



HAL
open science

Jets hypersoniques sondés par temps de déclin d'une cavité optique : application à l'astrophysique de laboratoire

Nicolas Suas-David

► **To cite this version:**

Nicolas Suas-David. Jets hypersoniques sondés par temps de déclin d'une cavité optique : application à l'astrophysique de laboratoire. Astrophysique [astro-ph]. Université de Rennes, 2016. Français. NNT : 2016REN1S009 . tel-01371606

HAL Id: tel-01371606

<https://theses.hal.science/tel-01371606>

Submitted on 26 Sep 2016

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 / UNIVERSITÉ DE RENNES 1
sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

pour le grade de
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE RENNES 1

Mention : Physique

Ecole doctorale Science De La Matière

présentée par

Nicolas Suas-David

préparée à l'unité de recherche UMR CNRS 6251, IPR
Institut de Physique de Rennes
UFR Sciences et Propriétés de la Matière

**Jets Hypersoniques
sondés par
spectroscopie
par temps de déclin
d'une cavité optique :
Application à
l'Astrophysique
de Laboratoire**

**Thèse soutenue à Rennes
le 1^{er} février 2016**

devant le jury composé de :

Séverine BOYE-PERONNE

Maître de Conférences, Univ. Paris Sud / rapporteur

Ajmal-Khan MOHAMED

Ing. Sén./Maître de Rech., ONERA / rapporteur

Michel HERMAN

Professeur, Univ. Libre de Bruxelles / examinateur

Laurent MANCERON

Directeur de Recherche, UPMC / examinateur

Samir KASSI

Ing. de Rech., Univ. Joseph Fourier / examinateur

Brian MITCHELL

Professeur, Univ. de Rennes 1 / examinateur

Franck THIBAUT

Maître de Conférences, UR 1 / co-directeur de thèse

Robert GEORGES

Professeur, UR 1 / co-directeur de thèse

Résumé

Les télescopes terrestres et spatiaux recueillent une énorme quantité d'informations dans le domaine infrarouge en provenance d'objets astrophysiques « chauds » (500-3000 K) tels que les atmosphères d'exoplanètes (Jupiters chauds), de naines brunes et les enveloppes circumstellaires d'étoiles AGBs. Cette thèse s'inscrit dans une approche d'astrophysique de laboratoire s'attachant à reproduire *in situ* certains aspects des conditions extrêmes rencontrées au sein de ce type d'environnements afin notamment de produire des données haute température de molécules clefs.

Le nouveau dispositif mis en place à Rennes couple une Source Haute Enthalpie à un spectromètre par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS). Le gaz étudié, chauffé dans le réservoir à une température avoisinant 2000 K, est expulsé dans une chambre basse pression au travers d'un injecteur circulaire. Le jet libre hypersonique ainsi formé est sondé en tout point et avec une très haute sensibilité ($\alpha_{min} = 4.10^{-11} \text{cm}^{-1}$).

La simulation de nos écoulements stationnaires (CFD) associée à la modélisation du spectromètre a abouti à des spectres synthétiques en très bon accord avec les spectres expérimentaux. Ces données numériques ont été utilisées pour expliquer l'origine des profils de raie atypiques et plus généralement pour comprendre la structure des jets hypersoniques axisymétriques.

Le cœur isentropique de ces écoulements est caractérisé par de fortes conditions hors équilibre. Une température de vibration très élevée (1350 K) et une température de rotation très basse (10 K) ont été obtenues à partir d'un jet de CO et d'argon. Ce découplage des degrés de liberté internes permet de simplifier la structure rotationnelle des spectres enregistrés et facilite l'étude des états vibrationnels excités des molécules en révélant la structure des bandes chaudes, absentes des bases de données spectroscopiques pour la plupart des molécules polyatomiques. Une approche complémentaire consiste à sonder la couche de choc produite par l'ajout d'un obstacle sur le trajet de l'écoulement. La température rotationnelle est brutalement élevée donnant ainsi accès aux transitions rotationnelles de hautes valeurs du nombre quantique J. Ces deux méthodes ont été appliquées avec succès au méthane qui joue un rôle majeur dans de nombreux environnements astrophysiques chauds.

Enfin, outre la production de données spectroscopiques, ce dispositif expérimental a permis de mettre en évidence la relaxation des degrés de liberté internes du CO dans différents gaz porteurs (He et Ar) en suivant l'évolution des températures de rotation et vibration le long de l'écoulement hypersonique, aussi bien dans le cœur isentropique qu'au sein des couches limites. Ces températures sont comparées aux températures d'excitation obtenues par des méthodes *ab initio* afin de valider des calculs de taux de collision.

Les données obtenues alimenteront à terme des bases de données, matière première au développement de codes de transfert radiatif permettant d'interpréter les observations en provenance des milieux astrophysiques « chauds ».

Abstract

A huge quantity of infrared spectra is collected by terrestrial and space telescopes from cool astrophysical objects (500-3000 K) like exoplanet (hot Jupiter) and brown dwarf atmospheres or circumstellar envelop of AGB stars. The main purpose of this thesis connected to experimental astrophysics is to provide high temperature data of key molecules by reproducing in the laboratory some aspects of such environments.

A new setup built in Rennes couples a High Enthalpy Source to a highly sensitive Cavity Ring-Down Spectrometer ($\alpha_{min} = 4.10^{-11}\text{cm}^{-1}$). The gas studied, heated in the reservoir up to 2000 K, is expanded in a vacuum chamber through a circular nozzle and the resulting hypersonic jet can be probed at any location. Computational flow dynamics (CFD) calculations associated to a modeling of the infrared absorption lead to synthetic lines which are in very good agreement with the observed spectra. These numerical data were used to attribute the unusual double peak line shapes to the particular flow structure of axisymmetric hypersonic jets.

Strong out-of-equilibrium conditions were evidenced in the isentropic core of the expansion. High vibrational temperature (1350 K) and rotational temperature lower than 10 K were recorded inside a jet of CO seeded in Ar. This degrees-of-freedom decoupling greatly simplifies the rotational structure of the recorded infrared spectra and unveils the presence of hot bands stemming from highly excited vibrational states which are significantly populated at high temperature. Our approach is therefore well suited for the study of rotationally cold hot bands of polyatomic molecules which are virtually missing in spectroscopic databases. A complementary approach consists in probing the shock layer formed upstream of an obstacle set perpendicularly to the hypersonic flow axis. Rotational temperature raises abruptly downstream the shock, revealing transitions associated with high J quantum numbers. These two methods were successfully applied to methane which plays an important role in numerous astrophysical environments.

In addition to the acquisition of infrared spectroscopic data, the relaxation of internal degrees-of-freedom of CO seeded in different carrier gases (Ar and He) was studied by following the evolution of rotational and vibrational temperatures along the flow, in the isentropic core as well as in the peripheral viscous layers. These temperatures were compared to excitation temperatures calculated by an *ab initio* method in order to validate collision rates.

These data will feed databases needed for the development of radiative transfer codes with a view to a better modeling of spectra observed from "hot" astrophysical environments.

Remerciements

Je remercie avant tout Mme Séverine BOYE-PERONNE et M. Ajmal Khan MOHAMED pour l'attention qu'ils ont portée au rapport de mon manuscrit ainsi qu'à M. Laurent MANCERON, M. Michel HERMAN, M. Samir KASSI et M. Brian MITCHELL pour leur participation active à mon jury de soutenance.

