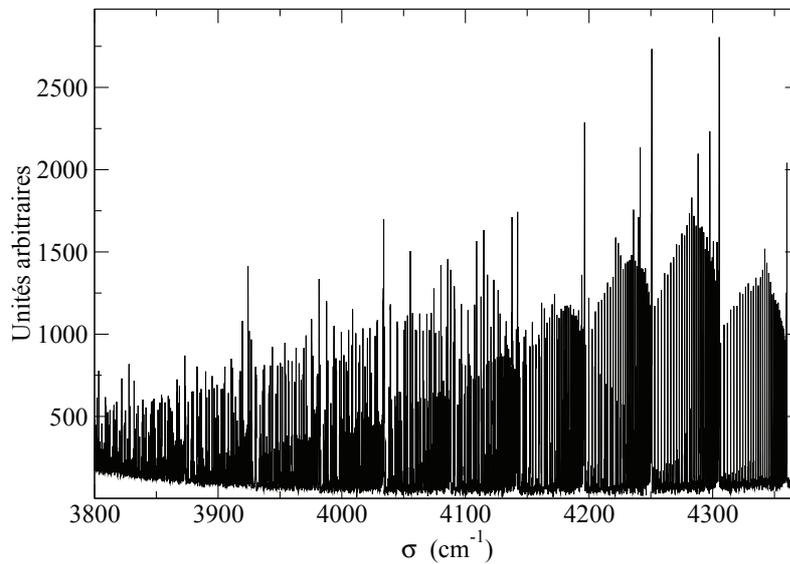


FIGURE II.14 – Zoom de la figure II.13 de droite montrant les bandes d'émission de CO $\Delta v=2$.

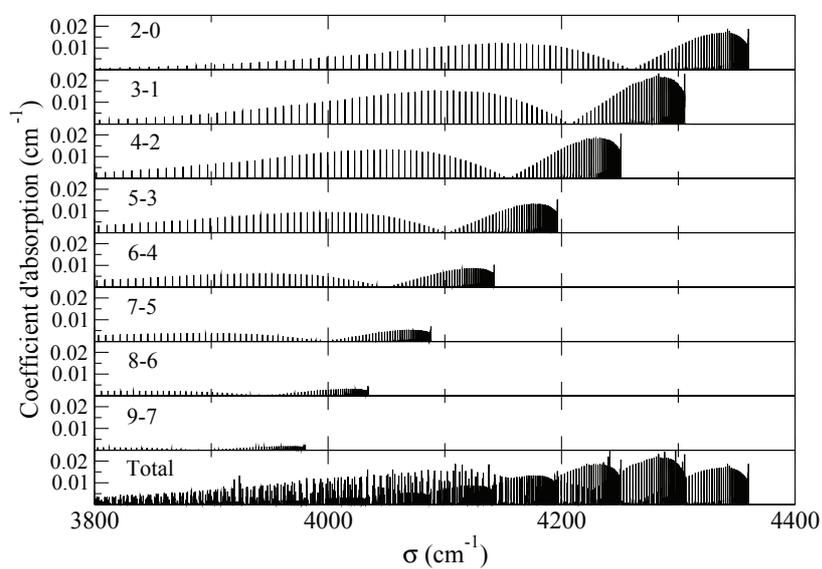


FIGURE II.15 – Coefficient d'absorption de CO calculé à 1 atmosphère, 3500 K, $x_{CO}=1$. Les huit premiers graphes montrent les contributions des bandes 2-0 à 9-7 et le dernier montre le spectre total.

II.2.6 Effets du tube de confinement sur la mesure de la luminance émise

Le confinement du plasma à l'intérieur d'un tube transparent est nécessaire pour la stabilité de l'écoulement ainsi que pour éviter la diffusion moléculaire et le mélange par convection entre le gaz que l'on souhaite étudier et l'air ambiant. Cependant, la présence du tube introduit des effets optiques qui affectent la mesure directe de la luminance émise par le plasma. D'une part, il existe un phénomène de réfraction des rayons lumineux lors de la traversée du tube qui pourrait affecter la position spatiale d'où est issu le rayonnement. D'autre part, le rayonnement émis par le plasma est partiellement réfléchi par les interfaces du tube et peut être également partiellement absorbé dans certaines zones spectrales. De même, le tube est susceptible d'émettre de façon significative dans ces mêmes zones spectrales du fait de la température élevée qu'il atteint (près de 800 K).

Le but de ce paragraphe est d'analyser ces effets et d'extraire de cette analyse une façon précise de corriger les mesures de luminance lorsque cela est possible.

Nous supposons dans ce qui suit que le plasma est axisymétrique et que le tube présente des interfaces parfaitement lisses de telle sorte que les réflexions et réfractions sont décrites par les lois de Fresnel. Nous omettrons de signaler explicitement la dépendance spectrale dans les développements suivants. Celle-ci est sous-entendue pour toutes les grandeurs.

Effets de la réfraction

La luminance transmise par le tube voit son chemin optique dévié du fait de la traversée de milieux d'indices optiques différents. Ce phénomène a déjà été étudié par Babou (Babou 2007) qui montre que l'effet est négligeable pour des mesures effectuées au voisinage de l'axe du plasma. Nous reprenons cette étude de façon plus détaillée dans la mesure où nous serons amenés à exploiter des mesures à des distances non négligeables devant le rayon du plasma. Les tubes considérés ont un rayon intérieur $R_1=20$ mm et extérieur $R_2=22,5$ mm.

Comme ceci est indiqué sur la figure II.16 (où les effets sont volontairement exagérés), nous noterons y la distance entre l'axe optique du spectromètre et la droite parallèle à cet axe passant par le centre du plasma et y' la distance entre l'axe du plasma (point O) et la corde correspondant au chemin optique à l'intérieur du tube associé à l'axe du spectromètre. Les différents angles intervenant dans le problème, θ_1 à θ_4 , sont également définis dans la figure II.16. En désignant par n l'indice de réfraction du tube et en supposant que les indices des gaz à l'intérieur et à l'extérieur du tube sont égaux à 1, nous avons les relations suivantes :

$$\sin(\theta_3) = \frac{y}{R_2}, \quad (\text{II.20})$$

$$\sin(\theta'_2) = \frac{\sin(\theta_3)}{n} = \frac{y}{nR_2}. \quad (\text{II.21})$$

La distance AB peut alors être calculée à partir de la relation :

$$R_1^2 = R_2^2 + AB^2 - 2R_2 \times AB \times \cos(\theta'_2), \quad (\text{II.22})$$

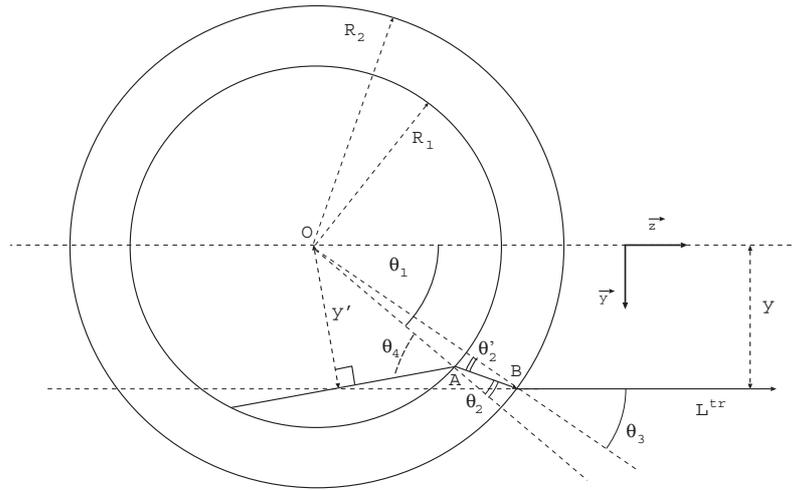


FIGURE II.16 – *Chemin optique pour un faisceau sortant du tube à une distance y du centre du plasma et aligné selon l'axe optique du spectromètre.*

puis l'angle θ_2 à partir de :

$$R_2^2 = R_1^2 + AB^2 + 2R_1 \times AB \times \cos(\theta_2), \quad (\text{II.23})$$

et enfin la distance y' à partir de :

$$\frac{y'}{R_1} = \sin(\theta_4) = n \sin(\theta_2). \quad (\text{II.24})$$

En calculant $\sin^2(\theta) + \cos^2(\theta)$ pour les angles θ_2 et θ_2' , on trouve respectivement :

$$\left(\frac{y'}{nR_1}\right)^2 + \left(\frac{R_2^2 - R_1^2 - AB^2}{2R_1AB}\right)^2 = 1, \quad (\text{II.25})$$

$$\left(\frac{y}{nR_2}\right)^2 + \left(\frac{R_2^2 - R_1^2 + AB^2}{2R_2AB}\right)^2 = 1. \quad (\text{II.26})$$

La combinaison de ces deux équations conduit alors à $y' = y$.

Ce résultat remarquable montre que la réfraction par les tubes de quartz ou de saphir conduit à une déviation de l'axe optique mais le chemin optique conjugué à l'axe du spectromètre est strictement équivalent à celui qu'on obtiendrait sans réfraction si on suppose que le milieu est axisymétrique. Il n'y a donc pas lieu de prendre en compte un déplacement quelconque des faisceaux lors des traitements des signaux par inversion d'Abel. La figure II.17 montre les variations des différents angles θ_2 à θ_4 en fonction de y pour une valeur de n représentative pour le saphir ($n = 1,7$). On y constate en particulier des différences importantes entre les angles internes et externes, ce qui peut avoir un effet sur les facteurs de réflexion aux interfaces. Cet effet est discuté au paragraphe suivant.

Pour conclure ce paragraphe, nous venons de montrer qu'il n'y a pas lieu de tenir compte d'un déplacement éventuel des faisceaux. Par contre, la déviation du chemin optique à l'intérieur du tube montre qu'il subsiste un léger effet de lentille divergente que nous négligerons par la suite dans la mesure où il n'affecte pas l'axe central de l'angle solide.

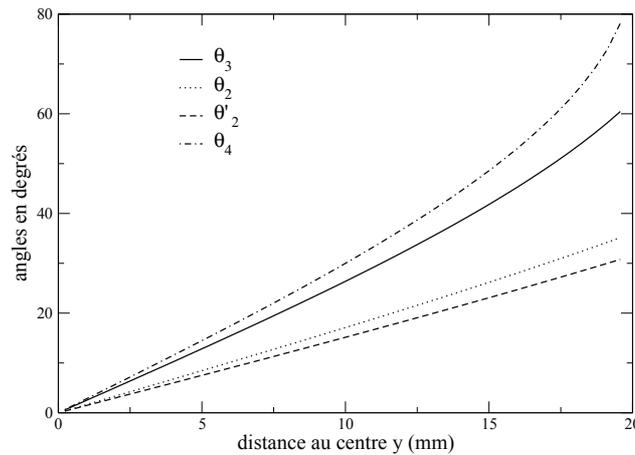


FIGURE II.17 – Différents angles liés à la réfraction par le tube en fonction de y pour $n=1,7$.

Effets des réflexions, de l'absorption et de l'émission par le tube

Le but de ce paragraphe est d'estimer de façon relativement simple les effets combinés des réflexions aux interfaces du tube, de son éventuelle absorption en volume et de son émission propre, également en volume.

Propriétés optiques du quartz et du saphir

Pour quantifier les phénomènes précédents, nous avons mesuré les courbes de transmission (à froid) de demi-tubes de quartz et de saphir, ainsi que le rayonnement émis (à chaud) par le tube entier juste après extinction du plasma à la fin de chaque série d'expériences. Ces mesures ont été effectuées à l'aide du spectromètre à transformée de Fourier avec une résolution de 4 cm^{-1} en utilisant un corps noir pour la calibration.

Les résultats de ces mesures sont montrés sur la figure II.18 pour les mesures de transmission et sur les figures II.19 et II.20 pour les mesures d'émission du quartz puis du saphir. Nous avons également reporté sur la figure II.18 les courbes de réflexion normale obtenues à partir de la relation :

$$\rho(\theta = 0) = \left(\frac{n - 1}{n + 1} \right)^2. \quad (\text{II.27})$$

L'indice de réfraction n_λ de matériaux comme le quartz et le saphir a été étudié de façon extensive pour les nombreuses applications de ces matériaux (Malitson 1965; Dombrovsky *et al.* 2005; Malitson 1962). Il peut être représenté avec une excellente précision, dans le domaine du proche infrarouge (entre 1 et 5 micromètres), par la relation de dispersion de

Matériau	B ₁	B ₂	B ₃	C ₁	C ₂	C ₃
Quartz	0,696166	0,407943	0,897479	0,00467915	0,0135121	97,9340
Saphir	1,024	1,058	5,281	0,003776	0,01225	321,4

TABLE II.5 – Constantes pour la relation de dispersion donnée par l'équation II.28 où λ est exprimé en micromètres.

type Sellmeier à trois termes¹ :

$$n_\lambda^2 - 1 = \frac{B_1 \lambda^2}{\lambda^2 - C_1} + \frac{B_2 \lambda^2}{\lambda^2 - C_2} + \frac{B_3 \lambda^2}{\lambda^2 - C_3}, \quad (\text{II.28})$$

où λ est exprimé en micromètres et où les constantes utilisées sont données dans le tableau II.5. Ces données pour le quartz et le saphir proviennent des références Malitson 1965 et Malitson 1962 respectivement et sont largement confirmées depuis (voir Dombrovsky et Baillis 2010 par exemple).

La figure II.18 montre d'abord que les valeurs de $(1 - \rho)/(1 + \rho)$ tenant compte des réflexions aux deux interfaces sont très voisines de la transmittance mesurée au delà de 3800 cm^{-1} pour le quartz et de 2400 cm^{-1} pour le saphir. Ceci montre que ces matériaux absorbent très peu en volume dans ces zones, ce qui est en accord avec les résultats disponibles en ce qui concerne la partie imaginaire de l'indice de réfraction montrée sur la figure II.21. Nous rappelons à ce stade que le coefficient d'absorption κ_λ est lié à la partie imaginaire de l'indice complexe k_λ par la relation $\kappa_\lambda = 4\pi k_\lambda/\lambda$.

De même, on observe aussi bien sur les figures II.18 que II.21 un pic d'absorption du quartz vers 3700 cm^{-1} qui est dû à la présence du radical OH et qui dépend du procédé de préparation du matériau. On retrouve dans cette zone une émission non négligeable du tube comme ceci peut être constaté sur la figure II.19. Les mesures avec un tube en quartz devront ainsi être corrigées des effets de réflexion, absorption et émission du tube dans l'intervalle $[3000 - 3700 \text{ cm}^{-1}]$. Les mêmes constatations valent pour le tube en saphir dans la zone $[1800 - 2500 \text{ cm}^{-1}]$. On peut noter en outre la présence d'une faible émission résiduelle de CO₂ dans les mesures d'émission du tube en saphir.

Il est intéressant à ce stade de calculer les facteurs de réflexion aux interfaces des tubes pour différents angles d'incidence. Le facteur de réflexion pour un rayonnement non polarisé, provenant d'un milieu i d'indice n_i et se dirigeant vers un milieu t d'indice n_t , peut être calculé à partir de :

$$\rho = \frac{1}{2}(\rho_{\parallel} + \rho_{\perp}), \quad (\text{II.29})$$

avec, en négligeant les parties imaginaires des indices devant les parties réelles :

$$\rho_{\parallel} = \left(\frac{n_i \cos \theta_t - n_t \cos \theta_i}{n_i \cos \theta_t + n_t \cos \theta_i} \right)^2, \quad \rho_{\perp} = \left(\frac{n_i \cos \theta_i - n_t \cos \theta_t}{n_i \cos \theta_i + n_t \cos \theta_t} \right)^2, \quad (\text{II.30})$$

où θ_i désigne l'angle d'incidence et θ_t l'angle entre le faisceau réfracté et la normale à l'interface.

1. La dépendance en température de l'indice de réfraction peut être négligée dans notre cas, voir par exemple la référence Tan et Arndt 2000 pour le quartz.

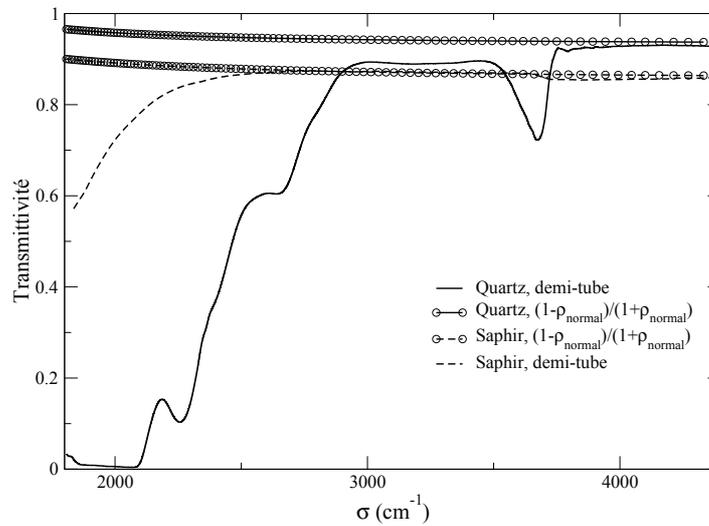


FIGURE II.18 – Transmittivités mesurées et calculées des demi-tubes en quartz et en saphir (2,5 mm d'épaisseur). Les calculs ne tiennent compte que des réflexions aux interfaces alors que les mesures incluent les effets d'absorption.

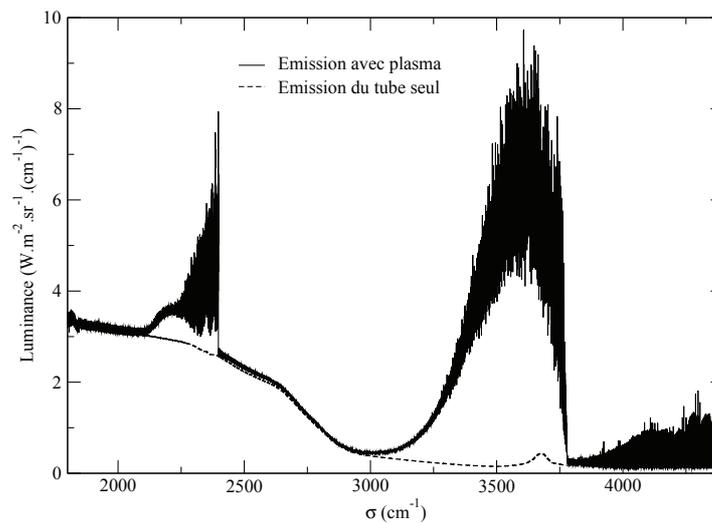


FIGURE II.19 – Spectres calibrés d'émission totale et d'émission par le tube de quartz juste après extinction du plasma. Centre du plasma, $h=6$ mm. Seule la zone au dessus de 3000 cm^{-1} est exploitée avec des tubes en quartz.

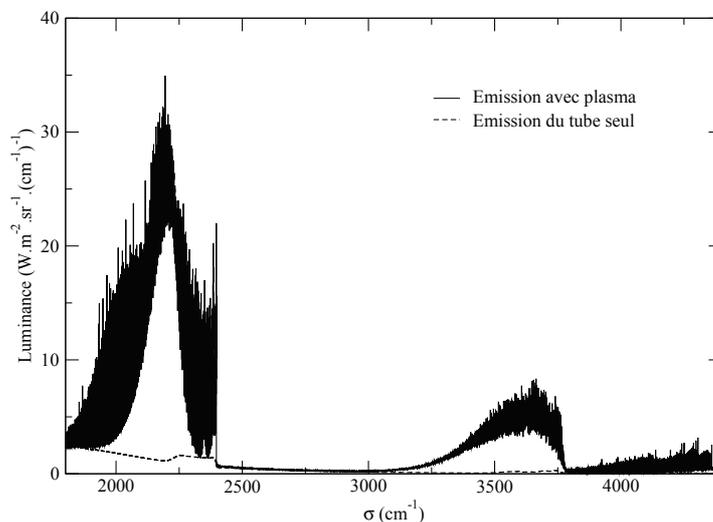


FIGURE II.20 – Spectres calibrés d'émission totale et d'émission par le tube de saphir juste après extinction du plasma. Centre du plasma, $h=6$ mm.

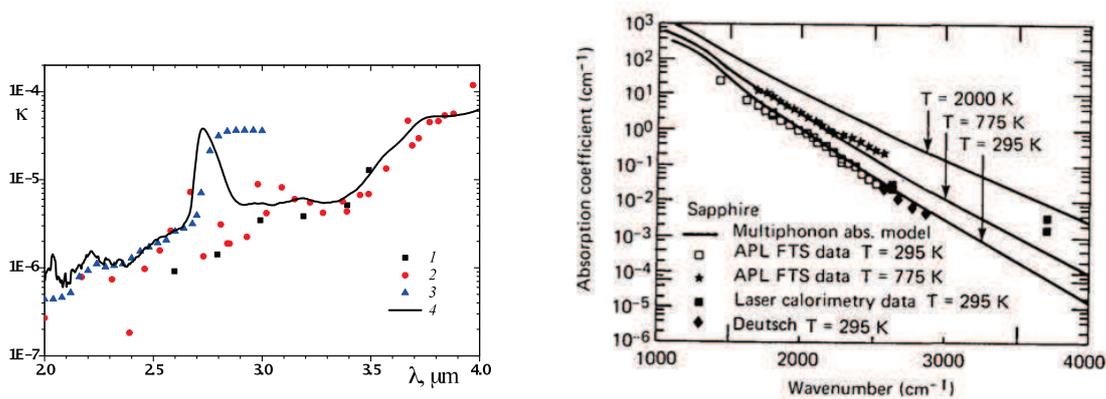


FIGURE II.21 – Indice d'absorption du quartz fondu (à gauche) d'après la référence Dombrovsky et al. 2005 (trait noir plein) et coefficient d'absorption du saphir (à droite) d'après la référence Thomas et al. 1988.

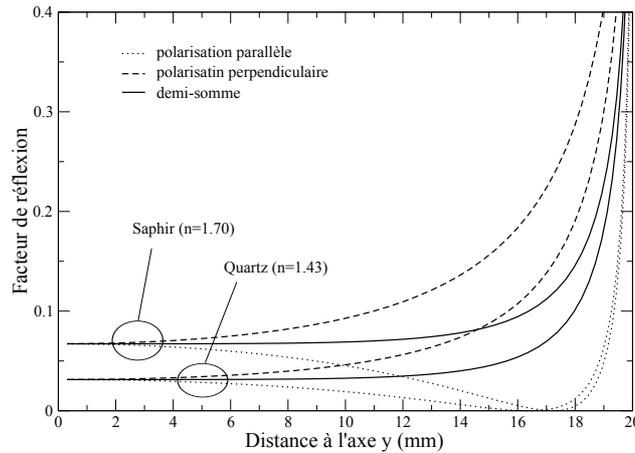


FIGURE II.22 – Facteurs de réflexion d'un rayonnement se propageant du plasma vers le tube.

La figure II.22 montre ces différentes réflectivités en fonction de la distance y à l'axe du plasma pour $n_i = 1$ et $n_t = 1,43$ (quartz) ou $n_t = 1,70$ (saphir). Les angles θ_i et θ_t correspondent dans ce cas-là respectivement aux angles θ_4 et θ_2 de la figure II.17 (rayonnement se propageant du plasma vers le tube). On peut constater sur la figure II.22 que le facteur de réflexion du rayonnement non polarisé demeure sensiblement constant pour des distances à l'axe allant jusqu'à 15 mm et qu'il croît fortement à partir de 17 mm. Ceci rend les mesures incertaines pour de telles directions extrêmement rasantes.

On peut se poser par ailleurs la question de savoir quelle différence il y a entre les facteurs de réflexion aux faces interne et externe du tube. Une telle différence peut résulter en effet des différences entre les angles θ_i et θ_t dans les deux cas. Pour cela, nous montrons sur la figure II.23 les résultats obtenus pour les réflectivités calculées en non-polarisé avec les angles θ_i et θ_t égaux respectivement aux angles θ_4 et θ_2 (face interne du tube) ou aux angles θ'_2 et θ_3 (face externe du tube) de la figure II.16. Là encore, on constate de faibles différences entre les réflectivités des deux interfaces jusqu'à des distances y de l'ordre de 15 mm. Il est alors raisonnable de considérer la même réflectivité pour les deux interfaces. Cette hypothèse n'est cependant pas utilisée dans les développements du paragraphe suivant afin d'avoir plus de précision pour les directions rasantes.

Relation entre luminance mesurée et luminance émise par le plasma et luminance émise par le tube

Pour établir la relation entre ces différentes luminances, nous supposons que la géométrie est parfaitement axisymétrique, ce qui confère, en association avec la réflexion spéculaire selon les lois de Fresnel, une symétrie remarquable pour tenir compte des réflexions multiples. On adopte les notations suivantes (voir aussi figure II.24) : - L^{tr} : Luminance transmise vers le détecteur (grandeur mesurée).

- L_p^e : Luminance émise par une colonne du plasma à la distance y du centre (grandeur que

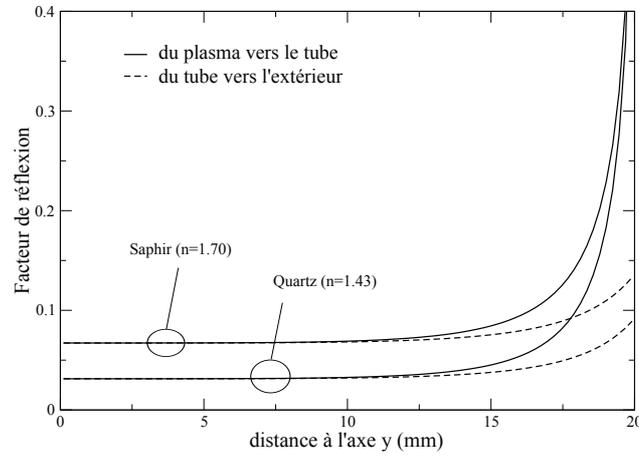


FIGURE II.23 – Facteurs de réflexion non polarisés d'un rayonnement se propageant du plasma vers le tube ou du tube vers l'extérieur.

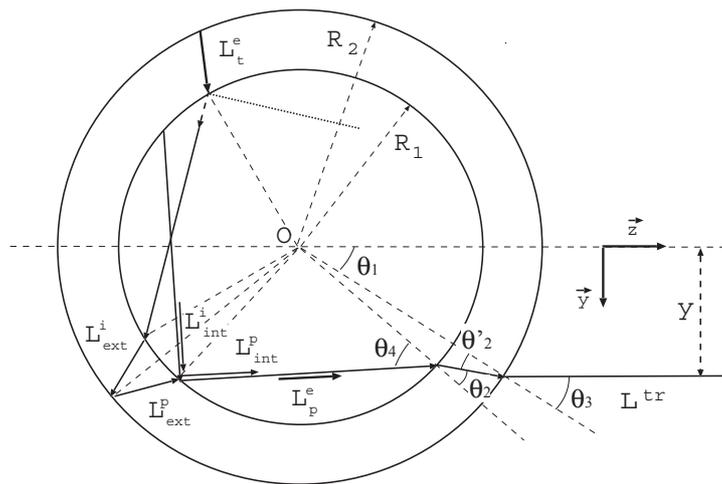


FIGURE II.24 – Réflexions multiples à l'intérieur du tube et notations utilisées pour le calcul de la luminance transmise au spectromètre.

l'on souhaite comparer aux données théoriques) :

$$L_p^e = \int_0^z \kappa_\sigma(z') L_\sigma^0(z') \exp\left(-\int_{z'}^z \kappa_\sigma(z'') dz''\right) dz'. \quad (\text{II.31})$$

- L_t^e : Luminance émise par une colonne du tube. Dans la mesure où le tube est relativement mince optiquement, cette luminance est supposée la même que ce soit pour l'émission vers l'intérieur ou vers l'extérieur du tube.

- L_{int}^i : Luminance incidente sur l'interface interne du tube

- L_{ext}^i : Luminance incidente sur l'interface externe du tube

- L_{int}^p : Luminance partante de l'interface interne du tube

- L_{ext}^p : Luminance partante de l'interface externe du tube

- ρ_p : Facteur de réflexion spéculaire à l'interface du tube pour un rayonnement se propageant du plasma vers le tube. Notons que d'après les relations II.30, ce facteur est égal, pour chacune des polarisations du rayonnement, au facteur de réflexion d'un rayonnement se propageant de l'intérieur du tube vers le plasma, facteur utilisé dans la relation permettant d'exprimer L_{int}^p .

- ρ_t : Facteur de réflexion spéculaire à l'interface du tube pour un rayonnement se propageant du tube vers l'extérieur. Cette réflectivité, ainsi que la précédente, peuvent être calculées, pour chaque distance y à l'axe du plasma et chaque état de polarisation, à partir des relations II.30 et des relations entre les différents angles données au paragraphe II.2.6.

- τ_t : Facteur de transmission d'une colonne du tube (ne tenant pas compte des réflexions aux interfaces).

- τ_p : Facteur de transmission de la colonne de plasma.

Avec ces notations, on obtient les relations suivantes entre les différentes luminances, pour chaque état de polarisation du rayonnement :

$$L^{tr} = (1 - \rho_t) L_{ext}^i \quad (\text{II.32})$$

$$L_{ext}^i = (1 - \rho_p) \tau_t L_{int}^i + L_t^e \quad (\text{II.33})$$

$$L_{int}^i = \tau_p L_{int}^p + L_p^e \quad (\text{II.34})$$

$$L_{int}^p = (1 - \rho_p) \tau_t L_{ext}^p + (1 - \rho_p) L_t^e + \rho_p L_{int}^i \quad (\text{II.35})$$

$$L_{ext}^p = \rho_t L_{ext}^i. \quad (\text{II.36})$$

La résolution de ces équations permet d'obtenir l'expression finale de L^{tr} :

$$L^{tr} = a L_p^e + b L_t^e, \quad (\text{II.37})$$

avec

$$a = \frac{\tau_t(1 - \rho_t)(1 - \rho_p)}{1 - \tau_p[\rho_p + \rho_t\tau_t^2(1 - \rho_p)^2]} \quad b = \frac{(1 - \rho_t)[1 - \tau_p\rho_p + \tau_t\tau_p(1 - \rho_p)^2]}{1 - \tau_p[\rho_p + \rho_t\tau_t^2(1 - \rho_p)^2]}. \quad (\text{II.38})$$

On voit ainsi apparaître la luminance transmise comme une combinaison linéaire des luminances émises par le plasma et par le tube avec des coefficients a et b dépendant de façon complexe des différentes réflectivités et transmittivités. Si on écrit la relation précédente pour chacune des deux polarisations, on obtient :

$$L_{\parallel}^{tr} = a_{\parallel} L_{\parallel p}^e + b_{\parallel} L_{\parallel t}^e, \quad (\text{II.39})$$

$$L_{\perp}^{tr} = a_{\perp} L_{\perp p}^e + b_{\perp} L_{\perp t}^e, \quad (\text{II.40})$$

où les coefficients a_{\parallel} , b_{\parallel} , a_{\perp} et b_{\perp} sont calculés à partir des relations II.38 dans lesquelles les réflectivités ρ_p et ρ_t sont calculées de façon dépendante de l'état de polarisation (relations II.30). Or comme les rayonnements émis par le plasma et par le tube ne sont pas polarisés ($L_{\parallel p}^e = L_{\perp p}^e = \frac{1}{2}L_p^e$ et $L_{\parallel t}^e = L_{\perp t}^e = \frac{1}{2}L_t^e$), on obtient pour la luminance totale transmise :

$$L^{tr} = L_{\parallel}^{tr} + L_{\perp}^{tr} = \frac{1}{2}(a_{\parallel} + a_{\perp})L_p^e + \frac{1}{2}(b_{\parallel} + b_{\perp})L_t^e. \quad (\text{II.41})$$

Afin d'analyser ce résultat et les effets qui en découlent sur nos mesures, nous considérons différents cas de figure dans ce qui suit.

Dans le cas où le plasma peut être supposé optiquement mince ($\tau_p \simeq 1$), ce qui est le cas des zones d'émission de CO₂ au voisinage de 2,7 μm et des bandes harmoniques de CO ($\Delta v=2$), et le tube transparent en volume ($\tau_t \simeq 1$, $L_t^e \simeq 0$, $\rho \neq 0$), l'équation II.38 se réduit à :

$$L^{tr} = \frac{(1 - \rho_t)}{1 - \rho_t(1 - \rho_p)} L_p^e. \quad (\text{II.42})$$

On obtient ainsi une luminance transmise égale, à l'ordre 1 en ρ , à la luminance émise par le plasma. Ceci s'explique simplement par le fait que le rayonnement émis par la colonne de plasma et perdu par réflexions le long du trajet vers le détecteur est compensé par le rayonnement émis par la colonne symétrique de la colonne initiale, par rapport au centre du plasma, puis réfléchi vers le détecteur. La figure II.25 montre le facteur multiplicatif $a = \frac{1}{2}(a_{\parallel} + a_{\perp})$ de l'équation II.41 pour $\tau_t = \tau_p = 1$ et $n=1,7$ (saphir) en fonction de la distance à l'axe du plasma. Ce facteur vaut 0,9952 pour $y=0$ et l'écart à 1 ne dépasse pas 0,0048 pour $y < 19$ mm. C'est pour cette raison que la calibration des mesures à l'aide du corps noir est faite en l'absence de tube.

Dans le cas d'un plasma mince ($\tau_p \simeq 1$) mais d'un tube partiellement absorbant ($\tau_t \neq 1$) comme c'est le cas pour le tube de quartz au voisinage de 3700 cm^{-1} , le facteur multiplicatif devant L_p^e dans l'équation II.41 est en pratique très proche de τ_t . La figure II.25 montre le résultat obtenu pour $n=1,43$ et $\tau_t = 0,8$. Ce facteur vaut alors 0,7903 pour $y=0$ et ne s'écarte pas de plus de 2% de la valeur de τ_t pour $y < 17,7$ mm. Il est alors légitime de corriger la luminance mesurée L^{tr} en la divisant par la transmittivité du tube qui peut être déduite des mesures de transmission corrigées des réflexions aux interfaces. Le facteur de réflexion ρ peut être calculé précisément en se basant sur les données disponibles concernant l'indice optique du quartz et du saphir et qui sont en bon accord avec nos mesures de transmission des tubes dans les zones de transparence.

Dans le cas où le plasma ne peut plus être considéré comme optiquement mince ($\tau_p \neq 1$) comme c'est le cas au voisinage de 4,3 μm , la réflexion du rayonnement émis par le plasma lors de la traversée du tube n'est plus tout à fait compensée par le rayonnement venant de la colonne symétrique. Le facteur a est montré à titre d'exemple sur la figure II.26 pour une transmittivité de plasma $\tau_p=0,1$ et pour deux valeurs de τ_t . Cette figure montre que la simple division de la luminance transmise par τ_t peut conduire, dans nos conditions particulières, à 12% d'erreur pour $y=0$ mm si le plasma est optiquement très épais. Le rapport a/τ_t se révèle par ailleurs très peu sensible à la valeur de τ_t dans l'intervalle $[0,5 - 1]$. Ce rapport est à peu près constant jusqu'à environ $y=15$ mm (chute de 0,88 à 0,86) puis décroît fortement au delà de cette valeur de y .

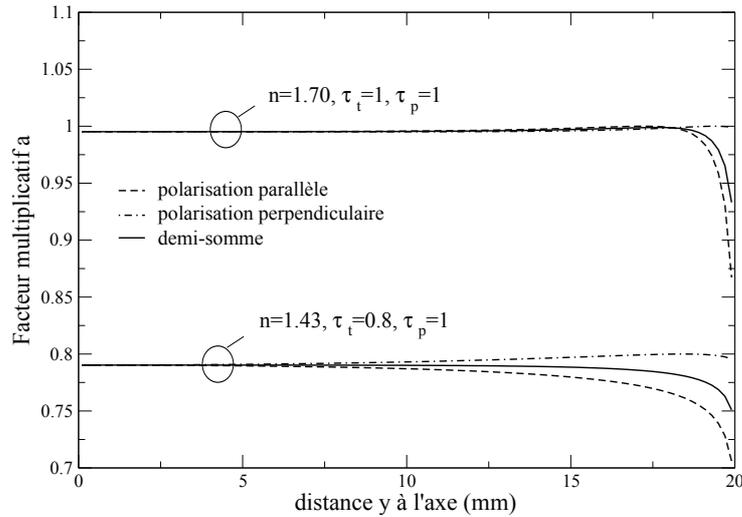


FIGURE II.25 – Facteurs a de la relation $L^{tr} = aL_p^e + bL_t^e$ dans deux configurations où le plasma est supposé optiquement mince.

Les mesures d'émission dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ devront donc être corrigées de l'effet d'auto-absorption, mais la difficulté réside dans le fait qu'il faut connaître au préalable l'épaisseur optique du plasma. Ceci peut être prédit à partir des bases de données théoriques mais ne peut l'être expérimentalement en l'absence de mesures en absorption.

Les figures II.19 et II.20, comme l'équation II.41, montrent par ailleurs que l'émission du tube doit être soustraite de L^{tr} afin de corriger le fond continu. Pour un plasma optiquement mince ($\tau_p \simeq 1$), cette opération de soustraction est rigoureuse dans la mesure où la contribution de l'émission du tube est la même que la torche soit allumée ou éteinte (il ne faut pas qu'il y ait cependant un refroidissement notable du tube avant de mesurer son émission). Par contre si le plasma n'est plus mince, une partie de l'émission par la partie arrière du tube est absorbée par le plasma. La figure II.27 montre le facteur multiplicatif b dans l'équation II.41 pour deux valeurs de τ_p , 1 et 0,1, et pour $\tau_t=0,8$. Les courbes pour $\tau_p=1$ correspondent en principe à ce qui est mesuré après extinction du plasma et l'écart à ces courbes montre les erreurs susceptibles d'être commises en retranchant directement la valeur de l'émission mesurée du tube. La figure II.27 montre que l'on peut surestimer l'émission du tube d'environ 40% pour une transmittivité du plasma de l'ordre de 0,1. Il faut rappeler cependant que cette émission reste elle-même une correction dont l'intensité maximale est de l'ordre de 10% du signal émis par le plasma (voir figures II.19 et II.20). Cette discussion sur l'épaisseur optique du plasma sera reprise après la présentation des résultats expérimentaux.

Le paragraphe suivant décrit le traitement numérique concret des spectres qu'on obtient en sortie du spectromètre en prenant en compte, en particulier, ces effets du tube de confinement.

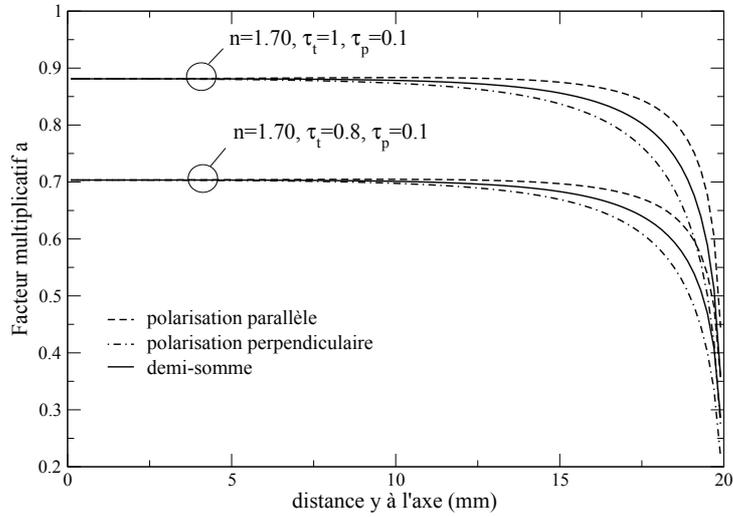


FIGURE II.26 – Facteurs a de la relation $L^{tr} = aL_p^e + bL_t^e$ dans deux configurations où le plasma est optiquement épais.

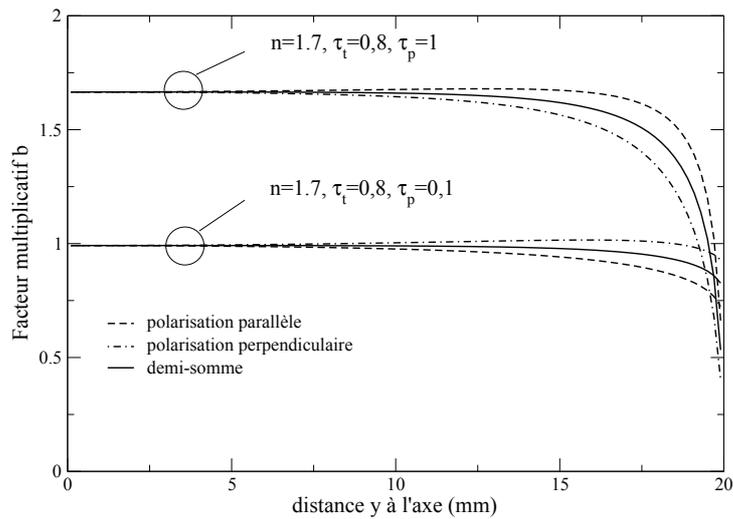


FIGURE II.27 – Coefficient b devant L_t^e dans l'équation II.41 et le même coefficient en l'absence de plasma ($\tau_p=1$) en fonction de la distance à l'axe.

II.3 Traitement du signal

Les spectres obtenus avec le spectromètre ne sont pas immédiatement comparables avec des spectres théoriques. Diverses opérations de post-traitement sont nécessaires avant de pouvoir effectuer de telles comparaisons. Il y a tout d'abord la calibration des mesures dont le but est de transformer les signaux en luminances absolues en $W/(m^2 \cdot sr \cdot (cm^{-1}))$. Ensuite il y a la prise en compte des effets de réflexion, d'absorption et d'émission du tube de confinement qui impacte l'intensité du signal mesuré par rapport au signal réel émis par le plasma.

Comme nous l'avons annoncé précédemment, la température locale du plasma est déterminée à partir de la comparaison des spectres théoriques et expérimentaux de CO (bandes $\Delta v = 2$). Du fait d'un léger décalage spectral (de l'ordre de $10^{-2} cm^{-1}$) entre mesures et données théoriques², la minimisation des écarts entre spectres mesurés et théoriques n'est pas réalisée avec les spectres acquis à haute résolution spectrale, mais avec des spectres expérimentaux légèrement dégradés spectralement afin d'estomper cet effet de décalage et de nous permettre par ailleurs de nous affranchir de la mesure précise de la fonction d'appareil du spectromètre. Ceci implique alors une étape préalable de convolution spectrale.

A cela, il faut ajouter l'inversion par transformée d'Abel qui nous permet de remonter aux spectres d'émission locaux à partir des luminances mesurées. Cette opération n'est pas des moindres mais nécessite la bonne exécution de chacune des opérations précédemment explicitées. Enfin, nous décrirons à la fin de ce paragraphe le détail de la méthode utilisée pour la détermination du profil de température.

II.3.1 Calibration

L'objectif de la calibration est de fournir des mesures absolues des luminances mesurées. Pour cela nous avons utilisé un corps noir (Land infrared, Type R1200P) comme source d'émission de référence dont nous avons fait un spectre après chaque série de mesures sur le plasma. L'intérieur de la cavité du corps noir a été positionnée à chaque fois à la place du plasma. La température du corps noir, mesurée à $\pm 3 K$, est choisie de telle façon que la plus grande partie de l'énergie soit rayonnée dans la zone spectrale que l'on souhaite calibrer. Le deuxième critère pris en considération est celui de l'intensité du signal détecté par le détecteur que l'on a cherché à maximiser tout en évitant la saturation de ce dernier. Cela dépend évidemment des réglages des amplificateurs analogiques et numériques. Ces critères ont conduit à un réglage de la température du corps noir autour de 950 K ce qui donne un maximum de signal aux environs de $3 \mu m$. L'utilisation d'un filtre optique passe-haut dans le spectromètre lors de la campagne de mesures faite avec les tubes en saphir a requis l'augmentation des gains analogiques du détecteur. Cela nous a conduit à diminuer la température du corps noir pour cette campagne de mesures à 850 K.

Concrètement, la calibration a consisté à diviser le signal obtenu avec le plasma par celui obtenu avec le corps noir afin de supprimer l'impact de la fonction d'appareil puis à le multiplier par la fonction de Planck pour retrouver un spectre de luminances en

2. ce décalage peut résulter par exemple d'un léger désalignement optique ou, dans le cas des mesures à l'air libre, des variations de l'indice de réfraction de l'air entre la longueur d'onde du laser He-Ne qui commande l'échantillonnage des mesures et les longueurs d'onde de travail.

$W.m^{-2}.sr^{-1}.(cm^{-1})^{-1}$. Les signaux calibrés sont ainsi obtenus par

$$I_{\sigma}^{cal} = \frac{I_{\sigma}^{mes}}{I_{CN}^0} L_{\sigma}^0(T_{CN}) \quad (\text{II.43})$$

où $L_{\sigma}^0(T_{CN})$ est la luminance du corps noir donnée par la loi de Planck

$$L_{\sigma}^0(T_{CN}) = \frac{2hc^2 10^8 \sigma^3}{exp(\frac{100hc}{kT_{CN}} \sigma) - 1} \quad (\text{II.44})$$

avec T_{CN} la température du corps noir en kelvin, σ le nombre d'onde en cm^{-1} , h la constante de Planck ($h = 6,626068 \times 10^{-34} m^2.kg.s^{-1}$), c la vitesse de la lumière ($c = 299792458 m.s^{-1}$), et k la constante de Boltzmann ($k = 1,3806503 \times 10^{-23} m^2.kg.s^{-2}.K^{-1}$).

Lissage

Afin d'effectuer cette opération de calibration correctement, il convient de s'affranchir au maximum du bruit de mesure sur le spectre du corps noir. Cela est réalisé par une moyenne glissante sur l'ensemble du spectre (sur 200 points qui couvrent un intervalle d'environ $6 cm^{-1}$) dans les zones spectrales exemptes d'absorption par l'air. La figure II.28 montre une courbe typique de spectre du corps noir à 950 K avec le trajet optique à l'air libre à gauche et sous vide à droite ainsi que les spectres lissés correspondant. On peut observer l'impact de l'absorption de la colonne d'air à pression atmosphérique située entre le corps noir et le détecteur sur la figure de gauche. L'absorption résiduelle que l'on peut observer sur la figure de droite est due à l'air ambiant présent dans l'orifice de sortie du corps noir lui-même. Lors du lissage, des points où l'absorption résiduelle par l'air est négligeable ont été préalablement sélectionnés pour permettre d'interpoler linéairement le signal sur ces parties du spectre afin de supprimer complètement ces raies d'absorption. L'équation II.43 devient alors :

$$I_{\sigma}^{cal} = \frac{I_{\sigma}^{mes}}{I_{\sigma}^{CN,lisse}} L_{\sigma}^0(T_{CN}). \quad (\text{II.45})$$

Il est à noter sur la figure II.28 que les mesures avec un trajet optique sous vide comportent des oscillations importantes, surtout pour les faibles nombres d'onde. Ces oscillations résultent d'un effet Fabry-Pérot lié à la fenêtre en fluorine utilisée pour fermer la tube de mise sous vide. L'utilisation d'une fenêtre inclinée aurait permis d'atténuer cet effet mais cela aurait augmenté le volume de la zone que l'on ne pouvait plus mettre sous vide.

II.3.2 Fond continu et effets du tube de confinement

Avant de revenir à la source principale du fond continu qui est l'émission du tube de confinement, nous discutons tout d'abord un phénomène observé principalement lors de l'utilisation des tubes en saphir.

La figure II.29 montre un signal d'émission relativement important entre 4000 et $4800 cm^{-1}$ qui impacte les bandes $\Delta v = 2$ de CO. On distingue en particulier deux têtes de bandes

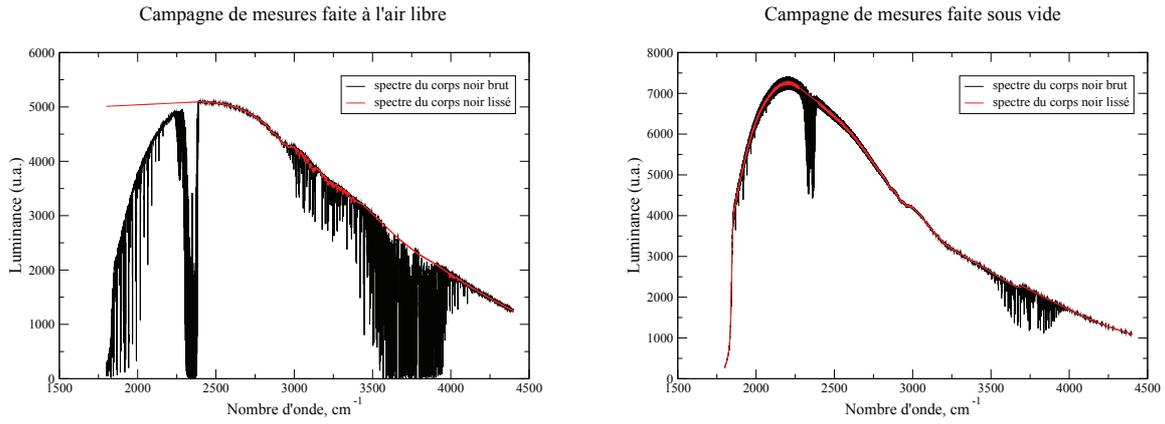


FIGURE II.28 – Spectre de corps noir mesuré à 950K pour un trajet optique à l'air libre à gauche (~ 2 m de colonne atmosphérique) et sous vide à droite.

situées à 4770,7 et 4794,5 cm^{-1} qui correspondent en fait exactement aux doubles des fréquences des têtes de bandes dans la zone de CO_2 à 4,3 μm . On voit apparaître plus loin (autour de 5000 cm^{-1}) de l'émission de CO_2 dans des bandes de type $2\nu_1 + \nu_3$ mais dont l'impact sur les bandes de CO est plus faible.

Le signal dû à CO_2 entre 4000 et 4800 cm^{-1} peut s'expliquer en fait par une réflexion par une partie du montage optique du faisceau recombiné retournant vers la source. Cette réflexion va donc retraverser le spectromètre et de nouveau interférer. Si l'on note R le coefficient de réflexion totale sur le montage optique en amont du spectromètre, I_σ^0 l'intensité provenant de la source, et I_σ^1 le signal obtenu en sortie du spectromètre retournant à la source, alors le signal qui entre dans le spectromètre n'est plus I_σ^0 mais $I_\sigma^0 + R I_\sigma^1$ où I_σ^1 vaut, pour une différence de marche donnée et en supposant des éléments optiques parfaits dans le spectromètre :

$$I_\sigma^1 = \frac{I_\sigma^0}{4} \{1 + \cos(2\pi\delta\sigma)\} \quad (\text{II.46})$$

En réécrivant l'équation II.7 en prenant en compte le fait que I_σ^0 est maintenant $I_\sigma^0 + R I_\sigma^1$ on obtient l'interférogramme :

$$I_\sigma(\delta) = \frac{I_\sigma^0}{4} \left\{1 + \frac{R}{2}\right\} \cos(2\pi\delta\sigma) + \frac{R I_\sigma^0}{8} \frac{1}{4} \cos(4\pi\delta\sigma) \quad (\text{II.47})$$

Cette équation fait apparaître le nombre d'onde double que l'on observe sur notre spectre, même s'il est amoindri en amplitude d'un facteur important. Il s'agit donc d'une bande *artificielle* dont on doit également limiter les effets. Cela a été fait concrètement en réalisant deux séries de mesures similaires lors de la dernière campagne utilisant des tubes en saphir. La différence entre les deux séries consiste en l'utilisation d'un filtre optique qui coupe l'émission de CO_2 au voisinage de 4,3 μm . Néanmoins, pour les deux premières campagnes de mesures avec des tubes en quartz, nous avons dû soustraire cette bande parasite lors du post-traitement en plus de l'émission du tube. Il est à noter cependant que son effet est bien moindre dans ce cas-là puisque le quartz coupe déjà naturellement une grande partie de l'émission de CO_2 au voisinage de 4,3 μm .

On distingue dans la suite le traitement des mesures faites avec un tube de confinement en quartz de celles faites avec un tube de confinement en saphir.

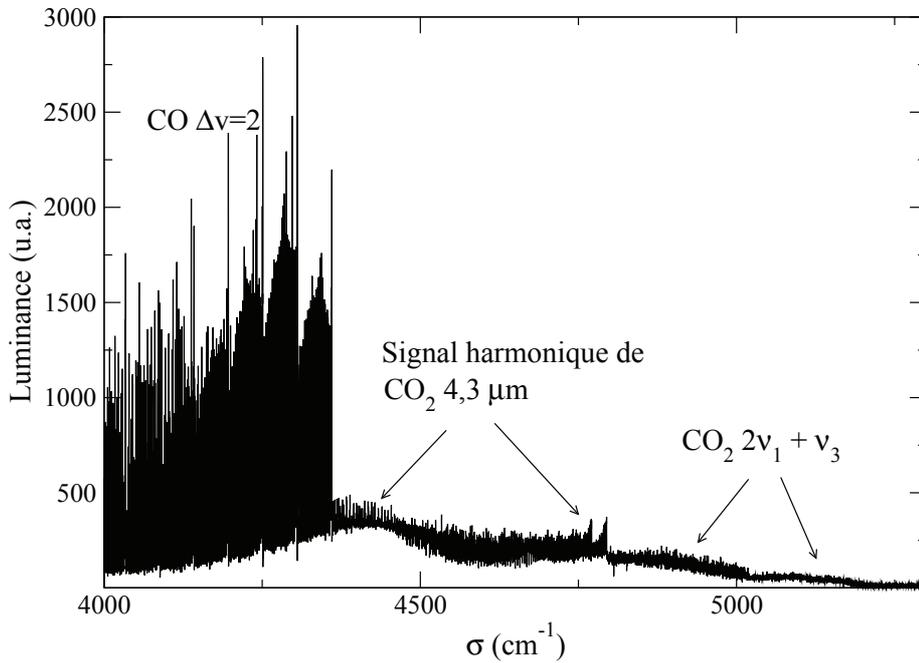


FIGURE II.29 – Spectre d'émission à une hauteur de 6mm au dessus de la cavité au centre du plasma pour un confinement avec un tube en saphir montrant le dépliement de la zone d'émission de CO_2 à $4,3 \mu$ à une fréquence double.

Tubes en quartz

Dans le cas du confinement du plasma avec un tube en quartz, l'émission et l'absorption de ce tube en dessous de 2900 cm^{-1} prévient toute exploitation de la bande d'émission de CO_2 à $4,3 \mu\text{m}$. Au dessus de cette valeur, le plasma peut être considéré comme optiquement mince. Aussi peut-on rigoureusement soustraire l'émission du tube.