Je tiens également à exprimer ma reconnaissance envers les nombreuses personnes dont le travail a permis d'enrichir considérablement cette thèse. M. François LIQUE pour les calculs de taux de collision, Mlle Maud LOUVIOT, M. Vincent BOUDON et M. Michael REY pour l'étude des spectres du méthane et l'équipe de Bruxelles M. Thomas VANFLETEREN, M. Thomas FÖLDES et M. Michel HERMAN concernant la détection du dimère de l'eau. Je remercie bien sûr M. Arunan ELANGANNAN, M. K.P.J REDDY et M. Rajakumar BALLA pour leur accueil dans leur laboratoire lors de notre périple en Inde (qui restera d'ailleurs un souvenir extraordinaire).

Les remerciements s'arrêteront ici car la fréquentation de l'ensemble des personnes du département de physique moléculaire n'a été rendue possible qu'au prix d'un lourd travail d'adaptation tant physique que mental.

Mes reproches se portent avant tout à l'encontre de M. Robert GEORGES, qui m'ayant appâté avec un stage de Master 2, est devenu, avec M. Franck THIBAUT, mon grand gourou de thèse. Au sein de cette secte expérimentale, je n'ai pu atteindre l'éveil cosmique ni assister aux grandes festivités en l'honneur du dieu science (dans les sous-sols de l'IPR) mais j'ai pu laver mon esprit de toutes les futilités liées à nos sociétés occidentales modernes (week-end, grasse mat', etc.). Tes nombreux défauts (fan du film Gravity, intoxiqué aux expéditions montagnardes, etc.) sont en partie contrebalancés par les quelques trucs (presque tout en fait ...) du métier de chercheur que tu m'as transmis. Tu m'as quand même donné l'occasion de pouvoir travailler dans une équipe formidable (profitez-en je ne serai pas gentil longtemps) sur une manip passionnante (la meilleure en toute objectivité). Pour ces quelques points positifs, je te promets de ne pas trop t'en vouloir dans les années à venir.

Mais les trois années de retard de sommeil accumulées n'auraient été rendues possibles sans la complicité de bon nombre de personnes peu fréquentables qui ont insidieusement permis la réalisation de ce travail.

M. Samir KASSI, sans qui la CRDS n'aurait pu voir le jour. Sans cette technique diablement sensible et le savoir-faire de Samir, pas de spectre et donc pas de nuits blanches à analyser les données. Je pense également à M. Ludovic BIENNIER (oui promis je vais t'envoyer le spectre), à M. Abdessamad BENIDAR et nos réflexions CFDiesques mais aussi à Mme Sophie CARLES, M. Ian SIMS, M. Jean-Luc LE GARREC ainsi que, peut-être le pire d'entre tous, M. Sébastien LE PICARD (qui d'ailleurs m'a refilé une raquette de squash à angle droit, pas très utile ...). Je ne peux que dresser un constat amère de M. Jonathan COURBE et de l'équipe du pôle mécanique M. Ewen GALLOU, M. Jacques SORIEUX, M. Yvonig ROBERT et M. Didier BIET. Leur compétence et efficacité ont permis la réalisation du nouveau

dispositif en un temps record ne me donnant aucune excuse pour ne pas travailler.

Je ne peux qu'en vouloir à bon nombre de (post-)doctorants qui m'ont fait perdre un temps précieux par les discussions passionnantes, hétérocytes et inter-minables durant les pauses cafés. M. Martin FOURNIER qui a répandu un courant révisionniste au sein de l'équipe (Apple fanboys), Mlle Laura MERTENS qui m'aura néanmoins permis d'améliorer ma prononciation anglais-US (TCHI-CAA-GO). Je pense également aux gars du couloir du bas, M. Jérémy BOURGALAIS (le prochain sur la liste noire de l'équipe astro), M. Michael CAPRON et bien sûr mon conseiller d'orientation M. Baptiste JOALLAND (bon courage pour ton concours). Aux derniers arrivants, M. Hamza LABIAD et Mlle Nour JAMAL EDDINE, je ne pourrais que leur conseiller de fuir tant qu'il en est encore temps.

Que dire de M. Jonathan THIEVIN, mon guide spirituel, me montrant la voie (enfin, surtout les obstacles), connu également comme le planqué du seul bureau chauffé. Il faut savoir qu'il n'a jamais été en mesure de prouver son obtention du baccalauréat et encore moins de son certificat d'étude d'ailleurs. Les raclés que je t'ai mis au squash ont été une source de réconfort inépuisable pendant la dernière année de cette thèse. Le stage d'endoctrinement intense que tu m'as offert toi et ta compagne Mlle Ina ARTIMOV pendant une semaine sur la presqu'île guérandaise n'ont pas été de trop pour me préparer à la torture de la rédaction de la thèse. « Quand je serai grand, je ferai Jonathan ! » Il est à noter que cet immonde personnage a remplacé un vieux sans défense M. Daniel TRAVERS sans qui les mots « interfaçage » et « automatisation » seraient encore inconnus de l'équipe (comme quoi, même sénile on peut faire de grandes choses).

Au sein des autres axes du département, le constat n'est guère plus reluisant : des gens pénibles rendant les journées bien longues.

Mes plus sombres pensées ne peuvent oublier l'équipe CPE (Contact Pourri Electrique, officiellement Contact Plasma Environ). Julien LABBE qui a toujours une petite bière dans son tiroir (bon courage pour la fin de la rédaction). Il tient ce toc de son modèle dont il n'arrête de vanter les mérites, un autre grand gourou intergalactique, M. Erwann CARVOU (post-doctorant avec HDR) spécialiste des hautes tensions et plus si affinité... M. Kevin POTARD très occupé par son hobby l'aquaponney qu'il tente désespérément de cacher par un travail soi-disant très prenant chez ECOBIO. M. Sofiane EL MOUSSOUES, le casse-cou de la bande (ou plutôt le casse-jambe mais surtout casse-pied). Enfin la touche féminine de cette équipe de brutes, Elsa YEE KIN CHOI sans qui la salle café ressembleraient aux sous-terrains de l'IPR.

Je ne préfère pas m'étendre non plus sur les soi-disant « informaticiens » : M. Guillaume RAFFY et M. Jérémy GARDAIS. Qu'il m'a été insupportable de venir jusqu'à votre bureau pour essayer de vous enseigner les rudiments des commandes UNIX.

L'axe Théorie et Simulation relève quelque peu le niveau bien que peu d'entre eux semblent avoir entendu parler de l'équation de Schrödinger : Mme Alexandra VIEL (merci pour tes enseignements lors de mon projet de Master 2) et M. Jean-Michel LAUNAY.

Je dois également beaucoup à M. Vinayak KULKARNI, alias Jet Man. Tes explications alliant pragmatisme scientifique et poésie philosophique vont me manquer.