Dans la zone $2900\text{-}3800 \text{ cm}^{-1}$, le fond continu n'est dû qu'à l'émission du tube et on soustrait donc cette dernière aux mesures. Précisons ici qu'une seule mesure d'émission du tube peut être faite en fin de campagne de mesures à cause du refroidissement extrêmement rapide de celui-ci. On corrige donc l'émission du tube à travers tout le plasma en ajustant l'émission du tube mesurée au centre pour chaque mesure. Des mesures faites au centre et sur le bord du tube ont montré que les spectres d'émission étaient proportionnels, seule l'épaisseur de la paroi varie de l'un à l'autre. Nous avons aussi corrigé les spectres de l'absorption du tube dans cette zone spectrale. Comme nous l'avons expliqué au paragraphe II.2.6, il suffit de diviser le signal par la transmittivité du tube préalablement corrigé de ses réflexions. Aussi le traitement de l'effet du tube devient-il dans cette zone spectrale :

$$I_\sigma = (I_\sigma^{cal} - I_\sigma^{cal,tube}) \frac{(1 - \rho)^2}{\tau_\sigma} \quad 2900 < \sigma < 3800 \quad (\text{II.48})$$

où $I_\sigma^{cal,tube}$ est l'émission du tube calibré avec le corps noir. Le facteur corrigeant la réflexion aux interfaces $(1 - \rho)^2$ est considéré constant d'après la figure II.18 et estimé à 0,934 pour

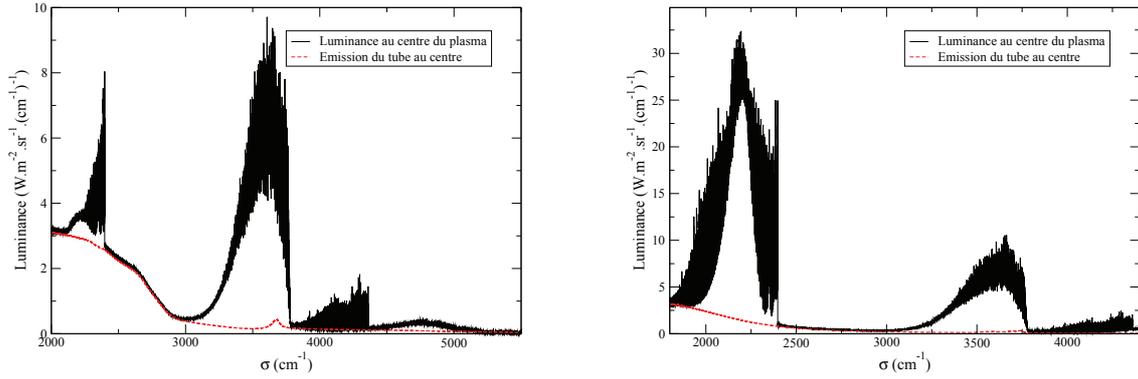


FIGURE II.30 – Mesures effectuées 20mm au dessus de la cavité au centre et au bord pour un confinement avec un tube en quartz (à gauche) et en saphir (à droite).

les tubes en quartz. La transmittivité τ_σ est celle représentée sur cette même figure. Notons que le rapport $\tau_\sigma/(1 - \rho)^2$ est égal, à l'ordre 2 en ρ , à la transmittivité notée τ_i dans le paragraphe II.2.6.

Dans la zone des bandes d'émission $\Delta v = 2$ de CO (soit au dessus de 3800 cm^{-1} même si concrètement nous n'avons exploité CO qu'au dessus de 4000 cm^{-1}), la figure II.18 montre que l'absorption du tube est négligeable. Par conséquent il suffisait de soustraire l'émission du tube dans cette zone. Cependant, nous avons préféré ajuster un polynôme d'ordre 2 afin de supprimer d'un seul coup l'émission du tube et la contribution *artificielle* des bandes de CO_2 . Pour cela, on a choisi trois points dans des zones de CO dépourvues de raies afin de calculer les coefficients du polynôme interpolateur. Ces points sont situés à $4012,00 \text{ cm}^{-1}$, $4253,80 \text{ cm}^{-1}$ et $4375,00 \text{ cm}^{-1}$. Pour chacun, le signal expérimental est moyenné sur un intervalle spectral dont l'étendue a été choisie telle qu'aucune aile de raie ne soit incluse dans cette moyenne, soit donc tel que l'on soit sûr que seul le continuum est pris en compte. Cela permet de lisser le bruit de mesure en ces trois points. Au sein des bandes de CO cela implique des intervalles inférieurs à 1 cm^{-1} (soit quelques dizaines de points). Le traitement du fond continu dans la zone des bandes de CO peut ainsi s'écrire :

$$I_\sigma = I_\sigma^{\text{cal}} - a\sigma^2 - b\sigma - c \quad 4000 < \sigma < 4400 \quad (\text{II.49})$$

où a, b, c sont calculés de telle sorte que I_σ s'annule pour les trois points choisis.

Tubes en saphir

Dans le cadre des mesures effectuées avec un tube de confinement en saphir, la figure II.18 montre que l'absorption du tube est négligeable au dessus de 2500 cm^{-1} . Par conséquent, l'absorption n'est corrigée que pour la zone à $4,3 \mu\text{m}$. Le traitement du fond continu pour ces mesures devient donc :

$$I_\sigma = (I_\sigma^{\text{cal}} - I_\sigma^{\text{cal,tube}}) \frac{(1 - \rho)^2}{\tau} \quad 1800 < \sigma < 2500 \quad (\text{II.50})$$

$$I_\sigma = I_\sigma^{\text{cal}} - a\sigma^2 - b\sigma - c \quad 2700 < \sigma < 4000 \quad (\text{II.51})$$

$$I_\sigma = I_\sigma^{cal} - a'\sigma^2 - b'\sigma - c' \quad 4000 < \sigma < 4400 \quad (\text{II.52})$$

où a, b, c et a', b', c' sont calculés en annulant I_σ sur deux trios de points choisis dans la zone spectral à $2,7 \mu\text{m}$ et des bandes $\Delta v = 2$: ($2725,00 \text{ cm}^{-1}$, $2875,00 \text{ cm}^{-1}$, $3877,00 \text{ cm}^{-1}$) et ($4012,00 \text{ cm}^{-1}$, $4253,80 \text{ cm}^{-1}$, $4375,00 \text{ cm}^{-1}$) respectivement. Le facteur corrigeant la réflexion aux interfaces $(1 - \rho)^2$ est également considéré constant d'après la figure II.18 et estimé à $0,856$ pour les tubes en saphir.

II.3.3 Convolution spectrale

La détermination du profil de températures dans le plasma repose sur la minimisation des écarts entre les spectres d'émission locaux des bandes harmoniques de CO $\Delta v=2$ obtenus théoriquement et expérimentalement. La comparaison des spectres doit cependant être faite avec la même résolution spectrale. L'utilisation de la résolution expérimentale (de l'ordre de $0,1 \text{ cm}^{-1}$) s'est avérée délicate dans la mesure où nous avons observé systématiquement un léger décalage des centres des raies par rapport aux données théoriques. Ce décalage peut provenir d'un léger désalignement optique mais également, pour les mesures faites à l'air libre, de la différence entre les indices de l'air à la longueur d'onde du laser He-Ne utilisé pour l'échantillonnage des mesures et aux longueurs d'onde correspondant aux mesures des spectres. Il reste néanmoins bien plus faible que la résolution spectrale des mesures, ce qui est conforme aux spécifications du spectromètre. Pour les mesures faites à l'air libre ce décalage est d'environ $0,025 \text{ cm}^{-1}$, et pour les mesures faites sous vide et atmosphère neutre il est compris entre $0,0085 \text{ cm}^{-1}$ et $0,03 \text{ cm}^{-1}$ suivant le tube de confinement utilisé et la hauteur où ont été faites les mesures. Nous avons corrigé systématiquement ce décalage avant la comparaison des spectres théoriques et expérimentaux mais, malgré cela, il s'est avéré qu'il n'était pas rigoureusement constant dans toute la zone spectrale exploitée.

Nous avons alors préféré effectuer la comparaison entre spectres théoriques et expérimentaux après les avoir convolués par une fonction plus large que la résolution expérimentale de façon à gommer le petit décalage subsidiaire. Cette fonction doit être cependant assez fine de façon à conserver la structure rotationnelle des bandes. Nous avons en pratique utilisé une fonction triangle de largeur $0,8 \text{ cm}^{-1}$ à la base, ce qui est plus petit que la distance $2B_v$, de l'ordre de $3,8 \text{ cm}^{-1}$, séparant en ordre de grandeur deux raies rotationnelles de CO, mais suffisamment grand devant la résolution spectrale expérimentale de façon à pouvoir considérer qu'on compare bien des spectres à la même résolution.

En pratique, nous convoluons le signal calibré I^{cal} en calculant numériquement l'intégrale :

$$I_{conv}(\sigma_0) = (I \circ g)(\sigma_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} I^{cal}(\sigma)g(\sigma_0 - \sigma) d\sigma \quad (\text{II.53})$$

où la fonction de convolution triangulaire $g(\sigma)$ est donnée par :

$$\begin{cases} g(\sigma) = \frac{1}{2\gamma_{conv}} \left(1 - \frac{\sigma}{2\gamma_{conv}}\right) & \text{si } 0 \leq \sigma \leq 2\gamma_{conv} \\ g(\sigma) = \frac{1}{2\gamma_{conv}} \left(1 + \frac{\sigma}{2\gamma_{conv}}\right) & \text{si } -2\gamma_{conv} \leq \sigma \leq 0 \\ g(\sigma) = 0 & \text{si } |\sigma| \geq 2\gamma_{conv} . \end{cases} \quad (\text{II.54})$$

$\gamma_{conv} = 0,2 \text{ cm}^{-1}$ désigne ici la demi-largeur à mi-hauteur du triangle. Cette fonction vérifie bien la relation de normalisation $\int_{-\infty}^{+\infty} g(\sigma) d\sigma = 1$.

II.3.4 Inversion d'Abel

Les mesures de spectres sur la torche ne peuvent être que des mesures de luminances, c'est à dire l'émission du plasma intégrée sur tout le chemin optique. Les spectres théoriques sont simulés localement à partir des bases de données spectroscopiques pour une température donnée. Pour effectuer des comparaisons entre les spectres théoriques et expérimentaux, deux choix s'offrent à nous. Le premier est de comparer des luminances et dans ce cas il nous faut intégrer les spectres théoriques sur un chemin optique afin d'obtenir des luminances. Mais pour cela il nous faut connaître le profil de température sur lequel on réalise l'intégration des spectres locaux. L'alternative est de déterminer les spectres d'émission locaux à partir des spectres mesurés par transformée d'Abel. Cette transformation est dans tous les cas nécessaire pour les bandes de CO $\Delta v = 2$ qui nous serviront à déterminer les températures locales dans le plasma. On présente dans cette partie la méthode utilisée pour effectuer cette transformation d'Abel dans les zones spectrales où le milieu émetteur peut être supposé optiquement mince.

Symétrisation

Le plasma qui est observé est supposé, de par son confinement et l'injection des gaz, à symétrie axiale. A cause du bruit de mesure, il n'est pas parfaitement symétrique. Pour corriger cette légère dissymétrie, le signal est d'abord symétrisé par rapport à l'axe du plasma. Pour une longueur d'onde donnée, la position de l'axe de symétrie est repérée entre 20% du minimum de signal (*Down*) et 90% du maximum de signal (*Up*). La figure II.31 montre l'allure spatiale de l'émission pour deux longueurs d'ondes dans la zone spectrale des bandes $\Delta v = 2$ de CO. On appellera la branche G la partie du signal comprise entre *Down* et *Up* située à gauche du maximum de signal. On appellera la branche D son pendant situé à droite du maximum. Les signaux sont alors calculés par interpolation sur ces branches G et D en 10 points dont les hauteurs sont espacées régulièrement entre les limites *Down* et *Up*. L'axe de symétrie à une hauteur donnée est alors défini par la moyenne des indices des branches G et D pour cette hauteur. La valeur de l'indice correspondant à l'axe de symétrie pour une longueur d'onde donnée est alors la moyenne des valeurs obtenues pour chaque hauteur. Lorsque la position de l'axe a été déterminée pour chaque longueur d'onde, une moyenne est faite sur les axes de toutes les longueurs d'ondes pour lesquelles le signal maximal est supérieur à 10% du maximum obtenu sur l'intervalle spectral traité. Une fois cet axe moyen déterminé (Axe de Symétrie sur la figure II.31), le signal est symétrisé en attribuant au point d'indice i la valeur moyenne du signal de part et d'autre de l'axe de symétrie moyen pour toutes les longueurs d'ondes de l'intervalle traité.

Filtrage spatial

Avant de pouvoir procéder à l'inversion des spectres à proprement parler, nous avons filtré le signal spatial pour chaque longueur d'onde afin de nous débarrasser du bruit de mesure, sur le bord du plasma en particulier puisque le rapport signal sur bruit y est très faible. Parmi les filtres testés par C. Deron, celui de Butterworth a été retenu pour sa bande passante très plate et sa décroissance rapide au-delà de celle-ci (Deron 2003). Sa fonction de transfert à

l'ordre n s'écrit

$$|H(\omega)|^2 = \frac{1}{1 + \left(\frac{\omega}{\omega_c}\right)^{2n}} \quad (\text{II.55})$$

où ω_c est la fréquence de coupure du filtre. Son utilisation requiert l'ajustement de cette fréquence de coupure de façon à supprimer le bruit tout en modifiant le moins possible l'amplitude du signal. Là encore le signal est filtré longueur d'onde par longueur d'onde. Les paramètres retenus après quelques tests ont été $n = 2$ et $\omega_c = 0,4$. La figure II.31 montre le signal obtenu après symétrisation et filtrage au centre du plasma pour deux longueurs d'onde différentes : une raie de faible amplitude ($\sigma = 4043,12 \text{ cm}^{-1}$, bande 5-3, J=14, branche P) et une de forte amplitude ($\sigma = 4284,88 \text{ cm}^{-1}$, bande 3-1, J=27, branche R).

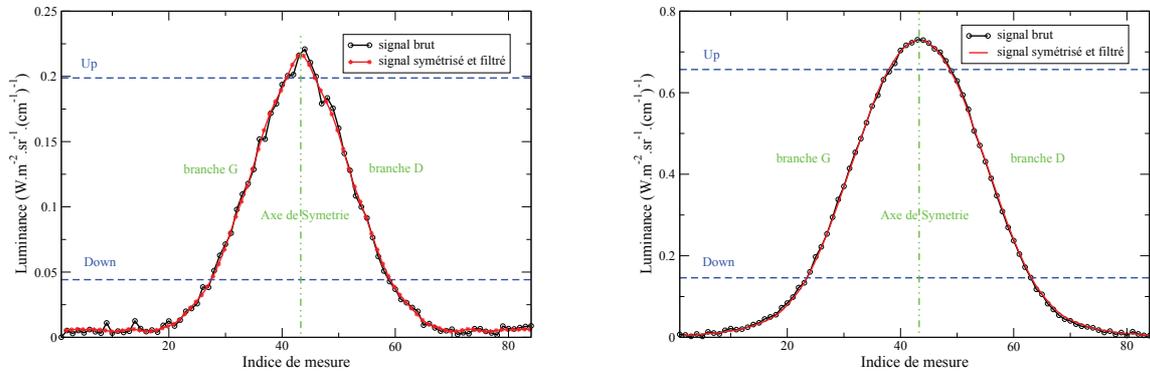


FIGURE II.31 – Courbes montrant les signaux obtenus après symétrisation et filtrage du signal pour $\sigma = 4043,12 \text{ cm}^{-1}$ et $\sigma = 4284,88 \text{ cm}^{-1}$ comparés aux signaux bruts (signal à 6 mm de hauteur, chemin optique sous vide et atmosphère neutre).

Transformée d'Abel

Une fois les signaux symétrisés et filtrés, il nous est possible de les traiter par transformée d'Abel. La transformée d'Abel est un procédé mathématique qui permet de reconstituer un signal local à partir d'un ensemble de signaux intégrés en géométrie cylindrique. On considère un plasma axisymétrique de rayon R_p et découpé en n couches isothermes comme indiqué sur la figure II.32. Si le plasma peut être considéré comme optiquement mince pour un nombre d'onde σ donné, la luminance $I_\sigma(y)$ émise par le plasma à une distance y du centre et mesurée par le détecteur en sortie du spectromètre est donnée par

$$I_\sigma(y) = 2 \int_y^{R_p} J_\sigma(r) \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \quad (\text{II.56})$$

où $J_\sigma(r)$ est le coefficient d'émission local (en $W.m^{-3}.sr^{-1}.(cm^{-1})^{-1}$) de la couche isotherme située à la distance r du centre du plasma. Ce coefficient d'émission peut être calculé à partir

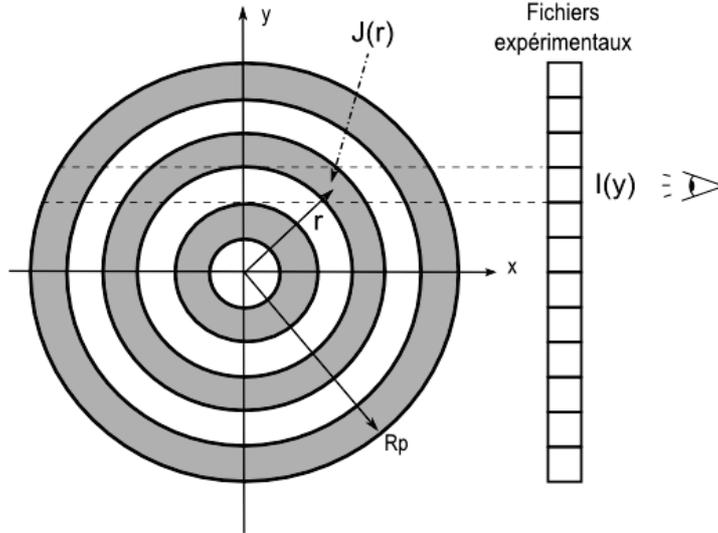


FIGURE II.32 – Principe de l'inversion par transformée d'Abel.

de $I_\sigma(y)$ par inversion d'Abel suivant l'équation

$$J_\sigma(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{R_p} \frac{dI_\sigma(y)}{dy} \frac{dy}{\sqrt{y^2 - r^2}} \quad (\text{II.57})$$

C. Deron a testé et présenté plusieurs méthodes d'inversion dans sa thèse (Deron 2003). La méthode qu'elle a retenue et que l'on utilise ici est la méthode d'inversion par splines cubiques. Pour un nombre d'onde donné, le signal expérimental est interpolé par un polynôme d'ordre 3 défini par morceaux entre deux points équidistants de mesure. La transformée d'Abel du signal se limite donc au calcul d'intégrales du type

$$Q_k(\alpha, \beta) = \int_\alpha^\beta \frac{y^k}{\sqrt{y^2 - \alpha^2}} dy \quad \text{pour } k \leq 2 \quad (\text{II.58})$$

où $0 \leq \alpha \leq \beta \leq R_p$, ce qui donne analytiquement

$$\begin{cases} Q_0(\alpha, \beta) = \ln\left(\frac{\beta}{\alpha} + \sqrt{\left(\frac{\beta}{\alpha}\right)^2 - 1}\right) & \text{pour } 0 < \alpha \leq \beta \\ Q_1(\alpha, \beta) = \sqrt{\beta^2 - \alpha^2} & \text{pour } 0 \leq \alpha \leq \beta \\ Q_2(\alpha, \beta) = \frac{\alpha^2}{2} Q_0(\alpha, \beta) + \frac{\beta}{2} Q_1(\alpha, \beta) & \text{pour } 0 \leq \alpha \leq \beta \end{cases} \quad (\text{II.59})$$

Considérons le polynôme

$$S_\sigma^j(y) = \sum_{k=0}^3 a_k^j y^k \quad (\text{II.60})$$

comme celui décrivant le signal expérimental I_σ entre deux mesures $[y_j; y_{j+1}]$, soit tel que $S_\sigma^j(y_j) = I_\sigma(y_j)$ et $S_\sigma^j(y_{j+1}) = I_\sigma(y_{j+1})$. La définition du polynôme interpolateur, et donc

la détermination des coefficients a_i^j , s'appuie sur une formulation analogue à celle des moments :

$$\begin{aligned}
 S_\sigma^j(y) &= \frac{M_j}{6\Delta y}(y_{j+1} - y)^3 + \frac{M_{j+1}}{6\Delta y}(y - y_j)^3 \\
 &\quad + \left(\frac{I_\sigma(y_{j+1})}{\Delta y} - \frac{M_{j+1}\Delta y}{6}\right)(y - y_j) \\
 &\quad + \left(\frac{I_\sigma(y_j)}{\Delta y} - \frac{M_j\Delta y}{6}\right)(y_{j+1} - y)
 \end{aligned} \tag{II.61}$$

pour $j = 1$ à n , où n est le nombre de mesures sur la moitié du plasma (ie. la moitié des points de $I_\sigma(y)$), et $\Delta y = y_{j+1} - y_j = C^{te}$ l'écart entre deux points de mesure. Cette formulation assure la continuité de S_σ^j et de sa dérivée seconde :

$$\begin{cases}
 S_\sigma^{j-1}(y_j) = S_\sigma^j(y_j) = I_\sigma(y_j) \\
 S_\sigma^{j+1}(y_{j+1}) = S_\sigma^j(y_{j+1}) = I_\sigma(y_{j+1})
 \end{cases} \quad \text{continuité de } S \tag{II.62}$$

$$\begin{cases}
 S_\sigma^{(2)j-1}(y_j) = S_\sigma^{(2)j}(y_j) = M_j \\
 S_\sigma^{(2)j+1}(y_{j+1}) = S_\sigma^{(2)j}(y_{j+1}) = M_{j+1}
 \end{cases} \quad \text{continuité de la dérivé seconde } S^{(2)}$$

La condition sur la continuité de la dérivée première s'écrit

$$\begin{cases}
 S_\sigma^{(1)j-1}(y_j) = S_\sigma^{(1)j}(y_j) \\
 S_\sigma^{(1)j+1}(y_{j+1}) = S_\sigma^{(1)j}(y_{j+1})
 \end{cases} \quad \text{continuité de la dérivé première } S^{(1)} \tag{II.63}$$

ce qui conduit à

$$M_{j-1} + 4M_j + M_{j+1} = \frac{6}{(\Delta y)^2}(I_\sigma(y_{j-1}) - 2I_\sigma(y_j) + I_\sigma(y_{j+1})) \quad \text{pour } 1 \leq j \leq n \tag{II.64}$$

Pour résoudre complètement le système, il nous manque une condition au centre du plasma ($j = 0$) et sur le bord du plasma ($j = n + 1$). Ainsi, afin de déterminer complètement $S_\sigma^j(y)$ pour $1 \leq j \leq n$ et les coefficients a_k^j associés, on impose une dérivée nulle au centre et un prolongement linéaire au bord. Cela se traduit, si on suppose que le premier point de mesure y_1 est situé à la distance $y = \Delta y/2$ du centre du plasma, par les équations suivantes :

$$\begin{cases}
 I_\sigma(y_0) = I_\sigma(y_1) \\
 M_0 = M_1 \\
 M_{n+1} = 0 \\
 I_\sigma(y_{n+1}) = 2I_\sigma(y_n) - I_\sigma(y_{n-1})
 \end{cases} \tag{II.65}$$

En substituant les équations II.65 dans le système II.64 pour $j = 1$ et $j = n$ on peut calculer les M_j à partir des $I_\sigma(y_j)$

$$\begin{pmatrix} M_1 \\ \vdots \\ M_j \\ \vdots \\ M_n \end{pmatrix} (y) = (B) \begin{pmatrix} I_\sigma(y_1) \\ \vdots \\ I_\sigma(y_j) \\ \vdots \\ I_\sigma(y_n) \end{pmatrix} \tag{II.66}$$

où la matrice (B) , de taille $n \times n$, est donnée par

$$(B) = \frac{6}{(\Delta y)^2} \begin{pmatrix} 5 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & 4 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & 4 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 1 & 4 \end{pmatrix}^{-1} \begin{pmatrix} -1 & 1 & 0 & \dots & 0 \\ 1 & -2 & 1 & \dots & 0 \\ \vdots & & \ddots & & \vdots \\ 0 & \dots & 1 & -2 & 1 \\ 0 & \dots & 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (\text{II.67})$$

En combinant les équations II.60 et II.61, on obtient ensuite l'expression des coefficients a_k^j en fonction des M_j et des $I_\sigma(y_j)$:

$$\begin{cases} a_0^j = \frac{y_{j+1}I_\sigma(y_j)}{\Delta y} - \frac{y_j I_\sigma(y_{j+1})}{\Delta y} + \frac{\Delta y(M_{j+1}y_j - M_j y_{j+1})}{6} + \frac{M_j y_{j+1}^3 - M_{j+1} y_j^3}{6\Delta y} \\ a_1^j = \frac{I_\sigma(y_{j+1}) - I_\sigma(y_j)}{\Delta y} + \frac{\Delta y(M_j - M_{j+1})}{6} + \frac{M_{j+1} y_j^2 - M_j y_{j+1}^2}{2\Delta y} \\ a_2^j = \frac{M_j y_{j+1} - M_{j+1} y_j}{2\Delta y} \\ a_3^j = \frac{M_{j+1} - M_j}{6\Delta y} \end{cases} \quad (\text{II.68})$$

En utilisant les équations II.58 et II.60, on peut alors calculer l'émission $J_\sigma(r_i)$ de la couche isotherme située à une distance $r_i = y_i$ du centre du plasma pour le nombre d'onde σ par

$$J_\sigma(r_i) = -\frac{1}{\pi} \sum_{j=i}^{n-1} \sum_{k=1}^3 k a_k^j [Q_{k-1}(r_i, r_{j+1}) - Q_{k-1}(r_i, r_j)] \quad (\text{II.69})$$

II.3.5 Détermination de la température

Il a été montré que les plasmas formés dans la torche sont à l'équilibre thermodynamique local (ETL), au moins dans la région centrale qui a été étudiée par spectroscopie d'émission dans le visible et l'UV (Babou 2007). Dans ces conditions, l'état thermodynamique des molécules est caractérisé par une température unique $T = T_r = T_v = T_{tr}$ représentative de tous les degrés internes des molécules (vibration, rotation et translation, ici). Pour déterminer la température en un point du plasma, l'idée est d'utiliser l'émission des bandes $\Delta v = 2$ de CO qui sont bien connues et pour lesquelles nous disposons de bases de données spectroscopiques précises. Nous utilisons en pratique une base constituée des intensités de raies calculées par Chackerian et Tipping (Chackerian et Tipping 1983) et des positions déduites des coefficients de Dunham calculés par Guelachvili et al (Guelachvili *et al.* 1983). Nous utilisons par ailleurs les coefficients d'élargissement collisionnels des raies de CO donnés dans la référence Hartmann *et al.* 1988 pour différents partenaires de collision. La fonction de partition utilisée correspond au modèle simple de l'oscillateur harmonique avec $w=2143,27 \text{ cm}^{-1}$ qui est en très bon accord (écarts de moins de 3% pour des températures allant jusqu'à 7000 K) avec les fonctions de partition calculées de manière plus précise (Babou *et al.* 2009; Capitelli *et al.* 2005; Mac Bride et Gordon 2002).

Nous avons préféré utiliser ces données pour CO plutôt que la base HITRAN (Rothman

et al. 2009) réputée très fiable puisque dans cette dernière, dédiée principalement aux applications atmosphériques, les raies d'énergies élevées ne sont pas forcément toutes recensées. En effet les niveaux vibrationnels et rotationnels des transitions sont limités respectivement à $v' = 3$ et $J = 67$ dans cette base. Les niveaux considérés dans la base que nous utilisons vont jusqu'à $v' = 10$ et $J = 116$. Nous avons cependant vérifié que pour les transitions recensées dans HITRAN-2008, les écarts avec les intensités des raies calculées par Chackerian et Tipping ne dépassent pas 2 à 3%.

Plusieurs méthodes permettent a priori de déduire la température du milieu à partir de son spectre d'émission locale. Si on souhaite s'affranchir de la connaissance de la concentration en espèce émettrice, il est préférable d'utiliser la forme d'une zone du spectre, plutôt que son intensité dans l'absolu. Les méthodes généralement utilisées comprennent l'utilisation du rapport d'intensité entre deux ou plusieurs raies (droite de Boltzmann) ou alors l'ajustement direct des spectres expérimentaux à des spectres théoriques. L'utilisation des intensités individuelles des raies se heurte à plusieurs inconvénients qui conduisent à des incertitudes importantes (Soufiani *et al.* 2002). D'une part, cette méthode nécessite la détermination très précise du fond continu qui impacte fortement la mesure de l'intensité d'une raie. D'autre part, il faut disposer de raies très bien isolées afin de pouvoir déterminer l'intensité par intégration sur le profil (l'utilisation du coefficient d'émission au centre d'une raie se heurte quand à lui aux incertitudes liées aux largeurs des raies et à la fonction d'appareil). Enfin, il faut utiliser des raies dont les niveaux d'énergie sont bien séparés pour avoir une précision acceptable.

Pour toutes ces raisons, nous avons préféré utiliser une méthode directe de minimisation au sens des moindres carrés entre les spectres théoriques et expérimentaux sur une large gamme spectrale. La figure II.14 montre que les spectres d'émission de CO comprennent des bandes avec des niveaux vibrationnels de l'état haut allant jusqu'à 7 ou 8, et également des niveaux rotationnels élevés puisque les têtes des bandes d'émission (J de l'ordre de 50) sont très bien visibles. L'utilisation de la gamme spectrale la plus large possible permet ainsi d'avoir la plus grande sensibilité à la température. En pratique, la largeur de la zone exploitée est contrainte à la fois par l'émission de CO₂ qui est significative jusqu'à environ 3800 cm⁻¹, et par le fond continu (émission du tube par exemple) qui est relativement important dans la zone 3800 – 4000 cm⁻¹.

Nous utilisons en pratique la zone 4000 – 4361 cm⁻¹ pour minimiser l'écart D entre les spectres théoriques et expérimentaux, normalisés chacun par leurs maxima respectifs :

$$D(T) = \sum_{i=1}^N \left(\frac{J_{th}(\sigma_i, T)}{J_{th}^{max}(T)} - \frac{J_{exp}(\sigma_i)}{J_{exp}^{max}} \right)^2. \quad (\text{II.70})$$

Dans cette expression, N désigne le nombre total de points dans l'intervalle spectral sur lequel est effectué le calcul, J_{th} est le coefficient d'émission calculé à partir des bases de données et J_{exp} est le coefficient d'émission expérimental obtenu par inversion d'Abel en un point dans le plasma. J_{th}^{max} et J_{exp}^{max} désignent quant à eux respectivement les valeurs maximales de J_{th} et J_{exp} sur la zone spectrale exploitée.

Afin de minimiser ces moindres carrés, nous avons calculé les spectres théoriques entre 1200 K et 7000 K tous les 25 K et chacun des spectres expérimentaux est comparé à ces spectres de façon à avoir la température qui minimise $D(T)$.

En réalisant ce calcul pour tous les spectres expérimentaux abélisés on peut ainsi remonter à la température en tout point du plasma (du moins dans les zones où l'émission de CO

est significative) et donc au profil de température à une hauteur donnée. En plus de la confrontation entre spectres théoriques et expérimentaux normalisés, nous pouvons également effectuer des comparaisons dans l'absolu puisque nos spectres expérimentaux sont calibrés. Ceci nous permettra de valider l'ensemble de la démarche et de vérifier l'hypothèse d'équilibre chimique dans le milieu en calculant les spectres théoriques dans l'absolu avec la concentration en CO déduite de la mesure de température et de calculs de composition à l'équilibre. La précision des mesures de température par la méthode détaillée ci-dessus est discutée lors de l'exploitation des résultats dans la partie suivante.

II.4 Conclusion

Afin d'étudier le rayonnement infrarouge de plasmas de CO₂, nous avons mis en place deux bancs expérimentaux qui nous ont permis de produire et d'observer de tels plasmas à pression atmosphérique.

L'exploitation des données expérimentales a requis la prise en compte d'un certain nombre de phénomènes. Ainsi, nous avons mis le trajet optique sous vide et atmosphère neutre pour supprimer l'absorption par le CO₂ et la vapeur d'eau de l'air ambiant. Nous avons également discuté l'impact des tubes de confinement en quartz et en saphir sur les mesures : suppression du fond continu lié à l'émission du tube, correction de l'absorption du tube, utilisation d'un filtre optique pour supprimer une réflexion parasite d'une zone spectrale. Cette discussion a permis de mettre en évidence le fait que la réfraction n'a pas d'effet sur les luminances mesurées tant que le plasma est axisymétrique.

Nous avons aussi présenté les conditions requises pour effectuer une inversion d'Abel ainsi que la façon avec laquelle elle est réalisée (symétrisation, filtrage spatial, milieu optiquement mince). Ce traitement est nécessaire non seulement pour effectuer des comparaisons locales du coefficient d'émission mais également pour déterminer le profil de température dans le plasma et sans lequel aucune comparaison n'était envisageable pour CO₂ (ni en intégré ni en local). La méthode utilisée pour déterminer ce profil de température est une méthode originale s'appuyant sur des comparaisons locales du coefficient d'émission des bandes harmoniques $\Delta v = 2$ de CO.

Le chapitre suivant présente les résultats obtenus à partir de l'exploitation de trois campagnes de mesures effectuées.

Chapitre III

Résultats expérimentaux

Table des matières

III.1 Campagnes de mesures avec les tubes de confinement en quartz	73
III.1.1 Configuration du banc expérimental	73
III.1.2 Campagne de mesures à l'air libre	75
Profils de température "normalisés"	75
Profils de température "absolus"	83
Extrapolation de la température sur les bords du plasma	86
Comparaison de l'émission intégrée de CO ₂ à 2,7 μm avec la théorie	88
Impact de la résolution spatiale sur les mesures	90
Analyse des causes d'incertitudes	91
Conclusions relatives à la première campagne de mesures	95
III.1.3 Campagne de mesures sous vide	96
Profils de température	97
Hypothèse <i>optiquement mince</i> pour les bandes de CO ₂ à 2,7 μm	105
Emission de CO ₂ dans la zone 2,7 μm	109
III.2 Campagnes de mesures avec les tubes de confinement en saphir	112
III.2.1 Configuration du banc expérimental	112
III.2.2 Résultats expérimentaux	114
Profils de température	114
Comparaison des spectres de CO ₂ à 2,7 μm	116
Comparaison des spectres de CO ₂ à 4,3 μm	123
III.2.3 Comparaisons à haute résolution spectrale	127
Conclusions relatives à l'exploitation des campagnes de mesures 2 et 3	127
III.3 Comparaison des deux bases de données spectroscopiques . . .	134
III.3.1 Coupure des niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels . . .	134
III.3.2 Fonctions de partition de CO ₂	135
III.3.3 Emissivités et absorbtances totales de bandes	136

Nous présentons dans cette partie les résultats des trois campagnes de mesures réalisées au cours de cette thèse. Ces campagnes ont ponctué l'évolution du banc expérimental en permettant de valider la démarche et les modifications apportées au fur et à mesure. Les éléments constitutifs des deux bancs expérimentaux utilisés ont été décrits dans les paragraphes II.1.3 et II.1.4. Les montages globaux seront présentés dans les parties qui suivent où nous détaillerons les paramètres utilisés pour chaque campagne de mesure.

La première campagne de mesure a été réalisée à l'aide du banc dans sa configuration initiale avec un trajet optique à l'air libre et un tube de confinement en quartz. L'objectif était de vérifier que la méthode choisie pour la détermination de la température donnait des résultats suffisamment précis pour permettre de faire des comparaisons théorie/expérience sur les spectres de CO_2 . Nous rappelons à ce stade que la température locale est déterminée à partir des comparaisons entre les spectres adimensionnés de CO expérimentaux et théoriques. Pour valider l'ensemble de la démarche, nous confrontons ensuite les spectres absolus expérimentaux et théoriques de CO (en $\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot(\text{cm}^{-1})^{-1}$ pour les coefficients d'émission locale et en $\text{W}\cdot\text{m}^{-2}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot(\text{cm}^{-1})^{-1}$ pour les luminances intégrées sur des cordes), les spectres théoriques intégrés étant calculés à l'ETL à partir des profils de température obtenus. Nous discutons également l'extrapolation faite de ces profils de température sur les bords du plasma, où l'émission de CO devient très faible et donc inexploitable pour la détermination de la température. L'impact de la résolution spatiale des mesures sur les profils de température obtenus est ensuite analysé dans cette partie. Une première comparaison de l'émission intégrée de CO_2 à $2,7 \mu\text{m}$ avec les prédictions à partir de la base EM2C-1994 a également pu être faite.

La seconde campagne de mesures a été réalisée toujours avec un tube de confinement en quartz mais avec un trajet optique sous vide et atmosphère neutre afin de s'affranchir de l'absorption par la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone de l'air ambiant. Chronologiquement, cette campagne de mesures a été réalisée avant l'acquisition des tubes en saphir dont la compatibilité avec la torche micro-ondes n'était pas assurée. L'utilisation d'un trajet optique sous vide permettait par ailleurs d'envisager l'inversion d'Abel des spectres de CO_2 dans la région de $2,7 \mu\text{m}$. Une discussion est faite sur le caractère optiquement mince des spectres dans cette région. Cela nous a permis d'effectuer des comparaisons théorie/expérience non seulement en termes d'émission intégrée mais aussi en termes de coefficient d'émission.

La troisième campagne de mesures a été réalisée avec des tubes de confinement en saphir et un trajet optique toujours sous vide et atmosphère neutre. Elle a permis d'abord de conforter les résultats obtenus avec les tubes en quartz dans la région de $2,7 \mu\text{m}$, puis d'analyser l'émission de CO_2 dans la région de $4,3 \mu\text{m}$.

La dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'analyse des bases de données spectroscopiques EM2C-1994 et CDS-4000 à la lumière des résultats expérimentaux obtenus.

III.1 Campagnes de mesures avec les tubes de confinement en quartz

III.1.1 Configuration du banc expérimental

Les premières campagnes de mesures ont été réalisées avec la torche plasma telle qu'elle avait été mise en place par Babou dans ses travaux de thèse et dénommée ci après torche I (Babou 2007). Dans la mesure où le plasma avait été caractérisé par spectroscopie d'émission UV/visible, nous conservons les mêmes paramètres opératoires que ceux utilisés par Babou. Ces paramètres sont donnés dans le tableau III.1.

Débit CO ₂	7,0 l/min
Puissance magnétron	3 kW
Puissance injectée	1 kW
Position des vis de réglage d'impédance (mm) (x_C, x_B, x_A)	(46, 37, 43)

TABLE III.1 – Paramètres opératoires de la torche plasma I

La torche I a été couplée au spectromètre à transformée de Fourier haute résolution BO-MEM DA8 du laboratoire. La seule différence qu'il y a entre la première et la deuxième campagne de mesures est la mise sous vide et atmosphère neutre du trajet optique. Par conséquent, le schéma du montage n'est présenté que pour la campagne sous vide sur la figure III.1. L'ensemble de la torche plasma est équipé d'un système de déplacement vertical et horizontal permettant pour l'un d'étudier le plasma à différentes hauteurs et pour l'autre de réaliser des mesures d'émission de différentes cordes en vue en particulier de l'inversion d'Abel.

Les paramètres expérimentaux étaient les mêmes pour les deux campagnes. Ils incluent la plage spectrale de mesure, les gains d'amplification numériques et analogiques du signal, la fonction d'apodization, le nombre d'interférogrammes N_{scans} moyennés par mesure, la vitesse de déplacement V_m du miroir mobile du spectromètre, la résolution spectrale $\Delta\sigma$, et le pas de déplacement de la torche entre deux mesures.

La plage spectrale a été fixée à 1800-5000 cm^{-1} pour couvrir les zones d'émission de CO₂ à 2,7 μm et 4,3 μm ainsi que celle des bandes $\Delta v = 2$ de CO. Les gains d'amplification ont été maintenus à 1 tandis que les gains analogiques sur le détecteur ont été ajustés pour obtenir un signal optimum sans saturer le détecteur aussi bien pour les mesures d'émission du plasma que pour celles du corps noir servant à la calibration. Nous avons choisi la fonction d'apodization de Hamming, disponible dans le logiciel PCDA de pilotage du spectromètre, qui conduisait à des profils de raies lissés lorsque le spectromètre est utilisé à haute résolution. La vitesse de déplacement du miroir mobile a été fixée à $V_m=1$ cm/s, valeur maximale compatible avec une bonne stabilité de l'alignement optique et une bonne reproductibilité des interférogrammes.

Les trois derniers paramètres, à savoir la résolution spectrale, le nombre d'interférogrammes et le pas de déplacement horizontal de la torche entre deux mesures, ont été essentiellement déterminés en fonction du temps que prenait une campagne de mesures qui devait tenir dans une journée tout en s'assurant que le plasma restait stable durant toute la campagne.

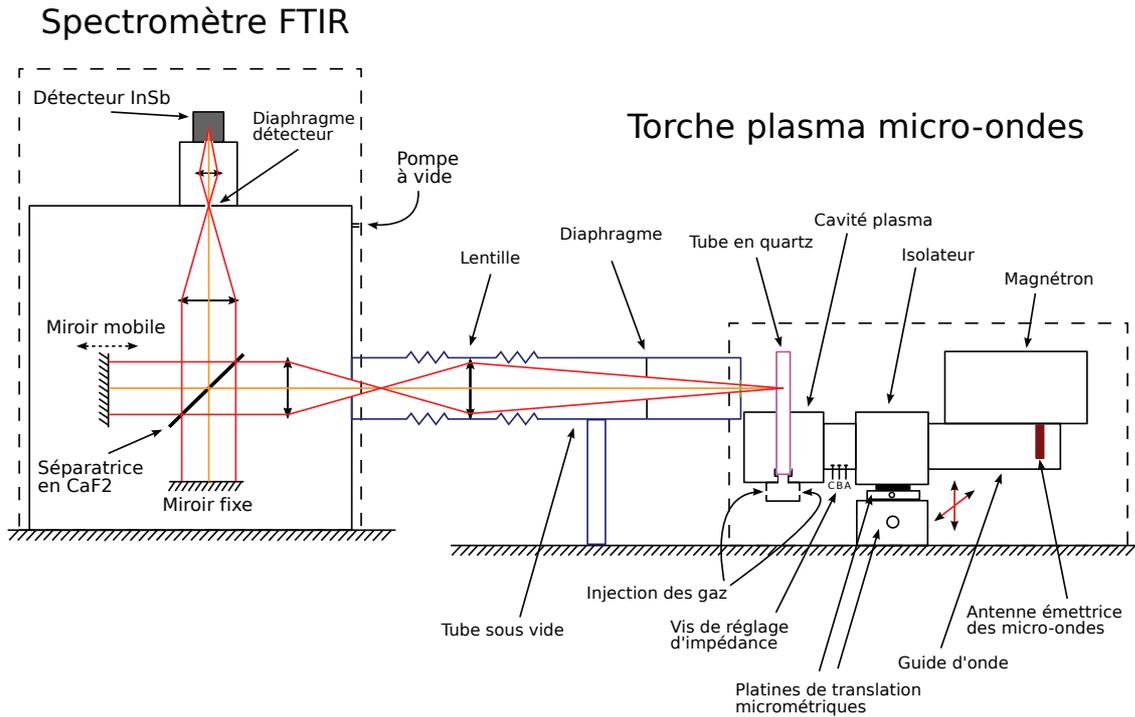


FIGURE III.1 – Schéma du banc expérimental utilisé pour la campagne de mesure n°2

Des mesures de reproductibilité à différentes distances de l'axe du plasma nous ont permis de vérifier cette stabilité. La durée totale d'une campagne de mesures est donnée approximativement par :

$$t_{\text{campagne}} = C \frac{N_{\text{scans}} N_y}{\Delta\sigma V_m} \quad (\text{III.1})$$

où N_y est le nombre total de mesures radiales et C une constante de l'ordre de 1,2, $\Delta\sigma$ étant exprimé en cm^{-1} et V_m en cm/s . Le choix de N_y conditionne d'une part la précision et la stabilité de l'inversion des signaux par transformée d'Abel et d'autre part la discrétisation spatiale des profils de température obtenus. La résolution spatiale des mesures étant de l'ordre de 2 mm, des déplacements horizontaux de 1 mm ($N_y \simeq 50$) étaient a priori suffisants mais conduisaient à des incertitudes importantes dans le processus de filtrage spatial, de symétrisation, et d'inversion par Abel. Pour cette raison, nous avons utilisé un déplacement de 0,5 mm ($N_y \simeq 90$) entre deux mesures radiales successives. Le nombre d'interférogrammes enregistrés à chaque position spatiale a été fixé à 20 dans la mesure où nous n'avons pas constaté d'amélioration sensible du rapport signal/bruit en passant de 20 à 30.

Avec les contraintes de temps exposées ci-dessus, nous avons choisi une résolution spectrale $\Delta\sigma = 0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour l'ensemble des mesures. Cette résolution n'est en toute rigueur pas suffisante pour décrire finement tous les profils de raie. En effet, la largeur à mi-hauteur des raies de CO_2 par exemple est estimée à environ $3,6 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$ dans la région de $2,7 \mu\text{m}$ à 1 atm et 3000 K. Cependant la densité des raies est tellement importante, en particulier à haute température, que nous n'avons aucune ambition dans le cadre de ce travail d'identifier les raies individuellement. Par contre les raies de CO sont bien isolées les unes des autres.

Et comme les spectres sont convolués à plus basse résolution (largeur de $0,8 \text{ cm}^{-1}$ à la base) pour la détermination de la température, il est inutile d'utiliser une résolution plus faible que $0,1 \text{ cm}^{-1}$ pour l'exploitation faite ici des raies de CO. Les paramètres expérimentaux utilisés sont rassemblés dans le tableau III.2.

Des mesures ont été cependant effectuées avec une résolution de $0,016 \text{ cm}^{-1}$ à la fin de quelques campagnes de mesures pour une corde traversant l'axe du plasma afin de pouvoir effectuer des comparaisons à haute résolution.

Plage spectrale	1800-5000 cm^{-1}
Gains analogiques	1-Low 2-High
Gains numériques (gain de base et gain positionnel)	1 et 1
Fonction d'appodization	Hamming
Nombre d'interférogrammes (N_{scans})	20
Vitesse de déplacement du miroir mobile (V_m)	1 cm/s
Résolution spectrale ($\Delta\sigma$)	$0,1 \text{ cm}^{-1}$
Pas de déplacement de la torche	0,5 mm

TABLE III.2 – Paramètres de mesures pour les deux premières campagnes

III.1.2 Campagne de mesures à l'air libre

La première série de mesures a été faite à 6 mm de hauteur au dessus de la cavité plasma car les résultats de Y. Babou ont montré que le plasma était à l'équilibre thermodynamique local (ETL) à cette hauteur, au moins dans les régions centrales du plasma. Néanmoins, comme les températures considérées dans cette zone sont très élevées (de l'ordre de 6000 K), il a été décidé d'effectuer également des mesures plus haut dans le plasma afin d'avoir des données expérimentales à des températures plus basses. Des mesures à 11 mm, 20 mm et 30 mm de hauteur au dessus de la cavité plasma ont été effectuées dans ce but. Seuls les résultats obtenus à 6 mm et 20 mm de hauteur seront présentés en détail dans cette partie afin de limiter le nombre de figures. Nous montrons d'abord les spectres obtenus après inversion d'Abel, puis les profils de température qui en découlent. Nous avons ensuite comparé les spectres théoriques et expérimentaux des bandes $\Delta v = 2$ de CO normalisés et en unités absolues afin de vérifier la validité de la démarche. Ces profils de température nous ont par ailleurs permis d'effectuer des simulations d'émission intégrée que l'on a ensuite comparé aux spectres expérimentaux de CO et de CO_2 à $2,7 \mu\text{m}$. Ces comparaisons sont suivies d'une discussion sur les incertitudes autour du profil de température et sur l'extrapolation que l'on a dû faire au bord, là où l'émission de CO devient trop faible. Nous terminerons ce paragraphe par l'étude de l'impact de la résolution spatiale des mesures.

Profils de température "normalisés"

La figure III.2 montre les spectres de CO après transformée d'Abel¹ à 6 mm et 20 mm de hauteur pour différents rayons. Sur les spectres abelisés obtenus à 6 mm de hauteur, on voit très bien se détacher les têtes de bandes des transitions vibrationnelles allant jusqu'à

1. nous utiliserons abusivement la dénomination spectres abelisés par la suite.

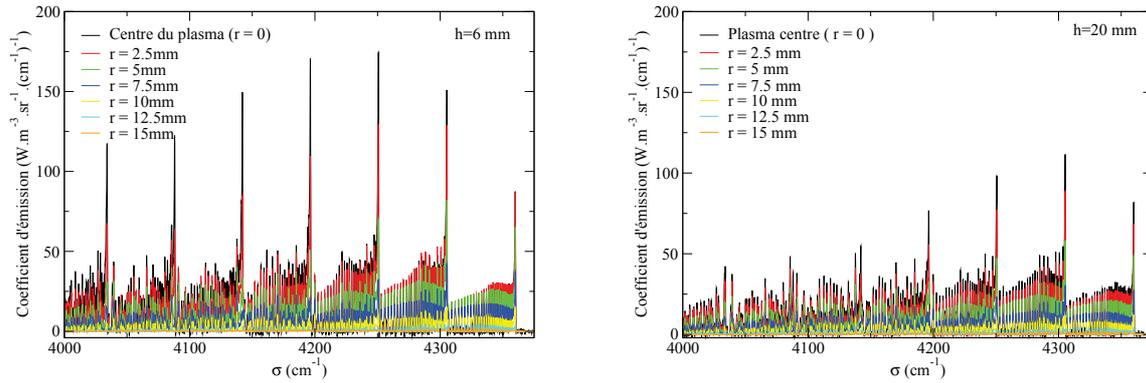


FIGURE III.2 – Spectres abelisés de CO pour différents rayons à 6 mm et 20 mm de hauteur.

$v' = 8 \rightarrow v'' = 6$, ce qui indique une niveau de température très élevé à cette hauteur. Sur les spectres abelisés obtenus à 20 mm de hauteur, on voit plus difficilement les têtes de bandes au delà de $v' = 5 \rightarrow v'' = 3$, ce qui correspond naturellement à des températures plus basses. On remarque par ailleurs sur les deux figures que l'émission de CO devient quasi nulle vers $r = 15$ mm. Cela concorde avec le fait que la concentration de CO à l'équilibre thermochimique est très faible à basse température ($X_{CO} = 1,5\%$ dans un plasma de CO_2 pur à l'ETL à $T=2000$ K) comme le montre la figure III.5.

Ces spectres abelisés sont ensuite normalisés et comparés à des spectres théoriques également normalisés. Cela nous permet de nous affranchir de la connaissance de la concentration en CO et de ne considérer que la distribution des populations sur les niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels. La minimisation au sens des moindres carrés des écarts entre spectres théoriques et expérimentaux (cf. partie II.3.5) nous a permis d'obtenir les profils de température² représentés sur la figure III.3. Nous pouvons observer qu'au delà de $r = 15$ mm environ la température ainsi déterminée devient abhérrente ce qui correspond au fait que l'émission de CO devient trop faible devant le bruit de mesure. Il a fallu extrapoler ce profil de température jusqu'à la surface du tube. Cela sera discuté plus loin dans ce paragraphe. Les profils de température présentent pour les faibles hauteurs un pic prononcé au centre du plasma qui correspond à l'observation visuelle (avec des lunettes anti-UV) d'un dard très lumineux de relativement faible extension spatiale. Ce pic finit par diffuser vers les zones externes au fur et à mesure que la hauteur augmente.

Les courbes de moindres carrés ayant conduit à ces profils de températures sont représentées sur la figure III.4. Comme il s'agit de différences entre profils normalisés, ces écarts, correspondant à une somme sur environ 7200 points dans la zone spectrale $4000-4361$ cm^{-1} , sont sans dimension. Nous pouvons constater globalement que les minima les plus bas sont obtenus pour les températures les plus élevés et que plus la température diminue, plus le minimum augmente. Cela coïncide avec l'évolution du rapport signal sur bruit et en est donc un bon indicateur. Néanmoins, il apparaît que c'est aussi dans ces zones de températures élevées que l'ouverture de la courbe au voisinage du minimum (dérivée seconde) est la plus grande. Pour expliquer ceci, nous schématisons cette technique de mesure de température

2. nous utiliserons abusivement la dénomination profils "normalisés" par la suite.

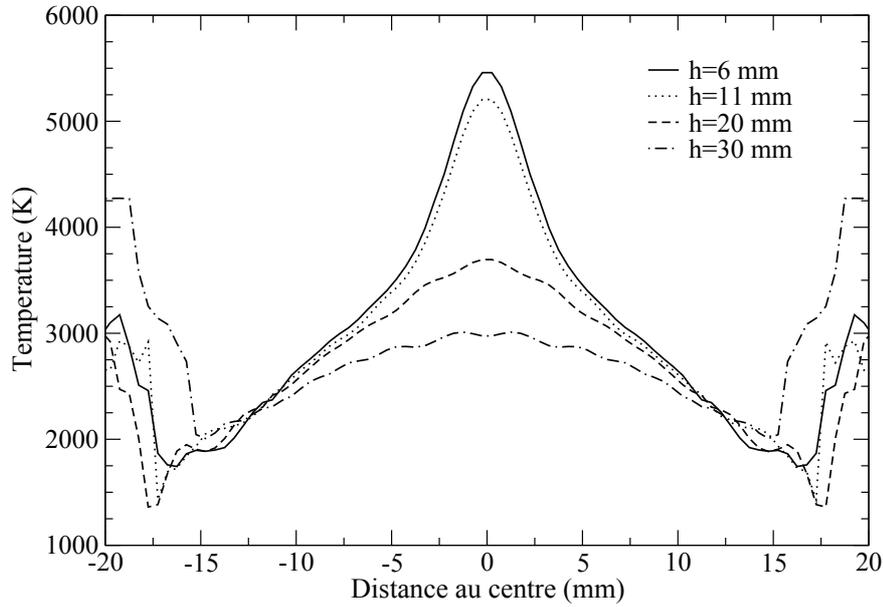


FIGURE III.3 – Profils de température obtenus à quatre hauteurs différentes dans le plasma après la campagne de mesures effectuée à l'air libre avec les tubes en quartz.

par l'utilisation du rapport des intensités S_1 et S_2 de deux raies dont les énergies des états hauts sont E'_1 et E'_2 . Ce rapport s'écrit :

$$R = \frac{S_2}{S_1} = C \exp\left(-\frac{E'_2 - E'_1}{kT}\right) \quad (\text{III.2})$$

où C regroupe des éléments supposés connus (coefficient d'Einstein, positions des raies, dégénérescences), k est la constante de Boltzmann et T est la température du milieu. Cette équation permet d'exprimer l'incertitude sur la température en fonction de l'incertitude sur la détermination du rapport des intensités de raies selon

$$\left|\frac{\Delta T}{T}\right| = \frac{kT}{|E'_2 - E'_1|} \left|\frac{\Delta R}{R}\right| \quad (\text{III.3})$$

Cette équation montre que l'incertitude relative sur la température croît avec cette dernière. On voit donc que, bien que le rapport signal sur bruit soit le meilleur dans les régions centrales, l'incertitude sur la température est affectée par la faible sensibilité des spectres d'émission aux variations de température dans cette zone du plasma. Si on prend comme critère pour estimer l'incertitude sur la température la largeur du segment correspondant à un écart quadratique deux fois plus grand que le minimum, alors à 6 mm et 20 mm de hauteur les incertitudes sont respectivement de 600 K et 400 K au centre, 150 K et 250 K à $r = 10$ mm, et 1100 K et 700 K à $r = 15$ mm. On verra cependant en exploitant les signaux dans l'absolu que les incertitudes sur la température sont bien moindres, surtout dans la zone $r = 5$ mm à $r = 15$ mm.