De même, au sein de l'IPR, il m'est arrivé de rencontrer des personnes presque sympathiques. Les gestionnaires, Nathalie Gicquiaux, Nathalie MABIC et Stéphanie EVEILLARD qui ont su rester compréhensive même lorsqu'il me fallait une semaine à temps complet pour réserver un billet de train. De même M. Jean-Pierre LANDESMAN, Mme Nathalie CHOUTEAU et Mme Valérie FERRI ont toujours été présents pour simplifier toutes les démarches. Je remercie également toutes les personnes croisées dans les longs couloirs de l'IPR (notamment Erwann encore lui) et plus particulièrement Mme Isabelle CADOREL sans qui je n'ose imaginer l'état de décomposition avancé de nos bureaux.

Enfin, je remercie tous mes proches qui ont su être présents pour m'épauler. Des amis : Aymeric LE GRATIET et Alban LEMOINE l'ex-parisien arriviste à qui j'ai gracieusement refilé ma poisse légendaire. Ma "belle"-famille : Catherine (la belle-mère n'est pas toujours si insupportable) et Jean-Luc (mon plus grand fan) ; Christophe et Nathalie et leurs deux petites puces Laura et Marine (que j'essaye d'endoctriner pour en faire de futures physiciennes). Ma tante préférée Anita et mon oncle Yannick qui ont récemment acquis une propriété qui est enfin à la hauteur de ma personne. Je pense aussi et surtout à mes grands-parents Gisèle et Jean SUAS qui allient énergie (ma Mamie) et sagesse (mon Papi). Je ne sais comment remercier ma Maman qui a toujours été à mes côtés malgré les tumultes de la vie. Enfin, toutes mes pensées vont à ma compagne Cécile UZEL avec qui j'ai partagé ces sept dernières années. Sans ton soutien, ton amour et ta patience, je n'aurais jamais eu le courage et la force de poursuivre mes études et en particulier d'achever cette thèse.

Ce manuscrit est dédié aux producteurs de café d'Éthiopie et de Colombie sans qui cette thèse (et beaucoup d'autres) n'aurait jamais pu aboutir.

Table des matières

Table des figures	xx
Liste des tableaux	xxii
Introduction	1
I Jets libres hypersoniques et astrophysique de laboratoire	11
1 Modèles de mise en mouvement d'un fluide	12
1.1 Ecoulements supersoniques	13
1.1.1 Régimes d'écoulement	13
1.1.2 Equations bilan	13
1.1.2.1 Conservation de la masse (équation de continuité) . .	14
1.1.2.2 Conservation de la quantité de mouvement	16
1.1.2.3 Conservation de l'énergie	17
1.2 Fluide parfait compressible	19
1.2.1 Equations d'Euler	19
1.2.2 Modélisation du cœur isentropique	20
1.2.2.1 Enthalpie de l'écoulement	20
1.2.2.2 Propriétés thermodynamiques	22
1.2.2.3 Paramètres au col	24
1.2.3 Ondes de choc et ondes de raréfaction	24
1.2.3.1 Ondes de choc droit	25
1.2.3.2 Onde de choc oblique	27
1.3 Fluide réel compressible	28
1.3.1 Modèle de Navier-Stokes	28
1.3.1.1 Loi de Newton-Stokes	28
1.3.1.2 Loi de Fourier	28
1.3.1.3 Equations de Navier-Stokes	29
Bibliographie	30
2 Spectroscopie infrarouge	32
2.1 Profils de raie	33
2.1.1 Elargissements homogènes	33

2.1.1.1	Elargissement naturel (émission spontanée)	33
2.1.1.2	Elargissement collisionnel	34
2.1.2	Elargissements inhomogènes	35
2.1.2.1	Elargissement par Effet Doppler	35
2.2	Section efficace d'absorption et force d'oscillateur	37
2.2.1	Corps noir et Loi de Planck	37
2.2.2	Taux de transition et Règle d'or de Fermi.	38
2.2.3	Transition dipolaire électrique.	39
2.2.4	Coefficients d'Einstein	40
2.2.5	Intensité des transitions et niveaux non dégénérés	42
2.2.6	Intensité des transitions et niveaux dégénérés	43
2.2.7	Intensité et moment de transition	44
2.2.8	Transition rovibrationnelle et HITRAN	45
2.2.8.1	Intensité à toute température	46
2.2.8.2	Milieux hors équilibre thermodynamique	46
2.2.8.3	Energie de vibration	47
2.2.8.4	Energie de rotation	47
2.2.8.5	Fonction de partition vibrationnelle	48
2.2.8.6	Fonction de partition rotationnelle	48
2.2.8.7	Moment de transition	49
	Bibliographie	51
3	Taux de collisions	54
3.1	Surface d'énergie potentielle	55
3.1.1	Energie et fonction d'onde d'un système moléculaire	55
3.1.1.1	Hamiltonien	55
3.1.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	56
3.1.2	Résolution de l'équation de Schrödinger électronique	57
3.1.2.1	Méthode Hartree-Fock	57
3.1.2.2	Limite de la méthode Hartree-Fock : la corrélation électronique	58
3.1.3	Méthodes post Hartree-Fock	59
3.1.3.1	Méthodes perturbatives	59
3.1.3.2	Méthodes supermoléculaires	60
3.2	Bases d'orbitales atomiques	61
3.2.1	Nomenclature des bases étendues	63
3.2.2	Bases explicitement corrélées	63
3.3	Théorie des collisions	63
3.3.1	Méthode de close coupling	64
3.3.2	Approximation Coupled States	67
3.3.3	Approximation IOS	67
3.3.4	Programme MOLSCAT	67
3.3.4.1	Surface d'énergie potentielle	68
3.3.4.2	Base rotationnelle	68
3.3.4.3	Paramètres des calculs	68
	Bibliographie	69

II	Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation	71
4	Dispositif expérimental	72
4.1	Génération de gaz à haute température	73
4.1.1	Source Haute Enthalpie	73
4.1.2	Chambre d'expansion	77
	Bibliographie	79
4.2	Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)	81
4.2.1	Contexte	81
4.2.2	Principe	81
4.2.2.1	Loi de Beer-Lambert	81
4.2.2.2	Loi de Beer-Lambert et cavité optique	82
4.2.2.3	Equations et spectres expérimentaux	84
4.2.2.4	Temps de Ring-Down et écoulement supersonique	85
4.2.3	Mise en place de la CRDS	85
	Bibliographie	90
5	Modélisations numériques	92
5.1	Méthode des caractéristiques	93
5.1.1	Nombre de Mach sur l'axe de l'écoulement	93
5.1.2	Paramètres thermodynamiques	95
5.1.3	Ajustement à 2 dimensions	95
5.1.4	Résultats	96
5.1.4.1	Sur l'axe de l'écoulement	96
5.1.4.2	Méthodes des caractéristiques en 3D	97
	Bibliographie	99
5.2	OpenFOAM	100
5.2.1	Prise en main	100
5.2.1.1	Le solveur	100
5.2.1.2	Conditions initiales	101
5.2.1.3	Méthodes de calcul	105
5.2.1.4	Post-Traitement	106
5.2.2	Simulations du jet hypersonique	106
5.2.2.1	Comparaison avec la méthode des caractéristiques	107
5.2.2.2	Cartographie	108
5.2.3	Modélisation de l'injecteur	110
5.2.3.1	Motivations	110
5.2.3.2	Paramètres de calcul	111
5.2.3.3	Cartographie	111
	Bibliographie	113
6	Méthodes expérimentales	114
6.1	Caractérisation par tube de Pitot	115
6.1.1	Principe	115
6.1.1.1	Écoulements incompressibles	115
6.1.1.2	Écoulements compressibles	115