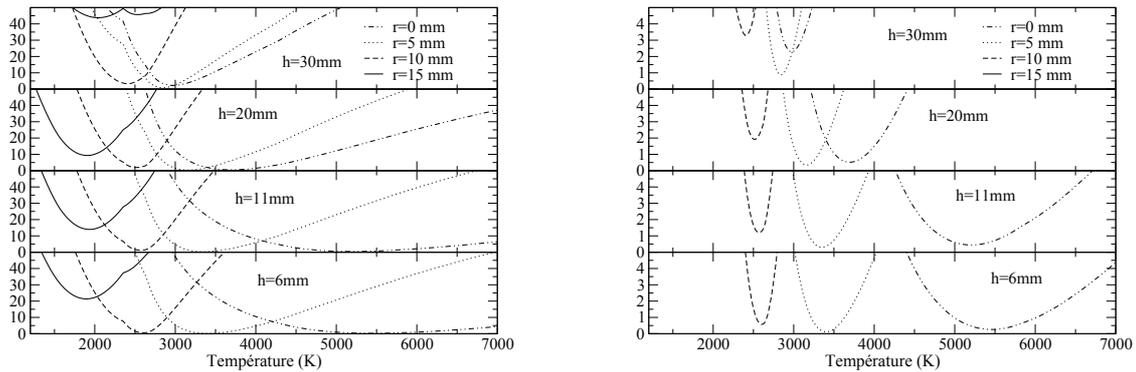


FIGURE III.4 – Courbes des moindres carrés aux quatre hauteurs pour la campagne à l’air libre et zoom dans la partie droite.

Afin de mieux estimer la qualité de l’ajustement réalisé, nous montrons sur la figure III.6 les spectres expérimentaux, abélisés et normalisés, et les spectres théoriques calculés à la température déduite de l’ajustement et normalisés également. Aucune structure spectrale n’est visible dans les différences montrées en dessous de chaque spectre ce qui tend à montrer que l’ajustement est très bon. L’écart-type de la différence entre les deux spectres croît d’une valeur de l’ordre de 1-2% au centre jusqu’à 8-9% pour $r = 15$ mm en passant par 3% pour $r = 10$ mm.

Nous avons ensuite comparé les coefficients d’émission expérimentaux de CO dans l’absolu aux coefficients d’émission théoriques calculés avec les fractions molaires obtenues à l’équilibre thermique et chimique local. La figure III.7 montre que l’accord est très bon au centre, là où le plasma est le plus chaud et où par conséquent l’émission de CO est la plus importante. L’erreur entre les spectres théoriques et expérimentaux y est de l’ordre de 5%. Le fait que l’on n’observe pas de structure particulière dans la partie de la figure montrant la différence théorie-expérience, têtes de bandes mises à part pour $h = 6$ mm, semble confirmer que l’estimation de la température (et celle de la concentration) est précise.

Par contre on constate que plus on s’éloigne du centre, plus l’écart augmente. Etant donné que les spectres normalisés théoriques et expérimentaux concordent très bien jusqu’à 15 mm, ces écarts peuvent être expliqués soit par un déséquilibre chimique du milieu qui conduirait à des concentrations en CO bien plus importantes que celle obtenues à l’équilibre, soit par des incertitudes sur le calcul même de ces concentrations aux basses températures³. Il faut avoir à l’esprit le fait que plus on va vers le bord, plus la température baisse et donc plus la concentration en CO et son émission diminuent. Par exemple, si l’on considère une température de 1850 K, correspondant à la figure III.7 en bas à gauche, la concentration calculée de CO n’est que de 0,6%. Il faut noter par ailleurs que pour des températures inférieures à 3000 K, les variations de concentration de CO avec la température sont extrêmement

3. En dessous de 2000 K, nous avons calculé les concentrations à l’équilibre à l’aide du code CEA de la NASA (McBride et Gordon 1996). Au dessus de 2000 K nous avons vérifié que les résultats issus du code CEA et ceux de Babou (Babou 2007) étaient en excellent accord. Ces derniers ont été obtenus à l’aide des lois d’action de masse pour les réactions de dissociation (équation de Guldberg-Waage) et d’ionisation (équation de Saha-Eggert), de l’électroneutralité, de la loi des gaz parfaits et de la conservation totale des noyaux. Les fonctions de partition atomiques et moléculaires ont été calculées de façon précise à partir des états d’énergie complétés jusqu’à la dissociation ou l’ionisation (Babou *et al.* 2009).

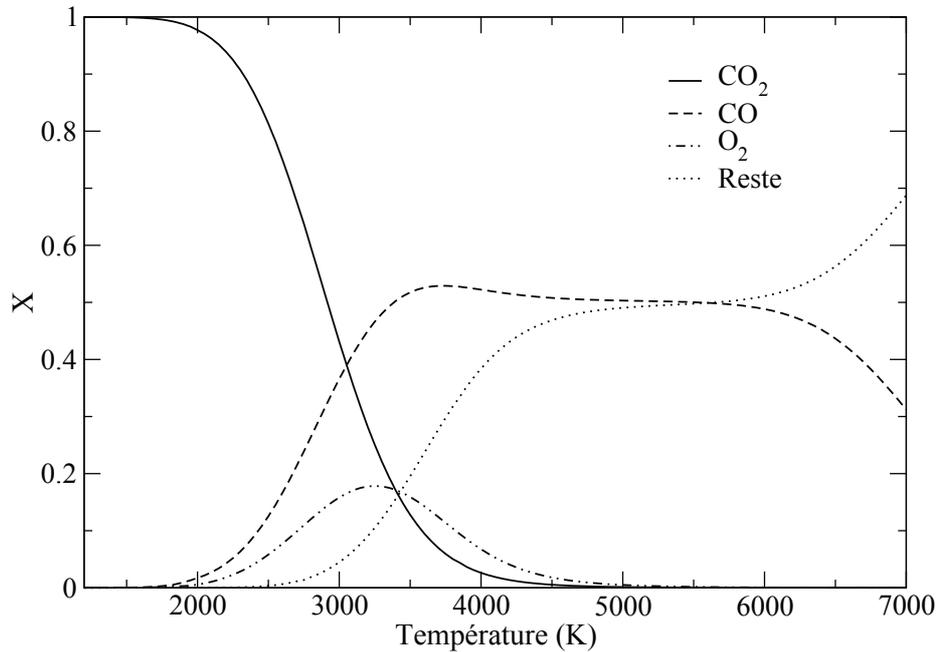


FIGURE III.5 – Composition d'un plasma de CO_2 pur à l'ETL, adaptée des calculs de Babou (Babou 2007).

importantes comme l'indique la figure III.5. Par conséquent une petite erreur sur la température peut avoir des répercussions importantes l'intensité des spectres. Ces incertitudes importantes qui semblent peser sur la concentration de CO dans les zones périphériques du plasma concernent néanmoins des concentrations extrêmement faibles qui, même multipliées par un facteur de l'ordre de 5, n'introduiront qu'une erreur de l'ordre de 3% sur la concentration de CO_2 , principal objet d'étude de ce chapitre.

Enfin il faut remarquer que les erreurs observées pour les rayons $r = 10$ mm et $r = 15$ mm portent sur des coefficients d'émission environ cinq et vingt fois plus faibles qu'au centre du plasma respectivement. Ceci montre que ces écarts importants auront peu d'effet sur les luminances intégrées sur les cordes proches de l'axe du plasma comme le montre la figure III.8. En effet, cette figure montre que l'erreur est inférieure à 5-6% sur la luminance au centre du plasma, aussi bien à 6 mm qu'à 20 mm de hauteur. La figure III.9 montre néanmoins que plus on s'écarte du centre plus l'erreur entre les spectres théoriques et expérimentaux a d'impact sur la luminance totale. L'erreur sur la luminance à 10 mm du centre est déjà de l'ordre de 40%.

Comme nous l'avons fait remarquer précédemment une faible incertitude sur la température peut conduire à des variations importantes sur la concentration en CO dans les zones périphériques du plasma. Nous avons cherché à déterminer le profil de température qui conduirait non plus à un bon accord entre les spectres normalisés mais entre les spectres absolus. C'est l'objet du paragraphe suivant.

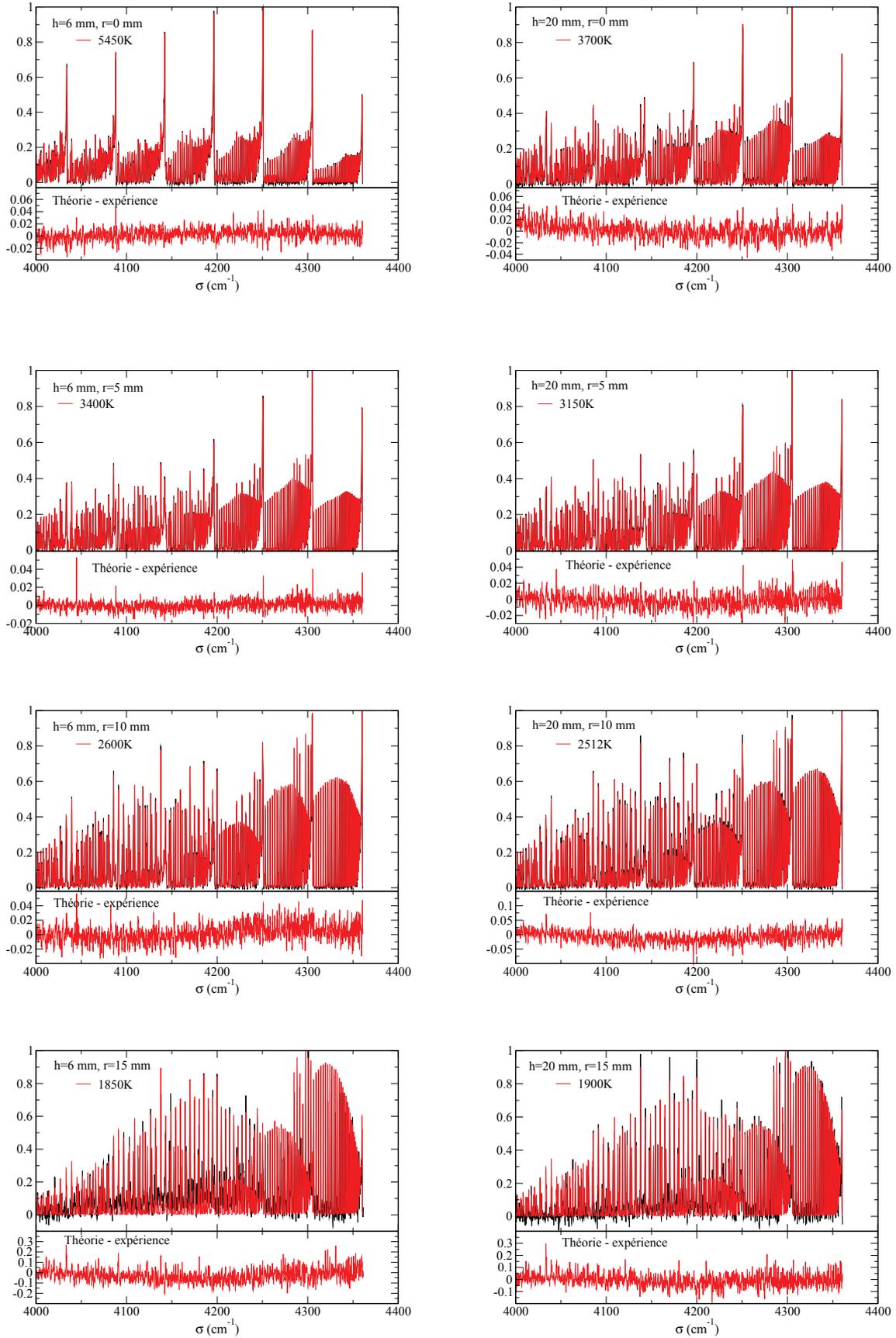


FIGURE III.6 – Comparaison des spectres de CO normalisés à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour les valeurs $r=0$ (centre), $r=5$, $r=10$ et $r=15$ mm. Les spectres expérimentaux et théoriques sont respectivement en noir et en rouge.

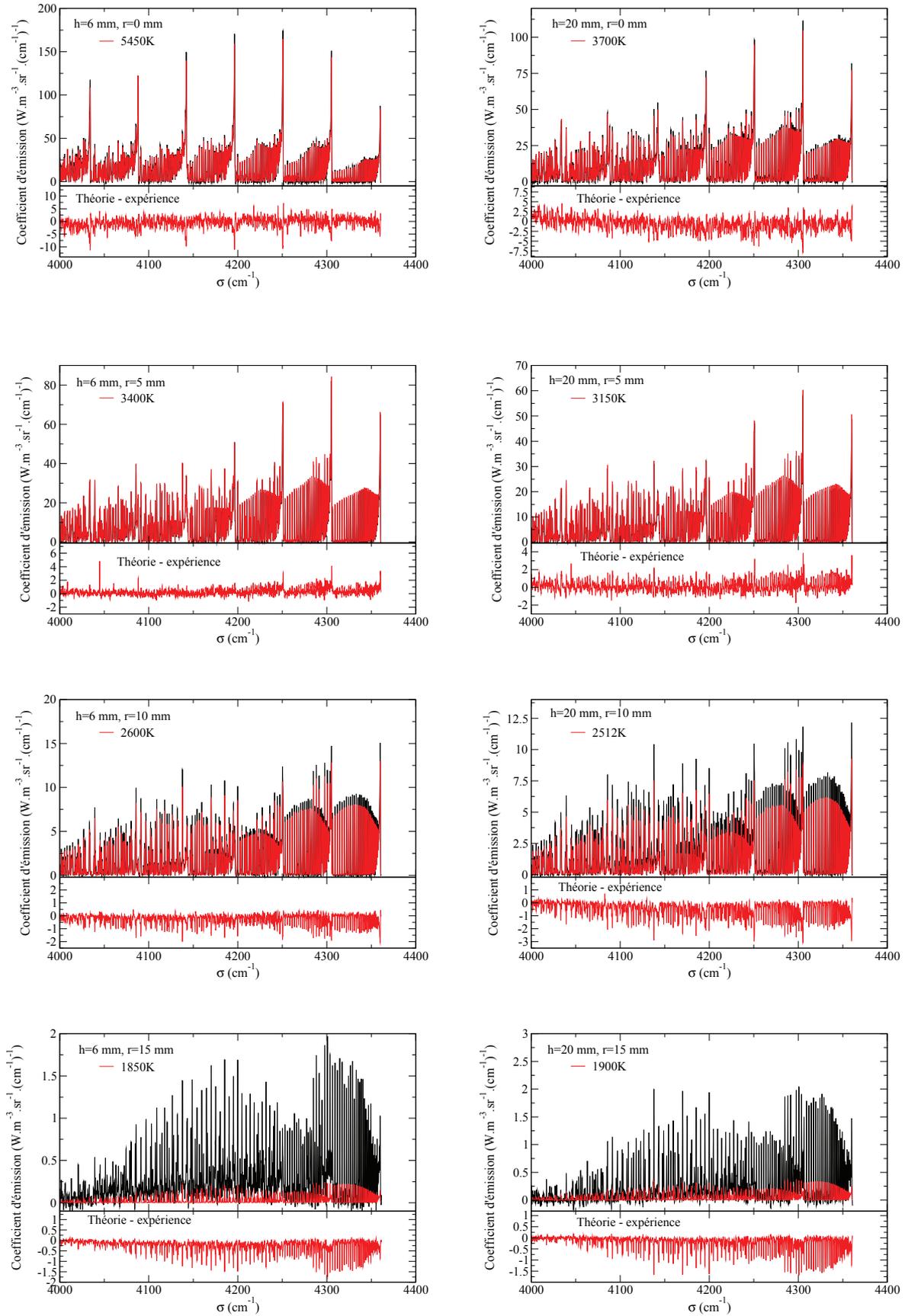


FIGURE III.7 – Comparaison des coefficients d'émission des bandes $\Delta v = 2$ de CO dans l'absolu à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différents rayons. Les spectres théoriques sont calculés aux températures déduites des spectres normalisés.

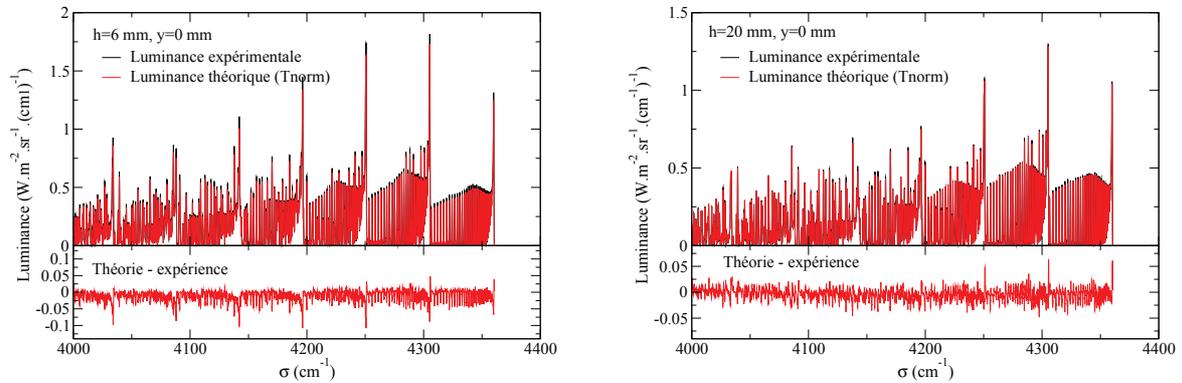


FIGURE III.8 – Comparaison en unité absolue de l'émission intégrée de CO au centre du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite).

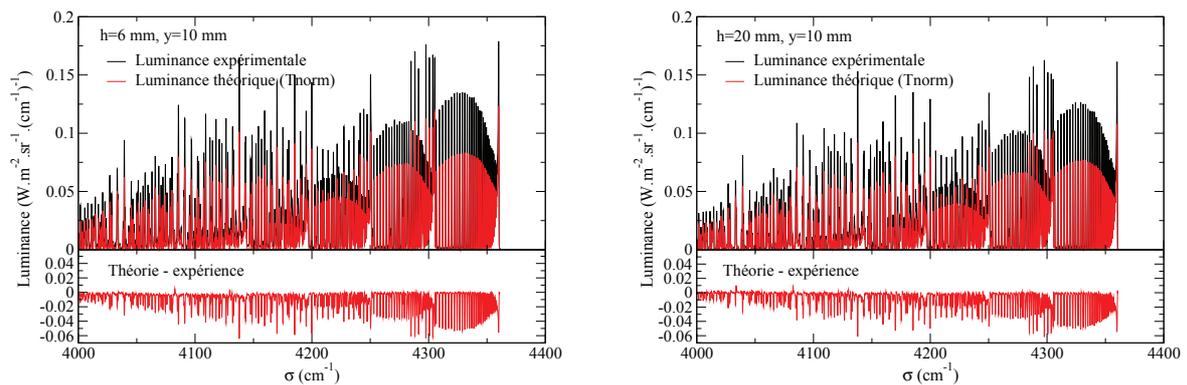


FIGURE III.9 – Comparaison en unité absolue de l'émission intégrée de CO à 10 mm du centre du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite).

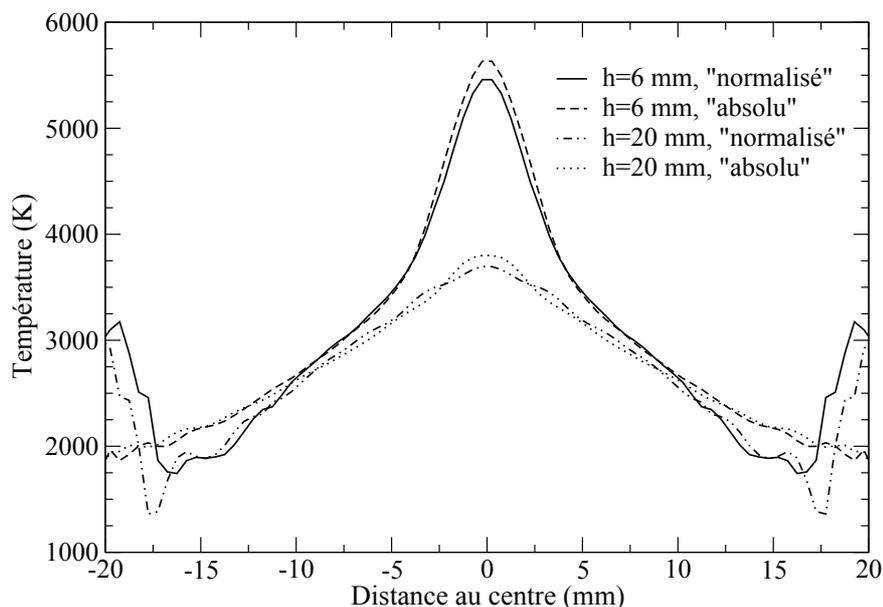


FIGURE III.10 – Profils de température "normalisés" et "absolus" obtenus à 6 mm et 20 mm de hauteur dans le plasma après la campagne de mesures effectuée à l'air libre avec les tubes en quartz.

Profils de température "absolus"

Pour déterminer ce profil de température nous avons utilisé une procédure de moindres carrés similaire à celle décrite au paragraphe précédent mais en considérant des coefficients d'émission en unités absolues ($\text{W}\cdot\text{m}^{-3}\cdot\text{sr}^{-1}\cdot(\text{cm}^{-1})^{-1}$). Les concentrations nécessaires aux calculs des spectres théoriques sont celles calculées à l'équilibre chimique. La figure III.10 montre les profils "absolus" et "normalisés" obtenus pour cette campagne de mesure à 6 mm et 20 mm de hauteur. On constate qu'entre environ $r = 3$ mm et $r = 10$ mm l'accord entre les deux profils est excellent, les écarts ne dépassant pas 50 K. Dans la région centrale du plasma, nous observons des écarts allant jusqu'à 150 K qui peuvent s'expliquer facilement par la faible sensibilité de la forme des spectres à la température aux températures très élevées comme discuté précédemment. Dans les zones périphériques mais encore exploitables du plasma, entre $r = 11$ mm et $r = 16$ mm, les écarts importants allant jusqu'à 300 K résultent bien entendu des différences importantes observées entre les spectres absolus d'émission locale expérimentale et théorique, déduits du profil de température "normalisé". L'émission théorique était plus faible que celle observée expérimentalement et l'ajustement des spectres dans l'absolu avec les concentrations en CO calculées tend naturellement à des températures "absolues" plus élevées que les températures "normalisées". Lorsqu'on analyse attentivement la comparaison entre les spectres expérimentaux et théoriques, déduits du profil de température "absolu", figure III.11 pour les spectres d'émission locale et figures III.12 et III.13 pour les spectres d'émission intégrée sur les cordes, on constate que pour les zones périphériques du plasma la forme des bandes ainsi que la distribution de

l'émission entre les différentes bandes ne sont pas bien respectées. La figure III.11 montre clairement que le calcul avec le profil de température "absolu" sous-estime l'émission pour les faibles niveaux d'énergie rovibrationnelle et les surestime pour les niveaux plus élevés (voir figure II.15 du Chapitre II pour les positions des différentes bandes vibrationnelles). La température locale du milieu devrait être alors plus basse que celle donnée par le profil absolu. Ceci conforte l'hypothèse selon laquelle la concentration de CO calculée à l'équilibre sous-estime la concentration réelle dans les zones périphériques du plasma uniquement.

En conclusion, les résultats présentés jusqu'ici montrent que la méthode de détermination de température par ajustement de la forme des bandes d'émission $\Delta v = 2$ de CO est précise et fiable dans les zones centrales du plasma jusqu'à environ $r = 15$ mm. Afin de pouvoir exploiter l'émission intégrée de CO₂ au voisinage de $2,7 \mu\text{m}$ nous devons faire des hypothèses sur le profil de température entre $r = 15$ mm et $r = 20$ mm.

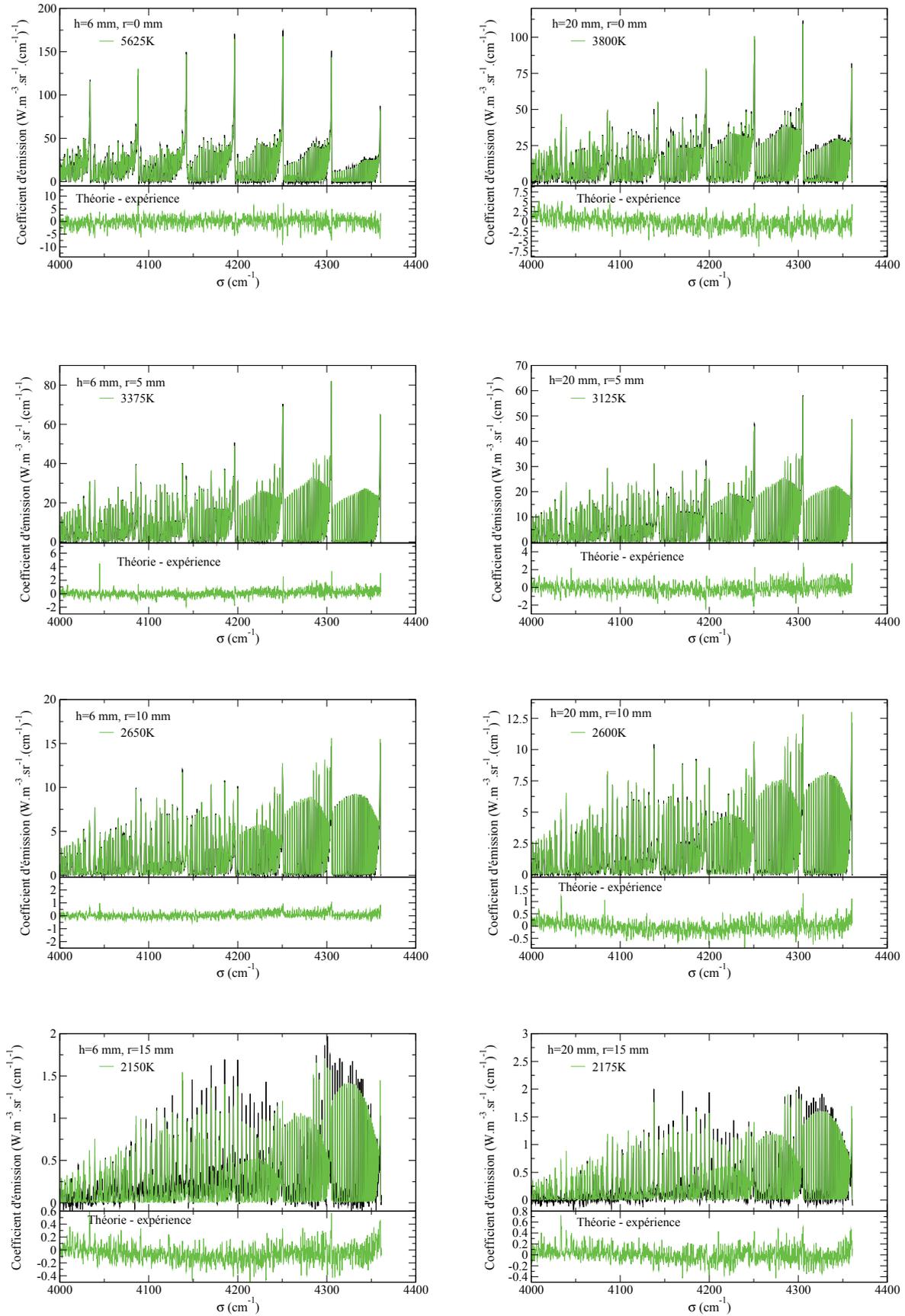


FIGURE III.11 – Comparaison des coefficients d'émission des bandes $\Delta v = 2$ de CO dans l'absolu à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différents rayons. Les spectres théoriques sont calculés aux températures déduites des spectres en unités absolues.

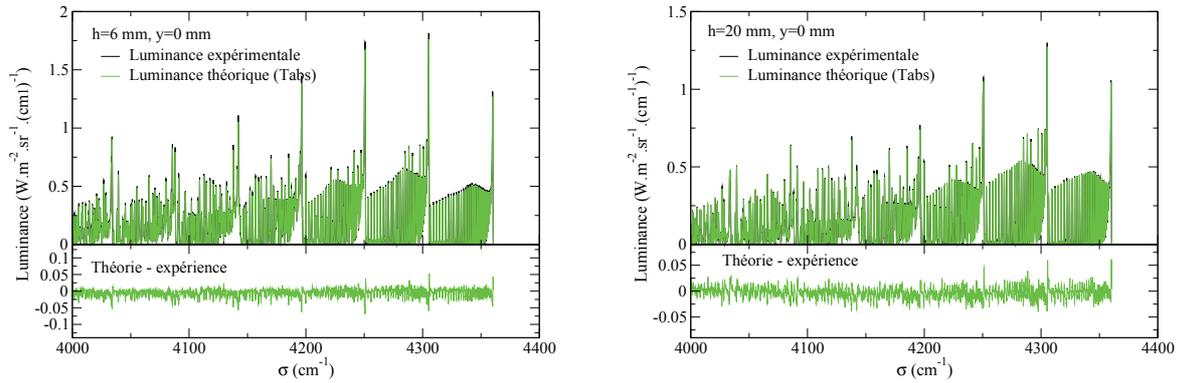


FIGURE III.12 – Comparaison en unité absolue de l'émission intégrée de CO au centre du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite).

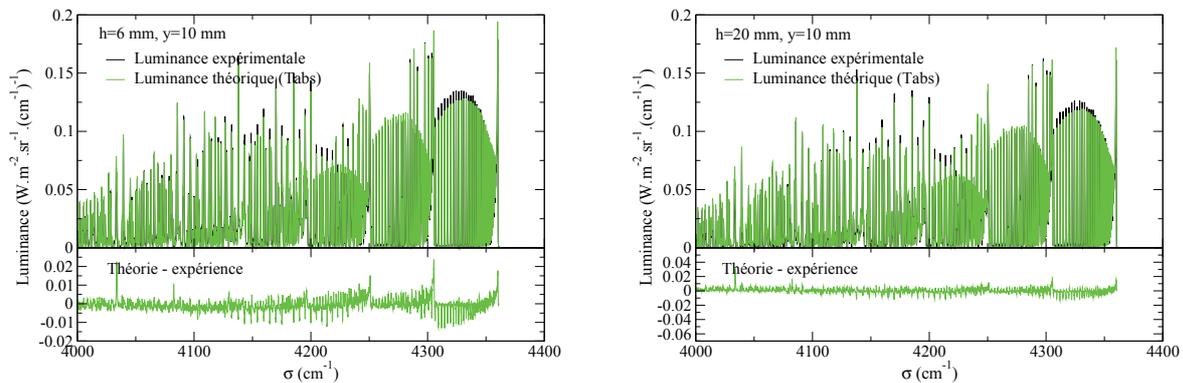


FIGURE III.13 – Comparaison en unité absolue de l'émission intégrée de CO à 10 mm du centre du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite).

Extrapolation de la température sur les bords du plasma

Nous avons opté pour deux extrapolations des profils de température déterminés ci-dessus : une linéaire entre le dernier "point fiable" du profil et la paroi du tube de confinement, et une plus "douce" dans le prolongement du profil et qui se termine avec un gradient plus important à la paroi du tube (profil dit en "racine"). Pour cela il nous fallait connaître la température en paroi du tube et le "point fiable" à partir duquel on réalise l'extrapolation.

Le "point fiable" a été choisi comme le dernier point où la température diminue lorsque l'on regarde le profil en partant du centre (cf figures III.14 et III.15). Il se situe environ à $r = 15$ mm. Quant à la température en paroi du tube, nous avons mesuré la distribution de la température sur la paroi externe du tube à l'aide d'un thermocouple de contact de type K. Pour les tubes en quartz, cette température variait entre 760 K et 810 K pour une hauteur allant de $h = 10$ mm à $h = 50$ mm. Des calculs d'ordres de grandeur montrent

que la résistance thermique du tube peut être négligée devant les résistances par convection à l'intérieur et à l'extérieur du tube. Nous avons donc négligé le gradient thermique à l'intérieur du tube et pris dans toutes les extrapolations une température de paroi égale à 800 K. Les différents profils de température utilisés pour les simulations faites dans le cadre de cette campagne de mesures sont donnés sur les figures III.14 et III.15. On notera qu'à 20 mm de hauteur, l'extrapolation linéaire se trouve être le prolongement logique du profil. Aucune autre extrapolation n'a donc été testée. Ces profils ont alors permis d'effectuer des calculs de luminances intégrées sur CO et CO₂, bien que pour CO l'extrapolation n'ait aucun impact sur les luminances calculées étant donnée la gamme de températures dans laquelle elle est faite ($T < 2000$ K) et les très faibles concentrations en CO qui en résultent. On a ensuite comparé ces luminances aux luminances expérimentales.

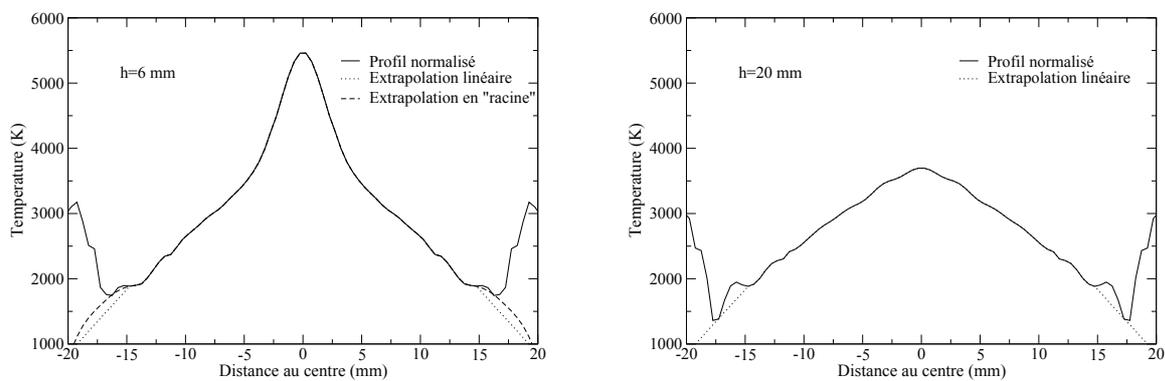


FIGURE III.14 – Extrapolation linéaire et "racine" du profil de température "normalisé" à 6 mm et 20 mm de hauteur.

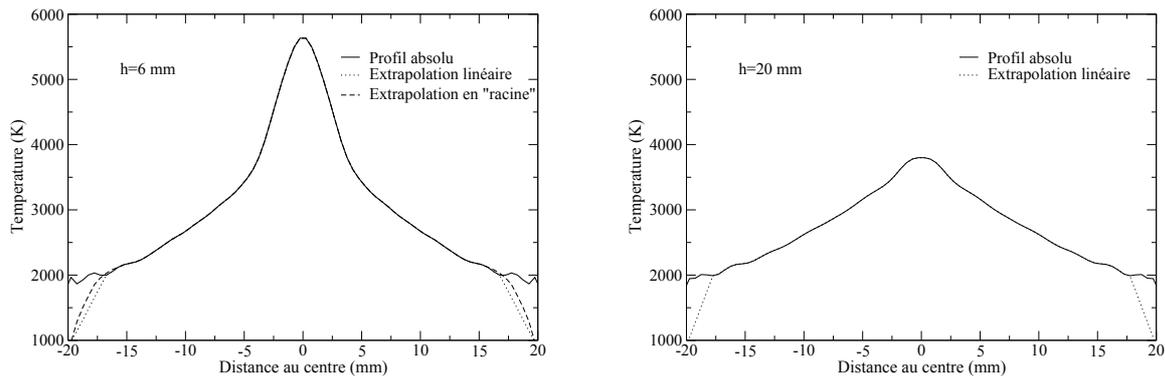


FIGURE III.15 – Extrapolation linéaire et "racine" du profil de température "absolu" à 6 mm et 20 mm de hauteur.

Comparaison de l'émission intégrée de CO_2 à $2,7 \mu\text{m}$ avec la théorie

Les bandes d'émission de CO_2 n'ont pas pu être inversées par transformée d'Abel à cause de l'absorption par le CO_2 et surtout la vapeur d'eau présents dans l'air ambiant. La figure III.16 met en évidence la très forte absorption d'une colonne atmosphérique de 2 m et montre son incidence sur le spectre d'émission du plasma pour une hauteur de 6 mm sur la corde centrale. Les comparaisons ont donc été effectuées sur les luminances intégrées et l'absorption par l'air a été prise en compte lors des simulations. Les concentrations à l'intérieur du plasma sont celles calculées à l'ETL. La figure III.17 montre les courbes des fractions molaires de CO et de CO_2 à l'intérieur du plasma en fonction du rayon à 6 mm et 20 mm de hauteur. Ces fractions molaires sont calculées à partir des profils de température "normalisés" qui sont également montrées sur ces figures. Concernant la composition de la colonne d'air atmosphérique, elle a été fixée à la composition classique de l'air ambiant pour le dioxyde de carbone et l'azote, soit 380 ppm de CO_2 et 79% de N_2 . Pour la vapeur d'eau, la concentration a été estimée par ajustement des raies d'absorption de la colonne atmosphérique entre les spectres théoriques et expérimentaux. Cela a conduit à une concentration d'environ 1% de H_2O . Le reste a été assimilé à du dioxygène.

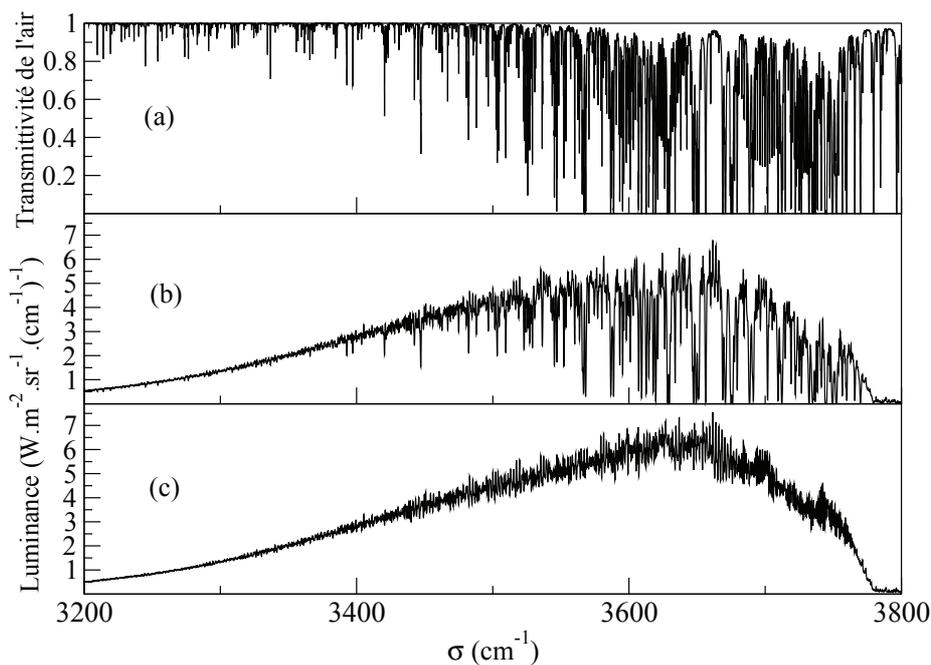


FIGURE III.16 – Transmittivité d'une colonne d'air de 2 m de long à $T = 300 \text{ K}$, $P = 1 \text{ atm}$, $x_{\text{CO}_2} = 0,00038$, $x_{\text{H}_2\text{O}} = 0,01$ (a); et luminance émise par la corde centrale du plasma à 6 mm de hauteur pour les campagnes de mesure à l'air libre (b) et sous vide (c).

Pour chaque point $T(r)$ du profil de température, un spectre d'émission locale a été calculé. On a ensuite utilisé l'équation de transfert radiatif pour calculer à haute résolution spectrale l'émission intégrée, correspondant à celle mesurée par le spectromètre. Sous sa forme

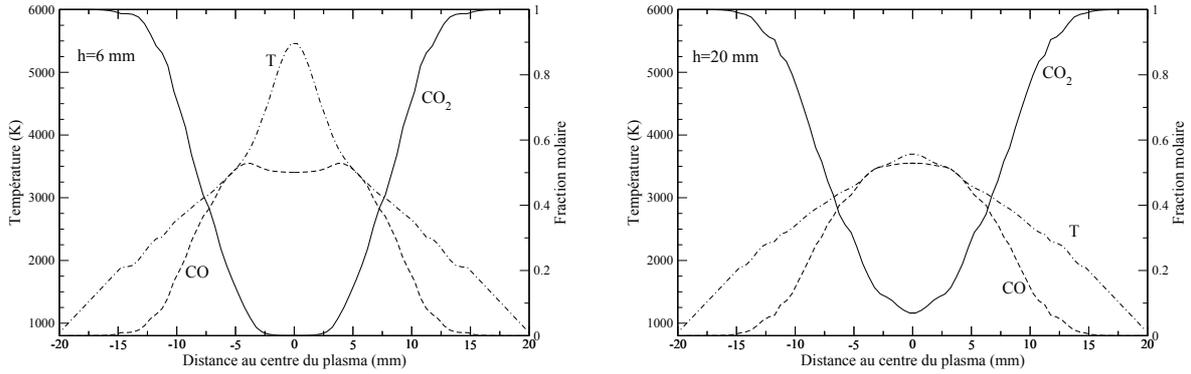


FIGURE III.17 – Courbes représentant les fractions molaires des espèces CO et CO₂ pour les profils de températures obtenus à 6 mm (à gauche) et 20 mm (à droite).

intégrée en géométrie axisymétrique (cf figure II.32), cette équation s'écrit :

$$L_{\sigma}(y) = \exp(-\kappa_{\sigma,atm} l_{atm}) \int_y^R \kappa_{\sigma}(r) L_{\sigma}^0(T(r)) \left[1 + \exp\left(-2 \int_y^r \kappa_{\sigma}(r') \frac{r' dr'}{\sqrt{r'^2 - y^2}}\right) \right] \times \exp\left(-\int_r^R \kappa_{\sigma}(r') \frac{r' dr'}{\sqrt{r'^2 - y^2}}\right) \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \quad (\text{III.4})$$

où $\kappa_{\sigma}(r)$ est le coefficient d'absorption monochromatique de l'espèce qui émet à la concentration $x(r)$ et à la température $T(r)$ au point d'abscisse r . $L_{\sigma}^0(T(r))$ est la luminance du rayonnement d'équilibre à la température $T(r)$, $\kappa_{\sigma,atm}$ est le coefficient d'absorption monochromatique de la colonne atmosphérique de longueur l_{atm} .

Etant données les considérations faites sur la température au bord du plasma et puisque la base de données EM2C-1994, avec laquelle sont effectuées ces simulations, est a priori fiable aux basses températures, nous avons commencé par faire des comparaisons à $y = 15$ mm et $y = 10$ mm du centre. En effet, pour ces cordes là, on peut s'attendre à un bon accord entre la théorie et les mesures.

La figure III.18 montre les comparaisons entre les spectres expérimentaux et théoriques obtenus avec les deux extrapolations du profil de température. Ces spectres ont été convolués avec une fonction créneau de largeur 3 cm^{-1} par soucis de lisibilité des graphes. Considérons dans un premier temps la corde située à $y = 15$ mm pour laquelle la température ne dépasse pas a priori environ 2000 K. La figure montre que la luminance calculée sur cette corde avec le profil de température "normalisé" extrapolé linéairement donne le meilleur accord entre la théorie et l'expérience. Pour cette même corde, les spectres calculés avec le profil de température "absolu" donnent des résultats aberrants qui surestiment largement les résultats expérimentaux. Ceci ne fait que confirmer l'hypothèse émise précédemment selon laquelle la forte émission de CO observée sur les bords du plasma résulte plus d'une concentration élevée en CO que d'une mauvaise détermination de la température. Nous rappelons également que pour les basses températures la concentration de CO est négligeable devant celle

de CO₂ et que dans le bilan chimique, une erreur importante sur la concentration de CO n'aura qu'un faible impact sur celle de CO₂.

Pour $y = 10$ mm, on retrouve les tendances observées à $y = 15$ mm mais avec des écarts moins importants dans la mesure où la contribution à l'émission mesurée des zones non extrapolées en température devient prépondérante. Par contre, on commence à distinguer un désaccord entre théorie et expérience dans l'aile de bande en dessous de 3400 cm^{-1} , alors que l'accord est meilleur dans la partie droite de la figure correspondant à des raies plus froides.

Les comparaisons pour la corde centrale à $y = 0$ mm quant à elles montrent un très bon accord au dessus de 3600 cm^{-1} entre les mesures et les calculs réalisés à partir du profil de température "normalisé" extrapolé linéairement. Le désaccord dans l'aile gauche de la bande devient par contre très important lorsque l'on considère des zones émettrices à des températures très élevées. La discussion détaillée sur les comparaisons entre les bases de données spectroscopiques et les résultats expérimentaux est reportée au paragraphe III.3.

Impact de la résolution spatiale sur les mesures

La résolution spatiale des mesures est essentiellement déterminée, comme nous l'avons vu au chapitre II, par l'ouverture du diaphragme placé devant le détecteur (0,5 mm) et par le grandissement du système optique de collection (4). Ceci nous a conduit à estimer cette résolution à environ 2 mm. Cela signifie que la mesure obtenue est une moyenne des luminances émises sur une zone de 2 mm de diamètre. Nous avons voulu vérifier par simulation l'impact que pouvait avoir une telle résolution spatiale sur le profil de température déterminé et sur les spectres d'émission. Comme il est a priori très délicat de déconvoluer les mesures, des simulations ont été faites à partir d'un profil de température déterminé précédemment, celui obtenu à 6 mm de hauteur et extrapolé linéairement. Des luminances ont été calculées puis post-traitées de la même manière que les luminances expérimentales afin de retrouver un profil de température qui a ensuite été confronté au profil initial. Trois séries de calculs ont été faits. Le premier, effectué sans convolution spatiale, a permis de valider le post-traitement des données en retrouvant le profil initial. Deux autres ont été effectués avec respectivement 2 mm et 5 mm de résolution spatiale.

Les profils de température obtenus pour ces trois calculs sont montrés sur la figure III.19. Cette figure montre d'abord que les profils initial et retrouvé sans convolution spatiale sont très proches. Elle met ensuite en évidence l'aplatissement du profil dû à cette convolution spatiale pour les deux autres cas. Les températures du centre sont abaissées et celles du bord augmentées. Cet effet est d'autant plus grand que la résolution est grande et que le profil de température présente de fortes concavités. Avec 2 mm de résolution, l'écart est négligeable au bord mais il est d'environ 250 K au centre. La figure III.20 montre la comparaison faite sur les spectres au centre pour la convolution à 2 mm. On y voit que l'erreur relative augmente avec les nombres quantiques vibrationnels des bandes et qu'elle peut atteindre 10%. L'impact d'une résolution spatiale de 5 mm sur le profil de température est évidemment bien plus important que celui de 2 mm, les différences pouvant atteindre jusqu'à 850 K au centre.

Ces effets de la résolution spatiale ne sont cependant pas si importants pour les applications que nous visons ici. D'une part, les écarts entre les spectres d'émission locale de CO (figure III.6 par exemple) ne présentent pas de structure spectrale aussi marquée que celle

de la figure III.20. Il est possible que la résolution spatiale de nos mesures soit en réalité plus faible que 2 mm ou que la façon de calculer les spectres convolués spatialement (simple moyenne à différentes températures) ne corresponde pas à la réalité. Les zones éloignées de l'axe des mesures se voient affectées en réalité une surface plus faible que les zones centrales si on représente schématiquement la zone émettrice par une colonne cylindrique de diamètre 2 mm. D'autre part, il est important de noter que les zones les plus affectées par ces effets dans l'exemple choisi sont à des températures supérieures à 5000 K pour lesquelles l'émission de CO₂ devient négligeable. Les profils de température à des hauteurs supérieures à 6 mm ne présentent pas de dard aussi prononcé que celui observé à 6 mm et les effets de la convolution spatiale sont donc moindres.

Analyse des causes d'incertitudes

Nous avons discuté dans les sous-paragraphes précédents deux sources importantes d'incertitudes sur la détermination des spectres expérimentaux de CO₂ et leurs comparaisons aux spectres théoriques. La première, de loin la plus importante, concerne les profils de température et les concentrations en CO sur les bords du plasma. La deuxième concerne la résolution spatiale des mesures mais, comme on vient de le voir, l'effet reste limité aux zones à très haute température (> 5000 K), là où l'émission de CO₂ est négligeable. A ces deux effets, il faut ajouter d'autres sources d'incertitudes liées soit aux conditions expérimentales et à la procédure de traitement des données, soit à la base théorique utilisée pour calculer les spectres de CO afin de déterminer les profils de température.

Pour ce qui est des incertitudes expérimentales, nous avons discuté au chapitre précédent les effets de réflexion, d'absorption et d'émission des tubes de confinement en quartz ou en saphir, et nous avons mis au point une méthode pour minimiser ces effets en se basant sur les propriétés de ces tubes mesurées in-situ. Les incertitudes les plus importantes (de l'ordre de 10 à 15%) résultent des problèmes de réflexion par le tube dans les zones spectrales où le plasma n'est pas optiquement mince. Ceci risque d'affecter en particulier la mesure des spectres d'émission de CO₂ au voisinage de $4,3 \mu\text{m}$ en utilisant des tubes en saphir. Une autre cause d'incertitudes, directement liée au montage expérimental, résulte des franges d'interférence dues à l'utilisation d'une fenêtre en fluorine perpendiculaire à l'axe optique du système lorsque le trajet optique est sous vide. On aurait pu utiliser une fenêtre inclinée par rapport à cet axe mais cela rendait complexe la mise en oeuvre d'une cavité purgée à l'azote pour minimiser l'absorption par l'air résiduel. Comme le montre la figure II.28 (p. 58), l'amplitude des oscillations est surtout significative aux faibles nombres d'onde et atteint $\pm 2,2\%$ au voisinage de $4,3 \mu\text{m}$.

La calibration des mesures brutes d'émission par un corps noir introduit également des incertitudes qui sont essentiellement dues à l'incertitude sur la température du corps noir et à l'uniformité de celle-ci à l'intérieur de la cavité. Nous nous sommes assurés, en mesurant l'émission du corps noir à différentes températures et en faisant le rapport de ces mesures, que le rapport des fonctions de Planck était retrouvé à mieux que 2% près. Une variation de température de 5 K autour de 900 K, liée soit à la non-uniformité de température à l'intérieur de la cavité du corps noir soit à l'incertitude absolue sur sa mesure, conduit une variation de la fonction de Planck d'environ 1,6% à 2000 cm^{-1} et de 3,3% à 3700 cm^{-1} .

La procédure de traitement des données (bandes harmoniques de CO) introduit naturel-

lement des incertitudes supplémentaires sur les profils de température utilisés pour les comparaisons par le biais des différentes étapes de symétrisation, filtrage spatial, inversion d'Abel et ajustement au sens des moindres carrés. Nous nous sommes bien évidemment assurés de la validité de l'ensemble de ces procédures en utilisant comme entrée du programme de détermination du profil de température des spectres théoriques de CO simulés à partir d'un champ de température représentatif. Nous retrouvons alors avec une excellente précision le profil de température initial. Ce test ne donne cependant pas de renseignements sur les incertitudes réelles dues par exemple à une éventuelle dissymétrie du plasma ou des tubes de confinement, et à la propagation des incertitudes et du bruit de mesure dans le processus d'inversion d'Abel.

La détermination de la température locale étant basée sur une comparaison avec des données théoriques relatives à la molécule CO, il était important de s'interroger sur la validité de ces dernières. Nous rappelons que nous utilisons les intensités de raies calculées par Chackerian et Tipping (Chackerian et Tipping 1983) qui couvrent des nombres quantiques vibrationnels et rotationnels bien plus importants que ceux de HITRAN, et que les écarts à 296 K entre les intensités utilisées et celles de HITRAN ne dépassent pas 2 à 3% pour les transitions recensées dans HITRAN. L'autre source d'incertitude provient de la fonction de partition interne de CO. Nous nous sommes assurés que l'utilisation du simple modèle d'oscillateur harmonique et de rotateur rigide introduisait des écarts de moins de 3% pour des températures allant jusqu'à 7000 K avec les fonctions de partition calculées de manière plus précise (Babou *et al.* 2009; Capitelli *et al.* 2005; Mac Bride et Gordon 2002).

Il ressort de cette discussion que, en dehors du problème lié aux réflexions par le tube lorsque le plasma est optiquement épais (CO₂ dans la zone de 4,3 μm), la principale cause d'incertitude résulte de la méconnaissance des champs de température et de concentration en CO dans les zones périphériques du plasma ($r > 15$ mm). Il est à noter que cette incertitude n'affecte pas à proprement parler les spectres expérimentaux de CO₂ mais plutôt les spectres théoriques utilisés pour comparaison qui, eux, nécessitent la connaissance de ces champs. Nous avons décidé cependant, afin d'alléger la présentation des comparaisons dans les paragraphes suivants, de présenter des barres d'erreurs sur les mesures expérimentales des luminances intégrées. La hauteur totale des barres d'erreur sera prise égale à la différence maximale entre les spectres calculés en utilisant la base de données EM2C-1994 et les différents profils de températures dénommés précédemment "normalisé" ou "absolu" avec les deux types d'extrapolation sur les bords, linéaire et "racine".

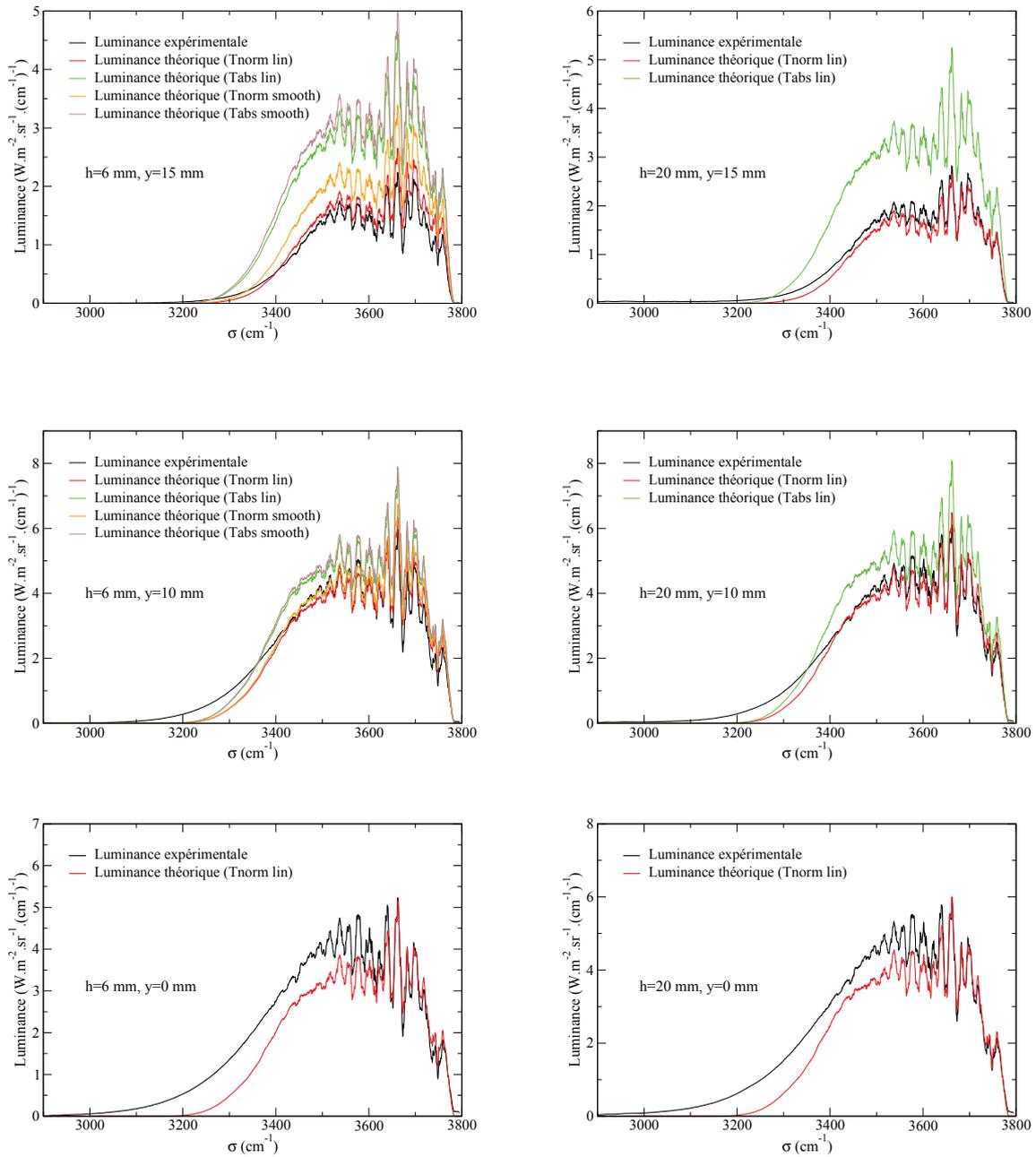


FIGURE III.18 – Comparaison des luminances expérimentales et théoriques de CO_2 sur différentes cordes du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite).

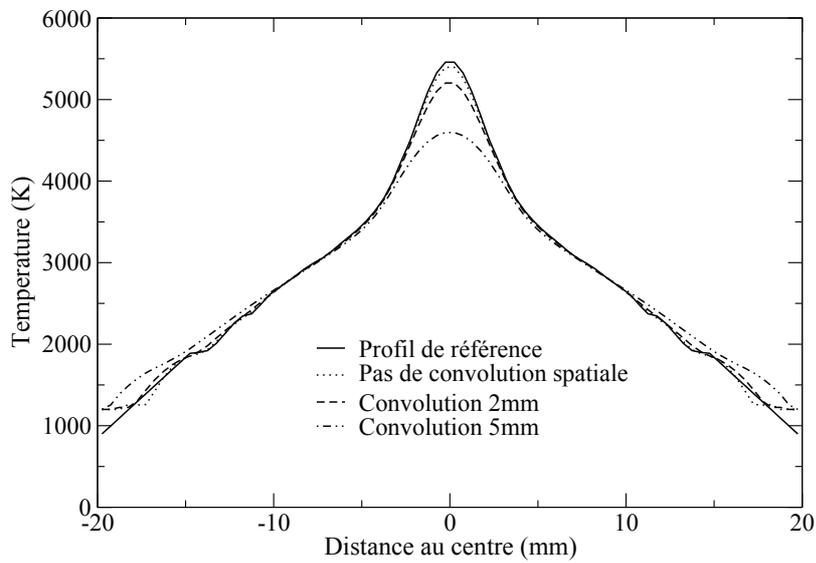


FIGURE III.19 – Profils de température obtenus après simulations de luminances et inversion d’Abel avec trois convolutions spatiales différentes.

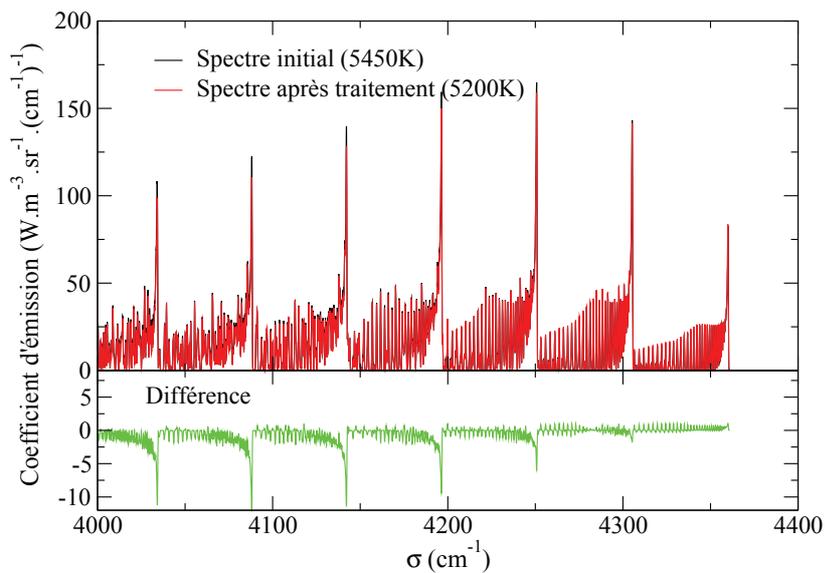


FIGURE III.20 – Impact d’une résolution spatiale de 2 mm sur l’émission de CO au centre du plasma.

Conclusions relatives à la première campagne de mesures

Pour conclure sur cette première campagne de mesures, nous avons mis au point une méthode de détermination de la température locale du plasma par ajustement des bandes d'émission de CO mesurées et normalisées avec la théorie. Cette méthode s'est avérée fiable au centre du plasma et sa précision a été confirmée par l'accord très satisfaisant des spectres d'émission locale et intégrée de CO en unités absolues. Ceci a également permis de vérifier l'hypothèse de l'équilibre chimique aux températures déterminées dans les régions centrales. La méthode s'est avérée cependant inutilisable dans les zones périphériques du plasma ($r > 15$ mm) du fait des très faibles signaux liés aux très faibles concentrations de CO dans ces zones. Nous avons donc dû extrapoler le profil de température dans ces régions en s'appuyant sur les températures mesurées à la surface externe du tube. Une simple extrapolation linéaire a conduit à un bon accord entre les spectres d'émission intégrée de CO₂ au bord du plasma ($y = 15$ mm) et les spectres théoriques, a priori précis à des températures relativement basses. Des premières conclusions ont pu être tirées concernant la validité de la base de données EM2C-1994, celles-ci seront reprises plus en détail au paragraphe III.3. Enfin l'impact de la résolution spatiale des mesures a été étudié et s'est avéré faible en ce qui concerne l'émission de CO₂, même si les températures, dans les zones les plus chaudes du plasma, sont abaissées de manière significative. Une estimation des différentes causes d'incertitudes a montré que, pour ce qui est des comparaisons théorie/expérience, la méconnaissance partielle des champs de température et de concentration en CO dans les zones périphériques du plasma conduisait à la plus forte incertitude. Il a alors été décidé de prendre comme barres d'erreurs expérimentales les différences entre spectres de CO₂ calculés avec les différents profils de température extrapolés. Nous allons maintenant présenter les résultats obtenus avec le banc expérimental sous vide et atmosphère neutre.

III.1.3 Campagne de mesures sous vide

La deuxième campagne de mesures avait pour objectif de mesurer les spectres d'émission des bandes de CO_2 au voisinage de $2,7 \mu\text{m}$ et de les comparer aux spectres théoriques. Pour cela, le trajet optique a été confiné par un tube permettant sa mise sous vide entre le spectromètre et la cavité plasma. Comme ce tube ne peut être solidaire de la cavité plasma à cause de notre besoin de déplacer la torche et qu'il n'est pas envisageable de déplacer le spectromètre, une cavité de $125 \times 110 \times 50 \text{ mm}$ en monolux500⁴ a été conçue pour permettre la mise sous atmosphère neutre de l'espace entourant le tube de confinement du plasma. Cette cavité ne pouvant pas non plus être solidaire du tube sous vide, nous avons dû injecter de l'azote en continu afin d'avoir une légère surpression et empêcher ainsi l'air ambiant de pénétrer dans la cavité. La cavité est par conséquent purgée par un débit constant de $10,0 \text{ l/min}$ d'azote.

Nous présentons dans ce paragraphe les résultats obtenus. Nous montrons d'abord les spectres de CO obtenus après inversion d'Abel à 6 mm et 20 mm de hauteur et les profils de température qui découlent des mesures à 6 mm , 11 mm , 20 mm et 30 mm de hauteur. Nous montrons ensuite l'accord obtenu pour cette campagne de mesure entre les spectres théoriques et expérimentaux des bandes $\Delta v = 2$ de CO normalisés puis en unités absolues afin de vérifier la validité de ces profils. On mènera ensuite une discussion sur le caractère optiquement mince des bandes de CO_2 à $2,7 \mu\text{m}$ afin d'étudier la possibilité de comparer directement les spectres du coefficient d'émission locale de CO_2 dans cette zone, obtenus par inversion d'Abel, aux spectres théoriques aux températures mesurées. Nous terminons ce paragraphe en présentant les comparaisons systématiques des luminances de CO_2 intégrées sur des cordes, mesurées et calculées avec les bases de données EM2C-1994 et CDS-4000.

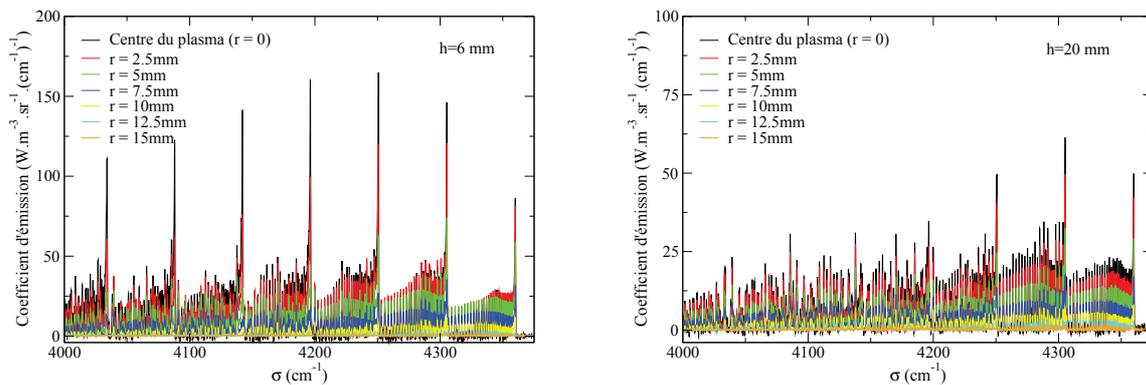


FIGURE III.21 – Spectres abelisés de CO pour différents rayons à 6 mm et 20 mm de hauteur.

4. ce matériau est un isolant de la société Goetz SA. Il a été choisi pour sa résistance jusqu'à 500°C et sa composition qui n'est pas sensée modifier le champ micro-ondes dans la cavité et donc ne pas avoir d'influence sur le plasma.

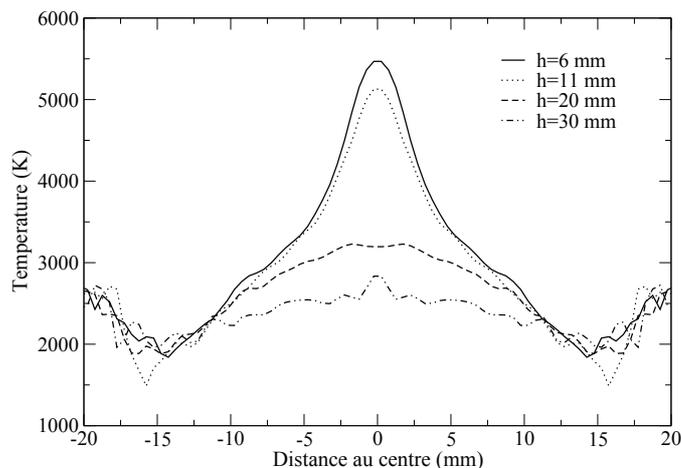


FIGURE III.22 – Profils de température obtenus à quatre hauteurs différentes dans le plasma. Campagne de mesures effectuée sous vide et atmosphère neutre avec les tubes de confinement en quartz.

Profils de température

La figure III.21 montre les spectres abélisés de CO à 6 mm et 20 mm de hauteur pour différents rayons. On peut observer, comme pour la campagne de mesure à l'air libre, la contribution importante des bandes de niveaux vibrationnels élevés (jusqu'à $v'=8$) à la hauteur de 6 mm, ce qui est révélateur du niveau plus élevé de température à cette hauteur. L'intensité au centre est inférieure d'environ 40% pour les mesures à 20 mm de hauteur par rapport à la campagne de mesures faite à l'air libre. Les spectres ne présentent en revanche pas de différences notables à 6 mm de hauteur. Les observations sont similaires à 30 mm et 11 mm de hauteur respectivement. Par conséquent, si les profils de températures obtenues à 6 mm et 11 mm de hauteur sont très proches de ceux obtenus lors de la première campagne de mesure, ceux obtenus à 20 mm et 30 mm se sont révélés plus faibles (de quelques centaines de degrés au centre) comme le montre la figure III.22 (par rapport à la figure III.3 p. 77). De plus, à ces deux hauteurs, les profils présentent des fluctuations parfois importantes, même dans la zone où l'émission de CO est a priori suffisante pour nous permettre de déterminer un profil de température fiable. Bien que nous ayons obtenu des résultats similaires avec deux cavités en monolux de hauteurs différentes, il est possible que la cavité ait eu un impact sur la distribution du champ électromagnétique en sortie de la cavité plasma. Des tests de positionnement de la cavité ont révélé que, trop proches du tube de confinement, les parois de monolux perturbaient effectivement le plasma. Cela ne semblait cependant pas le cas dans la configuration finale d'utilisation. Les mesures à 30 mm de hauteur se sont donc révélées inexploitables et c'est pour cela que l'on présente les résultats obtenus à 6 mm et à 20 mm de hauteur.

La figure III.23 confronte les profils de température "normalisés" et "absolus" à 6 mm et 20 mm pour cette campagne de mesures. Contrairement à la campagne précédente, les profils "absolus" obtenus sont légèrement inférieurs aux profils "normalisés" au centre tout en étant plus proches de ceux-ci (écarts < 50 K alors qu'ils étaient > 150 K précédemment).

Là encore cependant, les deux types de profils se croisent aux alentours de 10-12 mm du centre du plasma vers 2500 K.

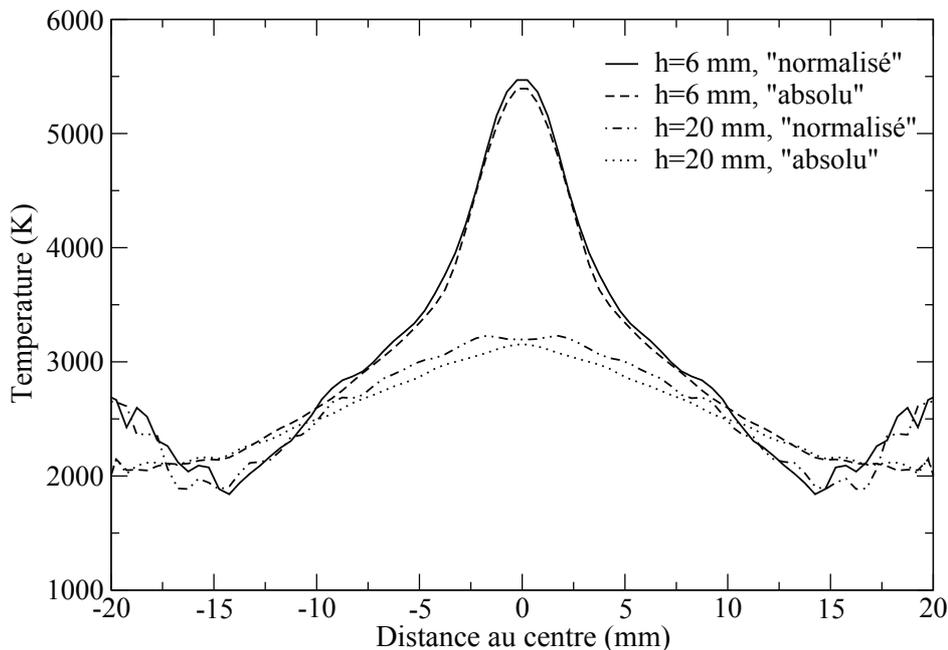


FIGURE III.23 – Profils de température "normalisé" et "absolu" obtenus à 6 mm et 20 mm de hauteur dans le plasma lors de la campagne de mesures effectuée sous vide avec les tubes en quartz.

Nous avons encore une fois vérifié la qualité de ces profils en effectuant des comparaisons de spectres d'émission locale normalisés et en unités absolues entre la théorie et l'expérience sur les bandes de $\Delta v = 2$ de CO. Les comparaisons montrées sur les figures III.24 à III.26 concernent les données obtenues à 6 mm et 20 mm de hauteur, au centre du plasma et pour des rayons de 5 mm, 10 mm et 15 mm.

Tout d'abord nous avons effectué les comparaisons des spectres théoriques et expérimentaux normalisés afin de juger qualitativement l'ajustement fait lors de la détermination du profil de température. La figure III.24 montre, par l'absence de structure spectrale dans les différences faites, que l'ajustement est très bon, mis à part celui du fond continu dans le traitement préalable des signaux expérimentaux. Des confrontations ont ensuite été faites entre les spectres expérimentaux et théoriques, en unités absolues, ces derniers étant calculés à partir du profil de température "normalisé". Ces comparaisons sont présentées sur la figure III.25. Elles montrent un bon accord au centre du plasma, sans structure apparente, puis des coefficients d'émission théoriques légèrement supérieurs aux valeurs expérimentales, de l'ordre de 10%, à 5 mm du centre. Par contre à 10 et 15 mm du centre, les spectres expérimentaux sont nettement au dessus des spectres théoriques. En particulier pour $r=15$ mm et à une hauteur de 20 mm où le spectre théorique sous-estime le spectre expérimental d'un facteur de l'ordre de 3. Ceci laisse supposer, comme cela a été discuté pour la campagne de mesure à l'air libre, que le plasma n'est pas à l'équilibre chimique dans

les zones périphériques et que la concentration en CO serait en réalité bien plus importante dans ces zones que celle calculée à l'équilibre. Nous rappelons que cet éventuel déséquilibre chimique a des conséquences mineures sur la détermination des spectres expérimentaux de CO₂ dans la mesure où les concentrations de CO dans les zones périphériques sont très faibles. Par contre, ceci introduit des incertitudes sur la détermination de la température dans ces zones.

La figure III.26 montre les comparaisons en unités absolues entre les coefficients d'émission de CO mesurés et calculés à partir des températures "absolues". On y constate que les différences présentent plus de corrélations spectrales en comparaison de ce qui est montré sur la figure III.24. De même, on peut noter (et cela est déjà visible sur les profils de température de la figure III.23) qu'une variation de la température d'environ 50 K à $r=10$ mm par exemple suffit pour résorber les différences constatées sur la figure III.25.

Nous avons enfin comparé les luminances expérimentales issues de différentes cordes aux luminances calculées avec les profils de température "normalisé" et "absolu". Ces comparaisons sont montrées respectivement sur les figures III.27 et III.28. Comme pour la campagne de mesures à l'air libre, les luminances mesurées sont en bon accord avec les calculs pour les cordes centrales ($y=0$ et 5 mm sur les figures), mais cet accord se dégrade dans les zones périphériques, surtout si l'on considère le profil de température "normalisé". L'accord est naturellement bien meilleur pour ces cordes lorsqu'on prend comme profil de température le profil "absolu" dans la mesure où, justement, les températures locales ont été déterminées de telle sorte à reproduire en absolu et au sens des moindres carrés le coefficient d'émission local mesuré. Par contre on distingue clairement sur la figure III.28 une légère signature spectrale caractéristique qui montre à nouveau que la distribution des molécules de CO sur les états de vibration et de rotation n'est pas bien représentée par ce profil de température.

Comme nous l'avons annoncé au paragraphe III.1.2, nous présenterons des barres d'incertitude sur les spectres de CO₂ dont la hauteur est prise égale à la différence maximale entre les spectres théoriques calculés avec les deux profils de température, "normalisé" et "absolu", et les deux hypothèses faites sur l'extrapolation de ce profil au delà de $r=15$ mm. Mais au préalable, nous avons étudié la possibilité d'exploiter directement les spectres d'émission locale de CO₂ obtenus par inversion d'Abel, ce qui aurait permis de s'affranchir de la connaissance précise de la température dans les zones périphériques du plasma, contrairement à l'exploitation des luminances émises intégrées sur des cordes. Par contre, l'épaisseur optique non nulle du plasma peut induire des erreurs dans la procédure d'inversion d'Abel. Le but du paragraphe suivant est de quantifier ces erreurs potentielles.

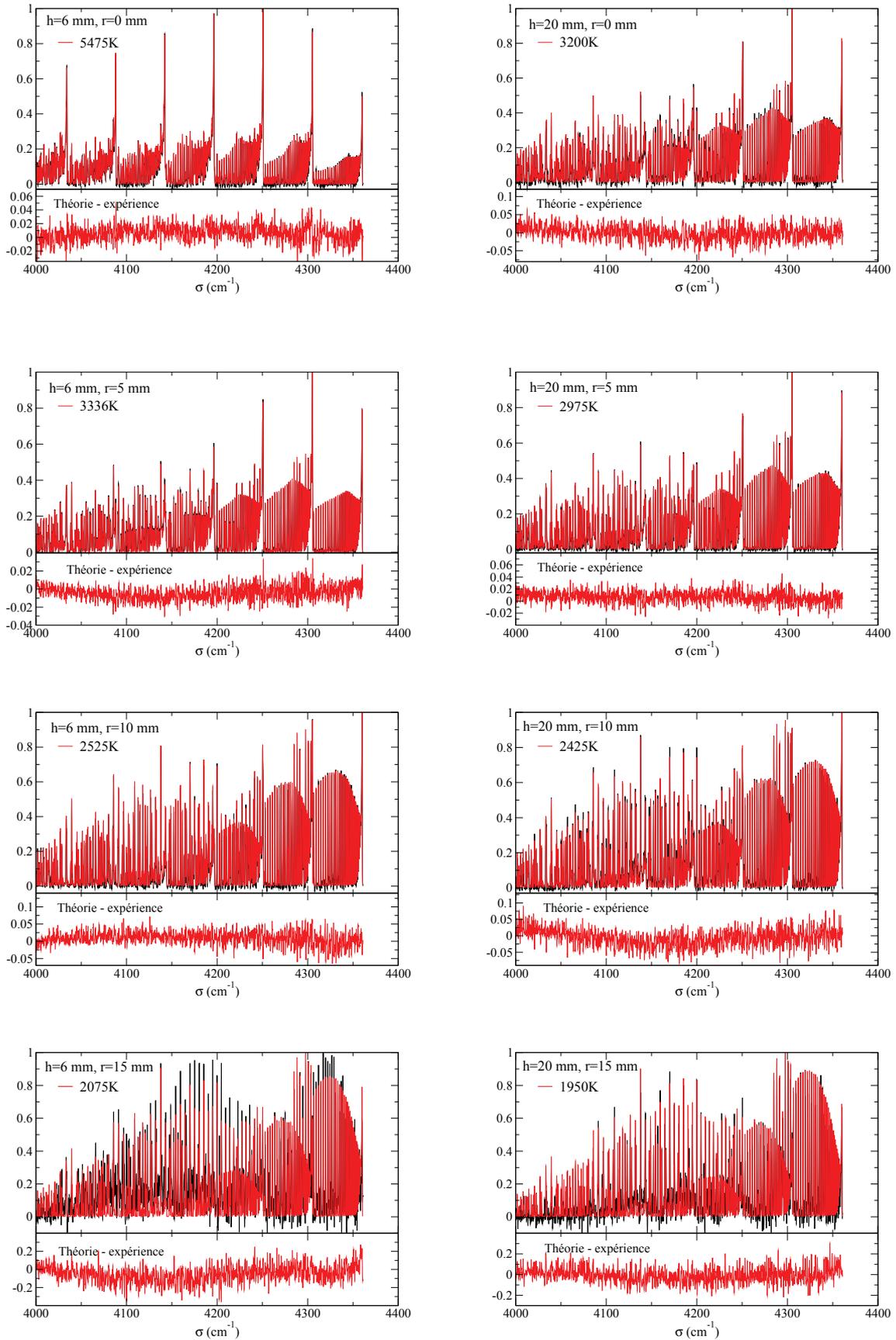


FIGURE III.24 – Comparaison des coefficients d'émission normalisés des bandes $\Delta v = 2$ de CO à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour les valeurs $r=0$ (centre), $r=5$, $r=10$ et $r=15$ mm. Les spectres expérimentaux et théoriques sont respectivement en noir et en rouge.

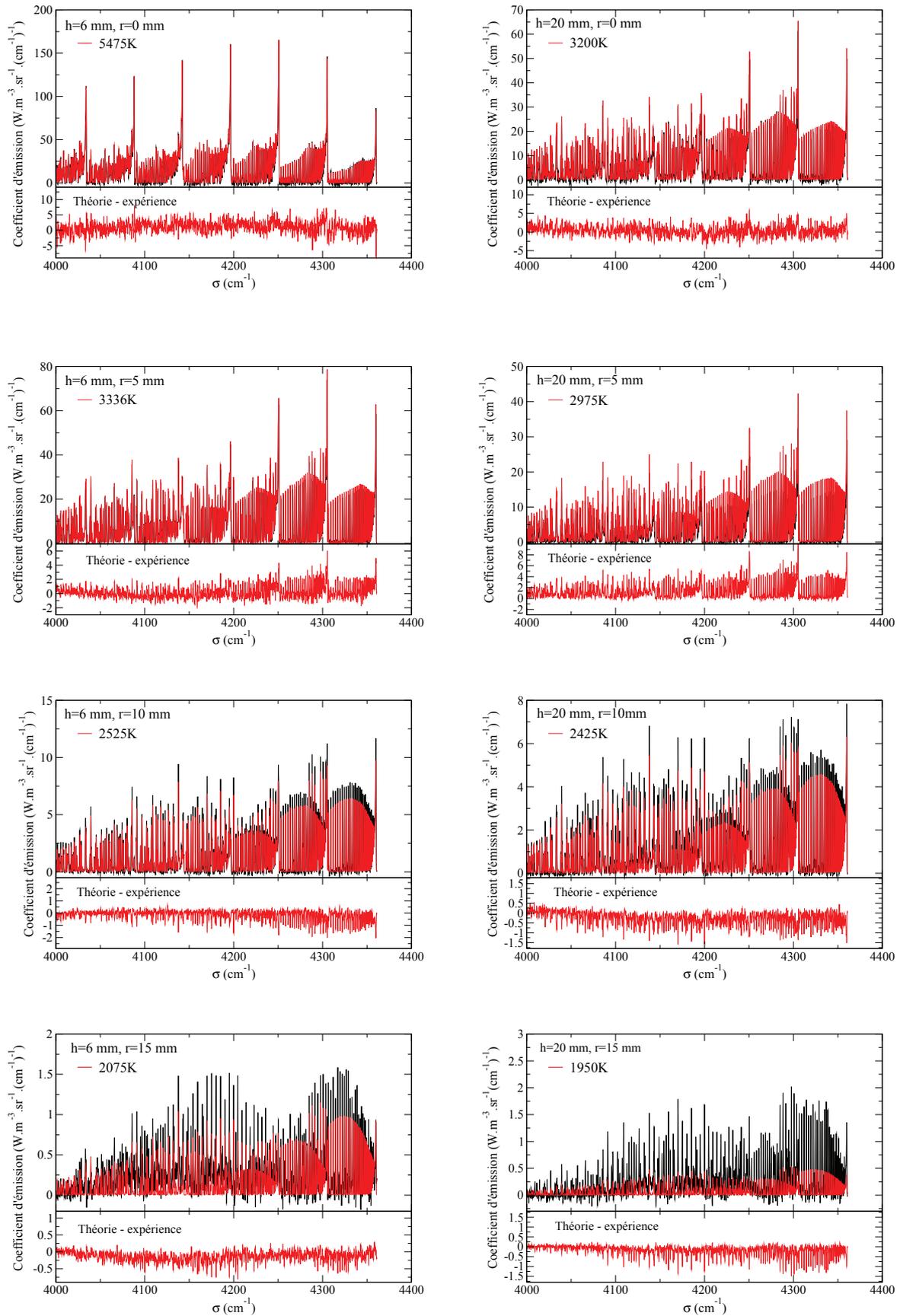


FIGURE III.25 – Comparaison des coefficients d'émission dans l'absolu des bandes $\Delta v = 2$ de CO au centre du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différents rayons. Les spectres théoriques sont calculés aux températures déduites des spectres normalisés.

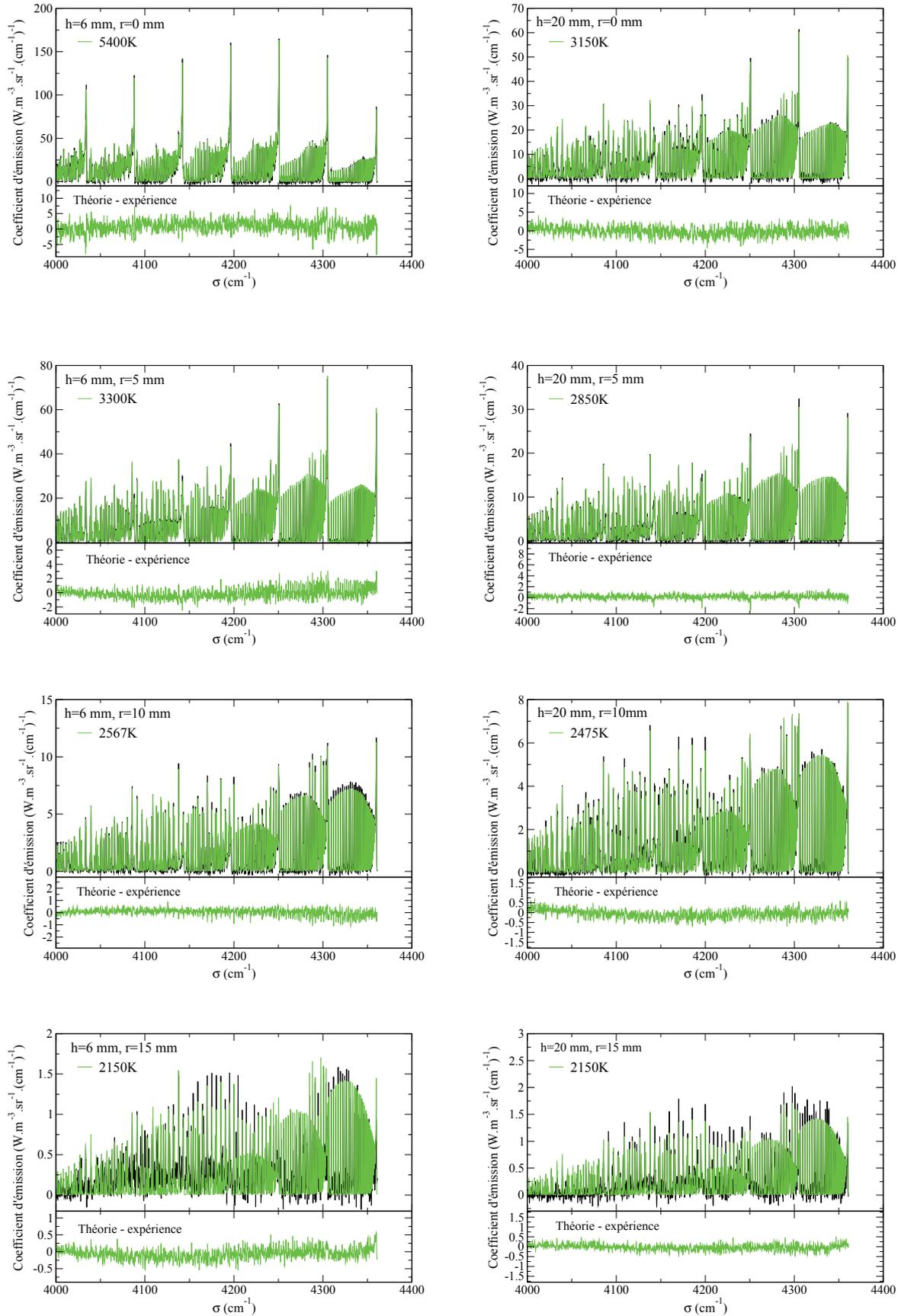


FIGURE III.26 – Comparaison des coefficients d'émission dans l'absolu des bandes $\Delta v = 2$ de CO au centre du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différents rayons. Les spectres théoriques sont calculés aux températures déduites des spectres dans l'absolu.

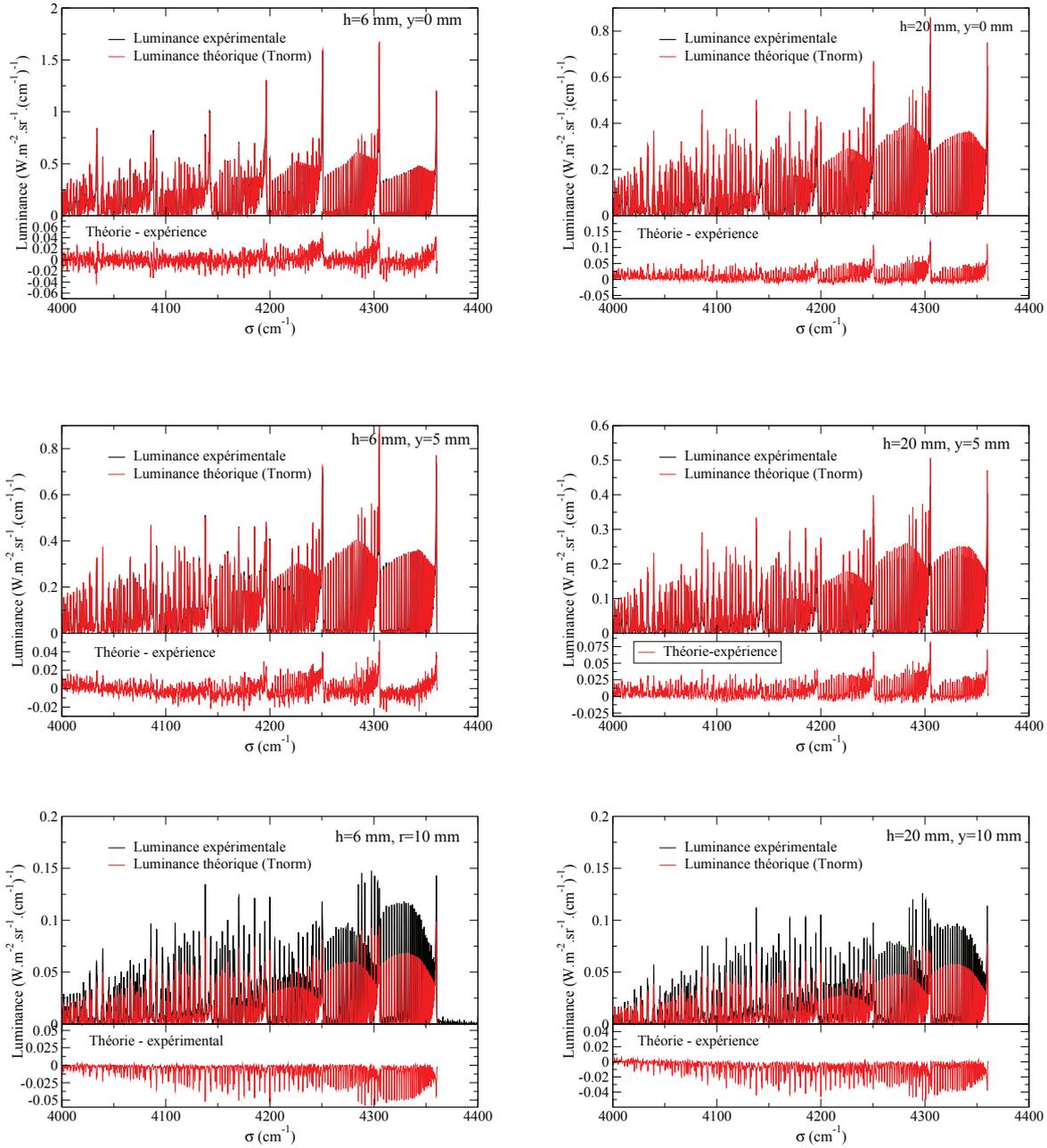


FIGURE III.27 – Comparaison des luminances des bandes $\Delta v = 2$ de CO à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) pour $y=0$ (corde centrale), $y=5$ et $y=10$ mm. Les spectres théoriques sont calculés avec le profil de température "normalisé" et une extrapolation linéaire.

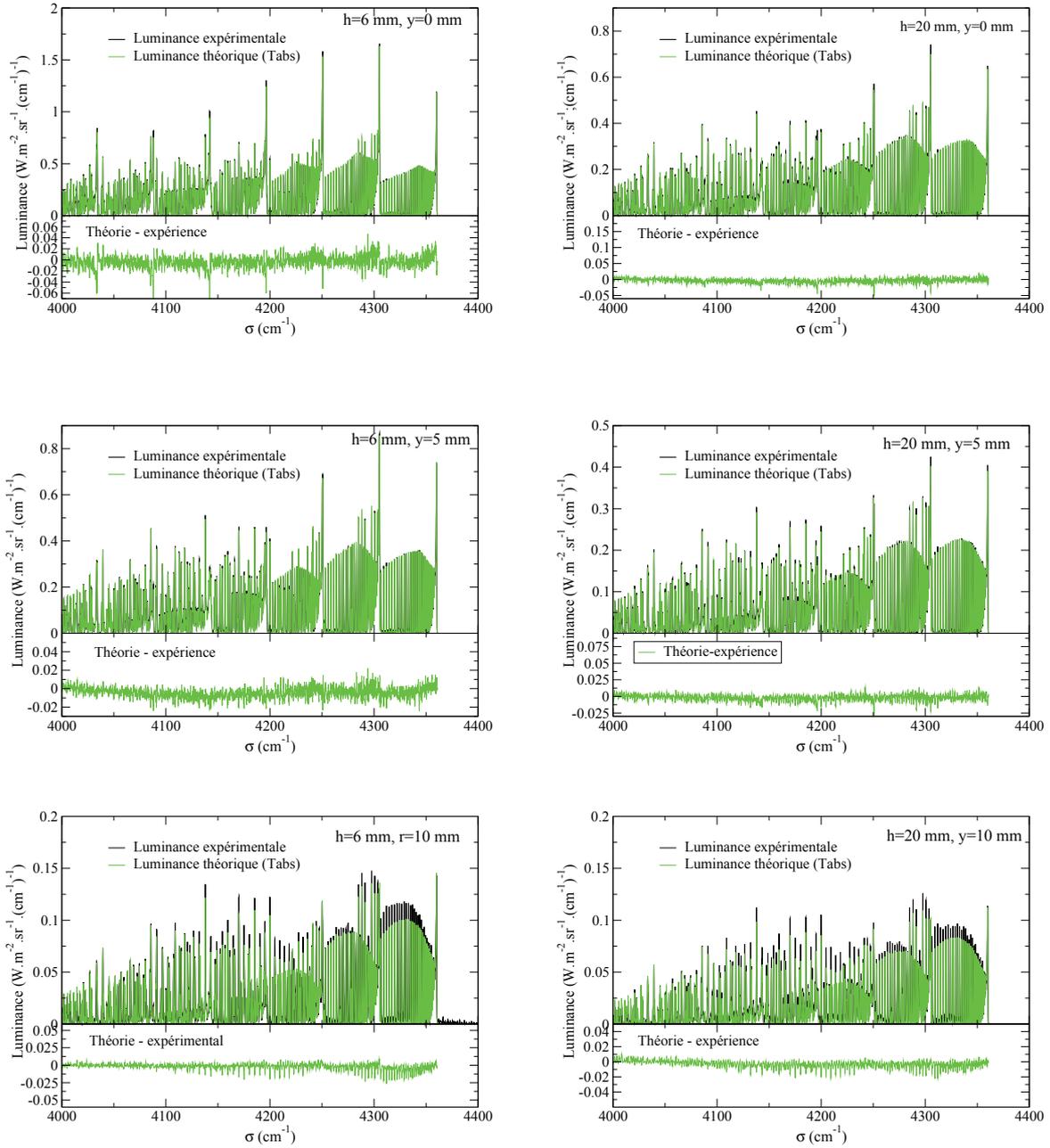


FIGURE III.28 – Comparaison des luminances des bandes $\Delta v = 2$ de CO à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) pour $y=0$ (corde centrale), $y=5$ et $y=10$ mm. Les spectres théoriques sont calculés avec le profil de température "absolu" et une extrapolation linéaire.

Hypothèse *optiquement mince* pour les bandes de CO_2 à $2,7 \mu\text{m}$

L'inversion d'Abel qui consiste mathématiquement à passer de l'équation II.56 à l'équation II.57 suppose que le rayonnement émis localement par le plasma s'échappe entièrement sans atténuation, ou, autrement dit, que le milieu est optiquement mince et vérifie :

$$\tau_\sigma(s_1, s_2) = \exp\left(-\int_{s_1}^{s_2} \kappa_\sigma ds\right) \simeq 1, \quad (\text{III.5})$$

quels que soient les points s_1 et s_2 considérés dans une section droite du plasma. Nous nous sommes assurés que cette hypothèse était valide (à 2 ou 3% près) pour les bandes de CO utilisées pour déterminer le champ de température. L'objectif de ce paragraphe est d'étudier son effet sur les bandes d'émission de CO_2 à $2,7 \mu\text{m}$.

Pour cela nous considérons deux profils de température représentatifs de ceux mesurés à une hauteur de 6 et 20 mm qui sont montrés sur la figure III.29 et nous supposons comme précédemment que le milieu est à l'équilibre chimique local. La figure III.30 montre les transmittivités de différentes cordes traversant le plasma calculées avec ces profils de température et la base de données spectroscopique EM2C-1994. La résolution du calcul "raie par raie" utilisé est de $0,01 \text{ cm}^{-1}$. On constate qu'à haute résolution spectrale, la transmittivité atteint des valeurs aussi basse que 0,45, ce qui montre que le plasma est loin de pouvoir être considéré comme optiquement mince sur toute l'étendue de la zone spectrale considérée. On peut noter également que l'épaisseur optique des cordes correspondant à $y=15 \text{ mm}$ dans le centre de bandes est plus importante que celle correspondant à $y=10 \text{ mm}$ ou $y=0 \text{ mm}$. Ceci résulte simplement du fait que le coefficient d'absorption dans les zones périphériques froides est bien plus important que celui correspondant aux zones chaudes centrales du fait de la diminution du nombre de molécules totales par unité de volume avec la température (loi d'état du gaz à pression constante) et également de la diminution de la concentration en CO_2 avec la température.

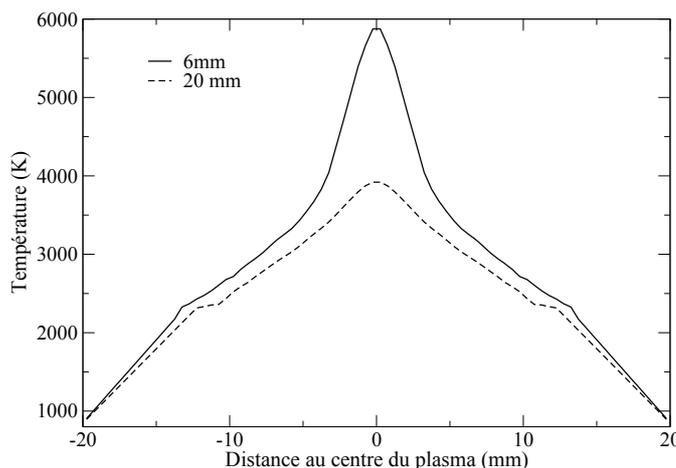


FIGURE III.29 – Profils de températures utilisés pour l'étude du caractère optiquement mince du plasma dans la zone spectrale de $2,7 \mu\text{m}$.

Afin d'estimer quantitativement l'erreur commise sur les coefficients d'émission après l'inversion du signal par transformée d'Abel, nous avons simulé numériquement des luminances

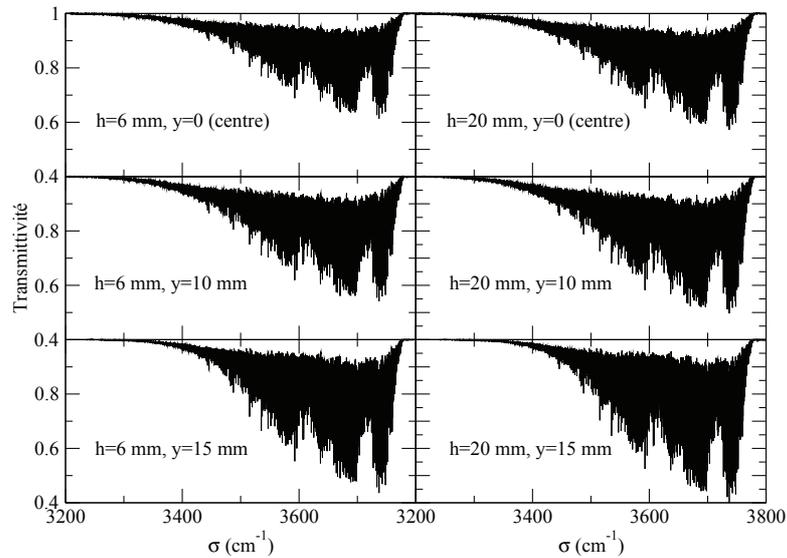


FIGURE III.30 – *Transmittivités des cordes du plasma, simulées à l'aide de la base de données EM2C-1994, à différentes hauteurs et distances y du centre.*

"expérimentales" à partir des profils de température décrits ci-dessus, puis introduit ces luminances en entrée du processus de traitement des données incluant la transformation d'Abel. Les figures III.31 et III.32 comparent les coefficients d'émission locaux initiaux et ceux obtenus après transformée d'Abel pour les hauteurs de 6 et 20 mm. Ces coefficients sont montrés à basse résolution spectrale pour des questions de lisibilité. La dynamique des spectres à haute résolution est évidemment bien plus élevée.

Les figures III.31 et III.32 montrent que, dans la zone spectrale la plus épaisse (entre 3500 cm^{-1} et 3750 cm^{-1}), l'erreur commise sur les coefficients d'émission est de l'ordre de 15% vers 1800 K, 10% vers 2500 K et qu'elle dépasse les 100% au delà de 4000 K. L'erreur sur le bord est compréhensible puisque la luminance "expérimentale" est plus faible que la luminance obtenue en supposant un milieu mince. Cela explique que l'on retrouve un coefficient d'émission plus faible après inversion d'Abel. Cette erreur est du même ordre de grandeur que l'écart à l'unité de la transmittivité de la corde considérée. Le fait que cette erreur commence par diminuer en se rapprochant du centre, puis qu'elle augmente au fur et à mesure que la température augmente, est lié au traitement d'inversion par transformée d'Abel qui cumule les erreurs commises depuis les couches extérieures au fur et à mesure qu'il calcule les coefficients d'émission des couches plus chaudes. Lorsque l'on se déplace vers le centre du plasma, les régions chaudes contribuent de plus en plus à l'émission de la corde. Par conséquent, pour pallier l'erreur commise sur l'émission des zones froides, on introduit une erreur sur l'émission des zones chaudes qui est proportionnellement beaucoup plus importante. Si la sous-estimation du coefficient d'émission aux basses températures est due au caractère non optiquement mince du plasma, la surestimation de celui-ci aux plus hautes températures est due à l'inversion d'Abel. Le basculement se fait approximativement au moment où la température passe par 2500-3000 K, ce qui correspond à la zone de transition du régime optiquement non mince au régime optiquement mince.

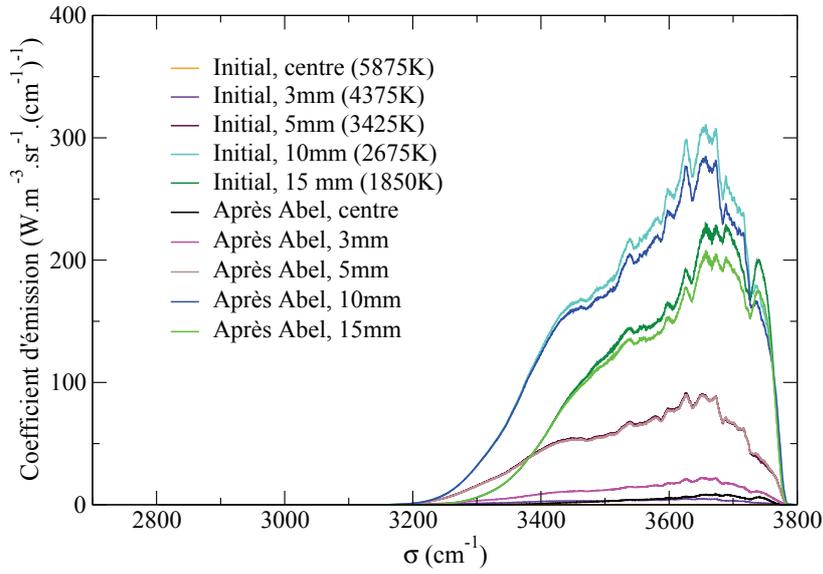


FIGURE III.31 – Coefficient d'émission avant et après inversion d'Abel pour un cas théorique représentatif de la situation rencontrée à 6 mm de hauteur.

Les incertitudes importantes qui résultent de l'inversion d'Abel dans ces conditions nous ont empêché d'exploiter directement les coefficients d'émission locaux. Nous allons donc dans la suite présenter les mesures de luminances intégrées sur des cordes.

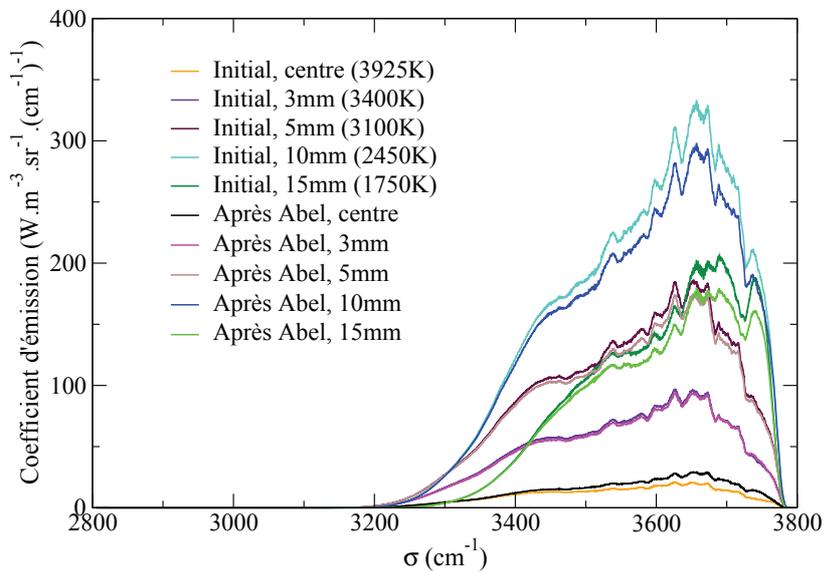


FIGURE III.32 – Coefficient d'émission avant et après inversion d'Abel pour un cas théorique représentatif de la situation rencontrée à 20 mm de hauteur.

Emission de CO_2 dans la zone $2,7 \mu\text{m}$

Nous comparons dans ce paragraphe les mesures directes des luminances issues du plasma aux luminances théoriques calculées en utilisant les deux bases de données spectroscopiques EM2C-1994 (Scutaru *et al.* 1994) et CDS-4000 (Tashkun 2011). Les profils de température utilisés pour les calculs sont les profils issus des spectres normalisés de CO et extrapolés linéairement comme cela a été discuté au paragraphe III.1.2. La composition locale du milieu est calculée à l'équilibre chimique à la température locale. La figure III.33 montre les profils de concentrations et de température obtenus aux hauteurs $h=6 \text{ mm}$ et $h=20 \text{ mm}$.