6.1.1.3	Écoulements supersoniques	116
6.1.1.4	Erreurs de mesure possibles	117
6.1.2	Tomographie par sonde de Pitot	119
6.1.2.1	Dispositif expérimental	119
6.1.2.2	Écarts entre les mesures et la théorie	123
6.1.2.3	Cartographie Pitot	124
	Bibliographie	125
6.2	Jets Hypersoniques sondés par CRDS	127
6.2.1	Extraction des paramètres thermodynamiques	128
6.2.2	Tracé de Boltzmann et températures	130
6.2.2.1	Extraction de la température rotationnelle	131
6.2.2.2	Extraction de la température vibrationnelle	135
6.2.3	Tomographie par inversion d'Abel	140
6.2.3.1	Principe	140
6.2.3.2	Paramètres critiques	142
6.2.3.3	Distributions complexes et premiers essais	143
6.2.3.4	Extraction de la température rotationnelle	146
6.2.4	Extraction de la densité	157
	Bibliographie	158

III Applications et résultats 161

7	Jets libres hypersoniques et profils de raie	162
7.1	Etat de l'art	163
7.2	Simulation de spectres synthétiques	167
7.2.1	Modélisation des écoulements en 3 dimensions	167
7.2.2	Modélisation de la cavité haute finesse du spectromètre CRDS	168
7.2.3	Couplage CFD-CRDS	169
7.3	Profils de raie et structure du jet libre	170
7.3.1	Structure radiale d'un jet libre	170
7.3.2	Influence sur les transitions de basses valeurs de J	173
7.3.3	Influence sur les transitions de hautes valeurs de J	177
7.3.4	Evolution des profils de raie le long de l'axe du jet	178
7.3.5	Influence du gaz porteur	181
7.4	Conclusion	183
	Bibliographie	184
8	Relaxation rovibrationnelle	186
8.1	Etude expérimentale	187
8.1.1	Températures rotationnelles	187
8.1.1.1	Cœur isentropique	187
8.1.1.2	Couches visqueuses	190
8.1.2	Températures vibrationnelles	191
8.1.2.1	Cœur isentropique	191
8.1.2.2	Couches visqueuses	191
8.2	Etude théorique	192

8.2.1	Méthodes et calculs	193
8.2.1.1	Surface d'énergie potentielle	193
8.2.1.2	Calculs MOLSCAT	193
8.2.1.3	Taux de collisions	193
8.2.1.4	Population des niveaux et températures d'excitation	194
8.2.2	Evolution des températures	195
8.2.2.1	Evolution de la température rotationnelle	195
8.2.2.2	Evolution de la température vibrationnelle	196
	Bibliographie	197
9	Spectroscopie post-choc	198
9.1	Dispositif expérimental	199
9.2	Modélisations	201
9.2.1	Relation de Prandtl du choc droit	201
9.2.2	Modélisation OpenFOAM	201
9.3	Etude CO/Ar	202
9.4	Application au Méthane	206
9.4.1	Contexte	206
9.4.2	Conditions expérimentales et méthodes	206
9.4.3	Comparaison théorie/expérience	207
9.4.4	Comparaison hypersonique/post-choc	208
	Bibliographie	210
10	Jet hypersonique de Méthane	212
11	Spectroscopie du dimère de l'eau	226
	Conclusion	241

Table des figures

1	Modélisation OpenFOAM d'un jet libre.	6
4.1	Vue en coupe de la Source Haute Enthalpie (HES) composée de l'échangeur thermique entouré de son enceinte de confinement. Les diamètres internes du tube de carbone et de l'injecteur sont notés en vert.	74
4.2	Mesure du diamètre de la buse de sortie au microscope numérique Keyence VHX-5000 confirmant la valeur de 2mm.	75
4.3	Chemise de protection en tantale gonflée et fissurée sous l'action de la température et de la pression.	75
4.4	Représentation 3D (SolidWorks) du réservoir reposant sur deux vérins verticaux posés sur un chariot relié à un troisième vérin horizontal. Les flèches en vert indiquent les deux axes de translation autorisés.	76
4.5	Tests de notre groupe de pompage en présence d'un jet d'argon effectués à deux dates différentes mettant en évidence une vitesse de pompage d'environ $13500\text{m}^3.\text{h}^{-1}$	77
4.6	Modélisation 3D du spectromètre CRDS couplé à la chambre d'expansion. Les chiffres indiqués correspondent aux différents éléments constituant le spectromètre et sont explicités dans le texte qui suit.	85
4.7	Schéma du dispositif expérimental	88
4.8	Résumé des longueurs d'onde couvertes par notre dispositif expérimental et des gammes de longueur d'onde de certains hydrocarbures détectables.	89
5.1	Evolution en 1D le long de l'axe des propriétés thermodynamiques d'un jet CO/Ar en rouge et CO/He en bleu.	97
5.2	Evolution en 3D des propriétés thermodynamiques du cœur isentropique d'un jet CO/Ar.	98
5.3	Génération de la géométrie utilisée pour la modélisation du jet hypersonique	102
5.4	Génération du maillage	102
5.5	Comparaison de l'évolution du nombre de Mach sur l'axe du jet entre la méthode des caractéristiques (MoC) et OpenFOAM.	108
5.6	Nombre de Mach calculé par OpenFOAM. Les lignes noires représentent des lignes de courant.	109
5.7	Distribution de la température au sein de l'injecteur.	112
5.8	Evolution de la température le long de l'axe du tube de l'injecteur.	112

6.1	Simulation OpenFOAM présentant la distribution des pressions totales (plus la couleur est claire plus la pression est élevée) en présence d'un tube de pitot (tube noir sur la droite). Les positions des différentes pressions de l'écoulement considérées dans les calculs sont indiquées sur la figure.	116
6.2	Mise en place de la sonde pitot comprenant à l'intérieur de la chambre le tube mesurant la pression totale et à l'extérieur les deux capteurs de pression	120
6.3	Comparaison des pressions d'arrêt enregistrées par l'intermédiaire de la jauge MKS 100 Torr (bleu) et 10 Torr (en rouge)	121
6.4	Vue de face du réservoir reposant sur ses vérins hydrauliques. La sonde de Pitot fait face à la buse de sortie du réservoir.	122
6.5	Evolution du nombre de Mach obtenu par la méthode des caractéristiques (courbe bleue) et par sonde Pitot (courbe rouge). On peut remarquer que les données expérimentales s'écartent des données théoriques lorsque l'écoulement entre dans le régime de transition.	123
6.6	Comparaison des cartographies obtenues par OpenFOAM (partie supérieure) et par sonde Pitot (partie inférieure). La résolution de la modélisation CFD a été diminuée afin de correspondre à la résolution expérimentale. La zone blanche de la cartographie Pitot correspond à la région que nous n'avons pas sondée.	124
6.7	Décomposition schématique des deux termes aboutissant aux spectres expérimentaux enregistrés.	128
6.8	Etude de l'intensité relative des raies du CO correspondant à une partie de la branche R de la bande froide $3 \leftarrow 0$. Spectre enregistré à 40 mm de l'injecteur pour une température de réservoir de 1800K.	133
6.9	Tracé de Boltzmann pour la bande vibrationnelle $5 \leftarrow 2$ issu du spectre de la figure 6.11a. L'intensité trop faible des raies $J > 5$ ne permet pas de retirer la contribution des couches limites.	134
6.10	Evolution de l'intensité relative des raies de CO, $3 \leftarrow 0$, branche P, en fonction du niveau le plus bas pour trois expressions du moment de transition : facteur de Hönl-London (en bleu), facteur de Hönl-London et Herman-Wallis (en vert) et le moment de transition total (en rouge) (du plus simple au plus complet). Le coefficient de Hönl-London utilisé seul conduit à un écart supérieur à 5% par rapport à la valeur exacte dès que $J > 4$	135
6.11	Température vibrationnelle extraite des bandes $3 \leftarrow 0$ et $5 \leftarrow 2$ du CO. 136	
6.12	Etude de l'intensité relative des raies de la branche P du CO entre les bandes vibrationnelles $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$	137
6.13	Evolution de la force des raies du CO pour les bandes chaudes $4 \leftarrow 1$ et $5 \leftarrow 2$ relative celle de la bande froide $3 \leftarrow 0$, calculée à partir du moment de transition totale.	138