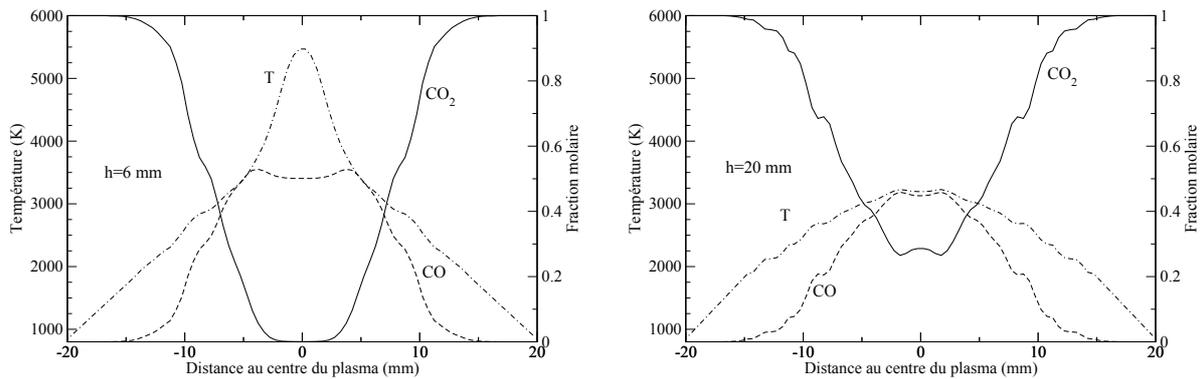


FIGURE III.33 – Fractions molaires des espèces CO et CO_2 pour les profils de températures obtenus à 6 mm (à gauche) et 20 mm (à droite).

En plus de la concentration en CO_2 , les concentrations en CO et O_2 sont utiles pour les calculs des coefficients d'élargissement collisionnels utilisés dans la base EM2C-1994. Les calculs de transfert radiatif le long des cordes consiste à calculer la luminance monochromatique selon l'équation III.4 à laquelle il convient d'enlever la transmission par la colonne atmosphérique dans la mesure où le trajet optique est maintenant sous vide et atmosphère neutre. Nous utilisons un profil de raie Voigt avec, pour l'élargissement Lorentz, les tabulations de la référence (Rosenmann *et al.* 1988) dans le cas de la base EM2C-1994 et les largeurs directement tabulées dans CDS-4000 lorsque cette base est utilisée. Cependant, étant donnée la très forte densité de raies de CO_2 aux hautes températures considérées ici, l'utilisation de coefficient d'élargissement collisionnels légèrement différents n'a pratiquement aucune incidence sur les résultats à basse résolution spectrale.

La figure III.34 montre les comparaisons obtenues aux hauteurs $h=6$ et 20 mm, et pour des cordes correspondant à $y=0$ (corde centrale), 5, 10 et 15 mm. Nous rappelons que les barres d'erreur portées par les luminances expérimentales résultent en fait des incertitudes sur les profils de température et de concentration. Leur hauteur est prise égale à la différence maximale entre les spectres théoriques calculés avec la base EM2C-1994 et les différents profils de température. Ces barres d'erreur sont naturellement bien plus importantes pour les cordes périphériques pour les quelles une bonne partie du chemin optique correspond à un profil de température extrapolé. Pour des raisons de lisibilité les comparaisons sont montrées avec une résolution spectrale de 10 cm^{-1} . Une convolution par un simple créneau de cette largeur a été appliquée aussi bien aux spectres théoriques qu'au spectre expérimental.

Pour la corde $y=15$ mm, on constate tout d'abord un relativement bon accord entre les résultats issus des deux bases spectroscopiques. Cette corde correspond en effet à une température maximale de l'ordre de 1800 K que ce soit pour $h=6$ ou pour $h=20$ mm. Par contre les luminances calculées semblent surestimer l'émission dans la zone centrale entre 3500 et 3750 cm^{-1} correspondant aux transitions "froides". Ceci est probablement dû à une forme incorrecte du profil de température sur les bords du plasma. Les résultats théoriques restent cependant largement à l'intérieur des barres d'erreur qui sont extrêmement importantes pour ces zones périphériques du plasma.

Pour la corde $y=10$ mm, des zones plus chaudes commencent à contribuer à la luminance et on commence à distinguer un léger désaccord entre les deux bases théoriques dans l'aile de bande, entre 3100 et 3400 cm^{-1} , correspondant à des transitions "chaudes". Les deux calculs sont pour l'essentiel à l'intérieur des barres d'erreur mais la base CDS-4000 semble surestimer légèrement l'émission à la hauteur de 20 mm.

Les cordes les plus intéressantes pour notre étude sont celles correspondant à $y=0$ et $y=5$ mm montrées sur la partie haute de la figure III.34. D'une part, les incertitudes sur le profil de température affectent dans une moindre mesure les luminances calculées pour ces cordes, et d'autre part, la contribution des régions très chaudes à la luminance émise devient importante. Pour la hauteur $h=6$ mm, les résultats issus de la base EM2C-1994 s'écartent nettement des résultats expérimentaux alors que ceux issus de la base CDS-4000 restent pour l'essentiel à l'intérieur des barres d'incertitude. En particulier, dans la zone 3000 – 3400 cm^{-1} où ne contribuent que des transitions vibro-rotationnelles très chaudes, la base EM2C-1994 sous-estime largement les luminances mesurées alors que CDS-4000 conduit à un très bon accord avec l'expérience. Le désaccord entre les résultats issus des deux bases de données est moins important pour la hauteur $h=20$ mm dans la mesure où la température maximale pour la corde centrale à cette hauteur est plus faible qu'à $h=6$ mm (3200 K contre 5500 K environ). On constate cependant une sous-estimation prononcée des luminances dans la zone 3100 – 3400 cm^{-1} lorsque la base EM2C-1994 est utilisée. Une discussion plus approfondie sur les causes de désaccord entre les deux bases de données est reportée au paragraphe III.3. Rappelons cependant que la base EM2C-1994 a été développée initialement pour des applications de combustion où le niveau de température n'atteint pas les niveaux rencontrés dans notre plasma micro-ondes.

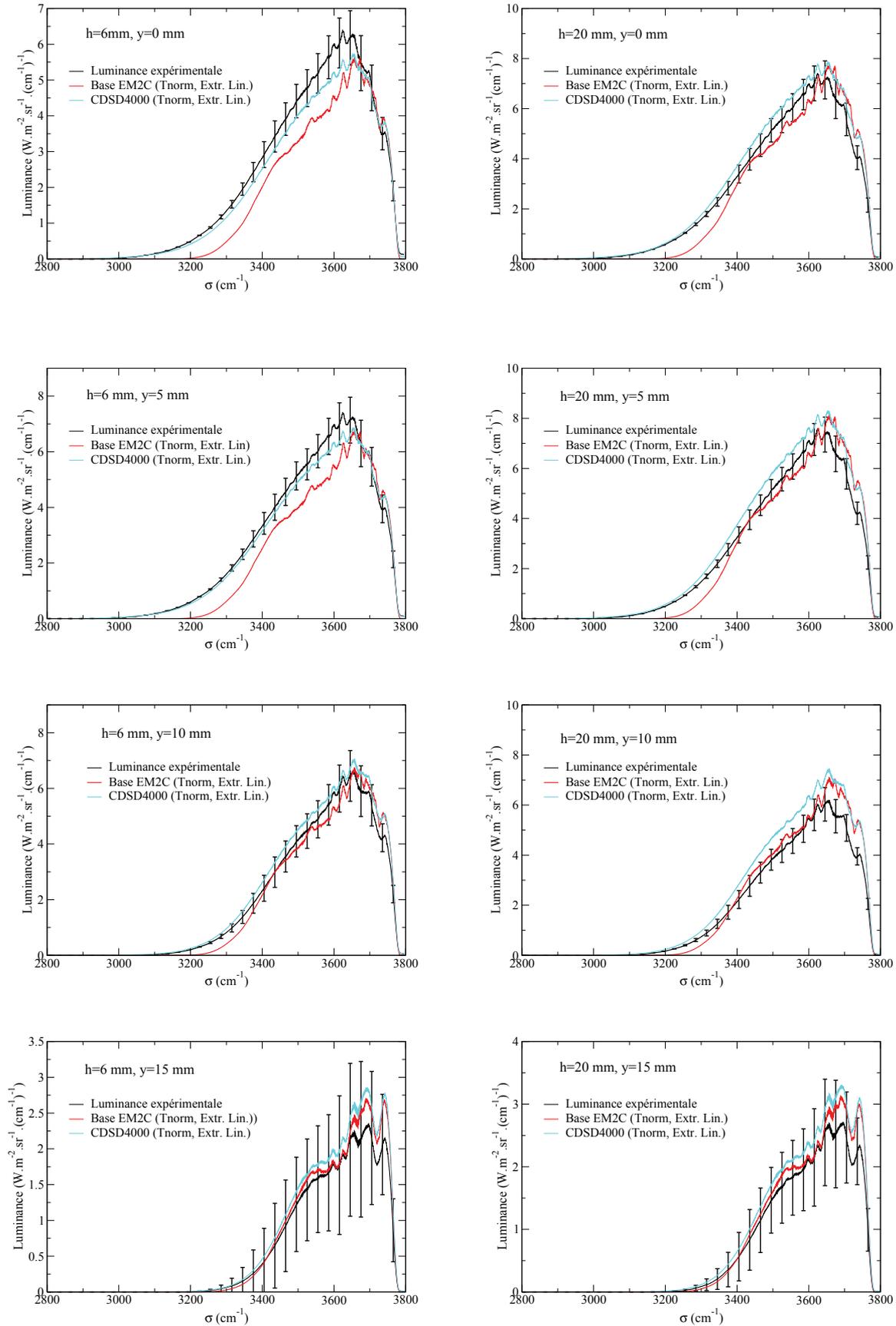


FIGURE III.34 – Comparaison des luminances expérimentales et théoriques intégrées sur des cordes du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différentes distances au centre du plasma.

III.2 Campagnes de mesures avec les tubes de confinement en saphir

Comme cela a été discuté au chapitre II, l'utilisation de tubes en quartz ne permettait pas d'accéder à des mesures fiables dans la zone très importante en pratique au voisinage de $4,3 \mu\text{m}$. Nous avons alors entrepris une troisième campagne de mesures en utilisant des tubes de confinement en saphir dont la transmission permet d'exploiter les mesures d'émission jusqu'à environ 1800 cm^{-1} (voir figure II.18). Cette campagne nous permet d'accéder également à la zone de $2,7 \mu\text{m}$, ce qui va nous permettre de conforter les résultats présentés au paragraphe précédent concernant cette zone. Les tubes en saphir, de diamètre interne $40 \pm 0,1 \text{ mm}$ et de diamètre externe $45 \pm 0,2 \text{ mm}$ ont été réalisés sous la responsabilité de la société Fichou.

Suite aux différents essais d'allumage et de stabilité avec des tubes en saphir, l'isolateur de la torche MPT-I a été détruit et nous avons alors fait l'acquisition d'un nouveau système, dénommé torche MPT-II et décrit au chapitre 2. Le plasma produit à l'intérieur du tube de confinement n'est donc pas rigoureusement le même que celui étudié avec les tubes en quartz.

Nous décrivons dans un premier temps la nouvelle configuration du banc expérimental et les paramètres opératoires, puis nous présentons les profils de température obtenus, toujours en exploitant l'émission des bandes $\Delta v=2$ de CO, avec cette nouvelle configuration. Nous décrivons ensuite les modifications apportées à la procédure de traitement des données et présentons enfin les comparaisons des spectres d'émission de CO₂ au voisinage de $2,7 \mu\text{m}$ et de $4,3 \mu\text{m}$ respectivement.

III.2.1 Configuration du banc expérimental

Le banc expérimental utilisant la torche MPT-II a été décrit au chapitre 2. La principale différence avec la torche MPT-I concerne l'ajout d'un piston court-circuit des micro-ondes qui permet de localiser plus facilement le maximum du champ à l'intérieur du tube et de minimiser la puissance réfléchie. Cet élément supplémentaire nous a conduit à positionner le tube guide d'onde perpendiculairement à l'axe optique du spectromètre comme cela est montré sur la figure III.35.

Les paramètres opératoires de la torche SAIREM pour cette campagne de mesure sont rassemblés dans le tableau III.3. Ces paramètres ont été sélectionnés de façon à avoir la meilleure stabilité du plasma avec une puissance réfléchie très faible qui était de l'ordre de $0,01 \text{ kW}$.

Comme cela a été décrit au paragraphe II.3.2, on retrouve la bande intense d'émission de CO₂ à $4,3 \mu\text{m}$ ainsi que l'émission des bandes fondamentales $\Delta v=1$ de CO à un nombre d'onde double du fait d'une réflexion sur la fenêtre du tube sous vide. Afin de limiter l'effet de ce "second ordre" sur la détermination du profil de température, nous avons entrepris deux séries de mesures, l'une avec un filtre optique interférentiel passe-haut coupant à 2500 cm^{-1} , et l'autre sans ce filtre. Les mesures avec filtre sont utilisées pour déterminer les champs de température et exploiter la zone de $2,7 \mu\text{m}$ alors que les mesures sans filtre sont utilisées pour exploiter la zone de $4,3 \mu\text{m}$. La figure III.36 montre un exemple de signaux

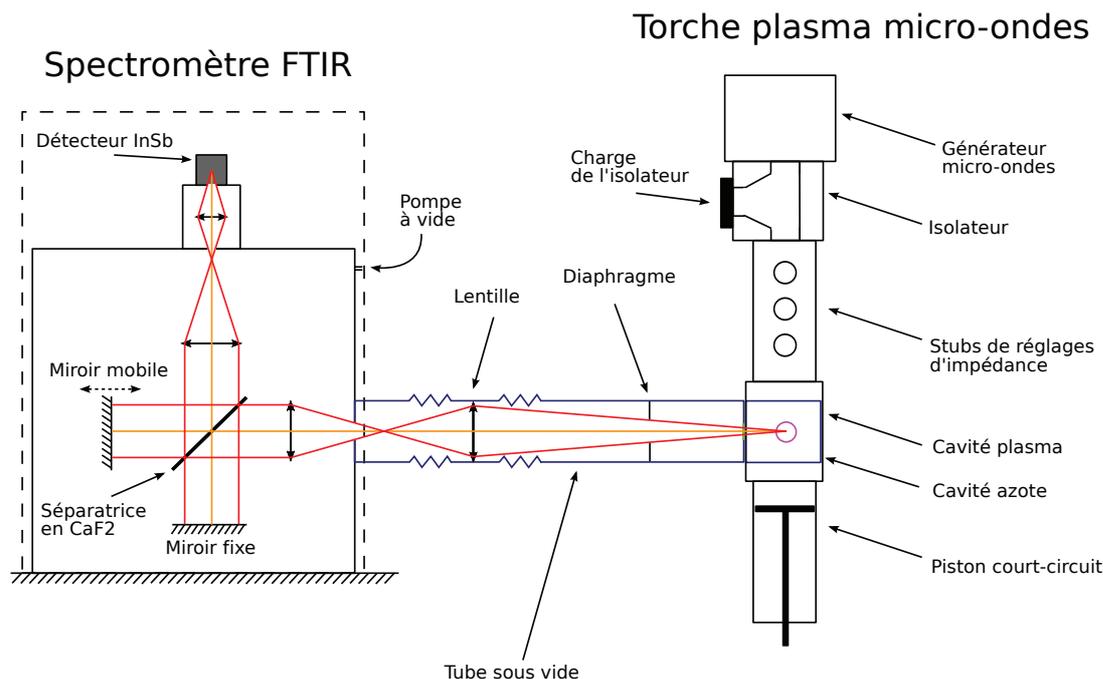


FIGURE III.35 – Schéma du banc expérimental utilisé pour la campagne de mesure n°3

Débit CO ₂	7,0 l/min
Débit N ₂ purge	10,0 l/min
Puissance maximale	6 kW
Puissance injectée	1,35 kW
Position des vis de réglage d'impédance (mm) (x_C, x_B, x_A)	(0, 45, 35)
Position piston court-circuit (mm)	75

TABLE III.3 – Paramètres opératoires de la torche plasma MPT-II

obtenus avec et sans filtre optique. On y voit que l'utilisation du filtre minimise en effet le fond continu dans la zone des bandes $\Delta v=2$ de CO, supprimant la partie imputée au repliment de l'émission de CO₂ dans la zone de 4,3 μm .

Les paramètres de mesure utilisés dans cette campagne sont rassemblés dans le tableau III.4. Le domaine spectral est volontairement pris plus large que nécessaire afin de minimiser les effets de bord. Par ailleurs, nous avons changé les gains analogiques entre les mesures avec et sans filtre optique afin de travailler dans une gamme confortable aussi bien pour la mesure d'émission du plasma que celle du corps noir pour la calibration qui doivent être faites exactement dans les mêmes conditions.

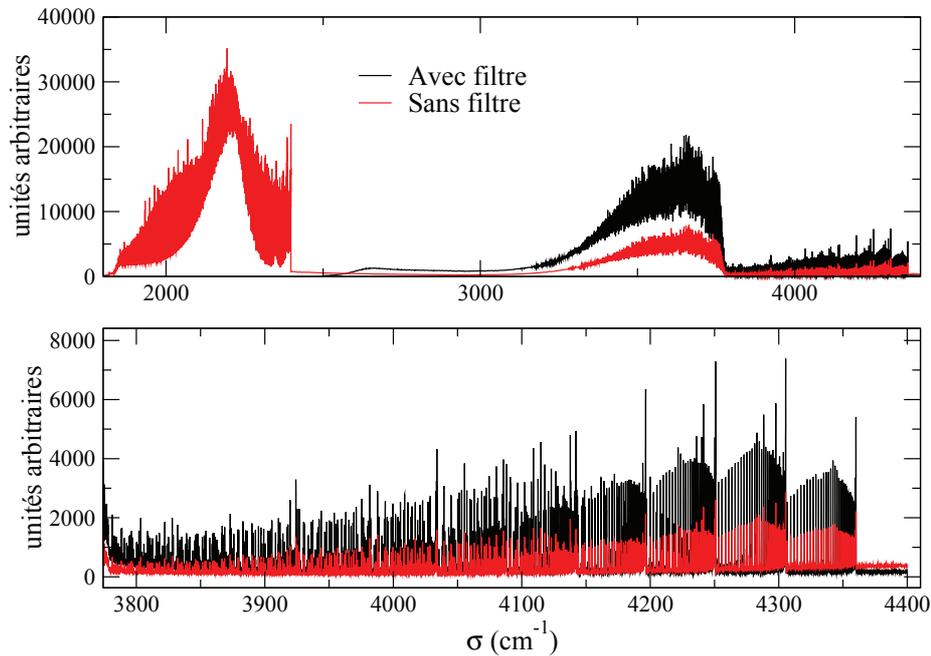


FIGURE III.36 – Exemple de signaux d'émission brute avec et sans filtre optique (partie haute) et zoom sur la zone harmonique $\Delta v = 2$ de CO (partie basse).

III.2.2 Résultats expérimentaux

Profils de température

Les profils de température obtenus à des hauteurs $h=6$ mm et $h=20$ mm sont présentés sur la figure III.37. Comme précédemment, la température est déduite de l'ajustement au sens des moindres carrés des spectres expérimentaux et théoriques d'émission de CO dans la zone $4000 - 4361 \text{ cm}^{-1}$, spectres normalisés par leur valeur maximale (profil "normalisé") ou en valeur absolue (profil "absolu"). Ces profils ont une allure générale similaire aux profils obtenus avec la torche MPT-I et un tube de confinement en quartz (figure III.23 p. 98) avec un dard prononcé à $h=6$ mm au centre du plasma et des températures plus basses à $h=20$ mm. Les températures maximales atteintes au centre du plasma sont cependant légèrement supérieures à celles obtenues dans la campagne de mesures précédente (supérieures d'environ 300 K et 600 K à 6 mm et 20 mm de hauteur respectivement, et en $r=0$). Rappelons que la puissance microondes injectée est de 1,35 kW ici au lieu de 1 kW précédemment.

Le manque d'émission significative de CO pour des rayons supérieurs à 15 mm rend là encore inexploitable les profils de température ainsi déterminés dans ces zones. La figure III.37 montre les deux types d'extrapolation utilisées par la suite (extrapolation linéaire et "racine") pour le calcul des luminances intégrées sur des cordes et les comparaisons avec les résultats expérimentaux. La température de la paroi du tube pour ces extrapolations a été prise là aussi égale à 800 K.

Plage spectrale	1500 – 5500 cm^{-1}
Gains analogiques avec filtre	1-High 2-High
Gains analogiques sans filtre	1-Low 2-High
Gains numériques (gain de base et gain positionnel)	1 et 1
Fonction d'appodization	Hamming
Nombre d'interférogrammes (N_{scans})	20
Vitesse de déplacement du miroir mobile (V_m)	1 cm/s
Résolution spectrale ($\Delta\sigma$)	0,1 cm^{-1}
Pas de déplacement de la torche	0,5 mm

TABLE III.4 – Paramètres utilisés pour la campagne de mesure avec des tubes en saphir.

Les différences entre les profils "normalisés" et "absolus" atteignent environ 230 K pour les deux hauteurs et pour $r < 15$ mm. Ces désaccords ne se retrouvent cependant pas aux mêmes endroits. Alors qu'à $h=6$ mm on observe un bon accord au centre du plasma et les désaccords les plus significatifs dans la zone $4 < r < 10$ mm, ce résultat est inversé pour $h=20$ mm.

Comme pour les campagnes de mesures précédentes, nous présentons dans la suite, et avant de considérer l'émission de CO_2 , quelques comparaisons entre les mesures et les calculs des spectres des bandes $\Delta v=2$ d'émission de CO normalisés, puis dans l'absolu, puis intégrés sur des cordes à différentes distances du centre et pour les deux hauteurs. Ces comparaisons sont présentées respectivement sur les figures III.38, III.39 et III.40. Les conclusions que l'on peut tirer de ces figures sont dans l'ensemble similaires à celles observées pour la campagne de mesures précédente et confortent les comparaisons faites ci-dessus concernant les profils de température "normalisés" et "absolus" :

- Pour les spectres normalisés de CO (figure III.38), on obtient en général un très bon accord entre mesures et calculs dans les régions centrales du plasma avec un écart quadratique moyen de l'ordre de 1% pour $r=0$ ou $r=5$ mm par exemple. L'absence de structure spectrale marquée dans ces régions centrales indique là encore une bonne précision sur la détermination de la température du milieu. Les écarts deviennent évidemment plus importants au fur et à mesure que r augmente et on observe une structure spectrale très marquée par exemple pour $h=20$ mm et $r=15$ mm. Le niveau du coefficient d'émission y est cependant environ cinquante fois plus faible que celui mesuré au centre du plasma (voir figure III.39).
- Pour les comparaisons des coefficients d'émission dans l'absolu (figure III.39), on retrouve également un bon accord au centre du plasma et un désaccord qui augmente lorsque r augmente. Pour la hauteur $h=6$ mm, le calcul surestime légèrement le coefficient d'émission expérimental pour $r=5$ et 10 mm, ce qui conduit à une température "absolue" plus faible que la température "normalisée" sur la figure III.37, mais le sous-estime ensuite de façon importante pour $r=15$ mm. Le désaccord le plus spectaculaire est obtenu pour $r=15$ mm à la hauteur $h=20$ mm. Alors que le calcul prédit un coefficient d'émission très faible, on conserve un signal d'émission expérimental beaucoup plus important, même s'il ne représente en moyenne que 2 à 3% du coefficient d'émission au centre du plasma à la même hauteur. Comme cela a été discuté pour la campagne de mesures précédente, la cause probable de ce désaccord pourrait être un déséquilibre chimique dans les zones périphériques conduisant à une fraction molaire de CO bien plus importante que celle donnée à l'équilibre. Une autre explication possible ou complémentaire est liée à l'utili-

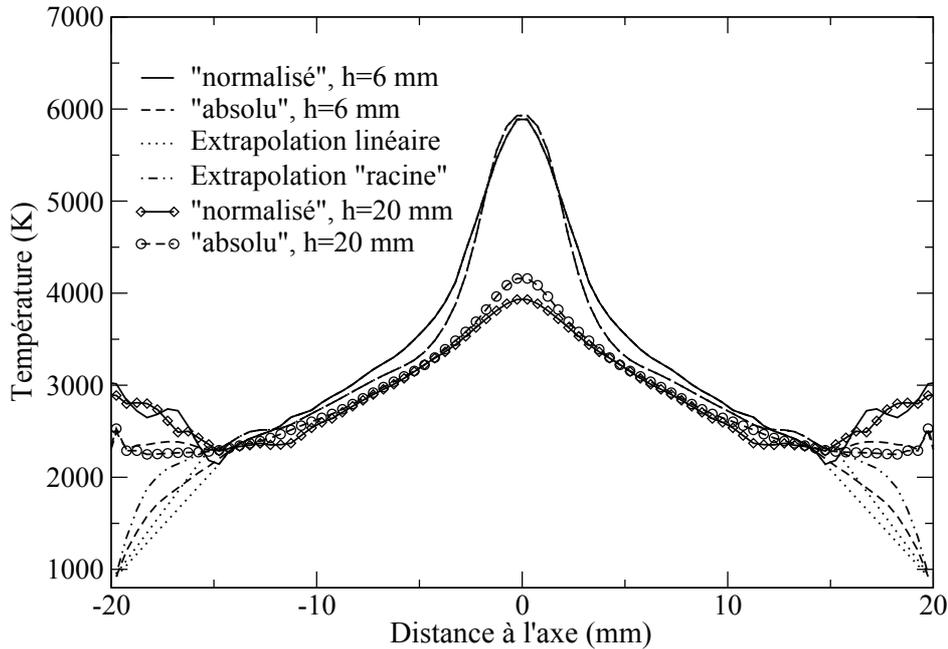


FIGURE III.37 – Profils de température "normalisé" et "absolu" obtenus à 6 mm et 20 mm de hauteur dans le plasma pour la campagne de mesures effectuée avec les tubes en saphir et les deux types d'extrapolation linéaire et "racine".

sation ici de tubes de confinement en saphir dont les surfaces n'ont pas la même qualité optique que celles du quartz. Cet état de surface pourrait produire une légère réflexion diffuse par les interfaces qui conduirait à la persistance d'un niveau d'émission non nul sur les bords du plasma.

- En ce qui concerne les luminances de CO intégrées sur des cordes, nous avons représenté sur la figure III.40 les comparaisons entre les mesures et les calculs utilisant les deux profils de température "normalisé" et "absolu". Encore une fois, on retrouve un bon accord pour les cordes centrales avec des écarts quadratiques moyens de l'ordre de 3 à 4% pour $y=0$ ou $y=5$ mm, et des écarts qui deviennent plus importants pour les cordes périphériques, surtout lorsqu'on utilise le profil de température "normalisé" pour le calcul des luminances.

Comparaison des spectres de CO₂ à 2,7 μm

Nous conservons par la suite la même convention pour représenter les barres d'incertitude sur les spectres expérimentaux, à savoir que, pour chaque nombre d'ondes, la hauteur de ces barres est prise égale à la différence maximale entre les luminances calculées en utilisant la base EM2C-1994 et les différents profils de température, "normalisé" et "absolu", et les deux types d'extrapolation, linéaire et "racine". Les luminances calculées présentées sur les figures sont alors celles issues du profil de température normalisé avec extrapolation linéaire. Les profils de concentration en CO et CO₂ sont calculés à l'équilibre chimique local à la

température "normalisée" avec une extrapolation linéaire. Ces profils sont montrés sur la figure III.42. Ils montrent en particulier la dissociation quasi-totale de CO_2 à $h=6$ mm pour $r < 3$ mm.

La figure III.41 montre les comparaisons entre les luminances expérimentales dans la zone de $2,7 \mu\text{m}$ et les luminances calculées à l'aide des deux bases de données spectroscopiques pour des cordes correspondant à $y=0, 5, 10$ et 15 mm, et pour les deux hauteurs $h=6$ et $h=20$ mm.

Pour la corde $y=15$ mm, correspondant à des températures inférieures à environ 2300 K pour les deux hauteurs, on constate un très bon accord entre les spectres expérimentaux et théoriques obtenus avec les deux bases de données. Les barres d'incertitudes pour ces cordes sont cependant très importantes étant donnée la méconnaissance du profil précis de température dans ces zones. Néanmoins, le bon accord obtenu confirme que l'extrapolation linéaire du profil de température "normalisé" constitue une hypothèse de travail raisonnable. L'accord obtenu entre les deux bases spectroscopiques montre par ailleurs qu'elles sont toutes les deux fiables à ce niveau de température.

Pour les cordes plus centrales où l'émission de colonnes bien plus chaudes, à des températures mesurées bien plus précisément, devient importante, on retrouve des résultats similaires à ceux obtenus lors de la campagne de mesure avec des tubes en quartz. Les calculs avec la base EM2C-1994 s'écartent de manière significative des données expérimentales, surtout dans la zone $3000 - 3400 \text{ cm}^{-1}$ correspondant à des transition rovibrationnelles chaudes, alors que les résultats de CDS-4000 restent pour l'essentiel à l'intérieur des barres d'incertitude. Il est utile de rappeler à ce stade que ces barres d'incertitudes n'incluent pas tous les effets discutés au paragraphe III.1.2. Même si la cause principale d'incertitude reste liée aux champs de température et de concentrations, les barres d'incertitudes devraient être légèrement plus importantes que celles présentées sur la figure III.41.

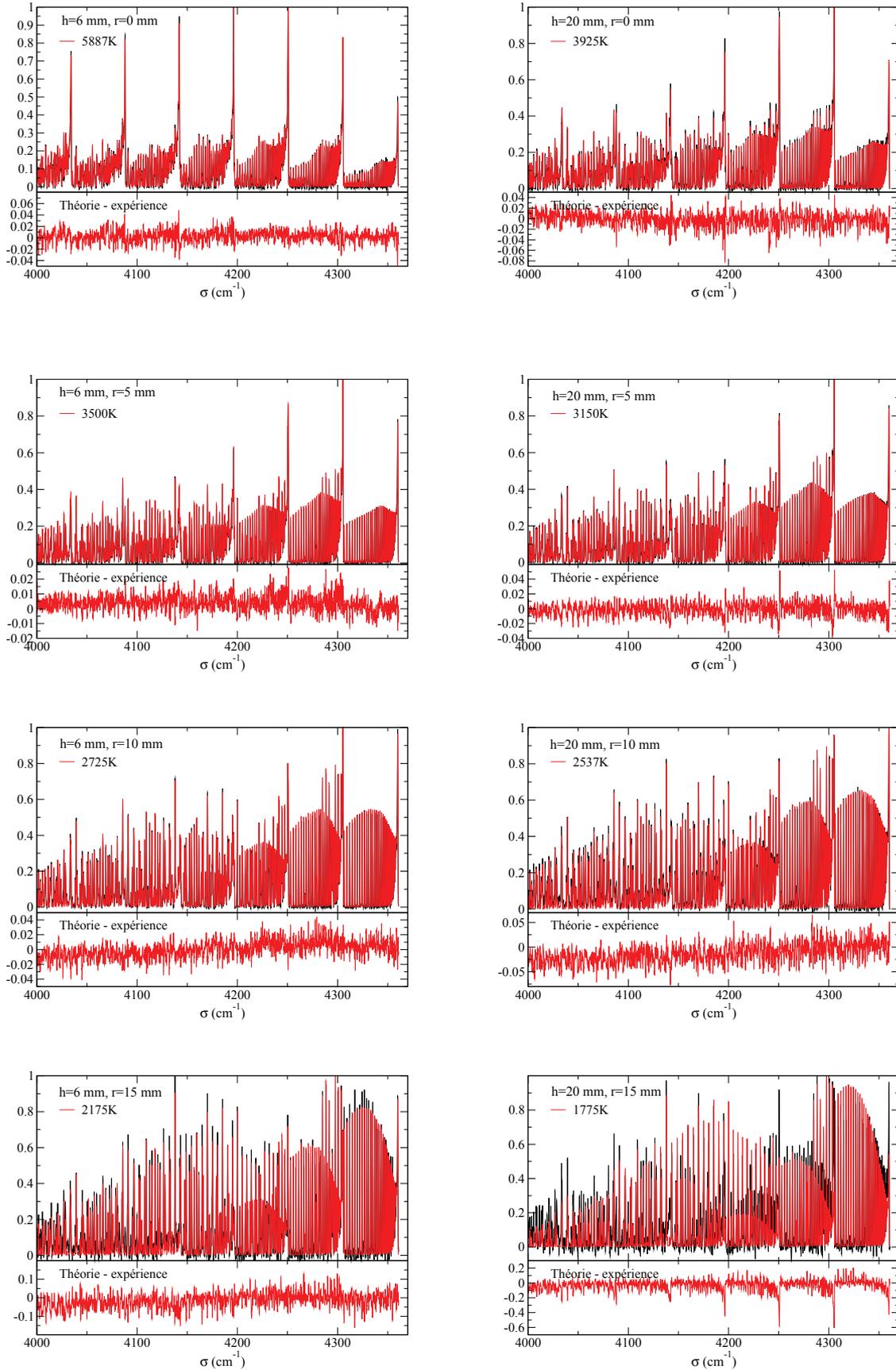


FIGURE III.38 – Comparaison des coefficients d'émission normalisés des bandes $\Delta v = 2$ de CO à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour les valeurs $r=0$ (centre), $r=5$, $r=10$ et $r=15$ mm. Les spectres expérimentaux et théoriques sont respectivement en noir et en rouge.

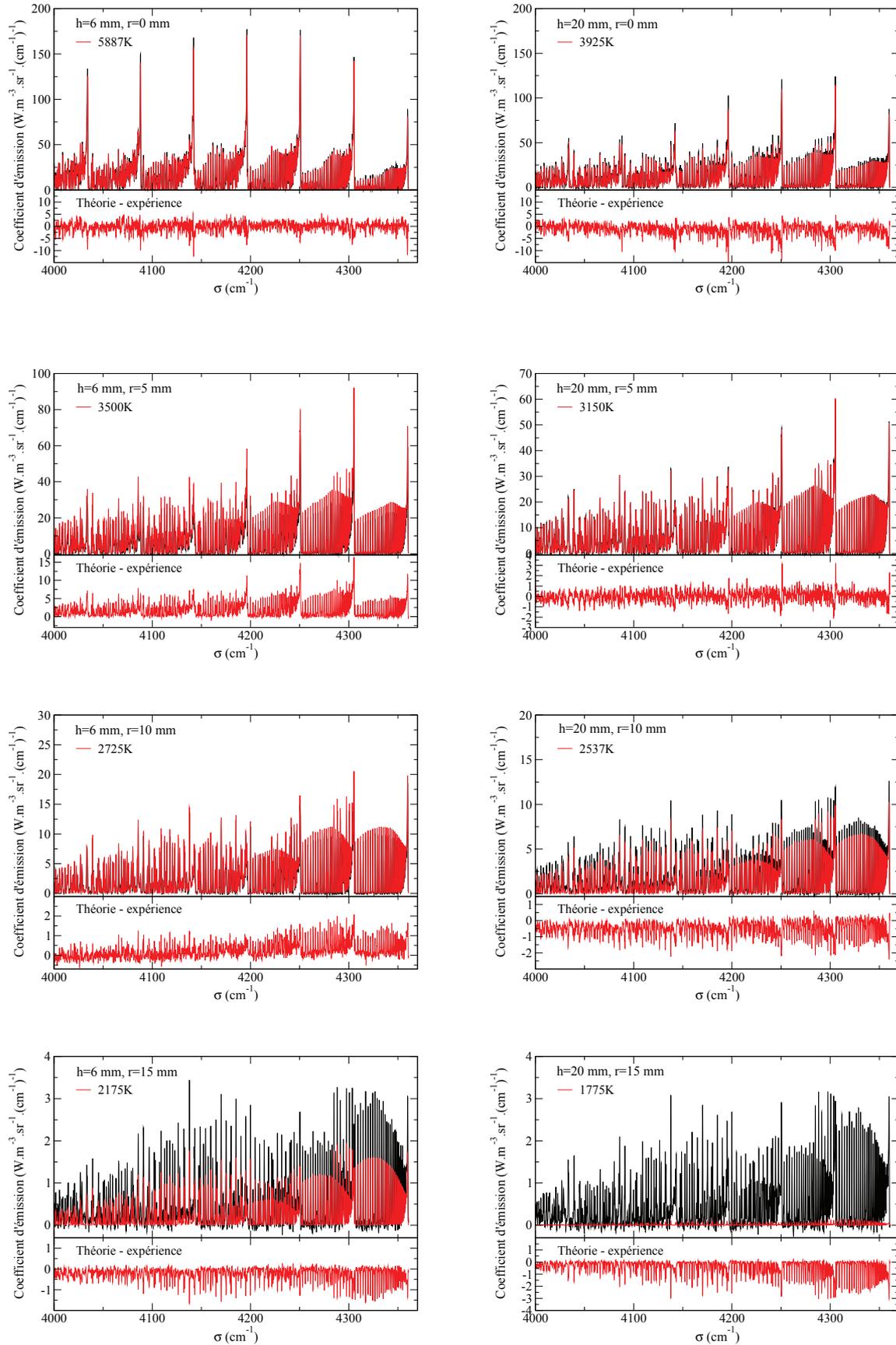


FIGURE III.39 – Comparaison des coefficients d'émission dans l'absolu des bandes $\Delta v = 2$ de CO au centre du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différents rayons. Les spectres théoriques sont calculés aux températures déduites des spectres normalisés.

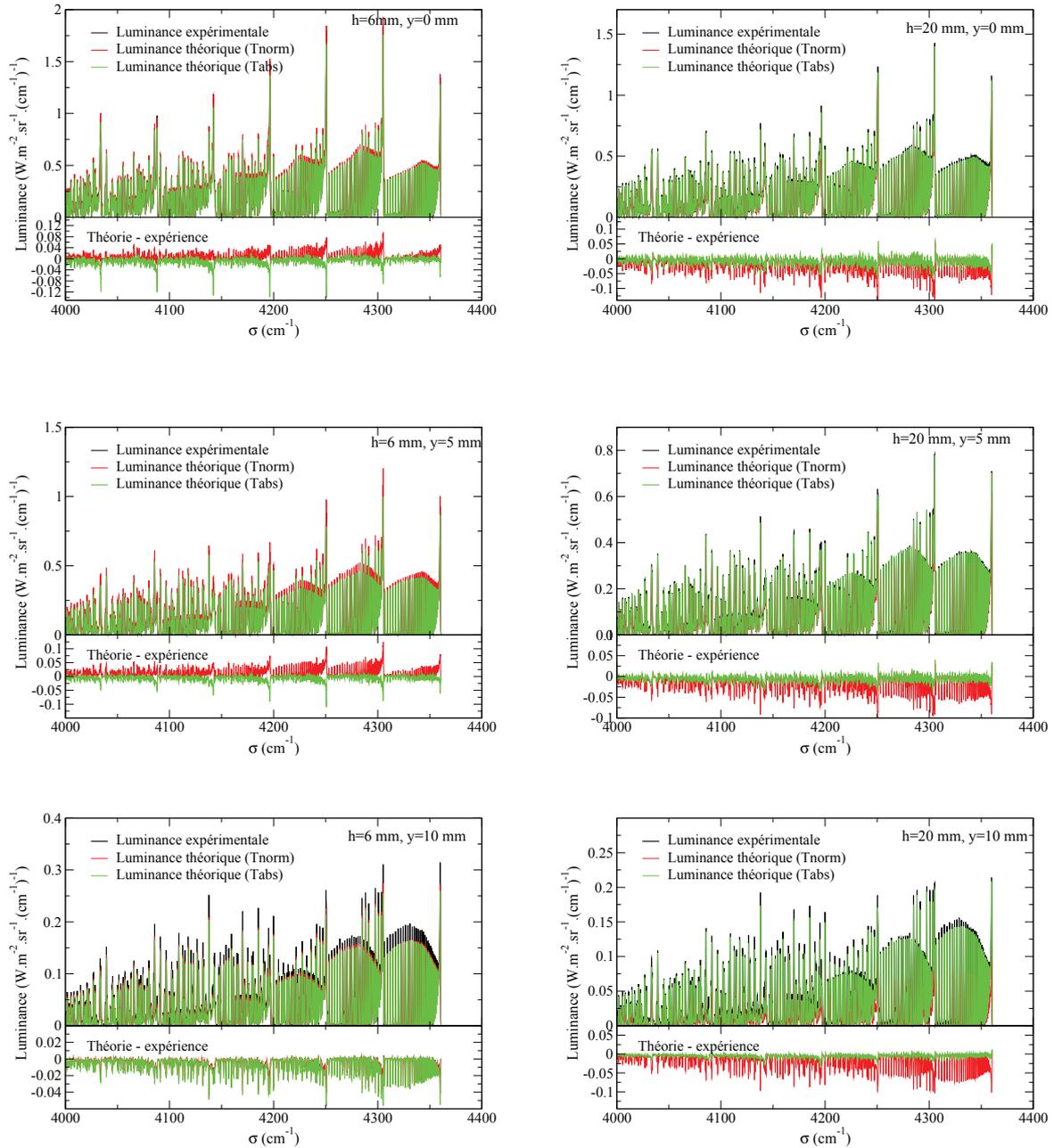


FIGURE III.40 – Comparaison des luminances absolues des bandes $\Delta v = 2$ de CO à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) pour $y=0$ (corde centrale), $y=5$ et $y=10$ mm. Les spectres théoriques sont calculés avec le profil de température "normalisé" ou "absolu" et une extrapolation linéaire.

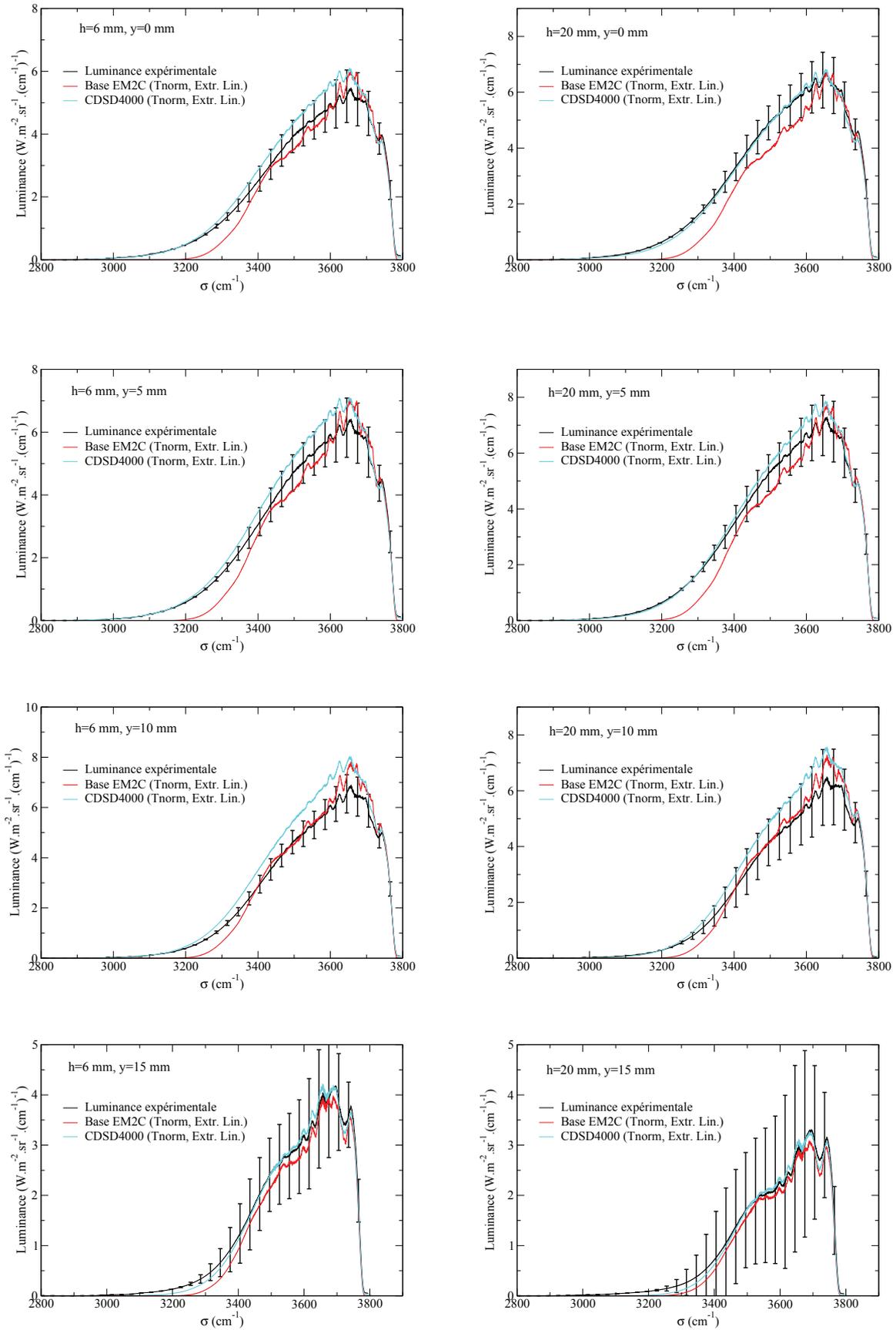


FIGURE III.41 – Comparaison des luminances absolues expérimentales et théoriques intégrées sur des cordes du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différentes distances y au centre du plasma. Tubes de confinement en saphir.

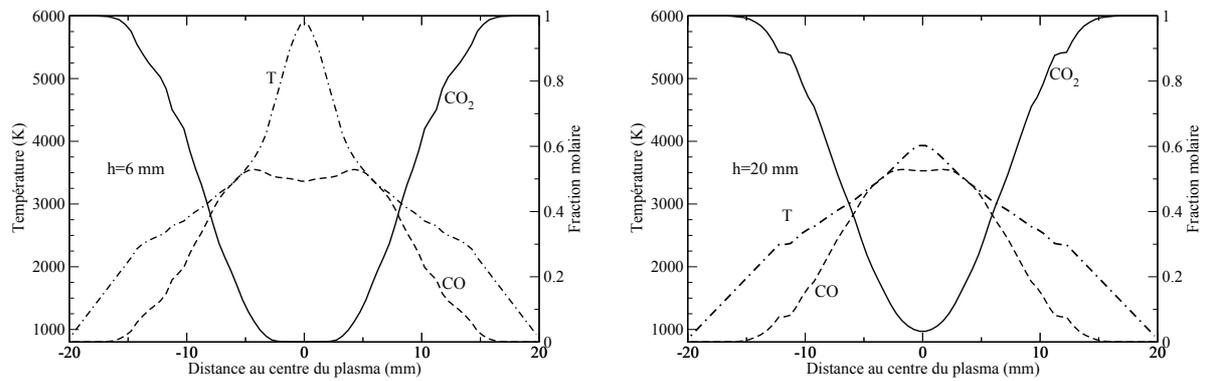


FIGURE III.42 – Fractions molaires des espèces CO et CO_2 pour les profils de température obtenus à 6 mm (à gauche) et 20 mm (à droite) avec des tubes de confinement en saphir.

Comparaison des spectres de CO₂ à 4,3 μm

La principale utilité de tubes de confinement en saphir réside dans la possibilité d'explorer la zone d'émission intense de CO₂ au voisinage de 4,3 μm. Cependant, la mise en oeuvre de tels tubes a posé de nouveaux problèmes et en particulier celui de l'absorption par le saphir qui peut devenir importante vers 2000 cm⁻¹. La figure II.21 (p. 49) montre par ailleurs que l'indice d'absorption peut croître sensiblement avec la température. Nous avons alors effectué de nouvelles mesures de transmission à chaud du tube en saphir et adapté la chaîne de traitement de données pour tenir compte de ce phénomène.

La meilleure façon de corriger les mesures de l'absorption du saphir est de mesurer "in situ" la transmittivité du tube dans les conditions de fonctionnement de la torche microondes. Cependant, ceci est rendu impraticable du fait de la forte émission du plasma de CO₂ que l'on veut justement étudier. Nous avons alors réalisé des mesures de transmission du tube juste après extinction du plasma mais en utilisant comme gaz plasmagène un mélange N₂-O₂ au lieu de CO₂. Ceci évite la forte absorption par CO₂ dans la zone de 4,3 μm après extinction du plasma. La mesure de transmission du tube a été effectuée à l'aide d'une source de type globar (carbure de silicium), chauffée électriquement et placée derrière le tube, et du spectromètre à transformée de Fourier. L'enregistrement du spectre de transmission est effectué à basse résolution spectrale (4 cm⁻¹) avec 5 scans et dure environ une à deux secondes immédiatement après l'extinction du plasma, ce qui évite un refroidissement sensible du tube. Le spectre de transmission est ensuite corrigé de l'émission propre du tube qui est mesurée immédiatement après l'enregistrement du spectre de transmission en plaçant un cache entre la source et le tube, puis le spectre de la source seule est enregistré plus tard en enlevant le tube du trajet optique.

La figure III.43 montre le spectre de transmission du tube de saphir chaud comparé au spectre de transmission d'un demi-tube de saphir à température ambiante. Comme il n'était pas possible de mesurer le spectre d'un demi-tube à chaud comme cela avait été fait à température ambiante, nous utilisons un modèle pour passer de la transmittance mesurée du tube entier au facteur de transmission τ_t (ne tenant pas compte des réflexions aux interfaces) qui est utilisé dans le traitement des données.

Si l'on désigne par :

- T la transmittance totale du tube entier (grandeur mesurée),
- T_1 la transmittance d'un demi-tube (tenant compte des réflexions aux interfaces),
- R_1 la réflectance totale d'un demi-tube,
- ρ le facteur de réflexion normal à une interface,

on obtient les relations suivantes, en assimilant le tube à deux lames identiques parallèles (Siegel et Howell 2002) :

$$T = \frac{T_1^2}{1 - R_1^2}, \quad T_1 = \frac{\tau_t(1 - \rho)^2}{1 - \rho^2\tau_t^2}, \quad R_1 = \rho \left[1 + \frac{\tau_t^2(1 - \rho)^2}{1 - \rho^2\tau_t^2} \right]. \quad (\text{III.6})$$

Si on suppose connu le facteur de réflexion ρ , on peut alors déduire des expressions précédentes la valeur de τ_t à partir de la mesure de T . Une manipulation simple de l'équation III.6 conduit en effet à l'équation du second degré en τ_t^2 :

$$a\tau_t^4 + b\tau_t^2 + c = 0, \quad (\text{III.7})$$

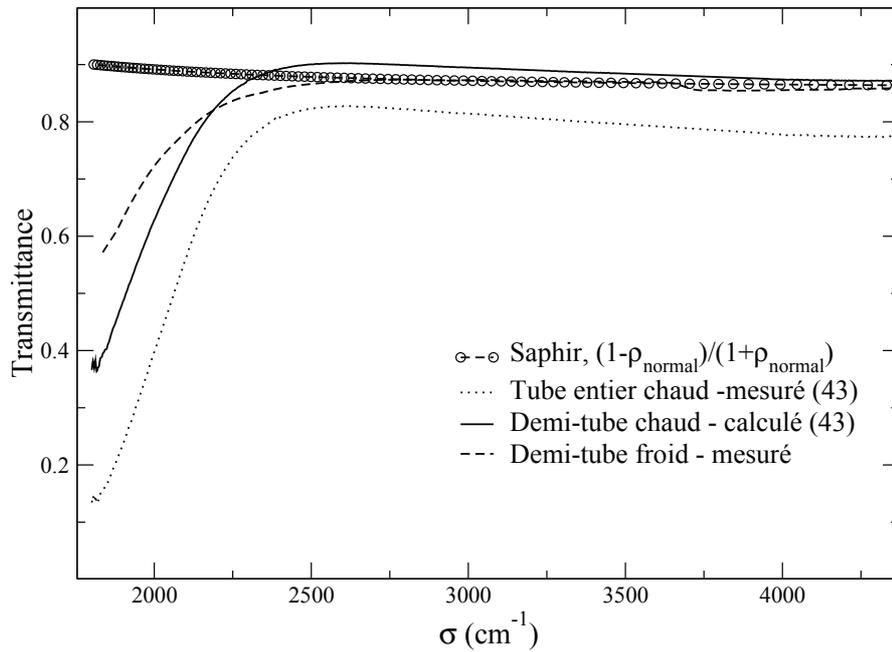


FIGURE III.43 – Comparaison entre les transmittances d’un demi-tube de saphir mesurée à température ambiante et calculée à partir de la mesure de la transmittance à chaud d’un tube entier.

avec

$$a = \rho^2 (\rho^2 - (1 - 2\rho)^2), \quad b = -4\rho^2(1 - \rho) - \frac{(1 - \rho)^4}{T}, \quad c = 1 - \rho^2. \quad (\text{III.8})$$

La valeur de ρ a été déterminée à partir des valeurs théoriques de l’indice de réfraction (équation II.28 et tableau II.5) et la transmittance T_1 qui en résulte est montrée sur la figure III.6 (p. 123). Si on compare sur cette figure les transmittances des demi-tubes à la température ambiante et à la température de fonctionnement de la torche, on retrouve effectivement une absorption plus importante à haute température dans la zone $1800 - 2300 \text{ cm}^{-1}$. Par contre, la transmittance calculée du demi-tube chaud est légèrement supérieure à celle du demi-tube froid au delà d’environ 2200 cm^{-1} . Cet effet peut être expliqué par le fait que les tubes en saphir ne sont pas parfaitement homogènes et n’ont pas tous exactement les mêmes propriétés optiques. Les différentes mesures faites en tournant un tube autour de son axe ou en changeant de tube conduisent en effet à des différences de l’ordre de quelques pourcents. Une autre cause possible est le léger réchauffement de la source global par le plasma lorsque celui-ci est allumé ou par le tube lui-même juste après extinction du plasma. Ceci a pour effet de diminuer l’absorption apparente du tube.

En pratique, nous supposons, comme cela est généralement admis, que le tube en saphir est transparent en volume au delà d’un certain nombre d’ondes σ_0 ($\tau_t=1$ et $T_1 = (1 - \rho)/(1 + \rho)$ pour $\sigma > \sigma_0$), et nous déduisons la transmittivité τ_t pour un nombre d’ondes $\sigma < \sigma_0$ en divisant la transmittance au nombre d’ondes σ par celle obtenue à σ_0 . Nous avons pris la valeur limite $\sigma_0 = 2500 \text{ cm}^{-1}$.