6.14	Représentation schématique des étapes de la méthode d'inversion d'Abel. Ici, une fonction $F(z,y)$ modélisant un disque composé d'une grandeur intensive, comme par exemple la densité, de valeur arbitraire égale à 1 en tout point, est projetée suivant l'axe y . L'intégration de la fonction $F(z,y)$ renvoie une nouvelle fonction P ne dépendant plus que de la seule coordonnée y . Par un changement de variable, la fonction initiale n'est plus exprimée en fonction des coordonnées cartésiennes mais en fonction du rayon du disque. La transformée d'Abel consiste alors à exprimer cette distribution en fonction de $P(y)$. On retrouve ainsi la valeur de la densité du disque en fonction de son rayon, que l'on peut par la suite extrapoler en 2 dimensions.	141
6.15	Influence du pas de mesure sur les valeurs de densité retrouvées par inversion d'Abel appliquée à un disque de 4cm de rayon.	142
6.16	Test de la méthode d'inversion d'Abel appliquée à une section circulaire d'un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. La section sondée est située à 40 mm en aval de la buse de sortie du réservoir (a). La projection suivant l'axe y (b) constitue le vecteur d'entrée pour la méthode d'inversion d'Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec (e) ou sans (c) lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale des valeurs obtenues (c) et (e) permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire (d) et (f). Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique.	144
6.17	Test de la méthode d'inversion d'Abel appliquée à une section carrée d'un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. Les couches visqueuses et/ou le gaz résiduel sont ici modélisé(e)s en ajoutant une densité constante autour de la section de jet circulaire. La section sondée est située à 40 mm en aval de la buse de sortie du réservoir (a). La projection suivant l'axe y (b) constitue le vecteur d'entrée pour la méthode d'inversion d'Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec (e) ou sans (c) lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale des valeurs obtenues (c) et (e) permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire (d) et (f). Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique.	145
6.18	Spectre expérimental d'une partie de la branche P du CO avant (a) et après (b) inversion d'Abel.	147
6.19	Evolution de l'intensité des raies synthétiques de la branche P de la bande $3 \leftarrow 0$ du CO en fonction de la position verticale (axe y) du faisceau laser, placé à 40 mm de la sortie de l'injecteur. La décroissance de l'intensité des transitions P1, P2, P3 permet d'estimer la frontière marquant le début des couches de cisaillement.	149
6.20	Comparaison des températures retrouvées par un tracé de Boltzmann seul (a) et associé à la méthode d'inversion d'Abel (b) correspondant au cœur isentropique.	150

6.21	Confrontation des méthodes ayant recours à un tracé de Boltzmann seul (i) et associé à une inversion d'Abel (ii) avec les valeurs exactes provenant d'un calcul CFD.	152
6.22	Evolution des températures rotationnelles d'un jet hypersonique de CO préchauffé le long de l'axe de l'écoulement déterminées par un tracé de Boltzmann seul (méthode i) en vert et associé à une méthode d'inversion d'Abel (méthode ii) en rouge.	153
6.23	Evolution des températures rotationnelles d'un jet supersonique de CO le long de l'axe de l'écoulement déterminées par un tracé de Boltzmann seul (méthode i) en vert et associé à une méthode d'inversion d'Abel (méthode ii) en rouge.	154
6.24	Test de la méthode d'inversion d'Abel appliquée à une section carrée d'un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. Les couches visqueuses et/ou le gaz résiduel sont ici modélisé(e)s en ajoutant une densité constante, ici 1.10^{14} molécules.cm ⁻³ autour de la section de jet circulaire. La section sondée est située à 40 mm en aval de la buse de sortie du réservoir. La projection suivant l'axe z constitue le vecteur d'entrée pour la méthode d'inversion d'Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec ou sans lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale supposée des valeurs obtenues permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire. Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique. La densité du gaz résiduel n'a ici aucune influence sur les valeurs retrouvées par inversion d'Abel.	155
6.25	Test de la méthode d'inversion d'Abel appliquée à une section circulaire d'un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. Les sections sondées sont situées à 10 mm (a) et 80 mm (b) en aval de la buse de sortie du réservoir. La projection suivant l'axe y constitue le vecteur d'entrée pour la méthode d'inversion d'Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec ou sans lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale des valeurs obtenues permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire. Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique.	156
7.1	Illustration du couplage numérique de l'expansion hypersonique avec le faisceau du spectromètre CRDS. Il s'agit d'une coupe du jet 3D représentant la répartition de température, traversée perpendiculairement par le faisceau laser habillé par les températures rencontrées par ce dernier.	170
7.2	Répartition du nombre de Mach dans un écoulement d'argon et de CO initialement à 1500 K. Les flèches rouges représentent le passage du faisceau laser et les lignes noires les lignes de courant. Sur le côté droit est tracé la raie expérimentale P1 pour trois positions différentes du laser : 5, 20 et 40 mm.	171

7.3	Raies expérimentales et synthétiques correspondant à une distance de 40 mm entre laser et sortie d'injecteur.	172
7.4	Evolution des paramètres thermodynamiques le long de l'axe du laser.	173
7.5	A gauche, la bande rovibrationnelle $3 \leftarrow 0$ est simulée pour 4 zones spécifiques de la structure du jet libre à 40 mm de la sortie du réservoir. Pour ces quatre zones, un zoom sur la raie P1 permet de visualiser l'évolution de la forme des raies associée à chacune d'entre elles. A droite, 4 régions définies par des chiffres romains reprennent les zones décrites précédemment auxquelles s'ajoutent les espaces libres entre chacune d'elles. Le spectre synthétique obtenu par CFD (en bleu) y est comparé avec la méthode des caractéristiques (MoC) (en vert) et la raie expérimentale (en rouge).	174
7.6	Représentation 3D du profil de la raie P1 au sein des régions isolées pour notre étude (1 à 4) auxquelles s'ajoutent quelques zones intermédiaires. Cette figure met en évidence une évolution non linéaire de l'écart entre les gaussiennes correspondant aux deux composantes Doppler.	175
7.7	Evolution des paramètres thermodynamiques le long de l'axe du laser à 40 mm de la sortie du réservoir auquel on a superposé le coefficient d'absorption intégré de la raie P1 (en violet). Nous remarquons que l'évolution de ce coefficient d'absorption est fortement reliée à celle de la densité au sein du cœur isentropique.	176
7.8	Evolution des paramètres thermodynamiques de l'écoulement et du coefficient d'absorption intégré de la raie P1 le long de l'axe du laser à 40 mm obtenue par les équations déduites de la méthode des caractéristiques. Les limites de l'axe des abscisses correspondent à la limite du cœur isentropique déduite des calculs CFD.	176
7.9	Evolution des paramètres thermodynamiques de l'écoulement et du coefficient d'absorption intégré de la raie P9 le long de l'axe du laser à 40 mm de la sortie de l'injecteur.	177
7.10	Contribution au coefficient d'absorption de la raie P9 des différentes régions de l'écoulement le long de l'axe du laser (situé à 40 mm de la sortie de l'injecteur).	178
7.11	Extension spatiale des différentes couches composant notre jet hypersonique à différentes distances de sortie de l'injecteur. Ces différentes parties sont repérées grâce à l'évolution des paramètres thermodynamiques rencontrés par le laser. Alors que la largeur du cœur isentropique diminue après 20mm, les couches visqueuses continuent de s'accroître, jouant un rôle déterminant dans l'apparition des pics latéraux pour les raies de faibles valeurs de J.	179
7.12	Cartographie des vitesses transversales (parallèles au faisceau laser) du jet hypersonique. Les vitesses maximales (en rouge) se situent en sortie de réservoir et diminuent progressivement en s'éloignant.	180
7.13	Raies expérimentales P1 et P9 d'un jet de CO/Ar enregistrées à différentes distances de la sortie de l'injecteur.	181

7.14	Raies expérimentales P1 et P9 d'un jet de CO/He enregistrées à différentes distances de la sortie de l'injecteur.	182
7.15	Buses en fente en carbone vitreux de 1cm de long et 100, 300 et 500 μm de large de gauche à droite sur la photo.	183
8.1	Evolution des températures cinétiques le long de l'axe du laser à 5mm (a) et 40mm (b) de la buse de sortie du réservoir (données tirées de la simulation OpenFOAM). Le creux observable sur la figure (a) pour $Z=0\text{mm}$ provient d'un artéfact numérique explicité section 5.2.	188
8.2	Evolution des températures rotationnelles du CO du cœur isentropique d'écoulements hypersoniques utilisant l'argon (trait rouge large) et l'hélium (trait bleu large) en tant que gaz porteur. Les températures cinétiques le long de l'axe de l'écoulement calculées à l'aide de la méthode des caractéristiques sont indiquées pour les deux gaz porteurs : l'argon (trait rouge fin) et l'hélium (trait bleu fin). Les températures rotationnelles et cinétiques ne peuvent être comparées pour une distance inférieure à 30mm du fait des forts gradients présents au sein du cœur isentropique.	189
8.3	Evolution des températures rotationnelles du CO au sein des couches visqueuses pour des écoulements hypersoniques utilisant l'hélium (en bleu) et l'argon (en rouge) en tant que gaz porteur. Cette dernière est comparée à l'évolution de la température cinétique maximale des couches de cisaillement calculée par CFD (en vert).	190
8.4	Evolution des températures vibrationnelles du cœur isentropique (traits pleins) et des couches visqueuses (traits pointillés) de jets hypersoniques de CO mélangé à de l'argon (rouge) et de l'hélium (bleu).	192
8.5	Evolution des températures rotationnelles d'état à état le long de l'axe d'un jet (la distance ayant été convertie en temps) de CO/Ar (a) et CO/He (b) obtenue par une méthode <i>ab initio</i>	195
8.6	Evolution des températures vibrationnelles d'état à état le long de l'axe d'un jet (la distance ayant été convertie en temps) de CO/Ar (a) et CO/He (b) obtenue par une méthode <i>ab initio</i> . La température cinétique est représentée par la courbe noire.	196
9.1	Modélisation 3D du dispositif expérimental qui permet de sonder par CRDS une couche de choc haute température formée par impact du jet hypersonique sur un obstacle en forme de disque.	200
9.2	Photos du disque permettant la formation d'une couche de choc subsonique haute température.	200
9.3	Evolution de la température (a) et de la densité (b) post-choc en fonction de la position de l'écran.	201
9.4	Simulation OpenFOAM de l'écoulement hypersonique impactant un écran placé à 20 mm de la sortie de la buse.	202
9.5	Coefficients d'absorption intégrés des bandes $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$ d'une partie de la branche R du CO enregistrés par CRDS au sein d'une couche post-choc.	203

9.6	Tracés de Boltzmann pour les bandes $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$ de la branche R du CO desquels est extraite la température rotationnelle de la couche post-choc.	204
9.7	Tracés de Boltzmann entre les bandes $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$ desquels est extraite la température vibrationnelle de la couche post-choc.	205
9.8	Comparaison d'un spectre expérimental post-choc (en rouge) et théorique (en bleu) de méthane. Un bon accord est trouvé pour une température rotationnelle de 500 K et vibrationnelle de 600 K.	207
9.9	Comparaison d'un spectre du méthane dans la région de la tétradécade en jet hypersonique (en bleu) et en post-choc (en rouge). La figure (b) est un élargissement de la figure (a) mettant en évidence la richesse du spectre de méthane à haute température. Le bruit est ici imperceptible, toutes les fluctuations de la ligne de base correspondent à un signal du méthane.	208

Liste des tableaux

1.1	Régimes d'écoulement et équations associées en fonction du nombre de Knudsen.	13
1.2	Différentes manières d'exprimer les équations bilans.	18
2.1	Coefficients pour calculer la fonction de partition de différentes molécules à différentes températures.	48
2.2	Résumé des trois gammes de température pour calculer la fonction de partition.	48
3.1	Tableau résumant la syntaxe des deux bases couramment utilisées . .	63
5.1	Données expérimentales sur lesquelles reposent nos simulations numériques.	96
5.2	Tableau résumant les conditions initiales de la modélisation de nos jets hypersoniques.	107
5.3	Tableau résumant les conditions initiales de la modélisation de l'injecteur.	111
6.1	Données expérimentales	122
6.2	Données expérimentales correspondant à un jet de CO/Ar.	131
7.1	Données expérimentales sur lesquelles reposent nos simulations numériques.	171
7.2	Données expérimentales d'un écoulement de CO/He.	181
8.1	Données expérimentales.	187
9.1	Conditions expérimentales utilisées pour générer un choc détaché à partir d'un mélange CH ₄ /Ar.	206

Introduction

De l'astronomie à l'astrophysique de laboratoire

L'astronomie : les prémices de l'exploration de l'Univers Les grandes évolutions des méthodes nous permettant d'appréhender l'Univers sont mises en évidence par les changements et glissements sémantiques qui les ont accompagnées. Des premières tablettes sumériennes aux grands noms de la science des 17^{ème}-18^{ème} siècles, les travaux basés sur l'observation visuelle des astres et de leurs mouvements ont été regroupés sous le vocable d'**astronomie**.