Les résultats ainsi obtenus dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ sont montrés sur la figure III.44 pour des cordes correspondant à $y=0, 5, 10$ et 15 mm , et pour les deux hauteurs $h=6$ et $h=20 \text{ mm}$. Nous rappelons qu'il s'agit ici des mesures réalisées sans le filtre optique passe-haut, coupant à 2500 cm^{-1} , et que les calculs issus des deux bases de données spectroscopiques utilisent les profils de température et de concentrations montrés sur la figure III.42 issus des mesures avec filtre optique. Les résultats sont montrés avec une résolution spectrale de 10 cm^{-1} .

On constate tout d'abord sur la figure III.44 que les barres d'incertitude sont en général plus importantes que celles obtenues dans la zone de $2,7 \mu\text{m}$. Ceci est tout simplement dû au fait que le milieu est optiquement bien plus épais à $4,3 \mu\text{m}$ qu'à $2,7 \mu\text{m}$ et que, par conséquent, les calculs sont plus sensibles au profil de température dans les zones périphériques qui impactent plus la luminance des cordes. D'ailleurs, on constate que ces barres d'incertitude sont plus importantes dans la zone $2250 - 2400 \text{ cm}^{-1}$, correspondant plutôt à des transitions "froides", que dans la zone $1900 - 2200 \text{ cm}^{-1}$, correspondant à des transitions "chaudes". Nous avons vérifié expérimentalement (et le calcul le confirme également) que la forme "creusée" du spectre d'émission dans la zone $2200 - 2400 \text{ cm}^{-1}$ ne résulte pas d'une absorption résiduelle par le milieu externe au tube de confinement, mais bien du transfert radiatif au travers des couches périphériques plus froides à l'intérieur du tube. Pour cela, nous avons effectué des mesures de transmission avec un global placé à l'intérieur du tube dans lequel on établissait un écoulement d'argon. Les spectres n'ont pas révélé alors d'absorption significative.

La deuxième remarque générale concerne le désaccord persistant entre les mesures et les calculs. Les luminances expérimentales sont en effet plus faibles que les luminances calculées, en particulier entre 2100 et 2400 cm^{-1} . L'une des principales causes de ce désaccord réside là encore dans l'épaisseur optique importante du milieu dans cette zone et de l'effet du tube de confinement. Comme cela a été discuté au paragraphe II.2.6, les effets des réflexions par le tube ne se compensent que lorsque le milieu est optiquement mince. Sous cette hypothèse, la partie de la luminance émise par le plasma et réfléchi par le tube est pratiquement égale à la luminance issue de colonnes symétriques à la colonne visée et réfléchies vers le spectromètre. La figure III.45 montre la transmittivité d'une colonne de CO_2 pur de 4 cm de long, calculée à différentes températures avec la base CDSD-4000. Elle montre clairement que l'épaisseur optique du milieu étudié est très importante dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$. L'erreur commise par le traitement des données expérimentales en négligeant les effets de réflexion par le tube peut être évaluée à l'aide des relations II.37 et II.38. En faisant tendre τ_p vers 0, on voit que le facteur entre luminance mesurée et luminance émise par le plasma devrait être $\tau_t(1 - \rho)^2$ au lieu de τ_t , soit une erreur d'environ 13% si on prend $n=1,7$.

La prise en compte rigoureuse de ce phénomène n'est pas simple dans la mesure où l'épaisseur optique varie à haute résolution spectrale avec une dynamique importante et qu'elle n'est à priori pas connue à l'avance. Seules des mesures en absorption à haute résolution spectrale, avec tous les nouveaux problèmes qu'elles poseraient, auraient pu nous permettre de nous affranchir de ce problème. Une autre possibilité aurait consisté à diluer CO_2 dans un gaz neutre de sorte à diminuer l'épaisseur optique dans cette zone, mais ceci occasionnerait de nouvelles causes d'incertitudes liées à une chimie plus complexe et à la diminution du signal de CO qui nous sert à déterminer le profil de température.

Il est à noter que l'accord entre les mesures et la base de données CDSD-4000 est très bon dans l'aile de bande, en dessous de 2100 cm^{-1} typiquement. Cette zone spectrale correspond à des épaisseurs optiques plus faibles pour les quelles les effets de réflexion par

le tube devient alors moins nuisibles.

La figure III.46 montre l'effet d'une multiplication pragmatique des luminances mesurées par une fonction qui simule grossièrement l'effet des réflexions par le tube. Cette fonction est linéaire et varie de 1 à 1,13 entre 1800 et 2200 cm^{-1} , puis reste constante et égale à 1,13 au delà. Il est clair que cette correction corrige la majeure partie des écarts constatés précédemment, même s'il demeure des petits écarts. Ces derniers sont plus importants pour $h=6$ mm que pour $h=20$ mm.

La démarche précédente de correction pragmatique explique ainsi une bonne part du désaccord entre expérience et calculs, mais la réalité est en fait bien plus complexe car cet effet de réflexion par les tubes interfère avec la procédure de traitement des données, et notamment avec l'inversion d'Abel, de façon complexe. D'autres causes d'incertitudes expérimentales peuvent également expliquer une partie des différences. On peut penser par exemple à la nécessité de réaliser des mesures avec filtre optique, pour la détermination aussi précise que possible des profils de température, et d'autres, décalées dans le temps et sans filtre optique, pour explorer la zone au voisinage de 4,3 μm . Même si les paramètres opératoire sont exactement les mêmes, il pourrait y avoir de légères différences dans les deux plasmas produits.

Une autre remarque générale que l'on peut tirer de la figure III.44 concerne la comparaison entre les calculs issus des deux bases de données spectroscopiques. L'accord entre ces deux bases est en effet bien meilleur que ce que nous avons observé au voisinage de 2,7 μm . La base EM2C-1994 sous-estime manifestement les résultats expérimentaux dans la partie gauche des spectres correspondant à des transitions très "chaudes", mais ceci est beaucoup moins prononcé que précédemment. La discussion détaillée et la comparaison entre les deux bases est reportée au paragraphe suivant.

Auparavant, nous nous sommes posé la question de savoir quelles zones du plasma contribuaient de la façon la plus significative aux spectres d'émission mesurés. En effet, comme la concentration de CO_2 devient très faible aux très hautes températures, et que le plasma est relativement épais dans la zone de 4,3 μm , il est important de s'assurer que ce ne sont pas que les couches périphériques relativement froides qui sont détectées. Pour répondre à cette question, nous avons simulé les luminances partielles émanant d'une profondeur donnée du plasma sur sa corde centrale. Cette luminance est donnée par :

$$L_{\sigma}(r) = \int_r^R \kappa_{\sigma}(r') L_{\sigma}^0(r') \exp\left(-\int_{r'}^R \kappa_{\sigma}(r'') dr''\right) dr', \quad (\text{III.9})$$

et permet de quantifier la contribution de la colonne $[r, R]$ ($R=20$ mm et $-20 < r < 20$ mm) à la luminance totale mesurée pour la corde $y = 0$. Les résultats de tels calculs, effectués avec la base CDS-4000 et les profils de température et de concentrations de la figure III.42, sont montrés sur la figure III.47 pour les deux hauteurs et les deux zones spectrales. Pour $h=6$ mm, on constate que la contribution de la zone $[8 - 12$ mm], correspondant à des températures entre 2500 et 3000 K, est majoritaire dans les ailes des bandes (en dessous de 3300 cm^{-1} dans la zone de 2,7 μm et de 2100 cm^{-1} dans la zone de 4,3 μm), mais que la contribution de la zone $[4 - 8$ mm], correspondant à des températures typiquement entre 3000 et 4000 K, est elle aussi significative dans ces ailes de bandes. Par contre, la zone $[0 - 4$ mm], correspondant à des températures supérieures à 4000 K, contribue très peu à l'émission totale, compte tenu de la très faible concentration de CO_2 à ces niveaux de

température. La contribution de cette zone centrale est plus importante pour $h=20$ mm dans la mesure où le niveau de température y est nettement plus bas que pour $h=6$ mm. On peut ainsi conclure que nos conditions expérimentales permettent de tester la validité des bases de données jusqu'à des températures de l'ordre de 4000 K.

III.2.3 Comparaisons à haute résolution spectrale

Les comparaisons entre nos résultats expérimentaux et les prédictions à partir des bases de données ont été présentées précédemment avec une résolution spectrale de 10 cm^{-1} afin d'obtenir des figures lisibles et de dégager les tendances générales. Les expériences ont été cependant réalisées avec une résolution de $0,1 \text{ cm}^{-1}$ (demi-largeur à la base) avant d'être convoluées. D'autres expériences ont par ailleurs été effectuées avec une résolution de $0,016 \text{ cm}^{-1}$ mais uniquement pour la corde centrale ($y=0$) et en conservant tous les autres paramètres de mesure (nombre de scans, gains des détecteurs, ..). Ces expériences nous permettent d'effectuer des comparaisons à relativement haute résolution spectrale afin d'estimer la précision des bases, en particulier de CDS-4000, en termes de positions des raies. On peut donner une estimation des largeurs de raies Voigt de CO_2 en utilisant la relation approchée $\gamma_V = (\gamma_D^2 + \gamma_L^2)^{1/2}$. Ceci conduit par exemple à 3000 K à $\gamma_V \simeq 0,015 \text{ cm}^{-1}$ au voisinage de $4,3 \mu\text{m}$ et $\gamma_V \simeq 0,017 \text{ cm}^{-1}$ au voisinage de $2,7 \mu\text{m}$. Il s'agit ici de demi-largeurs à mi-hauteur qui sont à comparer à la demi-largeur expérimentale à la base qui est de $0,016 \text{ cm}^{-1}$. Il reste certes un petit effet de convolution par la fonction d'appareil dans nos mesures mais il est suffisamment faible et ne nous empêche pas de comparer les positions expérimentales et théoriques des raies.

De telles comparaisons sont présentées sur la figure III.48 dans quatre zones spectrales restreintes, pour des raisons de lisibilité. Nous avons choisi d'effectuer cette comparaison pour la hauteur $h=20$ mm, pour laquelle on obtient un bon accord à basse résolution spectrale entre l'expérience et les prédictions de CDS-4000 (cf. figures III.41 et III.44). Nous avons choisi des zones vers les têtes de bandes et d'autres dans les ailes gauches correspondant à des raies "chaudes". La figure III.48 montre un excellent accord dans les premières zones (autour de 3760 et de 2390 cm^{-1}). Par contre, dans les zones d'émission des raies "très" chaudes, on constate que les variations des luminances expérimentales et théoriques sont relativement décorréliées, ce qui montre que les positions de ces raies "très" chaudes ne sont pas bien prédites par CDS-4000. Il est à noter que dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$, et en particulier dans l'aile de bande, nous avons pris le soin de sélectionner une petite zone spectrale très peu affectée par les raies de CO. Pour cela, nous nous sommes assurés que les calculs avec et sans CO donnaient des résultats confondus. C'est comme cela que nous avons identifié la seule raie de CO indiquée sur la figure III.48.

Conclusions relatives à l'exploitation des campagnes de mesures 2 et 3

Les résultats obtenus lors de ces campagnes de mesures corroborent les conclusions de la première campagne de mesure concernant le profil de température. Les résultats présentés montrent que la meilleure hypothèse de travail concernant le profil de température est celle qui consiste à le déterminer par ajustement au sens des moindres carrés des spectres normalisés des bandes harmoniques $\Delta v = 2$ de CO et en l'extrapolant linéairement sur les bords du plasma. Le niveau absolu de l'émission de CO dans les bords du plasma, même

s'il est très faible devant le niveau correspondant aux cordes centrales, reste cependant bien supérieur à celui prédit à partir de ce profil de température. Cela peut s'expliquer par le fait que le plasma n'est peut-être pas à l'équilibre chimique sur le bord ($r > 15$ mm), ce qui permettrait d'expliquer une concentration en CO plus importante que celle prédite à l'équilibre. Ceci n'introduirait cependant qu'une faible incertitude sur la concentration de CO₂ qui reste largement majoritaire dans ces zones. Par contre cela induit une forte incertitude sur le profil de température dans les zones périphériques.

L'autre cause d'incertitude majeure provient de la forte épaisseur optique du plasma dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ pour la quelle nous avons utilisé des tubes en saphir. Le caractère épais du plasma fait que les effets de réflexions par les parois du tube ne se compensent pas. Cela conduit à une erreur par le traitement des données expérimentales évaluée à une dizaine de pourcents pour un confinement par un tube en saphir dans cette zone spectrale. Toujours dans cette zone autour de $4,3 \mu\text{m}$, une autre source d'incertitude vient du fait que le profil de température utilisé a été déterminé avec l'émission de CO d'une autre campagne de mesure qui, même si elle a été réalisée dans les mêmes conditions expérimentales, n'est probablement pas rigoureusement identique.

Malgré ces sources d'incertitudes expérimentales, ces résultats nous ont permis d'étudier la validité des bases de données spectroscopiques EM2C-1994 et CDS-4000. Comme il s'est avéré que les bandes de CO₂ n'étaient optiquement mince ni aux environs de $2,7 \mu\text{m}$ ni aux environs de $4,3 \mu\text{m}$, les confrontations de celles-ci aux données théoriques n'ont pu être effectuées qu'en émission intégrée sur différentes cordes du plasma. A basse résolution spectrale, la base EM2C-1994 sous-estime généralement les résultats expérimentaux, en particulier dans les ailes de bandes, tandis que la base CDS-4000 donne généralement de bons accords. Les écarts entre les résultats issus des deux bases de données sont cependant plus faibles dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$, zone très importante du point de vue pratique, qu'au voisinage de $2,7 \mu\text{m}$. Les comparaisons à haute résolution spectrale entre les spectres mesurés et ceux prédits à partir de CDS-4000 montrent que les positions des raies très chaudes ne sont pas bien prédites par cette base. Cela ne devrait cependant pas avoir d'incidence significative dans les applications pratiques du fait du recouvrement très important des raies dans les zones concernées. Les différences observées dans les formes des bandes à haute température nous conduisent à nous interroger sur les caractéristiques intrinsèques des deux bases. C'est l'objectif du dernier paragraphe de ce chapitre.

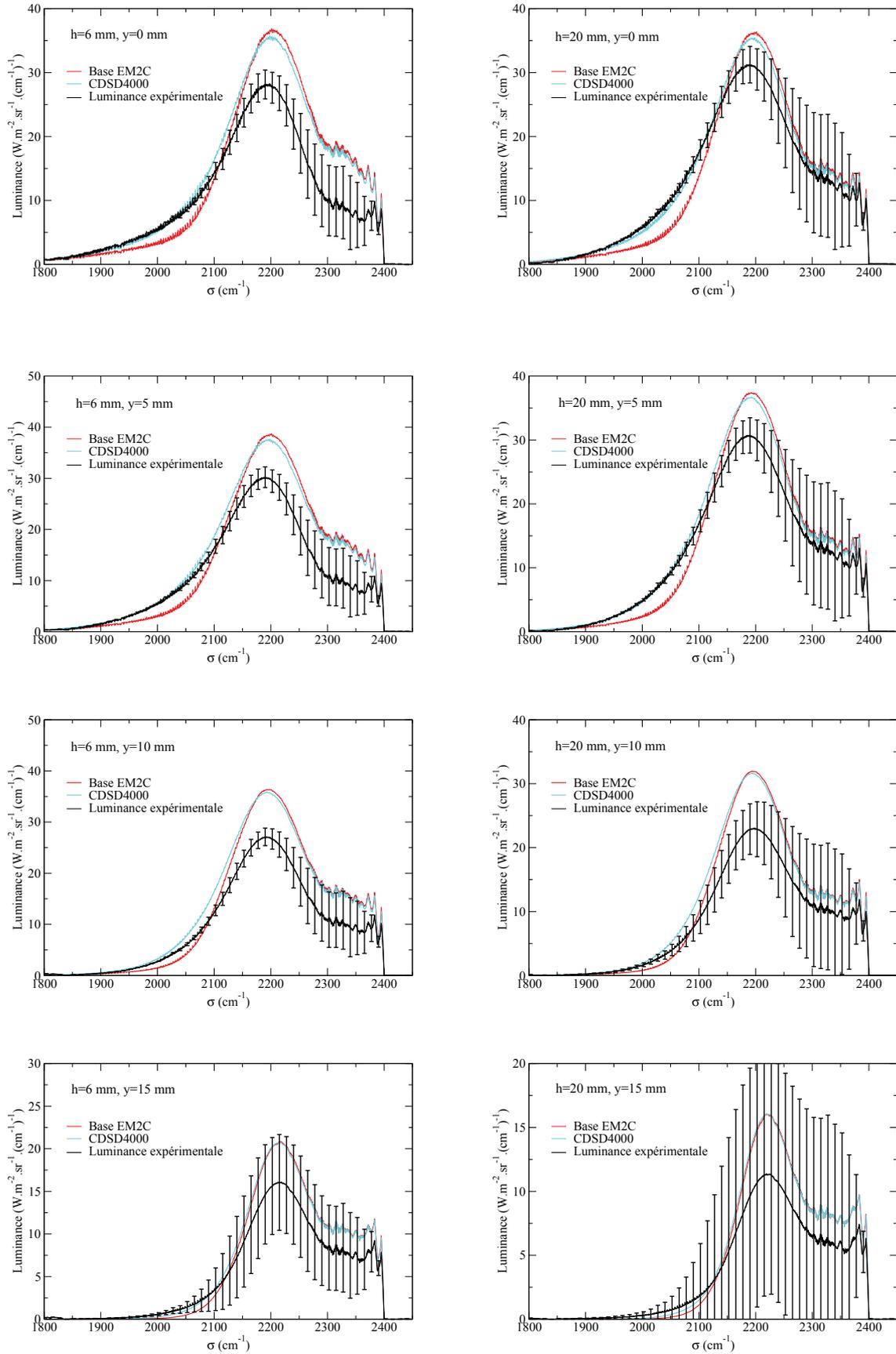


FIGURE III.44 – Comparaison des luminances absolues expérimentales et théoriques intégrées sur des cordes du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différentes distances y au centre du plasma. Tubes de confinement en saphir.

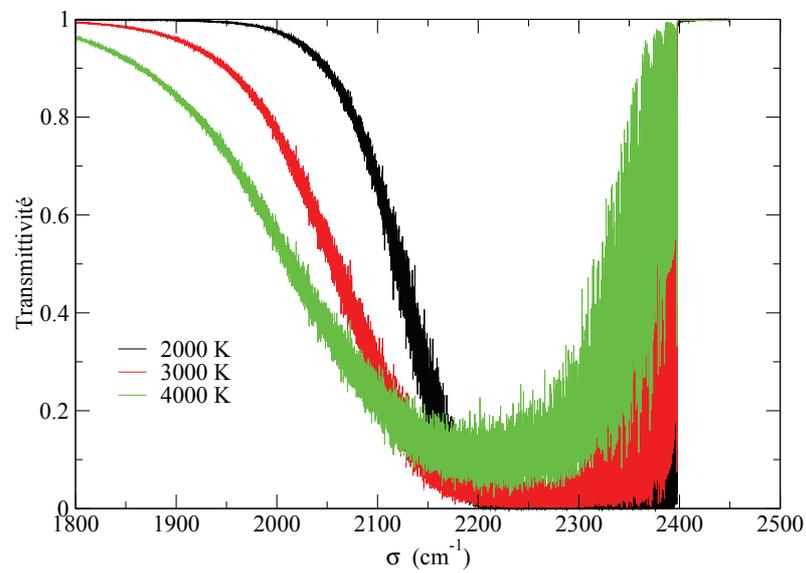


FIGURE III.45 – *Transmittivité d'une colonne de CO₂ pur de 4 cm de long et à pression atmosphérique calculée à l'aide de la base CDSD-4000 à différentes températures.*

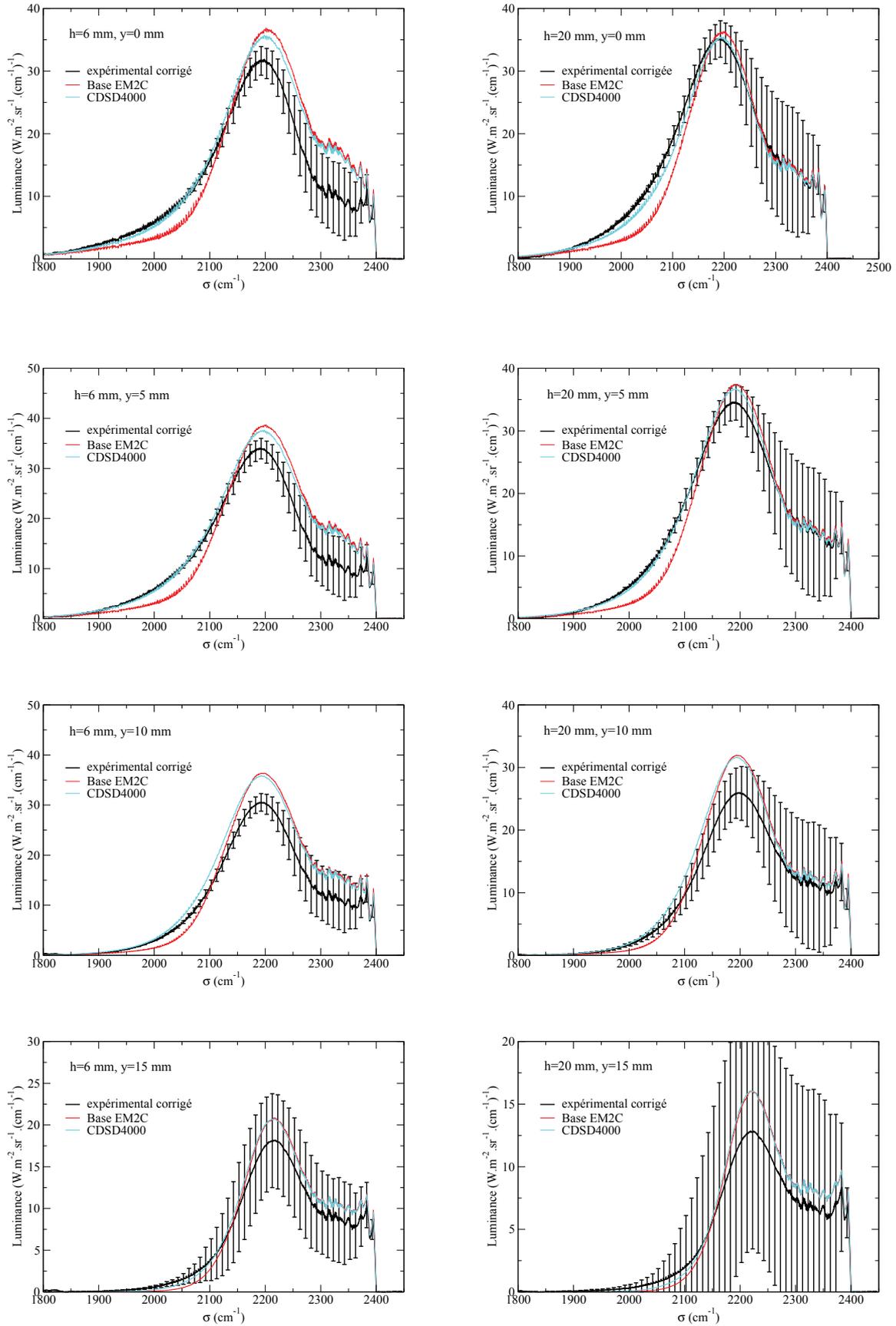


FIGURE III.46 – Comparaison des luminances absolues expérimentales (corrigées de manière pragmatique) et théoriques intégrées sur des cordes du plasma à 6 mm de hauteur (à gauche) et 20 mm de hauteur (à droite) et pour différentes distances y au centre du plasma. Tubes de confinement en saphir.

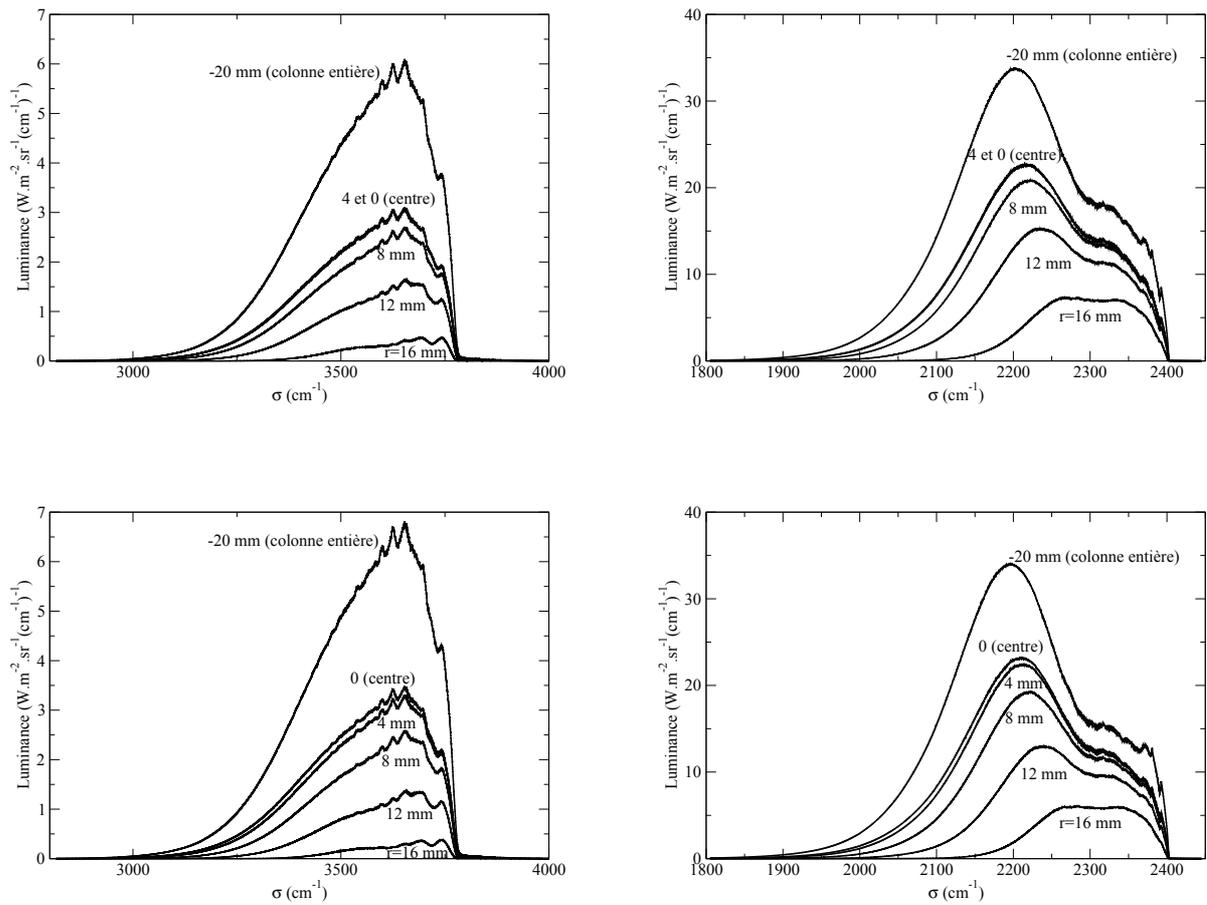


FIGURE III.47 – Luminances partielles simulées avec la base CDSD-4000. On ne représente que la contribution de la luminance sur une corde centrale ($y=0$) en provenance d'une profondeur r donnée pour différentes valeurs de r . Les figures du haut correspondent à $h=6$ mm et celles du bas à $h=20$ mm.

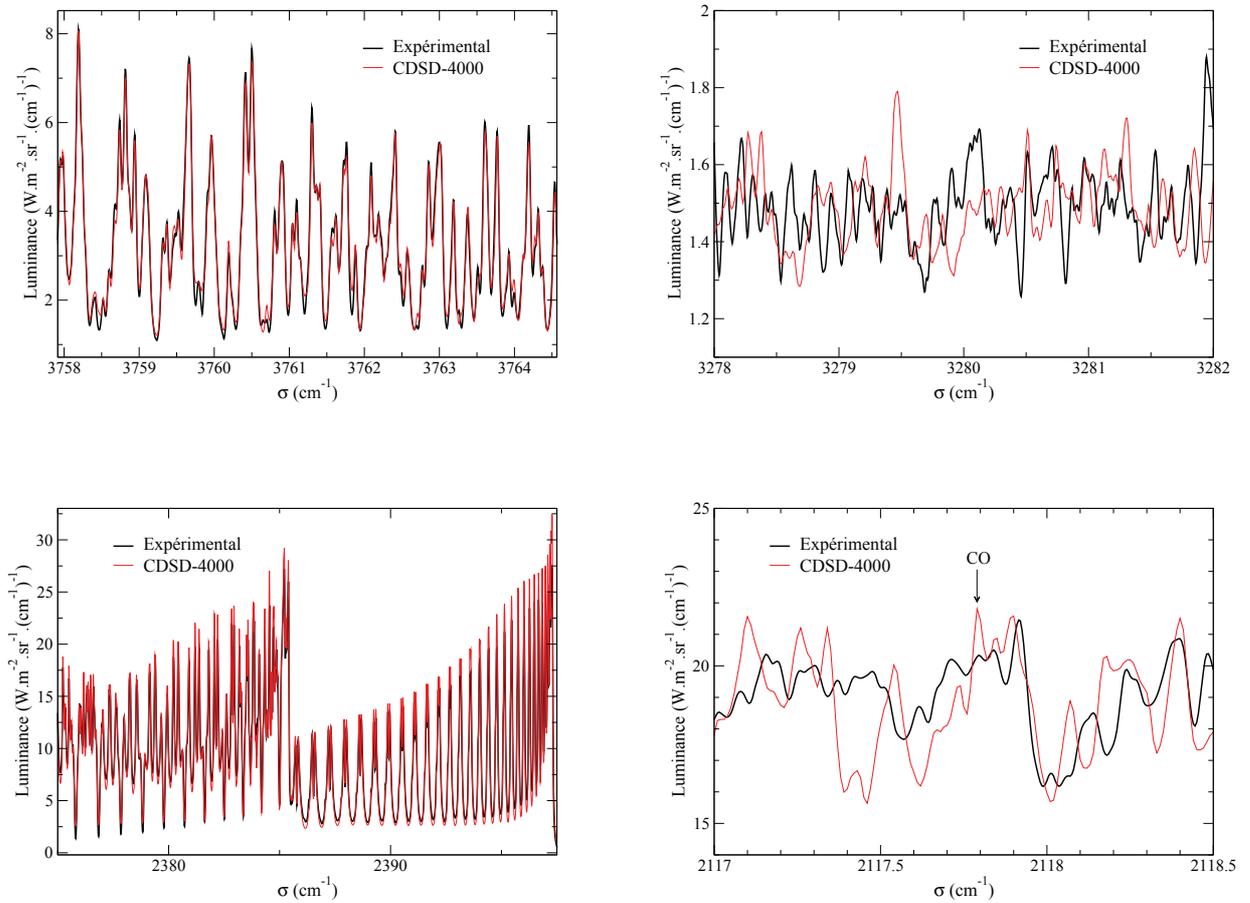


FIGURE III.48 – Comparaisons à haute résolution et dans différentes zones spectrales entre les luminances expérimentales obtenues à $h=20$ mm pour la corde centrale et celles calculées à l'aide de CDS-4000.

III.3 Comparaison des deux bases de données spectroscopiques

On se propose dans ce paragraphe de comparer les deux bases de données spectroscopiques et d'analyser les différences observées à la lumière des résultats expérimentaux du paragraphe précédent. Nous analysons dans un premier temps les coupures en énergies vibrationnelles et rotationnelles des deux bases, puis nous discutons le rôle des différentes fonctions de partition utilisées en association avec ces bases. Nous présentons pour conclure des émissivités et absorbances totales de bandes calculées avec les deux bases à différentes températures et épaisseurs optiques.

III.3.1 Coupure des niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels

La figure III.49 montre les spectres du coefficient d'absorption calculé avec les deux bases à différentes températures et dans les deux zones spectrales, puis convolué à une résolution de 10 cm^{-1} . L'accord entre les deux bases est excellent à 1000 K, satisfaisant à 2000 K, puis se détériore à 3000 K et au dessus. Il est intéressant de noter que le désaccord à très haute température ne prend pas la même forme spectrale dans les deux zones. Alors qu'à $4,3 \mu\text{m}$ la base EM2C-1994 surestime le calcul de CDS-4000 dans le centre de bandes et le sous-estime dans l'aile, on constate que, dans la zone de $2,7 \mu\text{m}$, le spectre issu de la base EM2C-1994 reste en relativement bon accord avec CDS-4000 dans la zone froide ($3600 - 3800 \text{ cm}^{-1}$) mais sous-estime très fortement l'absorption dans les ailes de bandes. Les confrontations aux résultats expérimentaux du paragraphe précédent confirment que la base CDS-4000 est bien plus apte à représenter de façon précise les zones "chaudes" du spectre à très haute température.

Afin de préciser les comportements observés sur la figure III.49, nous avons calculé des fonctions de distributions cumulées des intensités des raies de l'isotope principal $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ présentes dans les deux bases en fonction des énergies de vibration, de rotation, et totale de l'état bas de la transition. Ces fonctions sont définies par :

$$\mathcal{F}(E''_r) = \sum_{\text{raie } i / E''_{r_i} < E''_r} S_i(T), \quad (\text{III.10})$$

$$\mathcal{F}(E''_v) = \sum_{\text{raie } i / E''_{v_i} < E''_v} S_i(T), \quad (\text{III.11})$$

$$\mathcal{F}(E''_{tot}) = \sum_{\text{raie } i / E''_i < E''_{tot}} S_i(T), \quad (\text{III.12})$$

où $S_i(T)$ est l'intensité (en $\text{cm}^{-2} \text{ atm}^{-1}$) de la raie i à la température T et E''_r , E''_v , E''_{tot} désignent respectivement les énergies de rotation, de vibration et totale du niveau bas. Ces fonctions de distribution sont montrées sur la figure III.50 à 2000, 3000 et 4000 K et pour les deux zones spectrales définies précisément par les intervalles $[1800 - 2450 \text{ cm}^{-1}]$ pour la zone dite bande 2, et $[2800 - 4400 \text{ cm}^{-1}]$ pour la zone dite bande 3.

Dans la mesure où la base de données CDS-4000 recense les niveaux vibrationnels par

polyades avec un indice de polyade P défini par :

$$P = 2v_1 + v_2 + 3v_3, \quad (\text{III.13})$$

nous avons estimé de façon harmonique E''_v par $P\omega_2$ où $\omega_2 \simeq 672 \text{ cm}^{-1}$ est l'énergie de vibration du mode ν_2 . Ceci conduit aux petites marches que l'on constate sur les fonctions $\mathcal{F}(E''_v)$ de la figure III.50 et qui correspondent justement à un saut en ω_2 de l'énergie. L'énergie de rotation a été calculée en soustrayant l'énergie de vibration de l'énergie totale. A 2000 K, on constate un bon accord entre les fonctions de distributions cumulées obtenues avec les deux bases, que ce soit dans sans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ (bandes 2) ou de $2,7 \mu\text{m}$ (bande 3). La somme totale des intensités des raies de la base EM2C-1994 est cependant inférieure d'environ 15% à celle des raies de CDS-4000 à $2,7 \mu\text{m}$.

A plus haute température (3000 et 4000 K), la base EM2C-1994 conduit à une somme totale des intensités légèrement supérieure à celle de CDS-4000 pour la bande 2 et nettement inférieure pour la bande 3. Il est important de noter une rupture de pente de la fonction $\mathcal{F}(E''_v)$ calculée avec la base de données EM2C-1994, qui se produit vers $E''=12700 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande 2 et vers $E''=11000 \text{ cm}^{-1}$ pour la bande 3, et qui est caractéristique d'une coupure prématurée en niveau d'énergie vibrationnelle. L'énergie de coupure vibrationnelle utilisée pour construire la base EM2C-1994 à partir de la base HITRAN-1992 est ainsi plus importante dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$ que dans la zone $2,7 \mu\text{m}$, ce qui explique son meilleur comportement global dans la zone de $4,3 \mu\text{m}$, zone bien plus importante du point de vue des applications pratiques.

Il est utile de rappeler à ce stade que la base EM2C-1994 a été étendue jusqu'à $v''_{1max}=10$, $v''_{2max}=10$ et $v''_{3max}=5$ avec une coupure sur l'énergie totale de 14000 cm^{-1} , alors que CDS-4000 contient toutes les transitions avec un indice de polyade allant jusqu'à $P=80$ et une coupure sur l'énergie totale de 44000 cm^{-1} , ce qui est très proche de l'énergie de dissociation de la molécule dans son état électronique fondamental. De même, la coupure en énergie de rotation correspond à $J=200$ pour la base EM2C-1994 et $J=300$ pour CDS-4000. Cependant, on ne remarque pas de rupture de pente dans les fonctions $\mathcal{F}(E''_r)$ calculées avec la base EM2C-1994, ce qui montre que l'extension en rotation était moins critique que l'extension en vibration pour les très hautes températures.

La discussion précédente ne suffit cependant pas pour expliquer les formes différentes des bandes que l'on peut observer sur la figure III.49. Pour cela, il faut analyser les fonctions de partition utilisées pour chaque base de données.

III.3.2 Fonctions de partition de CO_2

Comme le coefficient d'absorption à une température donnée est inversement proportionnel à la fonction de partition interne de la molécule, calculée à cette température, il est important de comparer les fonctions de partition utilisées en association avec les deux bases de données. Si on ne s'intéresse qu'à l'isotope principal $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$, la base EM2C-1994 utilise la fonction de partition de HITRAN92 qui a été tabulée par Gamache et al sous la forme d'un polynôme du troisième degré

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (\text{III.14})$$

dont les coefficients sont donnés dans le tableau III.5 pour deux plages de température, [70 – 400 K] et [400 – 2005 K] (Gamache *et al.* 1990). Les coefficients de ce polynôme ont

été réactualisés dans la version HITRAN96 et sont donnés dans le même tableau pour trois plages de températures (Gamache *et al.* 2000).

source	a	b	c	d
Gamache, 1990, 70 < T < 400 K	-2,1995	0,96751	-8,0827.10 ⁻⁴	2,8040.10 ⁻⁶
Gamache, 1990, 400 < T < 2005 K	-351,79	2,7793	-3,6737.10 ⁻³	4,0901.10 ⁻⁶
Gamache, 2000, 70 < T < 500 K	-1,3617	0,94899	-0,69259.10 ⁻³	2,5974.10 ⁻⁶
Gamache, 2000, 500 < T < 1500 K	-509,25	3,2766	-0,40601.10 ⁻²	4,0907.10 ⁻⁶
Gamache, 2000, 1500 < T < 3005 K	-0,34938.10 ⁵	66,965	-0,44010.10 ⁻¹	0,12662.10 ⁻⁴

TABLE III.5 – Coefficients du polynôme III.14 dans différentes plages de température.

La figure III.51 compare ces fonctions de partitions à celles préconisées dans CDS-1000 (Tashkun *et al.* 2003b) et CDS-4000 (Tashkun 2011), et qui sont obtenues par sommation directe sur les niveaux d'énergie calculés théoriquement lors de l'établissement de ces bases. Dans les calculs que nous avons présentés précédemment avec CDS-4000, nous avons utilisé l'approximation simple de l'oscillateurs harmoniques découplés et du rotateur rigide :

$$Q(T) = \frac{kT}{B} \frac{1}{1 - \exp(-\omega_1/kT)} \times \left(\frac{1}{1 - \exp(-\omega_2/kT)} \right)^2 \times \frac{1}{1 - \exp(-\omega_3/kT)}, \quad (\text{III.15})$$

avec $B=0,3916 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_1=1353 \text{ cm}^{-1}$, $\omega_2=672 \text{ cm}^{-1}$ et $\omega_3=2396 \text{ cm}^{-1}$. La figure III.51 montre que cette simple approximation donne d'excellents résultats en comparaison avec les fonctions de partition des références (Tashkun 2011) et (Osipov 2004) jusqu'à 5000 K. Par contre, on constate que la fonction de partition utilisée avec la base EM2C-1994 sous-estime de façon importante les données de ces références aux très hautes températures (5,8% à 2000 K, 25,6% à 3000 K et 43,5% à 4000 K). Ainsi, l'utilisation de la base EM2C-1994 avec une fonction de partition plus précise aux hautes températures aurait conduit à des niveaux d'émission plus faibles que ceux présentés au paragraphe précédent. Cette différence entre les fonctions de partition peut également expliquer les formes des bandes observées par exemple sur la figure III.49 dans la zone de 4,3 μm à haute température. La base EM2C-1994 surestime le coefficient d'absorption dans les centres de bandes à cause de la sous-estimation de la fonction de partition. Par contre, elle le sous-estime dans les ailes de bandes à cause de la coupure insuffisante en niveaux vibrationnels.

III.3.3 Emissivités et absorbances totales de bandes

Il nous semblait intéressant d'étudier les effets des différences observées précédemment entre les deux bases en termes de grandeurs globales, utiles pour le transfert radiatif, pour chacune des zones spectrales. La première grandeur considérée est l'émissivité totale de la bande

$$\epsilon_t(T, l) = \frac{\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} (1 - \exp(-\kappa_\sigma l)) L_\sigma^0(T) d\sigma}{\int_{\sigma_1}^{\sigma_2} L_\sigma^0(T) d\sigma}, \quad (\text{III.16})$$

qui est une grandeur sans dimensions dépendant de l'épaisseur optique, représentée ici par l , de la température et des nombres d'onde de coupure de la bande pris égaux à $\sigma_1=1800 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_2=2450 \text{ cm}^{-1}$ à 4,3 μm (bande 2), et $\sigma_1=2800 \text{ cm}^{-1}$, $\sigma_2=4400 \text{ cm}^{-1}$ à 2,7 μm (bande 3). La deuxième grandeur totale est l'absorbance de bande définie par

$$A_t(T, l) = \int_{\sigma_1}^{\sigma_2} (1 - \exp(-\kappa_\sigma l)) d\sigma, \quad (\text{III.17})$$

qui a la dimension du nombre d'onde (cm^{-1}) et qui dépend également de T et de l , et, de façon plus sensible que ϵ_t , de σ_1 et σ_2 . Ces deux grandeurs sont montrées respectivement sur les figures III.52 et III.53 en fonction de la température et pour différentes épaisseurs optiques. Comme la bande 2 est nettement plus intense que la bande 3, nous utilisons sur ces figures une échelle linéaire pour la première et une échelle logarithmique pour la seconde.

On constate pour la bande 2 un bon accord entre les deux bases de données, quelle que soit la température et aussi bien pour ϵ_t que pour A_t , aux faibles épaisseurs optiques. Pour la même bande, lorsque l'épaisseur optique devient importante, on observe un désaccord croissant avec la température avec une sous-estimation systématique des résultats de la base EM2C-1994 par rapport à ceux de CDSD-4000. Ceci est dû aux formes de bandes différentes discutées précédemment. Les résultats de CDSD-4000 conduisent à un élargissement plus important des spectres avec la température, qui commence à avoir des effets importants aux fortes épaisseurs optiques lorsque l'émission et l'absorption dans les centres des bandes deviennent saturées. Le comportement est différent dans la zone de $2,7 \mu\text{m}$ (bande 3) où l'on observe une sous-estimation de ϵ_t et de A_t par la base EM2C-1994 à haute température, quelle que soit l'épaisseur optique. Ceci est parfaitement cohérent avec les résultats présentés sur la figure III.50 et qui montrent une sous-estimation importante de la somme cumulée des intensités de raies à haute température dans la zone de $2,7 \mu\text{m}$.

D'un point de vue pratique, le transfert radiatif dans des applications de type combustion est nettement plus important au voisinage de $4,3 \mu\text{m}$ qu'à $2,7 \mu\text{m}$. D'une part, les intensités des bandes sont en effet beaucoup plus importantes et, d'autre part, l'émission de CO_2 dans la zone de $2,7 \mu\text{m}$ est souvent masquée par celle de la vapeur d'eau, autre produit important de combustion. Cette dernière remarque ne vaut pas bien évidemment pour les rentrées atmosphériques Martiennes pour lesquelles il n'y pas de vapeur d'eau. Ainsi la base EM2C-1994 s'avère suffisante pour des applications classiques de combustion tant que l'épaisseur optique des zones à très haute température ne dépasse pas typiquement 5 cm de CO_2 pur à pression atmosphérique.

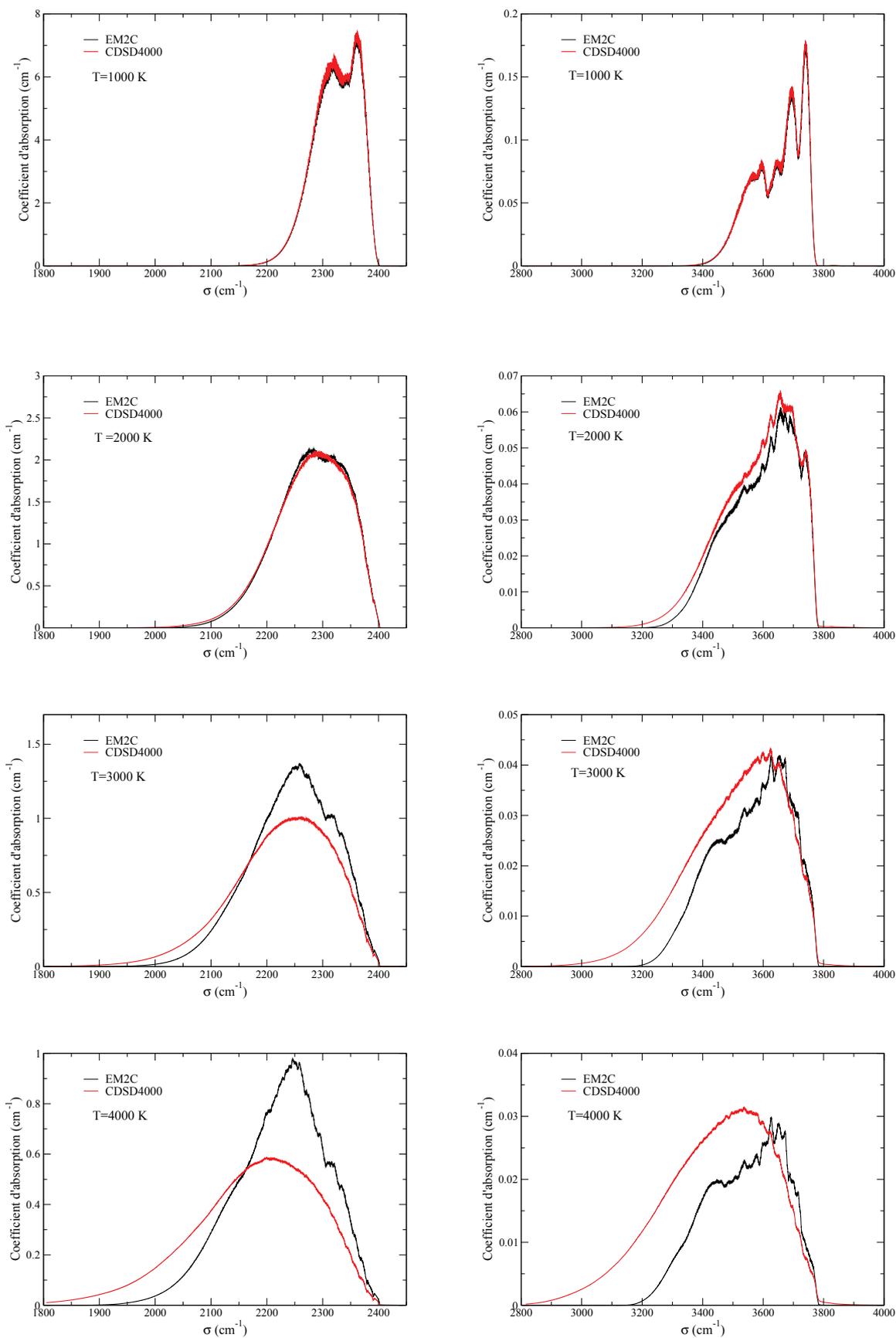


FIGURE III.49 – Spectres théoriques du coefficient d'absorption calculé avec les bases EM2C-1994 et CDS4-4000. Les spectres à haute résolution sont convolués par un créneau de 10 cm^{-1} de largeur.

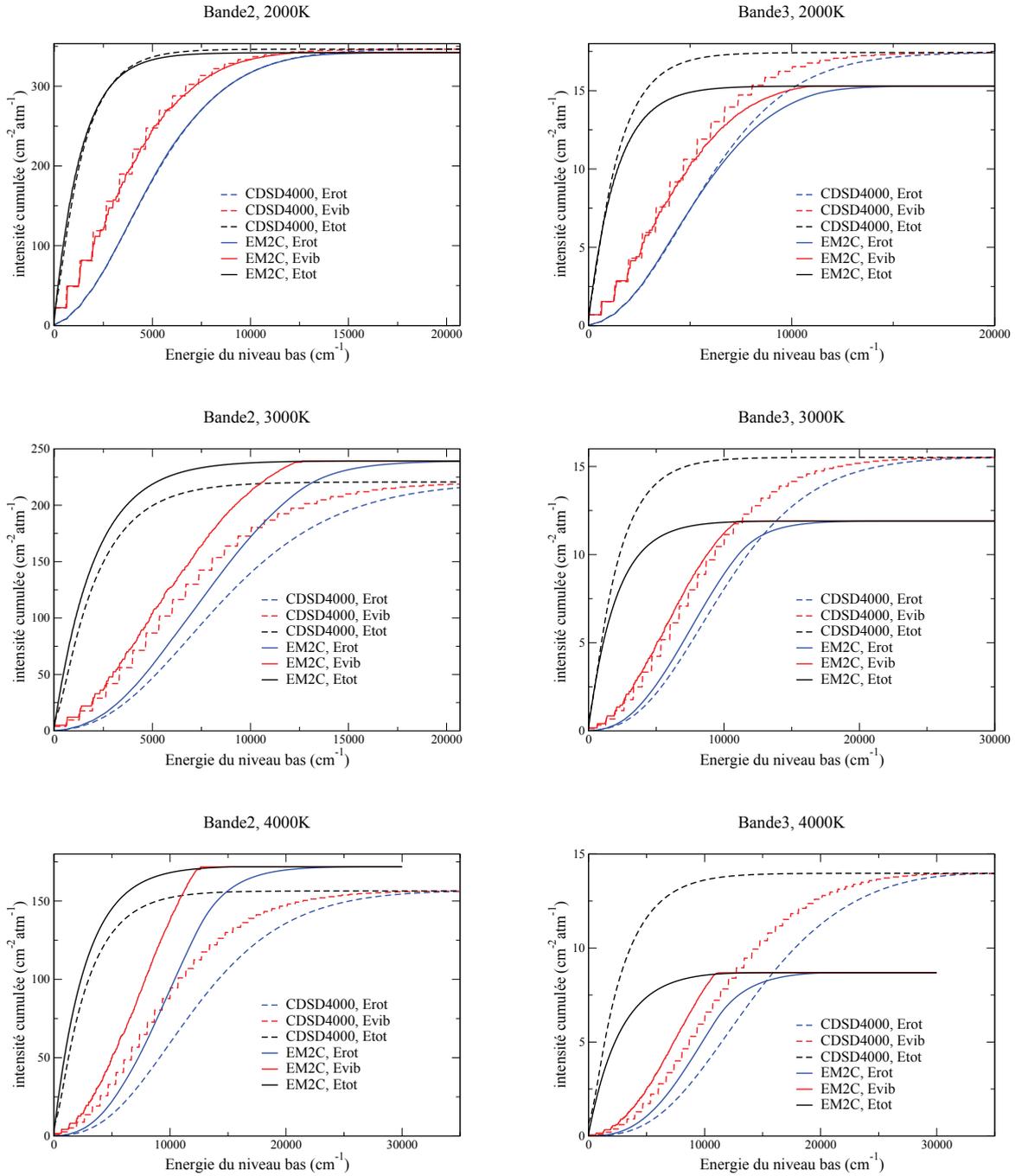


FIGURE III.50 – *Fonctions de distribution cumulées des intensités de raies à différentes températures et dans les deux zones spectrales.*

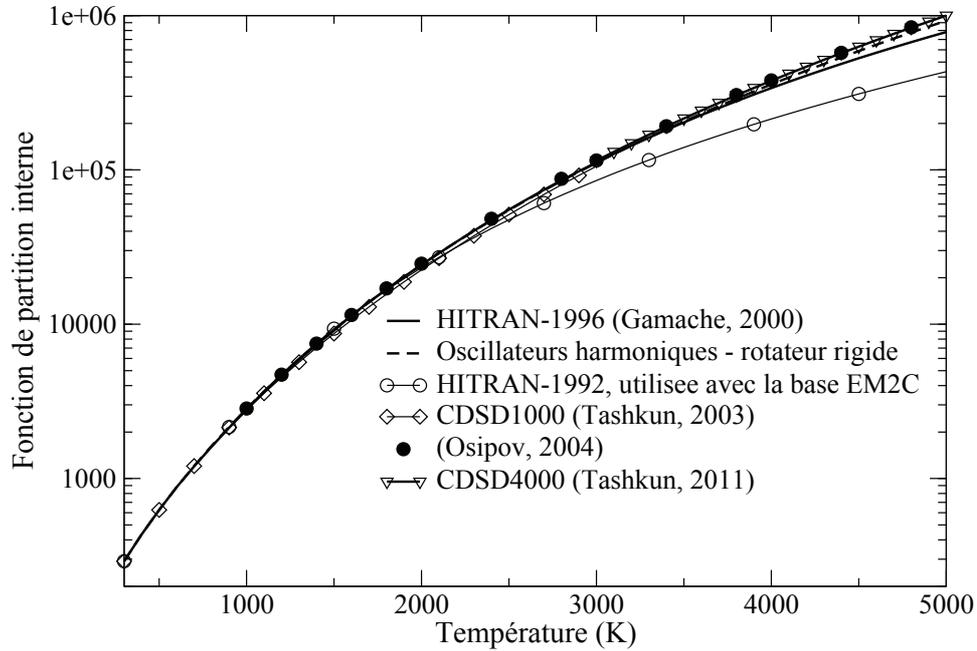


FIGURE III.51 – Différentes fonctions de partitions de l'isotope principal $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ de CO_2 utilisées avec les différentes bases de données spectroscopiques.