Quand l'astronomie rencontre la physique L'avènement de nouvelles techniques et en premier lieu la spectroscopie à la fin du 19^{ème} siècle, a considérablement enrichi les informations fournies par les observations. Le scientifique se trouve alors doté d'outils lui permettant de remonter aux éléments chimiques constituant les astres, à leurs températures, densités, etc. Cette évolution technique a entraîné avec elle un abandon progressif du terme d'astronome pour celui d'astrophysicien. C'est bien la fusion des méthodes avancées de la physique fondamentale et de l'astronomie qui ont fait émerger cette science qu'est l'**astrophysique**. Cette nouvelle discipline centrée tout comme sa grande sœur, l'astronomie, sur l'observation, élargit son étude aux longueurs d'onde au-delà de la lumière visible. Dotés de nos jours de télescopes terrestres et spatiaux, les astrophysiciens scrutent tous les recoins de l'Univers sur l'ensemble du spectre électromagnétique.

Parallèlement à l'extraordinaire développement des moyens techniques, des percées déterminantes en physique théorique ont apporté l'éclairage nécessaire aux observations. L'astrophysique recourt à un large panel de théories aussi bien à très petite (physique quantique) qu'à très grande (relativité générale) échelle. L'astrophysique est même la seule discipline à tenter de réunir ces théories actuellement inconciliables à travers l'étude des trous noirs.

De ces deux disciplines complémentaires que sont l'astrophysique observationnelle et théorique sont nées une multitude de sous catégories, chacune désignée par des vocables encore inconnus il y a quelques dizaines d'années. Ce foisonnement de nouvelles disciplines met en évidence la richesse des phénomènes qui nous entourent et le progrès dans les moyens que nous avons pour les étudier. Ainsi de la découverte inattendue de nombreuses espèces chimiques complexes à l'intérieur de nuages moléculaires extrêmement froids est née l'astrochimie, de la meilleure compréhension des environnements propices à la vie est apparue l'exobiologie, etc., et il en va de même pour la planétologie, l'astérosismologie ...

L’astrophysique de Laboratoire Au début des années 1990, un nouveau terme est apparu dans le petit monde du grand domaine qu’est devenu l’astrophysique : l’**astrophysique de laboratoire**. Cette nouvelle discipline a pour but comme son nom l’indique de recréer *in situ* les conditions parfois extrêmes observées dans le milieu interstellaire. Son domaine s’étend de la production en laboratoire d’environnements très froids et peu denses permettant de suivre la cinétique de réactions chimiques se produisant au sein des nuages moléculaires (technique CRESU¹) [Fournier, 2014] aux milieux très chauds et denses régnant à l’intérieur des étoiles (Laser de puissances et les machines à striction axiale) [Diziere, 2012]. L’astrophysique de laboratoire s’est rendue indispensable durant ces dernières années de par sa complémentarité avec l’astrophysique observationnelle et théorique.

Les simulations des phénomènes extraterrestres en laboratoire donnent la possibilité de maîtriser l’ensemble des paramètres initiaux amenant à une compréhension fine des phénomènes mis en jeu. Les trois grandes disciplines de l’astrophysique s’alimentent les unes les autres permettant, dans un cercle vertueux de confirmation/infirmation, une évolution plus fine et plus rapide de notre connaissance de l’Univers.

Atmosphères et enveloppes circumstellaires à hautes températures

Les récents développements de programmes d’observations terrestres et spatiaux ont amassé une quantité « astronomique » de données. Parmi ces observations, un grand nombre d’environnements sont caractérisés par la présence de gaz portés à hautes températures au sein desquels une chimie riche et encore mal comprise prend place. Parmi ces environnements on rencontre les atmosphères d’exoplanètes et de naines brunes, ou encore les enveloppes circumstellaires d’étoiles « froides » en fin de vie appelées étoiles de type AGB².

Atmosphères chaudes d’exoplanètes L’existence d’exoplanètes est une évidence aujourd’hui. Pourtant, ces planètes qui orbitent autour d’autres étoiles, présentes depuis le 16^{ème} siècle, n’ont été mises en évidence qu’en 1995 avec la découverte de 51 Pegasi [Mayor et Queloz, 1995] : première exoplanète détectée orbitant autour d’une étoile de la séquence principale. Les télescopes spatiaux de l’ESA (CoRoT, lancé en 2006) et de la NASA (Kepler, lancé en 2009) ont permis d’accroître drastiquement le nombre de planètes extrasolaires recensées durant ces dernières années jusqu’à dépasser les 2000 détections confirmées aujourd’hui³ (plus de 3000 sont en attente de confirmation). Bien que la recherche d’une planète semblable à notre Terre, présentant des conditions favorables à l’émergence de la vie, soit au centre de toutes les préoccupations, la quasi totalité des exoplanètes observées présentent des conditions impropres au développement d’organismes vivants (d’après

1. Cinétique de Réaction en Ecoulement Cinétique Uniforme

2. Acronyme anglais pour Asymptotic Giant Branch ou en français la branche asymptotique des géantes

3. Ce nombre va rapidement évoluer puisque la moyenne est de plus de 2 exoplanètes confirmées par jour

nos connaissances actuelles). Néanmoins, ces planètes apportent quantité d'informations permettant, entre autres, d'affiner nos théories quant aux mécanismes de formation de systèmes planétaires.

Ce foisonnement de nouvelles planètes provient également des méthodes de détection qui se diversifient. Alors que les premières détections avaient recours à la méthode des vitesses radiales, aujourd'hui le faisceau des techniques s'est étoffé : l'astrométrie, les microlentilles gravitationnelles et surtout la méthode des transits (primaire et secondaire) et la méthode d'imagerie directe qui permettent une étude spectroscopique des planètes.

Les exoplanètes les plus détectées sont également les plus massives (un grand diamètre menant généralement à un signal plus facile à discriminer du bruit) et les plus chaudes du fait de leur proximité⁴ avec leur(s) étoile(s) hôte(s) (fréquence de passage plus grande maximisant les probabilités de leur détection). Il s'agit en premier lieu des **Jupiters chauds** qui, comme leur nom l'indique, sont des géantes gazeuses présentant des températures plus élevées que la planète de notre système solaire. Les télescopes Spitzer et Hubble ont mis en évidence la présence de CO, CO₂, CH₄ et de vapeur d'eau dans les atmosphères de HD189733b ([Tinetti *et al.*, 2007], [Swain *et al.*, 2008], [Swain *et al.*, 2009b], [Swain *et al.*, 2010] et [Deroo *et al.*, 2010]), HD 209458b ([Swain *et al.*, 2009a]), XO-1b ([Tinetti *et al.*, 2010]) et WASP-12b ([Madhusudhan *et al.*, 2010]) où règnent des températures avoisinant les 2000K. Ces mêmes molécules, mais à des températures inférieures (800K), se retrouvent dans la deuxième classe d'exoplanètes la plus souvent observée : les **Neptunes chauds**.

Naines brunes Entre les planètes géantes et les étoiles s'étend une autre classe d'objets astrophysiques : la classe des naines. Les naines brunes sont des astres compris entre $13M_J$ et $75 M_J$ ⁵. Plus massive qu'une planète géante, leur masse reste trop limitée pour permettre les réactions thermonucléaires de l'hydrogène. Leur atmosphère riche en méthane (naines-T) présente une gamme de température s'étendant de 500 à 2000K.