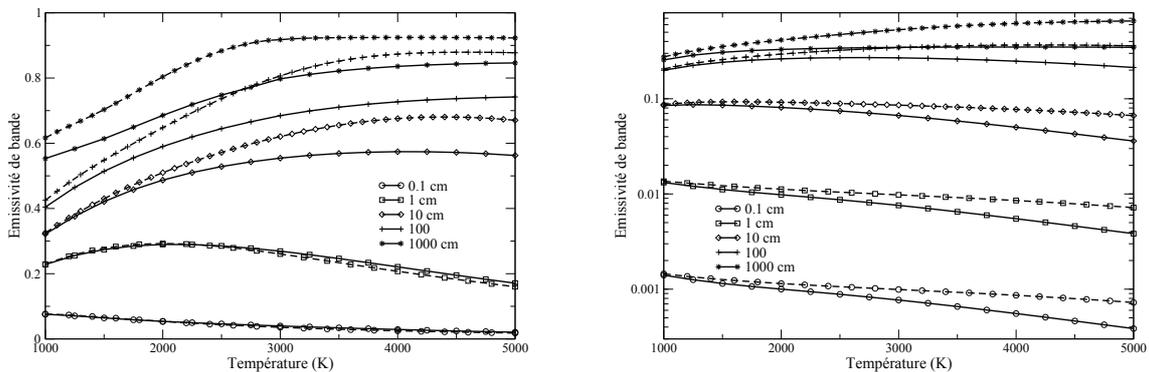


FIGURE III.52 – Emissivité totale des bandes 2 (à gauche) et 3 (à droite) en fonction de la température calculée avec CDS4000 (en trait hachuré) et EM2C-1994 (trait plein) pour $X_{\text{CO}_2}=1$, $p=1$ atm et différentes longueurs de colonne.

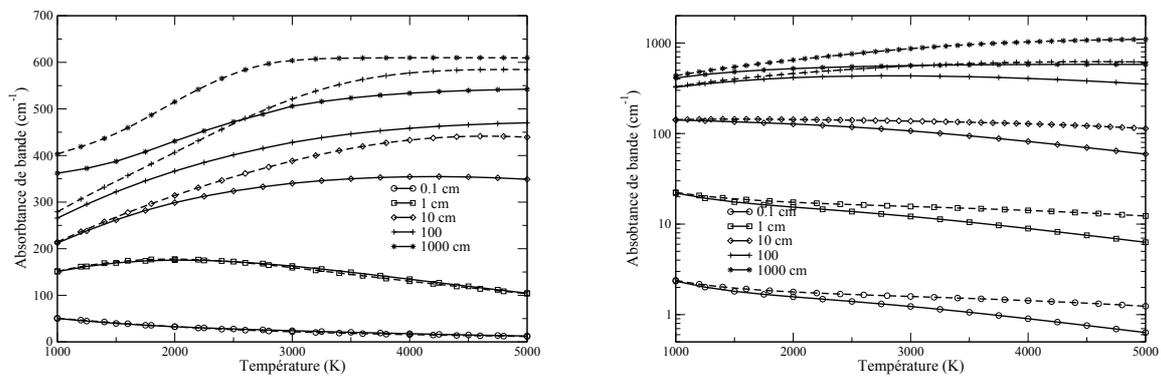


FIGURE III.53 – Absorbances totales des bandes 2 (à gauche) et 3 (à droite) en fonction de la température calculée avec CDSD-4000 (en trait hachuré) et EM2C-1994 (trait plein) pour $X_{CO_2}=1$, $p=1$ atm et différentes longueurs de colonne.

Chapitre IV

Modèle Statistique à Bandes Etroites

Table des matières

IV.1 Expressions des coefficients d'absorption et d'émission	145
IV.2 Reformulation de l'ETR en transmittivités moyennes	147
IV.2.1 Expression générale	147
IV.2.2 Systèmes minces et systèmes épais	149
IV.2.3 Validité des hypothèses simplificatrices	150
IV.3 Le modèle statistique à bandes étroites	151
IV.3.1 Formulation du MSBE pour un milieu uniforme	151
Régime d'élargissement Lorentz	153
Régime d'élargissement Doppler	154
Régime d'élargissement Voigt	154
IV.3.2 Formulation du MSBE pour un milieu non uniforme	155
IV.3.3 Calculs des paramètres du modèle	155
IV.4 Résultats et discussion	156
IV.5 Conclusion	159

La volonté de réaliser des calculs couplés entre la mécanique des fluides et les transferts thermiques par rayonnement dans un mélange gazeux impose de surmonter la difficulté majeure que représente le temps de calcul excessivement important des transferts radiatifs par rapport aux calculs des grandeurs aérodynamiques. En effet, la résolution numérique de l'équation de transfert radiatif (ETR) dans un mélange gazeux quelconque nécessite des discrétisations spatiale, directionnelle et spectrale, indépendamment de l'évolution temporelle dans le cas d'un problème instationnaire. Parmi ces différentes variables dont dépend la luminance, la discrétisation spectrale est de loin la plus cruciale. La méthode la plus précise est l'approche *raie par raie* avec une discrétisation spectrale fine. Le spectre pouvant alors comporter plusieurs millions de points, de tels calculs sont particulièrement gourmands en place mémoire et en temps. Pour pallier ce problème, les calculs peuvent être simplifiés en moyennant ces propriétés sur des intervalles spectraux donnés. Cela peut néanmoins s'avérer délicat pour certains systèmes qui absorbent beaucoup, qualifiés pour cette raison d'*optiquement épais*. L'utilisation de la simple moyenne du coefficient d'absorption n'est alors pas suffisante à cause des corrélations spectrales entre émission, transmission et absorption. De nombreux modèles ont été développés dans le but de simplifier le traitement spectral dans le problème de transferts radiatif. Ils peuvent être classés en modèles globaux et modèles de bandes (Taine et Soufiani 1999). Les paramètres de ces modèles sont déduits soit de calculs directs raie par raie (Rivière, Ph. *et al.* 1995; Soufiani et Taine 1997; Pierrot *et al.* 1999; Rivière, Ph. et Soufiani 2011), soit des moments du coefficient d'absorption (André et Vaillon 2010a; André et Vaillon 2010b)

Dans ses travaux de thèse, Lamet a été amené à développer un modèle à bandes spectrales, appelé *modèle statistique à bandes étroites (MSBE)*, pour traiter le cas de plasmas d'air hors d'équilibre dans le cadre de rentrées atmosphériques terrestres. Nous nous appuyons sur ses travaux pour traiter le cas des molécules carbonées présentes dans les plasmas de types $\text{CO}_2\text{-N}_2$ rencontrés notamment dans les rentrées atmosphériques martiennes.

Les paramètres du modèle développé dans ce chapitre sont obtenus à partir des spectres des coefficients d'absorption et d'émission calculés à haute résolution spectrale. Nous commencerons donc par rappeler les expressions de ces coefficients, en particulier dans le cas d'un milieu en déséquilibre thermodynamique. Dans un second temps, nous nous attachons à réécrire une formulation de l'ETR en transmittivités moyennes en distinguant le cas des systèmes optiquement minces des systèmes optiquement épais. A cette fin, des hypothèses simplificatrices sont formulées et leur validité vérifiée pour les systèmes épais des plasmas carbonés qui ont été préalablement identifiés : ils s'agit des systèmes CN violet, C_2 Swan et CO quatrième positif. Nous faisons ensuite un rappel sur la formulation du MSBE à proprement parler pour les trois régimes d'élargissement des raies que l'on peut rencontrer en fonction de la température et de la pression du milieu (régimes Doppler, Lorentz et Voigt). Nous présentons également la procédure de calcul des paramètres du modèle pour chaque système. Nous achevons ce chapitre avec une discussion sur la précision du modèle. Celle-ci passe par des comparaisons entre les transmittivités obtenues à partir des paramètres cal-

culés et à partir de calculs en raie par raie pour des colonnes uniformes ou non, à l'ETL ou non.

IV.1 Expressions des coefficients d'absorption et d'émission

L'équation de transferts radiatifs (ETR) en monochromatique pour des milieux semi-transparents non diffusants tels que ceux rencontrés dans les plasmas de rentrée est donnée par :

$$\frac{dL_\sigma(z)}{dz} = \eta_\sigma(z) - \kappa_\sigma(z)L_\sigma(z) \quad (\text{IV.1})$$

où z est l'abscisse le long de la direction de propagation du rayonnement et $\eta_\sigma(z)$ et $\kappa_\sigma(z)$ les coefficients monochromatiques d'émission et d'absorption locaux.

Nous ne nous intéressons ici qu'à des transitions entre états liés de molécules diatomiques pour lesquels les coefficients sont donnés par sommation sur les espèces et sur toutes les transitions entre un état haut u et un état bas l :

$$\eta_\sigma = \sum_{\text{espèces}} \sum_{ul} \eta_\sigma^{ul} \quad (\text{IV.2})$$

$$\kappa_\sigma = \sum_{\text{espèces}} \sum_{ul} \kappa_\sigma^{ul}. \quad (\text{IV.3})$$

Pour une transition $u - l$ donnée, η_σ^{ul} et κ_σ^{ul} s'expriment à l'aide des populations n_u et n_l des états haut et bas, et des coefficients d'Einstein d'émission spontanée A_{ul} , d'absorption B_{lu} et d'émission induite B_{ul} :

$$\eta_\sigma^{ul} = n_u \frac{A_{ul}}{4\pi} h c \sigma_{ul} f_{ul}(\sigma - \sigma_{ul}) \quad (\text{IV.4})$$

$$\kappa_\sigma^{ul} = (n_l B_{lu} - n_u B_{ul}) h \sigma_{ul} f_{ul}(\sigma - \sigma_{ul}), \quad (\text{IV.5})$$

où σ_{ul} désigne le centre de la raie et $f_{ul}(\sigma - \sigma_{ul})$ le profil normalisé, de type Voigt ici. D'après les relations entre les trois coefficients d'Einstein :

$$g_u B_{ul} = g_l B_{lu} \quad (\text{IV.6})$$

$$\frac{A_{ul}}{B_{ul}} = 8\pi h c \sigma_{ul}^3, \quad (\text{IV.7})$$

où g_l et g_u désignent les dégénérescences des niveaux l et u , le coefficient d'absorption peut être réécrit sous la forme :

$$\kappa_\sigma^{ul} = \frac{A_{ul}}{8\pi c \sigma_{ul}^2} \frac{g_u}{g_l} n_l \left(1 - \frac{n_u g_l}{n_l g_u} \right) f_{ul}(\sigma - \sigma_{ul}). \quad (\text{IV.8})$$

Les populations n_u et n_l dépendent de la description thermodynamique adoptée pour le milieu. On peut considérer chaque niveau d'énergie comme une espèce particulière et écrire des équations détaillées de bilan des populations de ces niveaux. Cette approche est rarement utilisée vu le grand nombre d'états rovibroniques qu'on aurait à considérer. Une

approche couramment utilisée est le modèle à plusieurs températures où l'on suppose que les états d'un degré interne donné (translation, rotation, vibration, états électroniques) sont peuplés selon la loi de Boltzmann avec une température différente pour chaque degré interne. Nous nous placerons ici dans le cadre de cette approche en utilisant un modèle à trois températures, la première, T_r , caractérisant la translation et la rotation de la molécule, la seconde, T_v , caractérisant le peuplement des états vibrationnels et la troisième, T_{el} celui des états électroniques de la molécule. Les paramètres du modèle obtenus dans cette description thermodynamique peuvent cependant s'appliquer dans le cadre d'une description état électronique par état électronique de la molécule comme ceci est détaillé dans la référence Lamet *et al.* 2008.

De manière générale, un niveau rovibronique est représenté par un quintuplet n, v, J, i, p caractérisant respectivement les états électronique et vibrationnel, le moment cinétique total (hors spin des noyaux), la composante de structure fine et la parité (Λ doubling) de la molécule. Son énergie F_{nvJip} peut être décomposée comme :

$$F_{nvJip} = F_{el}(n) + F_v(n, v) + F_r(n, v, J, i, p), \quad (\text{IV.9})$$

où $F_{el}(n)$ est la partie électronique de l'énergie du niveau, $F_v(n, v)$ la partie vibrationnelle dépendant exclusivement de n et v , et $F_r(n, v, J, i, p)$ la partie rotationnelle incluant si besoin la structure fine et le Λ doubling.

La population d'un niveau ($nvJip$) s'exprime en fonction de la densité n_n du niveau électronique n via la relation suivante :

$$n_{nvJip} = \frac{n_n}{Q_{mol}^n(T_v, T_r)} g_{nvJip}^s (2J + 1) \exp\left(-\frac{F_v(n, v)}{k_b T_v} - \frac{F_r(n, v, J, i, p)}{k_b T_r}\right), \quad (\text{IV.10})$$

où g_{nvJip}^s est un poids statistique tenant compte de la dégénérescence de spin nucléaire dans le cas des molécules homonucléaires valant $\frac{I+1}{2I+1}$ (resp. $\frac{I}{2I+1}$) pour les niveaux ($nJip$) symétriques (resp. antisymétrique) vis à vis de la permutation des noyaux dans le cas où le spin I des noyaux est entier, et $\frac{I}{2I+1}$ (resp. $\frac{I+1}{2I+1}$) dans le cas où I est demi-entier. Dans le cas des molécules hétéronucléaires, $g_{nvJip}^s = 1$. Q_{mol}^n désigne la fonction de partition rovibrationnelle correspondant au niveau électronique n et s'exprime comme :

$$Q_{mol}^n(T_v, T_r) = \sum_{vJip} g_{nvJip}^s (2J + 1) \exp\left(-\frac{F_v(n, v)}{k_b T_v} - \frac{F_r(n, v, J, i, p)}{k_b T_r}\right). \quad (\text{IV.11})$$

Dans le cas où les niveaux électroniques sont décrits par une distribution de Boltzmann à la température T_{el} , la densité n_n du niveau électronique n s'écrit :

$$n_n = n_{tot} \exp\left(-\frac{F_{el}(n)}{k_b T_{el}}\right) \frac{Q_{mol}^n(T_v, T_r)}{Q_{mol}(T_{el}, T_v, T_r)}, \quad (\text{IV.12})$$

où n_{tot} et Q_{mol} désignent la densité et la fonction de partition interne totale à trois températures de l'espèce diatomique considérée. Le calcul de cette fonction de partition est détaillé dans la référence Babou *et al.* 2009. De manière générale, Q_{mol} est reliée aux fonctions de partition rovibrationnelles Q_{mol}^n par la relation :

$$Q_{mol}(T_{el}, T_v, T_r) = \sum_n \exp\left(-\frac{F_{el}(n)}{k_b T_{el}}\right) Q_{mol}^n(T_v, T_r). \quad (\text{IV.13})$$

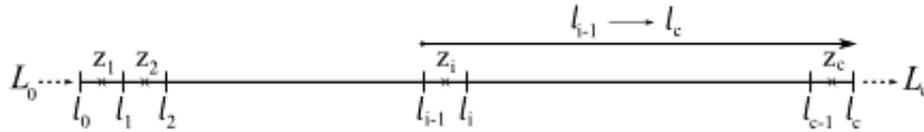


FIGURE IV.1 – Schéma de discrétisation d'une colonne de gaz inhomogène. Les abscisses z_i correspondent aux centres des colonnes élémentaires uniformes et les l_i aux bornes de ces colonnes élémentaires.

L'expression de la population d'un niveau dans une description purement Boltzmannienne des populations est alors obtenue en insérant simplement la relation IV.12 dans la relation IV.10.

A noter que dans la description multi-température ci-dessus, nous avons choisi un partitionnement de l'énergie où seule l'énergie purement vibrationnelle $F_v(n, v)$ est prise à T_v tandis que tous les termes d'interaction vibration, rotation, structure fine sont pris à T_r . A ce titre, Babou *et al.* ont déterminé l'influence de ce choix sur des calculs de fonctions de partition des espèces diatomiques présentes dans les plasmas de N_2 - O_2 pour des températures allant jusqu'à 50000 K Babou *et al.* 2009. Leur étude montre que l'impact est négligeable.

La dernière grandeur nécessaire pour le calcul des spectres à haute résolution est la largeur collisionnelle des raies. Comme les systèmes considérés sont essentiellement dans l'UV et le VUV et que nous nous intéressons à des températures relativement élevées, la contribution Lorentz est relativement faible devant la contribution Doppler. Cependant, pour des trajets optiquement très épais, les ailes lointaines des raies qui contribuent majoritairement au transfert sont dominées par le profil collisionnel Lorentz. N'ayant pas de données précises système par système, nous avons utilisé l'expression pragmatique de la demi-largeur à mi-hauteur du profil Lorentz inspirée des travaux de Breene (Breene 1967) :

$$\gamma_c = 0.1p \left(\frac{273}{T_r} \right)^{0.7} \text{ (cm}^{-1}\text{)}, \quad (\text{IV.14})$$

où p est la pression totale exprimée en atmosphères.

IV.2 Reformulation de l'ETR en transmittivités moyennes

IV.2.1 Expression générale

On peut obtenir la luminance provenant de l'émission d'une colonne inhomogène (l_0, l_c) telle que représentée sur la figure IV.1 en intégrant l'équation IV.1 entre l_0 et l_c . Cela donne :

$$L_\sigma(l_c) = L_\sigma(l_0)\tau(l_0 \rightarrow l_c) + \int_{l_0}^{l_c} \eta_\sigma(z)\tau_\sigma(z \rightarrow l_c)dz \quad (\text{IV.15})$$

On fait ainsi apparaître la transmittivité $\tau_\sigma(l \rightarrow l_c) = \exp(-\int_l^{l_c} \kappa_\sigma(z')dz')$ de la partie de colonne comprise entre l et l_c . En décomposant la colonne (l_0, l_c) en c éléments homogènes

centrés en z_i et en séparant les contributions j (ou j') des différents mécanismes¹, cette équation devient :

$$L_\sigma(l_c) = L_\sigma(l_0)\tau(l_0 \rightarrow l_c) + \sum_j \sum_{i=1}^c \int_{l_{i-1}}^{l_i} \eta_\sigma^j(z_i) \tau_\sigma^j(z_i \rightarrow l_c) \prod_{j' \neq j} \tau_\sigma^{j'}(z_i \rightarrow l_c) dz \quad (\text{IV.16})$$

où $\eta_\sigma^j(z_i)$ est le coefficient d'émission du système j au sein de l'élément de colonne centré en z_i et où nous avons utilisé les relations suivantes qui sont rigoureuses en monochromatique :

$$\kappa_\sigma = \sum_j \kappa_\sigma^j, \quad \tau_\sigma = \prod_j \tau_\sigma^j \quad (\text{IV.17})$$

En prenant en compte le fait que

$$\tau_\sigma(z \rightarrow l_c) = \frac{1}{\kappa_\sigma(z)} \frac{\partial \tau_\sigma(z \rightarrow l_c)}{\partial z}, \quad (\text{IV.18})$$

on obtient alors :

$$L_\sigma(l_c) = L_\sigma(l_0)\tau(l_0 \rightarrow l_c) + \sum_j \sum_{i=1}^c \int_{l_{i-1}}^{l_i} \frac{\eta_\sigma^j(z_i)}{\kappa_\sigma^j(z_i)} \frac{\partial \tau_\sigma^j(z_i \rightarrow l_c)}{\partial z} \prod_{j' \neq j} \tau_\sigma^{j'}(z_i \rightarrow l_c) dz \quad (\text{IV.19})$$

D'après la loi de Kirchhoff, le rapport $\eta_\sigma/\kappa_\sigma$ qui apparaît dans cette équation n'est rien d'autre que la luminance du rayonnement d'équilibre $L_\sigma^0(T)$ à la température locale du milieu lorsqu'on est à l'équilibre thermodynamique local (ETL). En cas de déséquilibre, ceci n'est plus vrai et ce rapport apparaît comme un paramètre supplémentaire sur lequel nous reviendrons par la suite.

Afin de simplifier les calculs, l'objectif est de tabuler des paramètres moyens sur des bandes spectrales données plutôt que les paramètres spectraux à haute résolution. On moyenne alors l'équation IV.19 sur des bandes de largeurs $\Delta\sigma$ à l'intérieur desquelles on suppose que :

- (i) les coefficients d'absorption des différents systèmes sont spectralement non corrélés, ce qui nous permet d'écrire en pratique $\overline{\tau_\sigma} = \prod_j \overline{\tau_\sigma^j}$
- (ii) le coefficient d'émission d'un système donné est décorréolé du coefficient d'absorption d'un autre système. (IV.20)
- (iii) le rapport $\eta_\sigma^j/\kappa_\sigma^j$ et la transmittivité τ_σ^j d'un système donné sont aussi spectralement non corrélés.

Ces hypothèses nous permettent de réécrire l'équation IV.19 sous la forme :

$$\overline{L_\sigma(l_c)}^{\Delta\sigma} = \overline{L_\sigma(l_0)\tau(l_0 \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma} + \sum_j \sum_{i=1}^c \int_{l_{i-1}}^{l_i} \frac{\overline{\eta_\sigma^j(z_i)}^{\Delta\sigma}}{\overline{\kappa_\sigma^j(z_i)}^{\Delta\sigma}} \frac{\overline{\partial \tau_\sigma^j(z_i \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma}}{\partial z} \prod_{j' \neq j} \overline{\tau_\sigma^{j'}(z_i \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma} dz \quad (\text{IV.21})$$

1. Un mécanisme radiatif désigne à ce stade un système électronique d'une molécule diatomique, une transition lié-lié d'un atome ou d'un ion, ou un mécanisme produisant un rayonnement continu

A partir de là on distingue le cas des systèmes optiquement épais de celui des systèmes optiquement minces. En effet, pour les systèmes minces on peut faire l'approximation suivante :

$$\overline{\tau_{\sigma}^j(l \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma} = \frac{1}{\Delta\sigma} \int_{\Delta\sigma} \exp\left(-\int_l^{l_c} \kappa_{\sigma}^j(z) dz\right) d\sigma \simeq \exp\left(-\int_l^{l_c} \overline{\kappa_{\sigma}^j(z)}^{\Delta\sigma} dz\right) \quad (\text{IV.22})$$

Cette approximation n'est pas vraie pour les systèmes épais pour lesquels un modèle est nécessaire afin de permettre le calcul des transmittivités moyennes. On scinde alors l'équation IV.21 en deux en distinguant les systèmes minces des systèmes épais :

$$\begin{aligned} \overline{L_{\sigma}(l_c)}^{\Delta\sigma} &= \overline{L_{\sigma}(l_0)\tau(l_0 \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma} \\ &+ \sum_{j,\text{épais}} \sum_{i=1}^c \int_{l_{i-1}}^{l_i} \frac{\overline{\eta_{\sigma}^j(z_i)}^{\Delta\sigma}}{\overline{\kappa_{\sigma}^j(z_i)}^{\Delta\sigma}} \frac{\partial \overline{\tau_{\sigma}^j(z_i \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma}}{\partial z} \prod_{j' \neq j} \overline{\tau_{\sigma}^{j'}(z_i \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma} dz \\ &+ \sum_{j,\text{minces}} \sum_{i=1}^c \int_{l_{i-1}}^{l_i} \overline{\eta_{\sigma}^j(z_i)}^{\Delta\sigma} \prod_{j'} \overline{\tau_{\sigma}^{j'}(z_i \rightarrow l_c)}^{\Delta\sigma} dz \end{aligned} \quad (\text{IV.23})$$

IV.2.2 Systèmes minces et systèmes épais

Les systèmes électroniques des molécules carbonées diatomiques participant au rayonnement des plasmas de type CO₂-N₂ (CO, CN, C₂ et CO⁺) ont été étudiés précédemment par Y. Babou (Babou 2007). Ces travaux ont permis de compléter les bases de données spectroscopiques dédiées aux calculs de rayonnement des gaz à haute température (HTGR) pour les rentrées atmosphériques terrestres et martiennes (Perrin *et al.* 2008b). Dans notre étude, nous considérons des colonnes de longueur maximale 1 m et de pression totale maximale de l'ordre de 2 atm, conditions estimées représentatives de celles rencontrées lors des entrées atmosphériques sur Mars. Nous supposons également que les fractions molaires x_j des espèces absorbantes j sont toujours inférieures ou égales aux fractions molaires maximales x_j^{max} obtenues à l'équilibre pour un plasma CO₂(97%)-N₂(3%) à pression atmosphérique, soit $6 \cdot 10^{-4}$ pour CN, $2 \cdot 10^{-4}$ pour C₂ et 10^{-4} pour CO⁺. Aucune fraction molaire maximale n'a été retenue pour CO à cause de sa très grande stabilité.

Dans ces conditions, seuls quatre systèmes parmi les seize retenus dans l'étude précédente ont été considérés comme optiquement épais (soit concrètement ne satisfaisant pas $x_j^{\text{max}} p \kappa_{\sigma}^j l < 0,1 \forall \sigma$) : CO infrarouge, CO quatrième positif, CN violet, et C₂ Swan. Le rayonnement des autres systèmes électroniques, considérés comme optiquement minces, peut être calculé en utilisant des coefficients d'émission et d'absorption moyennés spectralement. Concernant les quatre systèmes retenus comme optiquement épais, nous ne nous intéressons qu'à trois d'entre eux car plusieurs jeux de paramètres MSBE ont déjà été publiés pour CO infrarouge (Taine et Soufiani 1999; Rouzaud *et al.* 2008). Pour les trois systèmes restant, des calculs raie par raie ont été effectués à partir de la base de données HTGR afin d'obtenir des spectres d'émission et d'absorption à haute résolution. Ces spectres ont été calculés dans des conditions à l'ETL et hors ETL, caractérisées par des températures électro-vibrationnelle $T_{el} = T_v$ et de rotation-translation T_r différentes. La figure IV.2 montre les spectres d'absorption haute résolution obtenus pour les trois systèmes électroniques retenus dans des conditions à l'ETL $T_{el} = T_v = T_r = 5000$ K et une pression totale de 1 bar.

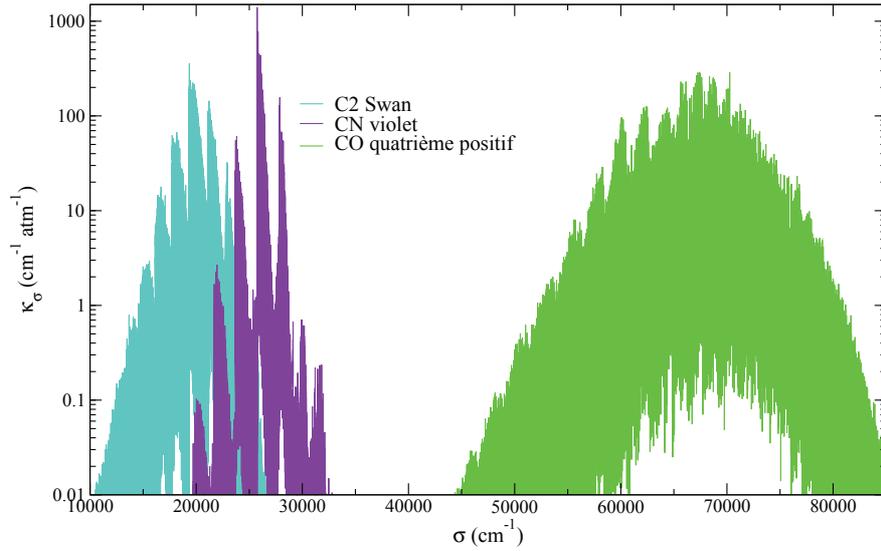


FIGURE IV.2 – Spectres d'absorption haute résolution des trois systèmes non-optiquement minces : CO quatrième positif ($A^1\Pi - X^1\Sigma^+$), CN violet ($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) et C₂ Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$). $T = 5000$ K, $p = 1$ bar, et pour chaque système $x_j = 1$.

IV.2.3 Validité des hypothèses simplificatrices

Les hypothèses de décorrélation (i-iii) ont été précédemment étudiées pour les plasmas d'air hors équilibre (Lamet 2009). Dans notre étude, les hypothèses (i) et (ii) sont légitimes puisqu'il n'y a aucune raison physique que les raies d'émission ou d'absorption d'un système j dépendent des raies d'émission ou d'absorption d'un autre système. À la limite optiquement mince, l'hypothèse (iii) implique l'égalité suivante :

$$\frac{\overline{\eta^j \Delta \sigma}}{\eta^j} = \frac{\overline{\eta^j \Delta \sigma}}{\eta^j} \times \frac{\overline{\kappa^j \Delta \sigma}}{\kappa^j} \quad (\text{IV.24})$$

Cette égalité a été vérifiée pour nos trois systèmes optiquement épais dans diverses situations de déséquilibre thermique (deux températures T_r et $T_{el} = T_v$). Un écart limité à quelques pourcents a pu être observé dans les zones spectrales où l'émission de ces systèmes est la plus significative, tant que le rapport des températures vibrationnelle et rotationnelle n'est pas supérieur à 2. Les figures IV.3 et IV.4 montrent dans leurs parties hautes de telles comparaisons faites à $T_v = 4000$ K et $T_r = 8000$ K respectivement pour les systèmes C₂ Swan et CO quatrième positif. Ces mêmes figures montrent dans leurs parties basses les comparaisons faites entre le rapport haute résolution $\eta_\sigma^j / \kappa_\sigma^j$ et la fonction de Planck tracée aux deux températures T_v et T_r respectivement pour ces mêmes systèmes. Les rapports haute résolution font état d'une forte dynamique spectrale qui provient du recouvrement de nombreuses raies rotationnelles et qui explique que l'on s'écarte de l'égalité IV.24 au fur et à mesure que le déséquilibre thermique s'accroît.

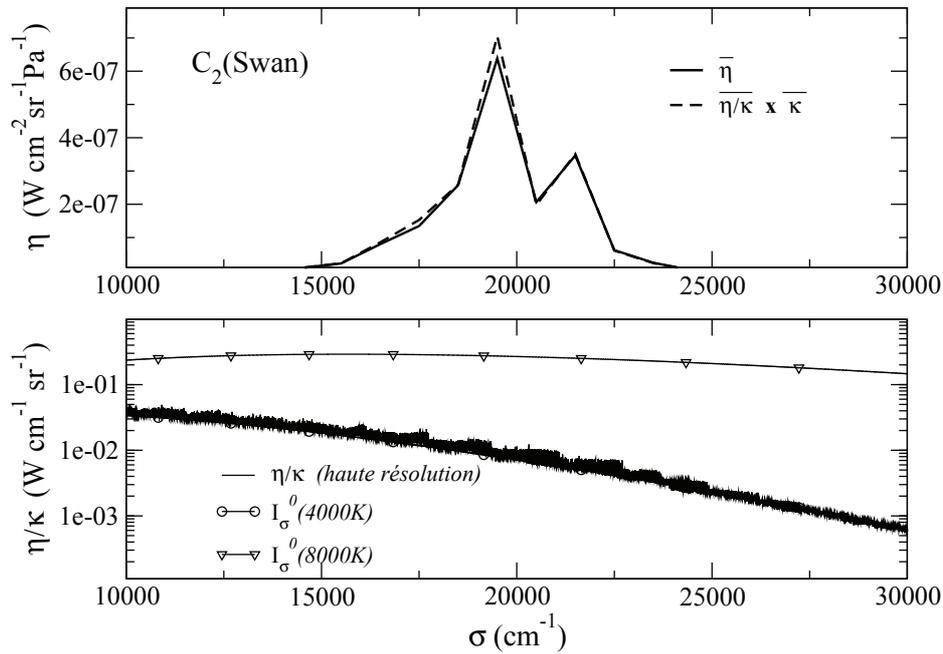


FIGURE IV.3 – Comparaison entre $\bar{\eta}$ et $\overline{\eta/\kappa} \times \bar{\kappa}$ (haut); Rapport η/κ et fonction de Planck à $T_v = T_{el}$ et T_r (bas); $T_v = 4000\text{ K}$, $T_r = 8000\text{ K}$, $P = 1\text{ bar}$, système C_2 Swan.

IV.3 Le modèle statistique à bandes étroites

Le modèle statistique à bandes étroites (MSBE) a été formulé initialement pour des applications de rayonnement atmosphérique (Goody et Yung 1989). La formulation du modèle suppose a priori que l'ETR a été formulée en transmittivités moyennes. Des hypothèses statistiques faites sur les intensités et les profils de raies (Goody et Yung 1989; Malkmus 1967) permettent ensuite d'exprimer analytiquement ces transmittivités moyennes en fonction de seulement quelques paramètres au sein d'intervalles spectraux donnés. Nous expliquons dans un premier temps le choix des expressions analytiques de la largeur de raie noire équivalente \bar{W} , permettant d'exprimer la transmittivité moyenne en fonction du régime d'élargissement des raies (Lorentz, Doppler et Voigt), et celui des hypothèses statistiques retenues concernant la distribution des intensités de raie. Nous expliquons dans un deuxième temps comment on été calculés les paramètres issus de ces choix pour les trois systèmes retenus : C_2 Swan, CN violet, et CO quatrième positif.

IV.3.1 Formulation du MSBE pour un milieu uniforme

Dans le modèle de Mayer et Goody, on suppose que :

- l'intervalle spectral $\Delta\sigma$ contient un grand nombre N de raies,

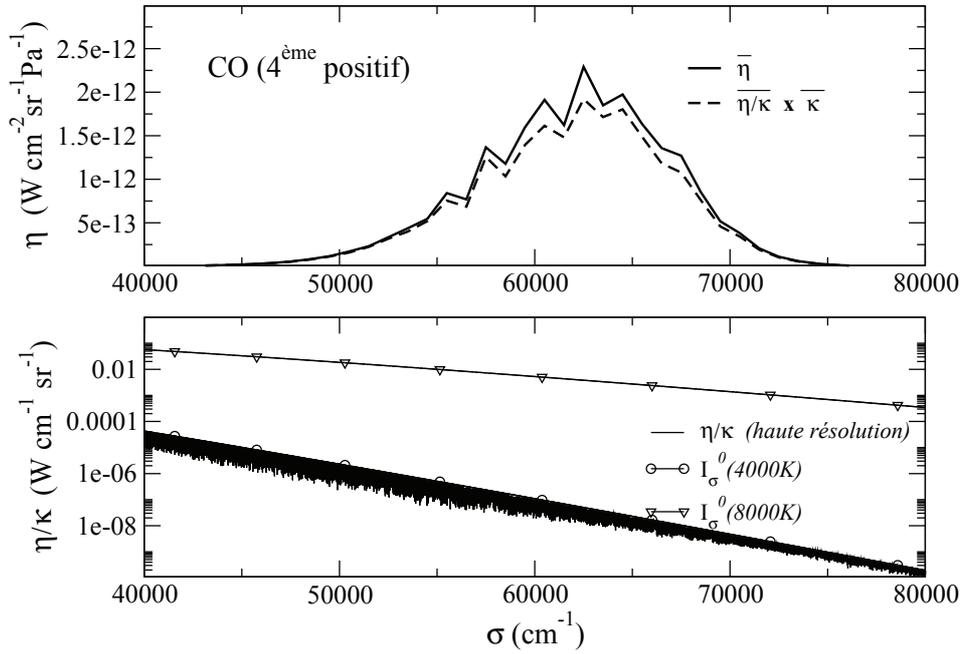


FIGURE IV.4 – Comparaison entre $\bar{\eta}$ et $\overline{\eta/\kappa} \times \bar{\kappa}$ (haut); Rapport η/κ et fonction de Planck à $T_v = T_{el}$ et T_r (bas); $T_v = 4000$ K, $T_r = 8000$ K, $P = 1$ bar, système CO quatrième positif.

- les positions des N raies sont aléatoires à l'intérieur de $\Delta\sigma$ et sont statistiquement décorréelées,
 - toutes les raies centrées dans $\Delta\sigma$ ont un même profil (Lorentz, Doppler ou Voigt) et les mêmes demi-largeurs à mi-hauteur,
 - les intensités S des N raies sont caractérisées par une loi de distribution probabiliste $P(S)$.
- Ces hypothèses permettent de calculer la transmittivité moyenne d'une colonne homogène de longueur l selon l'équation suivante :

$$\bar{\tau}^{\Delta\sigma} = \exp\left(-\frac{\overline{W}}{\delta}\right) \quad (\text{IV.25})$$

où $\delta = \Delta\sigma/N$ est l'espacement moyen entre deux raies consécutives et \overline{W} est la largeur de raie noire équivalente moyenne des raies centrées à l'intérieur de l'intervalle spectral de largeur $\Delta\sigma$. La largeur de la raie noire équivalente à une raie produisant le coefficient d'absorption κ_σ est définie par :

$$W = \int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-\kappa_\sigma l)) d\sigma = \int_{-\infty}^{\infty} (1 - \exp(-pSf(\sigma - \sigma_0)l)) d\sigma = W(S), \quad (\text{IV.26})$$

où p désigne la pression partielle du gaz absorbant et S l'intensité de la raie. W correspond à la largeur d'une raie sous forme de créneau rectangulaire qui produit exactement la même absorption que la raie considérée pour un trajet de longueur l . Sa valeur moyenne s'exprime

à partir de la densité de probabilité $P(S)$ selon :

$$\bar{W} = \int_0^{\infty} W(S)P(S)dS. \quad (\text{IV.27})$$

L'expression concrète de \bar{W} dépend du régime d'élargissement des raies, lui-même défini par les conditions de température et de pression du milieu.

Régime d'élargissement Lorentz

Dans ce régime d'élargissement des raies (prévalant typiquement à des pressions élevées et à des températures modérées), nous avons choisi d'utiliser la loi de distribution inverse exponentielle tronquée (Malkmus 1967) :

$$P(S) = \frac{1}{S \ln R} \left(\exp\left(-\frac{S}{S_M}\right) - \exp\left(-\frac{RS}{S_M}\right) \right), \quad (\text{IV.28})$$

où les deux paramètres S_M et R sont représentatifs de l'intensité maximale des raies et du rapport entre l'intensité maximale et l'intensité minimale. Cette loi s'est avérée être la plus précise parmi celles proposées dans la bibliographie et a donné les meilleurs résultats lors des études précédentes concernant aussi bien des molécules triatomiques dans l'infrarouge (Taine et Soufiani 1999) que des systèmes électroniques de molécules diatomiques de plasmas d'air (Lamet 2009). Pour obtenir concrètement l'expression de \bar{W} , le calcul consiste à insérer la relation IV.28 dans IV.27 avec la définition de W donnée par IV.26, et à intégrer d'abord selon S puis selon le nombre d'onde σ . L'expression obtenue est ensuite identifiée au résultat exact de $\bar{W} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N W_i$ dans les cas asymptotiques d'absorption faible et forte. Ces calculs conduisent à l'expression de \bar{W}/δ en fonction de la pression partielle p et de la longueur l de la colonne, et de seulement deux paramètres \bar{k} et $\bar{\beta}_L$ (Taine et Soufiani 1999) :

$$\frac{\bar{W}_L}{\delta} = \frac{\bar{\beta}_L}{\pi} \left(\sqrt{1 + \frac{2\pi\bar{k}pl}{\bar{\beta}_L}} - 1 \right) \quad (\text{IV.29})$$

avec

$$\bar{k} = \frac{\bar{S}}{\delta} \text{ et } \bar{\beta}_L = 2\pi \frac{\bar{\gamma}_L}{\delta} \quad (\text{IV.30})$$

et $\bar{\delta}$ qui est donné par

$$\bar{\delta} = \delta \frac{\bar{S}\bar{\gamma}_L}{[\sum_{i=1}^N \sqrt{\gamma_i S_i}]^2} \quad (\text{IV.31})$$

\bar{S} et $\bar{\gamma}_L$ sont respectivement l'intensité et la largeur moyennes des N raies de l'intervalle de largeur $\Delta\sigma$ considéré. \bar{k} s'identifie alors au coefficient d'absorption réduit moyen ($\bar{k} = \bar{\kappa}_\sigma^{\Delta\sigma}/p$) en $\text{cm}^{-1}\text{Pa}^{-1}$ et $\bar{\beta}_L$ est un paramètre adimensionné qui caractérise le chevauchement des raies lié à l'élargissement Lorentz au sein de l'intervalle spectral.

Régime d'élargissement Doppler

Concernant le régime Doppler (dominant à basse pression), nous avons comparé la capacité de deux lois de distribution des intensités de raies à modéliser les courbes de croissance² : (i) la fonction de distribution inverse exponentielle tronquée définie par l'expression IV.28 et (ii) la fonction de distribution exponentielle (Goody et Yung 1989). Cette dernière est donnée par :

$$P(S) = \frac{1}{S_0} \exp\left(-\frac{S}{S_0}\right), \quad (\text{IV.32})$$

où S_0 représente la valeur moyenne de S . Ces deux lois de distribution conduisent à l'expression générique de la largeur de raie noire équivalente suivante :

$$\frac{\overline{W}_D}{\delta} = \overline{\beta}_D \mathcal{F}\left(\frac{\overline{k}pl}{\overline{\beta}_D}\right) \quad (\text{IV.33})$$

où $\overline{\beta}_D$ est un paramètre adimensionné représentant le chevauchement des raies lié à l'élargissement Doppler et où \overline{k} est défini de la même façon que dans le cas du régime Lorentz. La fonction générique \mathcal{F} peut être égale aux fonctions E ou H , correspondant respectivement aux cas des distributions de Goody et de Malkmus, suivantes :

$$E(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{x.e^{-\xi^2}}{1+x.e^{-\xi^2}} d\xi \quad (\text{IV.34})$$

$$H(x) = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{+\infty} \ln(1+x.e^{-\xi^2}) d\xi \quad (\text{IV.35})$$

L'utilisation de la fonction H plutôt que la fonction E a montré de meilleurs accords de courbes de croissance dans le régime d'élargissement Doppler, c'est donc celle-là que nous avons retenu in fine. La figure IV.5 montre les résultats obtenus avec chacune de ces fonctions pour une bande d'absorption typique du système CO quatrième positif.

Régime d'élargissement Voigt

Dans ce régime plus général pour lequel aucun des régimes précédents ne prédomine sur l'autre, nous utilisons la formule de Ludwig (Ludwig *et al.* 1973a) qui permet d'exprimer la largeur de raie noire équivalente \overline{W}_V en fonction de sa valeur en régime purement Doppler \overline{W}_D et purement Lorentz \overline{W}_L selon

$$\frac{\overline{W}_V}{\delta} = pl\overline{k} \sqrt{1 - \frac{1}{\sqrt{\Omega}}}$$

$$\text{où } \Omega = \left[1 - \left(\frac{1}{pl\overline{k}} \frac{\overline{W}_D}{\delta}\right)^2\right]^{-2} + \left[1 - \left(\frac{1}{pl\overline{k}} \frac{\overline{W}_L}{\delta}\right)^2\right]^{-2} - 1. \quad (\text{IV.36})$$

2. Logarithme de la transmittivité moyenne d'une colonne de plasma en fonction de la longueur de cette colonne.

Système	σ_{min}	σ_{max}	nombre de bandes
CO 4 ^{eme} positif	11000	90000	79
CN violet	4000	62000	58
C ₂ Swan	1000	43000	42

TABLE IV.1 – Intervalles spectraux en cm^{-1} des trois systèmes électroniques étudiés.

IV.3.2 Formulation du MSBE pour un milieu non uniforme

L'utilisation pratique du modèle statistique à bandes étroites pour les calculs de transferts radiatifs (Eq. IV.23) nécessite le calcul de transmittivités $\tau_{\sigma}^j(z \rightarrow l_c)$ pour des colonnes non uniformes. Les différentes approximations qui étendent les résultats précédents à des colonnes non uniformes sont les approximations de Lindquist-Simmons et celles de Curtis-Godson (Young 1977). Pour des raisons de simplicité de mise en oeuvre, nous avons préféré utiliser ici l'approximation classique de Curtis-Godson qui consiste à remplacer la colonne non uniforme par une colonne uniforme équivalente dont les paramètres sont obtenus en moyennant les paramètres locaux. L'identification du résultat obtenu pour \overline{W} avec la valeur exacte $(1/N) \sum_{i=1}^N W_i$, où W_i est défini pour une colonne (l_1, l_2) par

$$W_i(l_1, l_2) = \int_{-\infty}^{+\infty} \left[1 - \exp \left(- \int_{l_1}^{l_2} p(z) S_i(z) f(\sigma - \sigma_0) dz \right) \right] d\sigma, \quad (IV.37)$$

permet de préciser la façon dont les paramètres doivent être moyennés le long de la colonne. Ceci conduit, en régime général Voigt, à l'utilisation de l'expression IV.36 avec les expressions des largeurs moyennes de raies noires équivalentes IV.29 et IV.33 dans les quelles les paramètres pour la colonne non uniforme k_{CG} , $\overline{\beta_{L,CG}}$ et $\overline{\beta_{D,CG}}$ sont moyennés selon :

$$u = \int_{l_1}^{l_2} p(z) dz \quad (IV.38)$$

$$\overline{k_{CG}} = \frac{1}{u} \int_{l_1}^{l_2} p(z) \overline{k}(z) dz \quad (IV.39)$$

$$\overline{\beta_{L,CG}} = \frac{1}{\overline{k_{CG}} u} \int_{l_1}^{l_2} p(z) \overline{k}(z) \overline{\beta_L}(z) dz \quad (IV.40)$$

$$\overline{\beta_{D,CG}} = \frac{1}{\overline{k_{CG}} u} \int_{l_1}^{l_2} p(z) \overline{k}(z) \overline{\beta_D}(z) dz. \quad (IV.41)$$

IV.3.3 Calculs des paramètres du modèle

Dans la pratique, nous avons choisi des bandes étroites de largeur $\Delta\sigma = 1000 \text{ cm}^{-1}$ ce qui s'avère suffisant dans l'UV. Les intervalles spectraux correspondants aux systèmes étudiés sont précisés dans le tableau IV.1. Les coefficients d'absorption moyens \overline{k} sont calculés en moyennant directement les coefficients d'absorption des spectres haute résolution dans chaque bande étroite. En ce qui concerne les autres paramètres, ils ont été obtenus en ajustant les courbes de croissances des différents systèmes sur les différentes bandes étroites définies. La figure IV.5 montre un tel ajustement pour le système CO quatrième positif,

pour $T_v = T_r = 7000$ K, $P_{tot} = 10^3$ et 10^5 Pa, $X_{CO} = 1$ et un centre de bande étroite situé à 67500 cm^{-1} . Les paramètres Doppler $\overline{\beta_D}$ ont été obtenus en utilisant l'équation IV.33 et la fonction H (eq. IV.35). La méthode des moindres carrés a permis d'ajuster au mieux la première partie des courbes de croissance obtenue à 1000 Pa (ie. jusqu'au premier point d'inflexion). Le paramètre Lorentz $\overline{\beta_L}$ a ensuite été ajusté pour différentes pressions de telle façon que l'équation IV.36 permette le meilleur ajustement de la courbe de croissance dans son intégralité en utilisant les paramètres $\overline{\beta_D}$ obtenus à 1000 Pa. Une épaisseur optique maximale a alors dû être définie afin d'éviter de prendre en compte la dernière partie des courbes de croissance qui ne peut pas être prédite par le modèle. La figure IV.5 montre bien le deuxième point d'inflexion au delà duquel l'ajustement ne peut plus être réalisé correctement, même en régime Voigt. Ce phénomène asymptotique linéaire est probablement lié à la troncature des ailes de raies dans une bande spectrale donnée. Néanmoins, cela n'apparaît que pour des épaisseurs optiques très importantes pour lesquelles les transmittivités moyennes présentent des valeurs très petites. La figure IV.5 met également en avant la précision typique de ces ajustements pour une bande de CO quatrième positif à 1000 Pa et 10^5 Pa. Les paramètres du MSBE ont été calculés pour des températures électro-vibrationnelle T_v et rotationnelle T_r prises respectivement dans les intervalles $[500 - 16000$ K] et $[500 - 26000$ K], et des pressions totales de 10^3 , 10^4 , 10^5 , et 2.10^5 Pa. La grille en températures est représentée sur la figure IV.6.

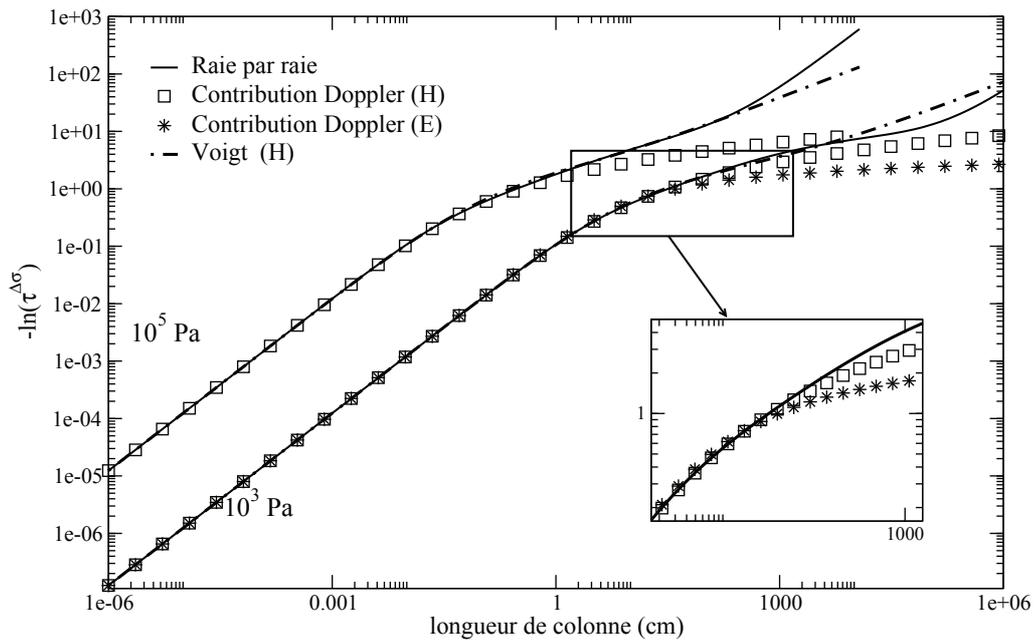


FIGURE IV.5 – Exemple d'ajustement de la courbe de croissance du système CO quatrième positif pour $T_v = T_r = 7000$ K, $P_{tot} = 10^3$ et 10^5 Pa et $X_{CO} = 1$. Le centre de la bande étroite est situé à 67500 cm^{-1} .

IV.4 Résultats et discussion

Nous avons considéré dans un premier temps le cas d'une colonne homogène à l'ETL afin d'évaluer la précision intrinsèque du MSBE dans les trois régimes Doppler, Lorentz et Voigt

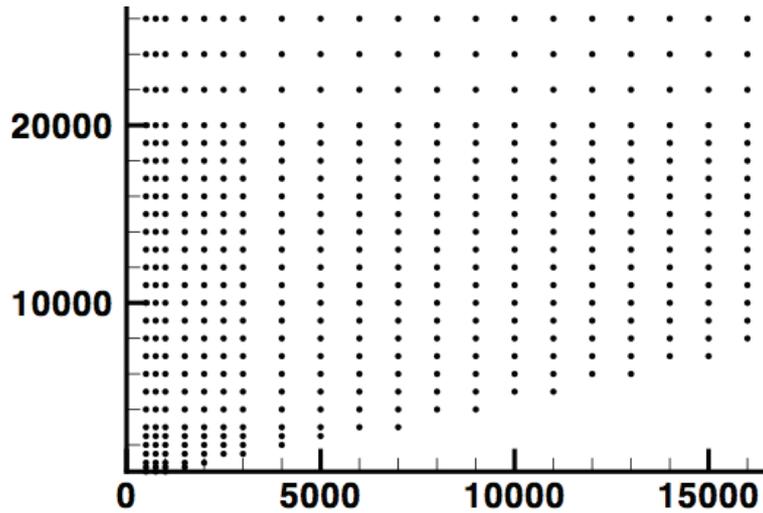


FIGURE IV.6 – Grille en température T_v (en abscisse) et T_r en ordonnée pour le calcul des paramètres MSBE.

avec les choix explicités ci-dessus pour chacun d’entre eux, à savoir une distribution inverse exponentielle tronquée des intensités de raies pour les régimes Doppler et Lorentz et la règle de mélange de Ludwig pour le régime Voigt. Les figures IV.7, IV.8 et IV.9 montrent les comparaisons faites entre les transmittivités calculés par une approche raie par raie (RPR) et MSBE, respectivement pour les systèmes CO quatrième positif, C_2 Swan, et CN violet à $T_v = T_r = 4000$ K, pour deux pressions totales $p = 10^3$ et 10^5 Pa, et pour une fraction molaire de 1. Diverses longueurs de colonnes ont été utilisées afin de couvrir un grand nombre d’épaisseurs optiques.

L’accord entre le MSBE et l’approche RPR est généralement bon, en particulier pour le système CO quatrième positif. Comme le montre la figure IV.2, les constantes spectroscopiques de ce système entraînent un étalement de son spectre sur une large gamme spectrale avec une structure assez régulière alors que les systèmes CN violet et C_2 Swan font état de structures basse résolution très marquées à cause des têtes de bandes vibrationnelles. Les courbes de croissances de bandes spectrales étroites contenant une ou plusieurs têtes de bande présentent un comportement atypique qui ne peut pas être ajusté correctement avec le MSBE. De telles imprécisions restent néanmoins limitées à quelques bandes comme en témoignent les figures IV.8 et IV.9, et sont la plupart du temps de l’ordre de quelques pourcents. De manière générale, pour des colonnes homogènes à l’ETL, la précision du MSBE croît avec la température puisqu’une augmentation de la température entraîne une densification des raies et donc un lissage de la structure vibrationnelle basse résolution. Des écarts importants peuvent être observés par exemple pour des températures inférieures à 1000 K mais les résultats donnés par le modèle deviennent acceptables à partir de températures de l’ordre de 2000 K.

Le figure IV.10 montre les résultats obtenus pour une colonne homogène de CO à 10^4 Pa mais hors ETL avec une température électronique/vibrationnelle T_v différente de la température de rotation/translation T_r . La figure montre que, dans les deux cas ($T_v > T_r$ et $T_v < T_r$), le déséquilibre thermique n’induit pas d’effet significatif sur la précision du modèle. La figure IV.10 montre également les résultats obtenus avec différentes valeurs du paramètre Lorentz $\overline{\beta}_L$. Les transmittivités MSBE sont calculées soit avec une valeur de $\overline{\beta}_L$

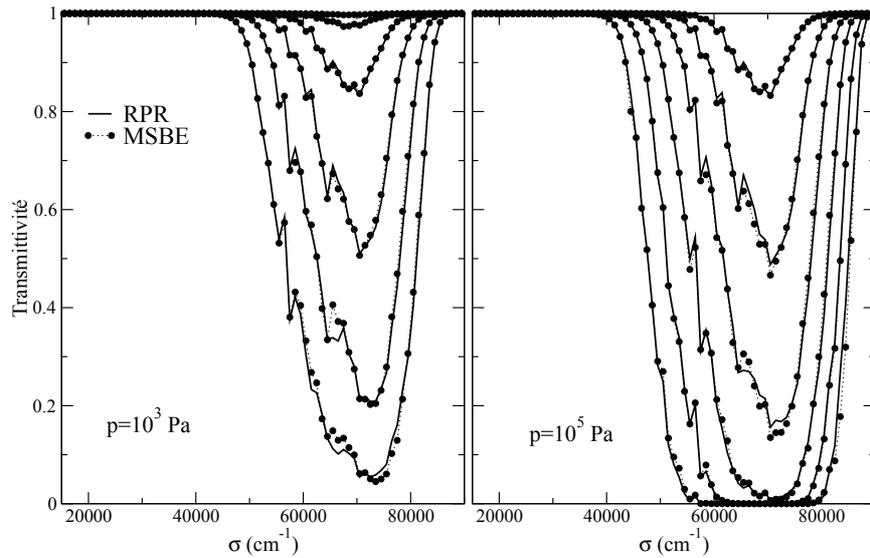


FIGURE IV.7 – Comparaison entre les transmittivités obtenues par calculs RPR et MSBE pour le système CO quatrième positif dans le cas de colonnes homogènes à $T_v = T_r = 4000$ K, $p = 10^3$ et 10^5 Pa. Les longueurs des colonnes sont égales à 0,01, 0,1, 1, 10, 100 et 1000 cm.

ajustée localement à $p = 10^4$ Pa, soit avec une valeur de $\overline{\beta}_L$ ajustée à $p = 10^5$ Pa dans les mêmes conditions de température et en supposant que $\overline{\beta}_L$ dépend linéairement de la pression totale. La figure met en évidence le fait que l'utilisation de $\overline{\beta}_L$ ajusté à 10^5 Pa conduit à des résultats légèrement moins précis. Cela est dû à l'interaction entre $\overline{\beta}_L$ et $\overline{\beta}_D$ pendant l'ajustement. Néanmoins la précision du modèle reste acceptable et l'utilisation d'une valeur unique de $\overline{\beta}_L$ évite la paramétrisation de sa dépendance en la pression totale. Les seuls paramètres alors nécessaires au MSBE sont \overline{k} , $\overline{\eta/\kappa}$, $\overline{\beta}_L$ et $\overline{\beta}_D$ qui sont tabulés en fonction de T_v et T_r .

Afin d'estimer la précision de l'approximation de Curtis-Godson, nous présentons sur la figure IV.11 le rayonnement émis par une colonne homogène de CO à l'ETL à 7000 K (colonne 1) et transmis à travers une colonne de CO plus froide, également homogène et à l'ETL, à 3000 K (colonne 2). Diverses longueurs ont été utilisées pour la colonne 2 afin d'obtenir une absorption plus ou moins importante. Nous montrons ainsi que l'accord des résultats obtenus à partir du MSBE et l'approximation de Curtis-Godson avec ceux obtenus en raie par raie est excellent. L'utilisation de la limite d'absorption faible du MSBE (équivalente en pratique au modèle rotationnel *smearé*) conduit à d'importantes différences. Dans la partie gauche du spectre de CO quatrième positif, où l'absorption par la colonne plus froide est relativement faible, l'émission est largement surestimée, tout comme l'est la luminance transmise. A l'inverse, dans les zones où l'absorption est très importante, la sur-estimation de l'absorption par le modèle *smearé* conduit à une sous-estimation importante de la luminance transmise.

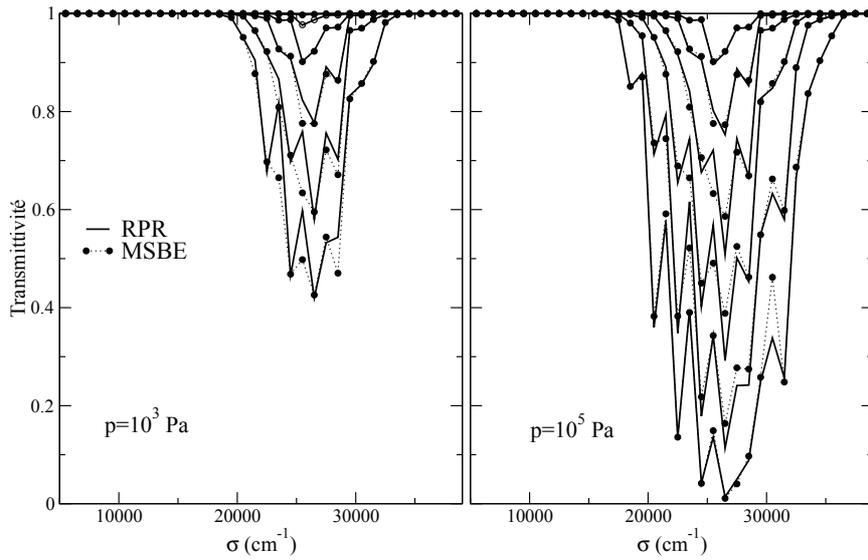


FIGURE IV.8 – Comparaison entre les transmittivités obtenues par calculs RPR et MSBE pour le système CN violet dans le cas de colonnes homogènes à $T_v = T_r = 4000$ K, $p = 10^3$ et 10^5 Pa. Les longueurs des colonnes sont égales à 0,01, 0,1, 1, 10, 100 et 1000 cm.

IV.5 Conclusion

Nous avons implémenté un modèle statistique à bandes étroites et nous avons étudié sa précision pour les systèmes électroniques non-optiquement minces des molécules diatomiques carbonées impliquées dans les problèmes de rentrées atmosphériques martiennes les plus importants. Ces systèmes sont CO quatrième positif, CN violet et C₂ Swan. Nous avons pour cela considéré des colonnes à l'ETL et hors ETL, homogènes et non homogènes, pour différents régimes d'élargissement des raies. Les comparaisons effectuées avec les calculs raie par raie ont montré des accords excellents avec le modèle, en particulier pour le système CO quatrième positif qui est a priori le plus épais dans la pratique (Babou *et al.* 2009). Nous avons calculé et tabulé les paramètres du modèle en fonction de deux températures T_v et T_r . Cependant, le modèle et les paramètres calculés peuvent être utilisés dans un cadre plus général où les populations des niveaux électroniques sont arbitraires (Lamet *et al.* 2010). Il est donc compatible avec des modèles électroniques spécifiques de type collisionnel/radiatif.

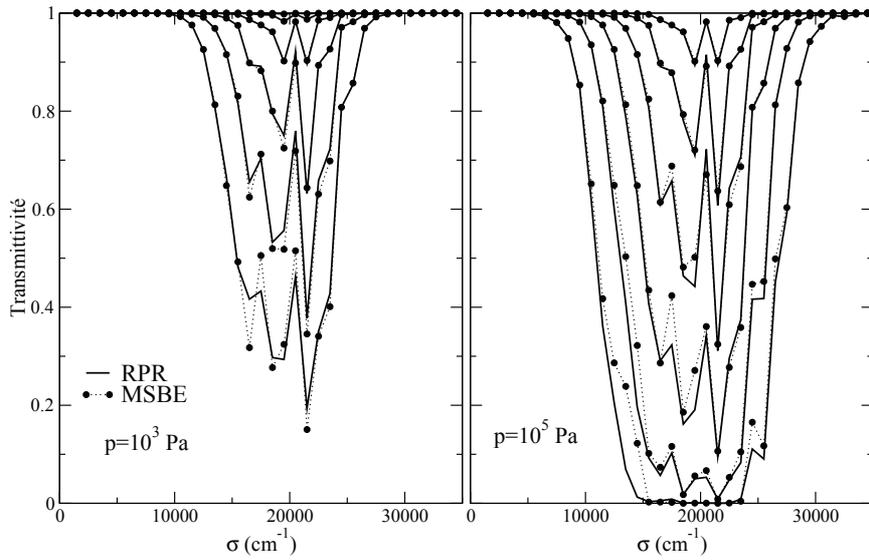


FIGURE IV.9 – Comparaison entre les transmittivités obtenues par calculs RPR et MSBE pour le système C_2 Swan dans le cas de colonnes homogènes à $T_v = T_r = 4000$ K, $p = 10^3$ et 10^5 Pa. Les longueurs des colonnes sont égales à 0,01, 0,1, 1, 10, 100 et 1000 cm.

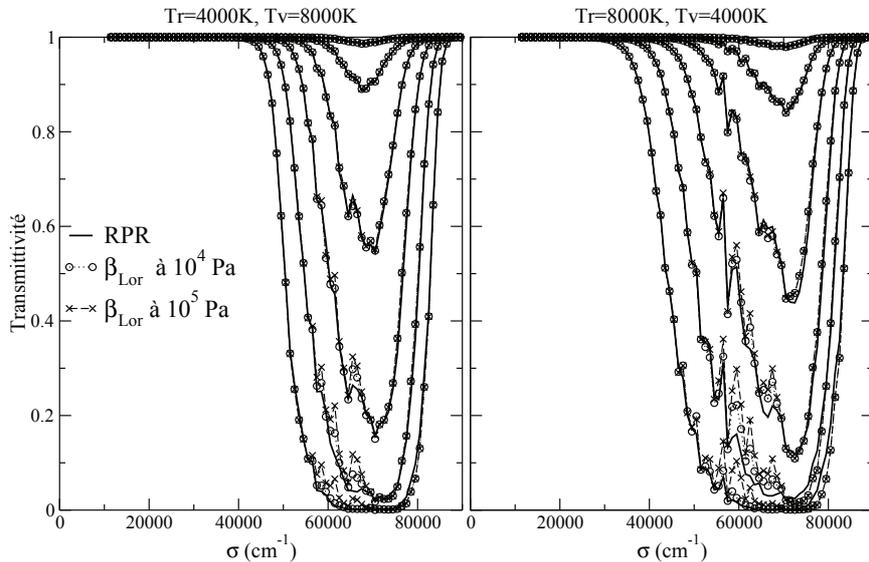


FIGURE IV.10 – Comparaison entre les transmittivités obtenues par calculs RPR et MSBE pour le système CO quatrième positif dans le cas de colonnes homogènes hors ETL à $T_v = 8000$ K, $T_r = 4000$ K (gauche) et $T_v = 4000$ K, $T_r = 8000$ K (droite), $p = 10^4$ Pa, $X_{CO} = 1$. Les longueurs des colonnes sont égales à 0,01, 0,1, 1, 10, 100 et 1000 cm.

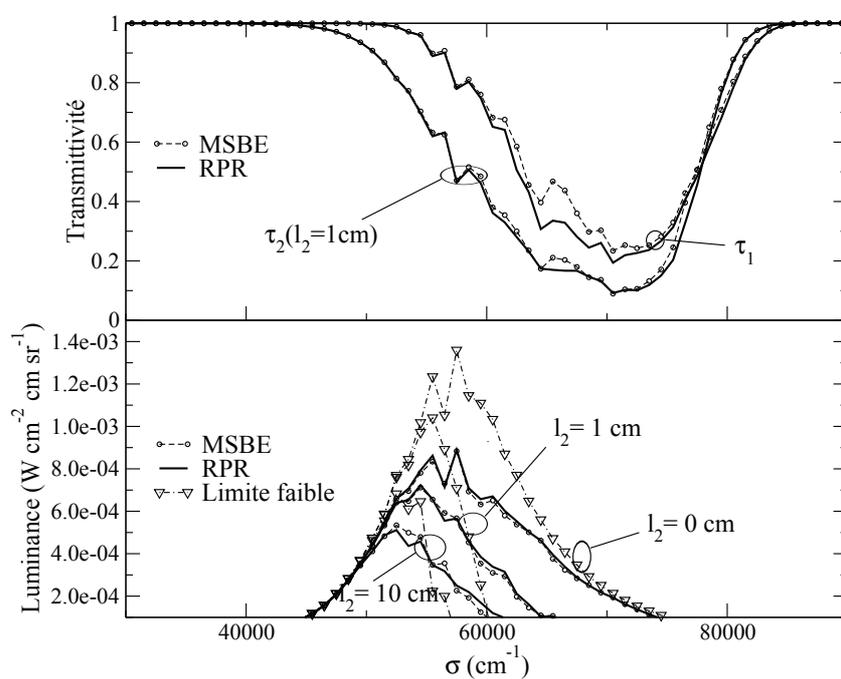


FIGURE IV.11 – Transmittivités des colonnes 1 et 2 avec $l_2 = 1$ cm (haut); Résultats MSBE et RPR de la luminance émise par les colonnes 1 et 2 avec $T_{v1} = T_{r1} = 7000$ K, $T_{v2} = T_{r2} = 3000$ K, $p_1 = p_2 = 1$ bar, $l_1 = 1$ cm, $l_2 = 0, 1$ ou 10 cm et $X_{CO}^1 = X_{CO}^2 = 1$ (bas).

Conclusion

L'objectif majeur de cette thèse était de contribuer à une meilleure connaissance des propriétés radiatives de plasmas de mélanges $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et à leur modélisation en vue de l'application, entre autres, au problème de rentrée d'engins spatiaux dans l'atmosphère de la planète Mars. Nous nous sommes ainsi consacrés à une étude expérimentale des propriétés de la molécule CO_2 dans le domaine infrarouge, puis à la modélisation des propriétés des molécules diatomiques dont l'épaisseur optique dans l'application envisagée était significative.

L'état de l'art exposé en première partie de cette thèse montre que les données expérimentales sur les éléments carbonés présents dans les mélanges gazeux de type $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à haute température sont peu nombreuses, en particulier pour la molécule CO_2 dans le domaine infrarouge. Des bases théoriques ont été développées, mais leur validité à très haute température demeure incertaine du fait du manque de données expérimentales fiables. Comme l'émission infrarouge de la molécule CO_2 demeure prédominante jusqu'à environ 4000 K dans les plasmas de type $\text{CO}_2\text{-N}_2$, il était primordial de conduire de nouvelles expériences pour étudier la validité des données théoriques disponibles à ce niveau de température.

Pour cela, deux bancs expérimentaux ont été mis en place afin de pouvoir produire et observer des plasmas de CO_2 dans l'infrarouge. Le premier banc a été monté à partir de la torche plasma mise en place par Y. Babou dans ses travaux de thèse et utilisant un tube de confinement du plasma en quartz. Couplée au spectromètre à transformée de Fourier BOMEM DA8 du laboratoire, elle a permis de faire deux campagnes de mesures avec un trajet optique respectivement à l'air libre puis sous vide et atmosphère neutre. L'utilisation de tubes en quartz pour ces campagnes a néanmoins limité l'exploitation des spectres expérimentaux dans les zones d'émission de CO_2 aux alentours de 2,7 microns et des bandes harmoniques $\Delta v = 2$ de CO. Afin de pouvoir étudier l'émission des bandes de CO_2 situées autour de 4,3 microns, qui sont les plus intenses et donc les plus importantes, nous avons utilisé des tubes en saphir pour la dernière campagne de mesure.

L'impact de ces tubes de confinement sur les mesures effectuées a été discuté en détail. Nous avons tout d'abord montré que la réfraction par les parois du tube de confinement n'avait aucune incidence sur les luminances mesurées. En effet, si celle-ci conduit à une déviation de l'axe optique, le chemin optique résultant est strictement équivalent, dans le cadre d'un milieu axisymétrique, à celui que l'on obtiendrait sans réfraction. L'analyse des phénomènes de réflexion, d'absorption et d'émission par les tubes nous a conduit à développer, quand cela était possible, une procédure de correction précise des luminances mesurées en exploitant les mesures de transmission et d'émission des tubes en quartz ou en saphir. Cependant, les mesures avec des tubes en saphir dans la zone de 4,3 μm se sont avérées plus délicates à corriger à cause du caractère optiquement épais du plasma dans cette zone. Les réflexions par le tube peuvent induire des erreurs de l'ordre de 10 à 15%

et ne peuvent être prises en compte de manière rigoureuse sans connaissance préalable de l'épaisseur optique à haute résolution spectrale du plasma.

Ces considérations expérimentales prises en compte, nous avons mis au point une méthode de détermination de la température locale du plasma par ajustement des bandes d'émission de CO $\Delta v = 2$ avec la théorie. Cette méthode s'est avérée fiable au centre du plasma et sa précision a été confirmée par l'accord très satisfaisant des spectres d'émission locale et intégrée de CO en unités absolues. Ceci a également permis de vérifier l'hypothèse de l'équilibre chimique aux températures déterminées dans les régions centrales. La méthode s'est avérée cependant inutilisable dans les régions périphériques du plasma du fait des très faibles signaux détectés, liés aux très faibles concentrations de CO à ces températures. Nous avons donc dû extrapoler le profil de température dans ces régions en s'appuyant sur la température mesurée en surface du tube. Une simple extrapolation linéaire a conduit à un bon accord entre les spectres expérimentaux d'émission intégrée de CO₂ au bord du plasma et les spectres théoriques, a priori précis aux températures mises en jeu.

Nous avons par ailleurs analysé les différentes sources d'incertitude pouvant impacter les comparaisons entre les spectres théoriques et expérimentaux. Parmi celles-ci, on peut citer l'effet de la résolution spatiale des mesures, la température du corps noir servant à calibrer ces mesures, ou encore l'ensemble de la procédure de traitement des données, incluant le filtrage, la symétrisation et l'inversion d'Abel. Il s'est avéré que, mis à part les effets du tube en saphir dans la zone de 4,3 μm discutés ci-dessus, la méconnaissance partielle des champs de température et de concentration de CO, en particulier dans les zones périphériques du plasma, conduisait à la plus forte incertitude. Il a donc été décidé de prendre comme barres d'erreurs expérimentales les différences entre spectres de CO₂ calculés avec les différents profils de température, issus soit de l'ajustement des spectres normalisés de CO, soit de l'ajustement de ces mêmes spectres en niveaux absolus, et avec deux extrapolations différentes au voisinage des parois du tube.

Malgré les incertitudes décrites ci-dessus, les résultats expérimentaux nous ont permis d'étudier la validité de deux bases de données spectroscopiques de CO₂ à très haute température. Comme le milieu étudié ne peut pas être considéré en toute rigueur comme optiquement mince, y compris dans la zone de 2,7 μm à haute résolution spectrale, nous n'avons pas pu effectuer de comparaisons locales des spectres de CO₂ à cause des erreurs introduites par l'inversion d'Abel. Les comparaisons ont donc porté sur les spectres de luminances intégrées sur des cordes du plasma à différentes hauteurs et différentes distances de l'axe central.

Les résultats de ces confrontations montrent que, à basse résolution spectrale, la base EM2C conduit à une sous-estimation des résultats expérimentaux, en particulier dans les ailes de bandes, tandis que les résultats issus de la base CDSD-4000 restent en général à l'intérieur des barres d'incertitude. Les formes différentes des bandes prédites par les deux bases à haute température, aussi bien autour de 2,7 μm que de 4,3 μm , nous a conduit à effectuer une analyse comparative intrinsèque de ces deux bases. Nous avons pour cela discuté les coupures en niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels ainsi que les fonctions de partitions utilisées avec chacune des bases. La base CDSD-4000 présente une énergie totale de coupure trois fois plus haute que celle de la base EM2C-1994, approchant l'énergie de dissociation de la molécule CO₂ dans son état électronique fondamental. Les coupures en énergies de rotation sont également différentes mais influent moins à haute température que la coupure en vibration. Les fonctions de partitions, quant à elles, sont le deuxième élément qui permet d'expliquer les écarts entre les deux bases à haute température. La base

EM2C-1994 est utilisée avec la fonction de partition préconisée dans HITRAN92 tandis que les calculs CDS-4000 présentés ont été effectués à partir d'une fonction de partition reposant sur l'hypothèse de l'oscillateur harmonique simple et du rotateur rigide, équivalente en pratique à celle calculée par sommation directe sur les niveaux d'énergie. On a constaté que la fonction de partition utilisée avec la base EM2C-1994 sous-estime la réalité de façon importante dès 2500 K.

Ces éléments montrent que la base CDS-4000 constitue une réelle avancée pour les simulations à relativement basse résolution spectrale des spectres IR de CO_2 à des températures allant jusqu'à 4000 K. Des écarts sur les positions de raies très chaudes ont été identifiés mais cela ne porte pas à conséquence dans les applications pratiques du fait du très fort recouvrement des raies. On peut également conclure que, si la base EM2C-1994 présente des lacunes importantes à très haute température, elle reste suffisante à basse résolution spectrale pour des applications en combustion, ce pour quoi elle a été développée initialement.

La dernière partie de cette thèse a été consacrée au développement de modèles spectraux approchés pour les systèmes électroniques de molécules diatomiques carbonées. En effet, malgré les progrès importants en termes de ressources informatiques actuelles, les calculs de transferts radiatifs, couplés avec l'aérothermochimie, ne peuvent être effectués en pratique à haute résolution spectrale avec une approche de type raie-par-raie. Nous avons implémenté un modèle statistique à bandes étroites (MSBE) et nous avons étudié sa précision pour les systèmes électroniques optiquement non-minces des molécules diatomiques carbonées impliquées dans les problèmes de rentrées atmosphériques martiennes. L'originalité principale de ce modèle réside dans le fait qu'il peut être appliqué à des milieux hors équilibre thermodynamique et chimique. Pour identifier les systèmes optiquement non-minces, nous avons considéré des conditions représentatives de ces rentrées en termes de longueur de colonne, de pression et de concentrations des espèces. Les systèmes identifiés comme tels sont CO quatrième positif, CN violet, et C_2 Swan. Les autres systèmes électroniques peuvent être considérés comme optiquement minces et leur rayonnement peut donc être calculé relativement simplement en utilisant leurs coefficients d'absorption et d'émission moyennés spectralement. Concernant nos trois systèmes non-minces, un jeu de paramètres MSBE a été calculé pour chacun à partir des simulations raie par raie à différentes épaisseurs optiques et de l'ajustement des courbes de croissance. La précision du modèle a ensuite été étudiée. Nous avons pour cela considéré des colonnes à l'ETL et hors ETL, homogènes et inhomogènes, ainsi que différents régimes d'élargissement des raies. Les comparaisons effectuées avec les calculs en raie par raie ont montré la grande précision du modèle. Pour les milieux en déséquilibre thermodynamique, les paramètres du modèle ont été calculés en supposant que les populations des états pouvaient être décrites par un modèle à deux températures, une pour les états électroniques et vibrationnels (T_v), et une pour la translation et la rotation (T_r). Les paramètres ont été tabulés en fonction de ces deux températures. Cependant, le modèle peut être utilisé dans un cadre plus général où les populations des niveaux électroniques sont déterminées autrement, comme par exemple avec un modèle de type collisionnel/radiatif.

En prolongement de ces travaux, on peut dégager naturellement des perspectives aussi bien au niveau expérimental qu'au niveau de la modélisation. Comme l'un des principaux résultats de cette thèse est la validation de la base CDS-4000 à très haute température, il serait intéressant et très utile de développer de nouveaux jeux de paramètres de modèles appro-

chés de type MSBE ou CK à partir de cette base. En effet la base CDSD-4000 contient près de 7.10^8 raies qu'il est impossible d'intégrer individuellement dans des calculs de transferts radiatifs couplés. Ces données pourront ainsi remplacer les données utilisées actuellement dans les codes de calcul de l'ONERA ou de l'ESA, déterminées initialement à partir de la base EM2C-1994.

Sur le plan expérimental, le montage actuel et les conditions opératoires pourraient d'abord être améliorés afin de réduire les barres d'incertitudes. D'une part, on peut diluer CO_2 dans un gaz neutre afin de réduire l'épaisseur optique et envisager des mesures du coefficient d'émission local, et, d'autre part, il faudrait implémenter d'autres méthodes de mesure du champ de température et de concentration. On peut penser par exemple à des techniques d'absorption par diode laser. Par ailleurs, le montage que nous avons mis au point peut être exploité pour de nouvelles molécules et/ou dans d'autres gammes spectrales dans la mesure ou la torche MPT est compatible avec une grande variété de mélanges gazeux. On peut penser par exemple au rayonnement UV de CO_2 à haute température sur lequel pèsent de grandes incertitudes, ou à l'utilisation de la torche avec des mélanges comprenant du méthane pour les problèmes de rentrée atmosphérique sur Titan.

Annexe A

Dessin technique de la cavité plasma de
la torche complète

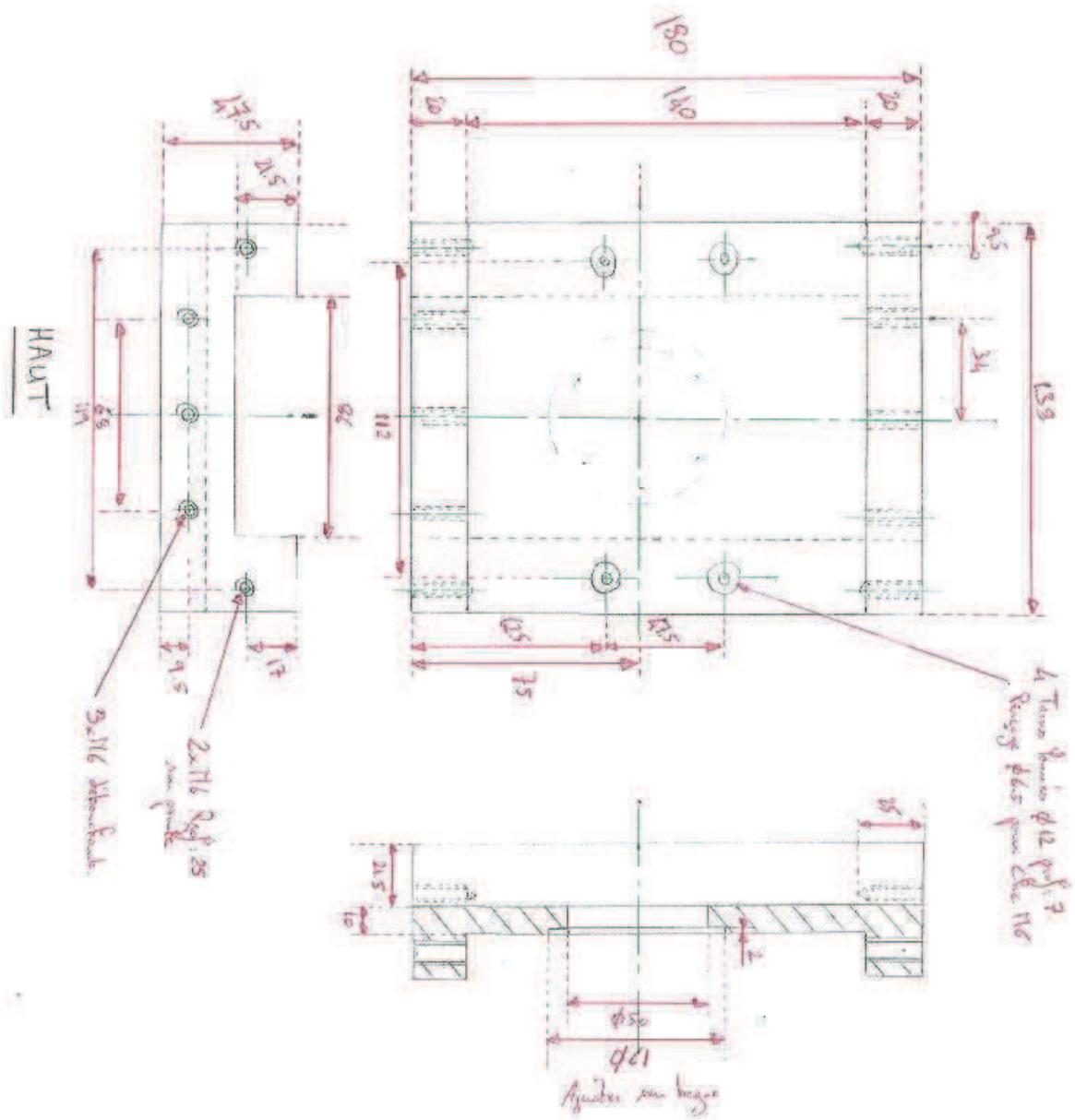


FIGURE A.1 – Dessin technique de la cavité plasma de la torche complète (1/3)

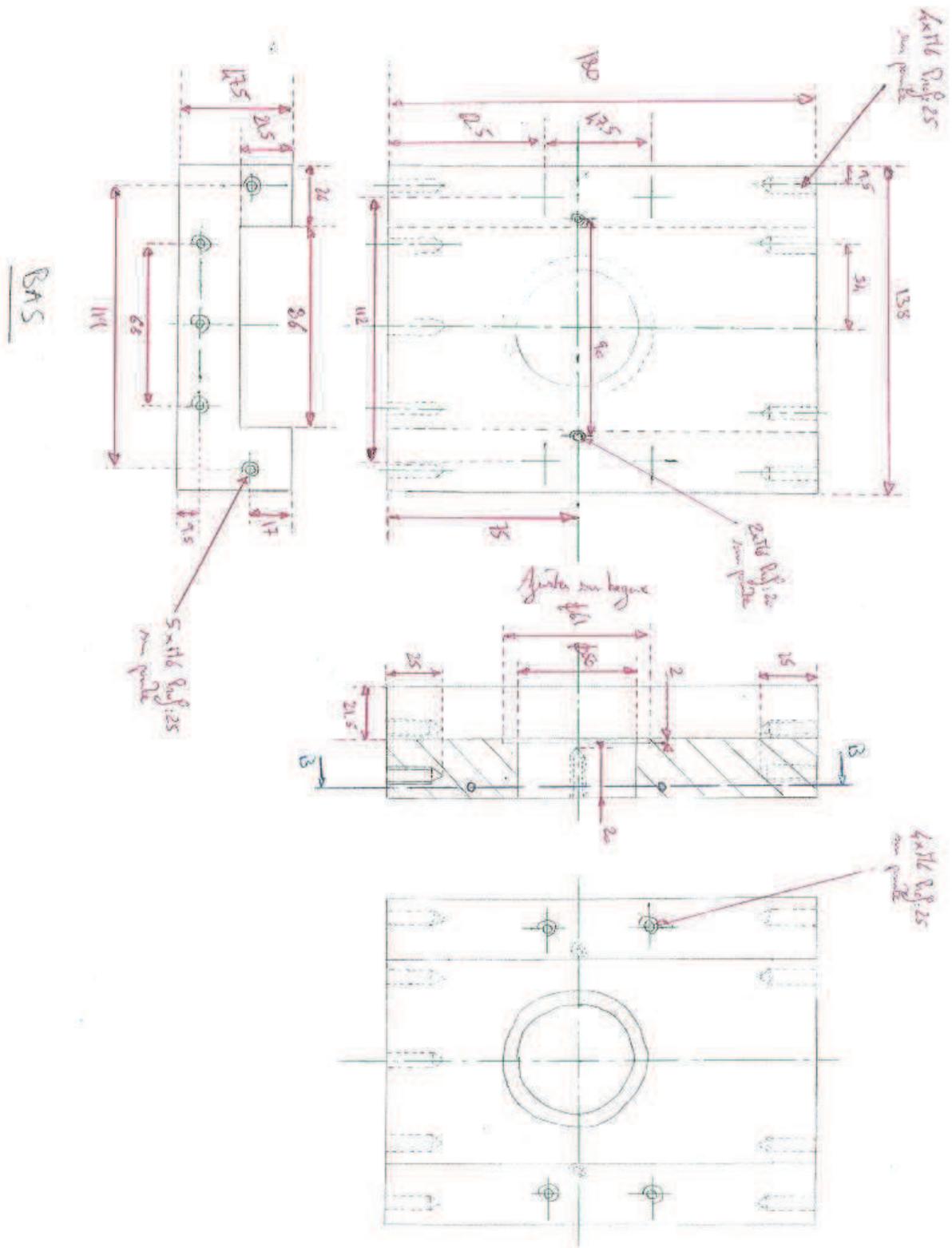


FIGURE A.2 – Dessin technique de la cavité plasma de la torche complète (2/3)

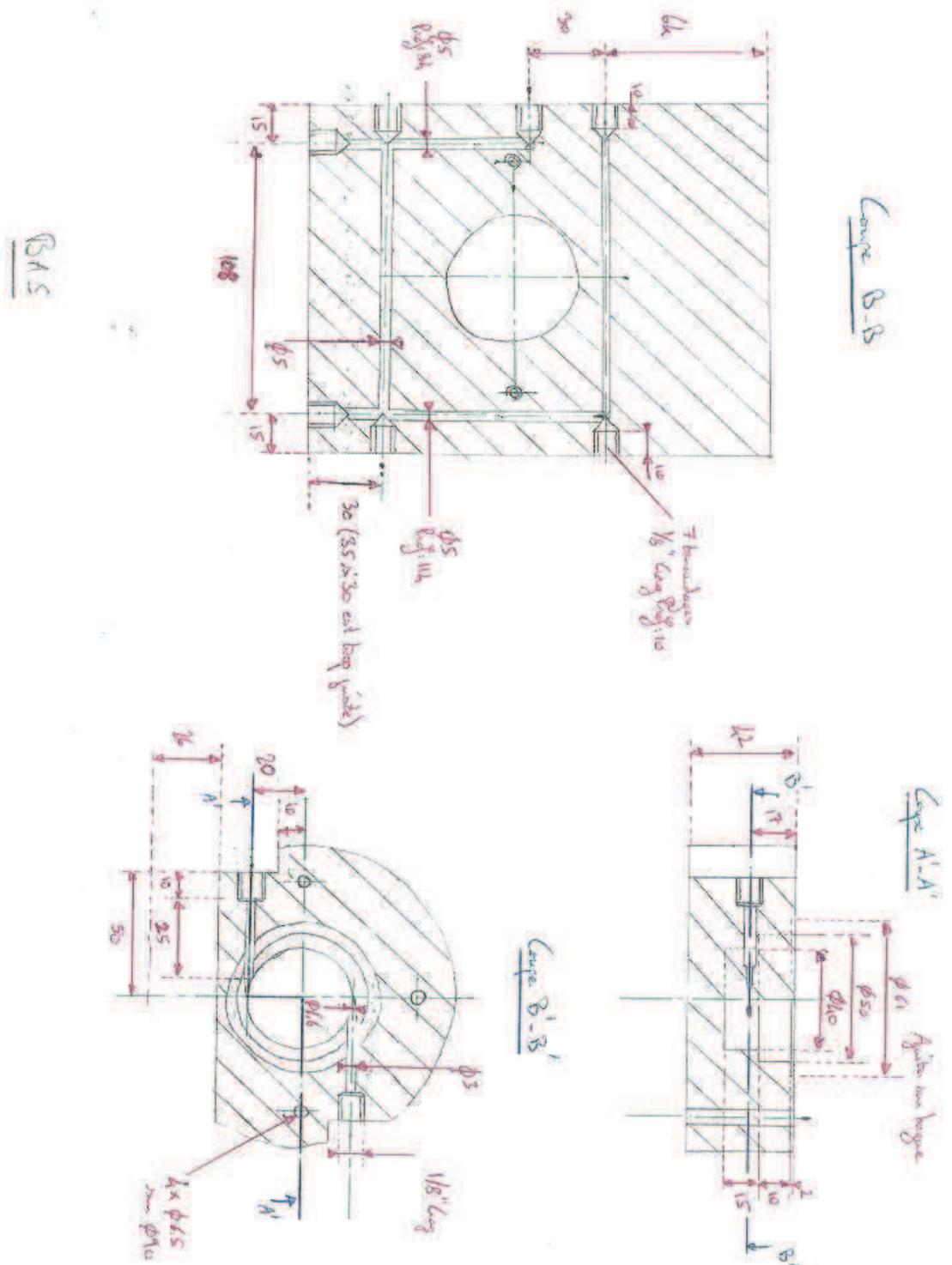


FIGURE A.3 – Dessin technique de la cavité plasma de la torche complète (3/3)

Références

- Aguir, M. B. (2001). *Détermination du potentiel et du moment dipolaire de CO₂ à partir de données spectroscopiques IR. Application au calcul des positions et intensités IR à haute température*. Phd thesis, École Centrale Paris.
- André, F., M. Perrin, et J. Taine (2004). FTIR measurements of ¹²C¹⁶O₂ line positions and intensities at high temperature in the 3700-3750 cm⁻¹ spectral region. *Journal of molecular spectroscopy* 228, 187–205.
- André, F. et R. Vaillon (2010a). A database for the SLMB modeling of the full spectrum radiative properties of CO₂. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111(2), 325 – 330.
- André, F. et R. Vaillon (2010b). A nonuniform narrow band correlated-k approximation using the k-moment method. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111(12-13), 1900 – 1911.
- Babou, Y. (2007). *Transferts radiatifs dans les plasmas de mélanges CO₂-N₂ : base de données spectroscopiques, étude expérimentale et application aux rentrées atmosphériques*. Phd thesis, EM2C Laboratory, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, France.
- Babou, Y., Ph. Rivière, M.-Y. Perrin, et A. Soufiani (2008). Spectroscopic study of microwave plasmas of CO₂ and CO₂-N₂ mixtures at atmospheric pressure. *Plasma Sources, Science and Technology* 17(045010).
- Babou, Y., Ph. Rivière, M.-Y. Perrin, et A. Soufiani (2009). Spectroscopic data for the prediction of radiative transfer in CO₂-N₂ plasmas. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110, 89 – 108.
- Babou, Y., P. Riviere, M.-Y. Perrin, et A. Soufiani (2009). High-Temperature and Non-equilibrium Partition Function and Thermodynamic Data of Diatomic Molecules. *International Journal of Thermophysics* 30(2), 416–438.
- Bharadwaj, S. et M. Modest (2007). Medium resolution transmission measurements of CO₂ at high temperature—an update. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 103, 146–155.
- Breene, R. (1967). Spectral line broadening in air molecule systems. *Applied Optics* 6, 141–147.
- Burch, D. E. et D. A. Gryvnak (1963). Rept. No. V-1929. Technical report, Ford Motor Co., Aeronutronic Div.
- Bykov, A., N. Lavrentieva, et L. Sinitza (2004). Semi-empiric approach to the calculation of H₂O and CO₂ line broadening and shifting. *MP* 102, 1653–1658.
- Capitelli, M., G. Colonna, D. Giordano, L. Marraffa, A. Casavola, P. Minelli, D. Pagano, L. Pietanza, F. Taccogna, et B. Warmbein (2005). Tables of Internal Partition Functions and Thermodynamic Properties of High-Temperature Mars-Atmosphere Species from 50K to 50000K. Technical report, ESA Scientific Technical Review 246.

- Chackerian, C. et R. Tipping (1983). Vibrational-Rotational and Rotational Intensities for CO Isotopes. *Journal of molecular spectroscopy* 99, 431–449.
- Chauveau, S. (2001). *Constitution de bases de données spectroscopiques relatives à un plasma d'air. Application au calcul de transferts radiatifs*. Phd thesis, EM2C Laboratory, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, France.
- Chauveau, S., M.-Y. Perrin, Ph. Rivière, et A. Soufiani (2002). Contributions of diatomic molecular electronic systems to heated air radiation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 72, 503–530.
- Chedin, A. (1979). Carbon dioxide molecule - Potential, spectroscopic and molecular constants from its infrared spectrum. *Journal of molecular spectroscopy* 76, 430–491.
- Clausen, S. et J. Bak (1999). FTIR transmission emission spectroscopy of gases at high temperatures : Experimental setup and analytical procedures. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 61, 131–141.
- Coppalle, A. et P. Vervisch (1985). Spectral emissivity of the 4.3- μm CO₂ band at high temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 33(5), 465–473.
- Darell, E., D. E. Burch, et D. A. Gryvnak (1966). Laboratory investigation of the absorption and emission of infrared radiation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 6, 229 – 240.
- Deron, C. (2003). *Rayonnement thermique des plasmas d'air et d'argon : modélisation des propriétés radiatives et étude expérimentale*. Phd thesis, EM2C Laboratory, Ecole centrale Paris, Châtenay-Malabry, France.
- Dombrovsky, L. et D. Baillis (2010). *Thermal radiation in disperse systems : An engineering approach*. Begell House.
- Dombrovsky, L., J. Randrianalisoa, D. Baillis, et L. Pilon (2005). Use of Mie theory to analyze experimental data to identify infrared properties of fused quartz containing bubbles. *Applied Optics* 44, 7021 – 7031.
- Drayson, S. R. (1976). Rapid computation of the Voigt profile. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 16(7), 611–614.
- Ferriso, C. (1962). High-temperature spectral absorption of 4.3 μm CO₂ band. *Journal of Chemical Physics* 37, 1955–&.
- Ferriso, C., C. Ludwig, et L. Acton (1966). Spectral emissivity measurements of 4.3 μm CO₂ band between 2650 K and 3000 K. *J. Opt. S. A.* 56, 171–&.
- Fleckl, T., H. Jager, et I. Obernberger (2002). Experimental verification of gas spectra calculated for high temperatures using the HITRAN/HITEMP database. *Journal of Physics D : Applied Physics* 35, 3138–3144.
- Fujita, K. et T. Abe (1997). SPRADIAN, Structured Package for Radiation Analysis : theory and application. Technical report, ISAS Report N_j669.
- Gamache, R., R. Hawkins, et L. Rothman (1990). Total internal partition sums in the temperature range 70–3000 K : Atmospheric linear molecules. *Journal of molecular spectroscopy* 142, 205 – 219.
- Gamache, R., S. Kennedy, R. Hawkins, et L. Rothman (2000). Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere. *Journal of Molecular Structure* 517-518, 407 – 425.
- Goody, H. et Y. Yung (1989). Atmospheric radiation. *Oxford University Press*.

- Green, K. M., M. C. Borrás, P. P. Woskov, G. J. Flores, K. Hadidi, et P. Thomas (2001). Electronic excitation Temperature Profiles in an Air Microwave Plasma Torch. *IEEE Transactions on Plasma Science* 29(2), 399–406.
- Griffiths, P. et J. de Haseth (1986). *Fourier Transform Infrared Spectrometry*. Wiley-Interscience.
- Grosshandler, W. L. (1980). Radiative transfer in nonhomogeneous gases : a simplified approach. *ASME JHT* 23, 1147 – 457.
- Guelachvili, G., D. De Villeneuve, R. Farrenq, W. Urban, et J. Verges (1983). Dunham coefficients for seven isotopic species of CO. *J. Mol. Spec.* 98, 64–79.
- Hartmann, J. M. (2009). A simple empirical model for the collisional spectral shift of air-broadened CO₂ lines. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110, 2019–2026.
- Hartmann, J.-M., C. Boulet, et D. Robert (2008). *Collisional effects on molecular spectra*. Elsevier.
- Hartmann, J.-M., L. Rosenmann, M.-Y. Perrin, et J. Taine (1988). Accurate calculated tabulations of CO line broadening by H₂O, N₂, O₂ and CO₂ in the 200-3000 K temperature range. *Applied Optics* 27, 3063–3065.
- Hartung, L. C. (1994). Predicting radiative heat transfer in thermo-chemical nonequilibrium flow-fields : theory and user's manual for the LORAN code. Technical report, NASA TM 4564.
- Johnston, C., B. R. Hollis, et K. Sutton (2008). Spectrum modeling for air shock-layer radiation at lunar-return conditions. *Journal of Spacecraft and Rockets* 45, 865–878.
- Lamet, J. M. (2009). *Transferts radiatifs dans les écoulements hypersoniques de rentrées atmosphériques terrestres*. Phd thesis, EM2C Laboratory, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, France.
- Lamet, J.-M., Y. Babou, Ph. Rivière, M.-Y. Perrin, et A. Soufiani (2008). Radiative transfer in gases under thermal and chemical nonequilibrium conditions : Application to earth atmospheric re-entry. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 109, 235–244.
- Lamet, J.-M., Ph. Rivière, M.-Y. Perrin, et A. Soufiani (2010). Narrow-band model for nonequilibrium air plasma radiation. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111, 87–104.
- Langlois, S. (1992). *Etude théorique et expérimentale des intensités de raies de H₂O et CO₂ à haute température*. Phd thesis, École Centrale Paris.
- Laux, C. (2002). Radiation and nonequilibrium collisional-radiative models. Technical report, VKI Lecture Series 2002-07 on Physico- Chemical Models for High Enthalpy and Plasma Flow.
- Laux, C. O. (1993). *Optical diagnostics and radiative emission of air plasma*. Phd thesis, High Temperature Gasdynamics Laboratory-Mechanical Engineering Department-Stanford University, report No. T-288.
- Levi Di Leon, R. et J. Taine (1986). Infrared absorption by gas mixtures in the 300-850 K temperature range I-4.3 μm and 2.7 μm CO₂ spectra. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 35(5), 337 – 343.
- Ludwig, C. (1971). Measurements of the curves-of-growth of hot water vapor. *Applied Optics* 10, 1057 – 1073.

- Ludwig, C., W. Malkmus, J. Reardon, et J. Thomson (1973a). Handbook of infrared radiation from combustion gases. Technical Report NASA SP-3080, Washington DC.
- Ludwig, C., W. Malkmus, J. E. Reardon, et J. A. L. Thomson (1973b). Infrared radiation from combustion gases. Technical report, NASA SP-3080.
- Mac Bride, B.J. Zehe, M. et S. Gordon (2002). NASA Glenn Coefficients for Calculating Thermodynamic Properties of Individual Species. Technical report, NASA Technical Paper 2002-211556.
- Malitson, I. H. (1962). Refraction and Dispersion of Synthetic Sapphire. *J. Opt. S. A.* 52, 1377 – 1379.
- Malitson, I. H. (1965). Interspecimen comparison of the refractive index of fused silica. *J. Opt. S. A.* 55, 1205 – 1209.
- Malkmus, W. (1967). Random Lorentz band model with exponential-tailed S^{-1} line intensity distribution function. *J. Opt. S. A.* 57, 323–329.
- McBride, B. et S. Gordon (1996). Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications. II. Users manual and program description. Technical report, Reference Publication 1311, NASA Lewis Research Center, Cleveland, OH.
- Medvecz, P. et K. Nichols (1994). Experimental determination of line strengths for selected carbon monoxide and carbon dioxide absorption lines at temperatures between 295 K and 1250 K. *APPLIED SPECTROSCOPY* 48, 1442–1450.
- Mihalcea, R., D. Baer, et R. Hanson (1998). Diode-laser absorption measurements of CO₂ near 2.0 μm at elevated temperatures. *Applied Optics* 37(36), 8341–8347.
- Modest, M. et S. Bharadwaj (2002). Medium resolution transmission measurements of CO₂ at high temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 73(2-5, Sp. Iss. SI), 329–338.
- Nizou, P.-Y. (2001). *Micro-ondes et radiofréquences*. Centre Français de l'électricité.
- Osipov, V. (2004). Partition sums and dissociation energy for ¹²C¹⁶O₂ at high temperatures. *Molecular Physics* 102(16 & 17), 1785 – 1792.
- Park, C. (1995). Nonequilibrium Air Radiation (NEQAIR) Program : User's Manual. Technical report, NASA TM 86707.
- Parker, R., M. Esplin, R. Wattson, M. Hoke, L. Rothman, et W. Blumberg (1992). High temperature absorption measurements and modeling of CO₂ for the 12 μm window region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 48(5-6), 591–597.
- Perrin, M., Ph. Rivière, et A. Soufiani (2008a). Radiation database for Earth and Mars entry. In *AVT-162 RTO AVT/VKI Lecture Series on Non-equilibrium gas dynamics, from physical models to hypersonic flights*.
- Perrin, M.-Y., Ph. Rivière, et A. Soufiani (2008b). Radiation Database for Earth and Mars Entry. In S. Chaudhuri et D. Madigan (Eds.), *Proceedings of the Fifth ACM SIGKDD International Conference on Knowledge Discovery and Data Mining*, New York, NY, pp. 8.1 – 8.40. AAAI Press.
- Phillips, W. J. (1992). Band-model parameters for 4.3 μm CO₂ band in the 300-1000 K temperature region. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 48(1), 91 – 104.
- Phillips, W. J., J. H. Welch, et B. B. J. (1992). A high-temperature infrared absorption gas sample cell. *Review of Scientific Instruments* 63(4), 2174 – 2176.

- Pierrot, L., A. Soufiani, et J. Taine (1999). Accuracy of narrow-band and global models for radiative transfer in H₂O, CO₂, and H₂O—CO₂ mixtures at high temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 62(5), 523 – 548.
- Playez, M. (2006). *Etude Spectroscopique de Plasmas Représentatifs des Conditions d'Entrée dans l'Atmosphère de Titan*. Phd thesis, EM2C Laboratory, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, France.
- Rax, J.-M. (2005). *Physique des Plasmas*. DUNOD.
- Rivière, Ph., S. Langlois, A. Soufiani, et J. Taine (1995). An approximate data base of H₂O infrared lines for high temperature applications at low resolution. Statistical narrow-band model parameters. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 53(2), 221 – 234.
- Rivière, Ph. et A. Soufiani (2011). Generalized Malkmus line intensity distribution for CO₂ infrared radiation in Doppler broadening regime. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112(3), 475 – 485.
- Rosenmann, L., J. Hartmann, M. Perrin, et J. Taine (1988). Accurate calculated tabulations of IR and Raman CO₂ line broadening by CO₂, H₂O, N₂, O₂ in the 300-2400 K temperature range. *Applied Optics* 27(18), 3902–3907.
- Rosenmann, L., S. Langlois, C. Delaye, et J. Taine (1991). Diode-laser measurements of CO₂ line intensities at high temperature in the 4.3 μm region. *Journal of Molecular Spectroscopy* 149(1), 167–184.
- Rosenmann, L., S. Langlois, et J. Taine (1993). Diode-laser measurements of CO₂ hot band line-intensities at high temperature near 4.3 μm . *Journal of molecular spectroscopy* 158(2), 263–269.
- Roth, J. (1995). *Industrial plasma engineering, principles*. Institute of Physics, Bristol.
- Rothman, L., I. Gordon, R. Barber, H. Dothe, R. Gamache, A. Goldman, V. Perevalov, S. Tashkun, et J. Tennyson (2010). HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111, 2139–2150.
- Rothman, L. S., I. E. Gordon, A. Barbe, D. C. Benner, P. E. Bernath, M. Birk, V. Boudon, L. R. Brown, A. Campargue, J. P. Champion, K. Chance, L. H. Coudert, V. Dana, V. M. Devi, S. Fally, J. M. Flaud, R. R. Gamache, A. Goldman, D. Jacquemart, I. Kleiner, N. Lacome, W. J. Lafferty, J. Y. Mandin, S. T. Massie, S. N. Mikhailenko, C. E. Miller, N. Moazzen-Ahmadi, O. V. Naumenko, A. V. Nikitin, J. Orphal, V. I. Perevalov, A. Perrin, A. Predoi-Cross, C. P. Rinsland, M. Rotger, M. Simeckova, M. A. H. Smith, K. Sung, S. A. Tashkun, J. Tennyson, R. A. Toth, A. C. Vandaele, et J. Vander Auwera (2009, JUN-JUL). The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110(9-10, Sp. Iss. SI), 533–572.
- Rothman, L. S., R. Wattson, R. Gamache, J. Schroeder, et A. McCann (1995). HITRAN, HAWKS and HITEMP high temperature database. *Proc SPIE* 2471, 105–111.
- Rouzaud, O., L. Tessé, T. Soubrié, A. Soufiani, Ph. Rivière, et D. Zeitoun (2008). Analysis of the convective and radiative heating of an orbiter during a martian entry. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer* 22, 10–19.
- Scutaru, D. (1994). *Etudes théorique et expérimentale de l'absorption IR par CO₂ à très haute température. Application à des modèles de rayonnement des gaz*. Phd thesis, EM2C Laboratory, Ecole Centrale Paris, Châtenay-Malabry, France.

- Scutaru, D., L. Rosenmann, et J. Taine (1994). Approximate intensities of hot CO₂ hot bands at 2.7, 4.3 and 12 μm for high temperature and medium applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 52, 765–781.
- Siegel, R. et J. Howell (2002). *Thermal radiation heat transfer*. Taylor & Francis.
- Smith, S. and Wood, A., J. Dubois, M. Fertig, et N. Pfeiffer (2006). Technical Paper 3, ESTEC contract 11148/94/NL/FG. Technical report, FGE TR28/96.
- Soufiani, A., J. Martin, J. Rolon, et L. Brenez (2002). Sensitivity of temperature and concentration measurements in hot gases from FTIR emission spectroscopy. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 73(2-5, Sp. Iss. SI), 317–327.
- Soufiani, A. et J. Taine (1997). High temperature gas radiative property parameters of statistical narrow-band model for H₂O, CO₂ and CO, and correlated-K model for H₂O and CO₂. *Int. J. Heat Mass Transfer* 40(4), 987 – 991.
- Surzhikov, S. (2002). Radiation Modeling and Spectral Data. Technical report, VKI Lecture Series 2002-07 on Physico- Chemical Models for High Enthalpy and Plasma Flow.
- Taine, J. et A. Soufiani (1999). Gas ir radiative properties : from spectroscopic data to approximate models. *Avances in Heat Transfer* 33, 295–414.
- Tan, C. Z. et J. Arndt (2000). Temperature dependence of refractive index of Glassy SiO₂ in the infrared wavelength range. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 61, 1315 – 1320.
- Tashkun, S., V. Perevalov, J. Teffo, A. Bykov, et N. Lavrentieva (2003a). CDS-296, the carbon dioxide spectroscopic databank : version for atmospheric applications. In *XIVth symposium on high resolution molecular spectroscopy*, Krasnoyarsk, Russia, July 6-11.
- Tashkun, S., V. Perevalov, J.-L. Teffo, A. Bykov, et N. Lavrentieva (2003b). CDS-1000, the high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 82, 165–196.
- Tashkun, S. A., T. I. Velichko, et S. N. Mikhailenko (2010). Critical evaluation of measured pure-rotation and rotation-vibration line positions and an experimental dataset of energy levels of ¹²C¹⁶O in X¹Σ⁺ state. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111(9, Sp. Iss. SI), 1106–1116.
- Tashkun, S.A. and Perevalov, V. (2011). CDS-4000 : High-resolution, high-temperature carbon dioxide spectroscopic databank. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 112(9), 1403 – 1410.
- Tendero, C., C. Tixier, P. Tristant, J. Desmaison, et P. Leprince (2006). Atmospheric pressure plasmas : A review. *Spectrochimica Acta Part B*, 2–30.
- Thomas, M. E., R. I. Joseph, et W. J. Tropf (1988). Infrared transmission properties of sapphire, spinel, yttria, and ALON as a function of temperature and frequency. *Applied Optics* 27, 239 – 245.
- Webber, M., J. Wang, S. Sanders, D. Baer, et R. Hanson (2000). In situ combustion measurements of CO, CO₂, H₂O and temperature using diode laser absorption sensors. *Proceedings of the Combustion Institute* 28(Part 1), 407–413.
- Young, S. J. (1977). Evaluation of nonisothermal band models for H₂O. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 18, 29–45.