Les étoiles AGBs Les étoiles AGBs sont des étoiles de type solaire⁶ en fin de vie, c'est-à-dire similaires à ce que sera notre soleil dans 5 milliards d'années. Ces étoiles jouent un rôle fondamental dans la chimie et l'évolution du milieu interstellaire. Atteignant la dernière étape de son existence (TP-AGB⁷) précédant la formation d'une nébuleuse planétaire, ce type d'étoiles va sous l'impulsion de processus thermodynamiques en son cœur, se mettre à pulser. Ces pulsations associées à la pression de radiation provenant de son centre et agissant sur les grains de son enveloppe circumstellaire vont expulser une énorme quantité de matière vers ses couches externes. Une fois que cette matière, composée de gaz et de grains, a atteint la périphérie de l'étoile, l'enveloppe ne peut la protéger des rayonnements extérieurs et va alors se fragmenter par photolyse. Les nouvelles particules ainsi formées vont alimenter le milieu interstellaire en espèces complexes dont on suspecte l'implication

4. Cette proximité a d'ailleurs remis en cause les modèles de formations planétaires.

5. M_J : masse de Jupiter

6. Ces étoiles présentaient sur la séquence principale une masse comprise entre 0,8 et $8 M_{\odot}$.

7. Thermal Pulse AGB

dans de grandes énigmes telles que les bandes interstellaires diffuses et la formation des premiers blocs de la vie.

Si le mécanisme global de ces étoiles semble aujourd'hui compris, les processus menant à la formation des grains qui jouent un rôle essentiel aussi bien au niveau de leur dynamique que de leur chimie est encore sujet à débat. Les étoiles carbonées présentent une riche chimie haute température prenant naissance dans l'atmosphère proche de la photosphère caractérisée par des températures entre 1000 et 3000K. Outre la prédominance de H_2 (comme partout dans l'Univers), les observations ont rapporté une forte abondance de CO mais aussi de C_2H_2 [Cherchneff, 2012]. L'acétylène tient un rôle important dans le processus de formation des grains. Une des hypothèses les mieux argumentées suppose que sous l'action de la température et des phénomènes de choc provenant des pulsations de l'étoile, la molécule d'acétylène se dissocierait en radicaux qui se recombineraient pour former des molécules plus complexes (comme le propargyl C_3H_3). Ces mêmes molécules par attachement à l'acétylène mèneraient à la synthèse de HAPs⁸ qui par dimérisation, coagulation et coalescence provoqueraient la nucléation des grains [Cherchneff, 2010]. Une nouvelle théorie [Savee *et al.*, 2015] mettant en avant le radical C_7H_7 , dont le rôle avait été sous-estimé, comme intermédiaire de réaction à la production de suie pourrait être directement transférable pour l'explication de la formation des grains.

L'ensemble de ces environnements constitue de puissantes sources dans l'infrarouge qui sont de mieux en mieux étudiées sous l'essor des moyens d'observation (le télescope spatial Herschel par exemple, et bientôt le télescope spatial James Webb) dans cette gamme électromagnétique, motivant la production de données de laboratoire.

Un manque de données à haute température

L'étude, la compréhension et l'utilisation des informations recueillies provenant des environnements précités nécessitent des données infrarouges à hautes températures. En l'absence de données fiables, l'interprétation de ces observations reste à l'état de conjecture. Plus particulièrement, il existe un manque de données concernant les bandes chaudes (transitions prenant naissance sur des niveaux de vibration excités) des molécules présentes en abondance autour de ces objets astrophysiques. Les modèles théoriques peinent à simuler le comportement de molécules très excitées, le nombre de niveaux d'énergie mis en jeu devenant trop importants pour permettre d'obtenir des résultats fiables.

Il existe donc une forte demande de données infrarouges de molécules portées à haute température afin d'alimenter des bases de données moléculaires. Ces bases de données constituent la matière première du développement de codes de transferts radiatifs permettant l'interprétation des spectres complexes récupérés par les grands instruments.

Ce travail repose sur la génération d'un écoulement hypersonique à partir d'un gaz préchauffé pour produire des données haute température de gaz d'intérêt astrophysique.

8. Hydrocarbure Aromatique Polycyclique

Écoulements au-delà de la vitesse du son

Avant d'être appliqués à l'astrophysique de laboratoire, les écoulements supersoniques ont été utilisés à des fins très diverses allant de la propulsion à des recherches de physique fondamentale.

Contexte

Des jets de vapeur d'eau aux écoulements supersoniques En physique, un jet n'est autre que la mise en mouvement rapide d'un gaz à partir d'un réservoir dont la pression est supérieure à l'environnement dans lequel ce gaz est expulsé. L'utilisation de la détente d'un gaz remonte au moins au I^{er} siècle av JC (aéopile d'Hero) et est aujourd'hui indispensable à de nombreuses applications modernes dont la propulsion en aéronautique et dans le secteur aérospatial. La transformation de l'enthalpie d'un gaz - compressé et chauffé au sein du réacteur - en énergie cinétique produit la poussée nécessaire au déplacement d'engins subsoniques (turboréacteur) et supersoniques (stratoréacteur et superstratoréacteur).

Jets moléculaires et physique fondamentale La première utilisation d'un jet supersonique revient à Gustav de Laval, ingénieur Suédois, qui pour améliorer l'efficacité des turbines à vapeur, invente en 1890 une tuyère qui porte aujourd'hui son nom. Cette tuyère convertit admirablement l'énergie thermique du gaz présent dans le réservoir en amont de la tuyère en énergie cinétique. Le gaz éjecté est accéléré à des vitesses supersoniques afin d'augmenter la vitesse de la turbine et d'améliorer son rendement. Cette même tuyère sera utilisée en 1911 par deux physiciens français, Paul Langevin et Constantin Chilowski, pour la première expérience d'aérobalistique supersonique visant à concevoir de nouveaux projectiles.

Bien que les premiers essais de jets moléculaires prirent place au début des années 1910 [Encyclopædia Britannica], la première expérience concluante utilisant de tels jets est attribuée à H. Kallmann et F. Reiche en 1921 [Kallmann et Reiche, 1921] qui s'intéressaient au moment dipolaire en étudiant la déflexion d'un jet de molécules polaires soumises à l'influence d'un champ électrique inhomogène. Ce dispositif a directement influencé un an plus tard la fameuse expérience de Stern et Gerlach qui a mis en évidence l'existence du moment angulaire purement quantique : le spin [Gerlach et Stern, 1922].

L'astrophysique de laboratoire à Rennes

Le recours à des écoulements supersoniques pour mettre à jour des concepts fondamentaux existe dans de nombreux domaines de la physique. Ces écoulements sont particulièrement adaptés à l'étude du milieu interstellaire du fait de leur capacité à restituer des températures extrêmement faibles comparables à celles rencontrées dans les milieux interstellaires. C'est la raison d'être initiale de la technique CRESU utilisée à Rennes.

Technique CRESU

La technique CRESU a recours à une tuyère de Laval qui fonctionne en régime adapté. Chaque tuyère requiert la bonne combinaison de pression réservoir/ pression de chambre afin d'être utilisée dans ses conditions optimales (i.e. la pression au col de la tuyère est égale à la pression de chambre). Le jet ainsi créé est uniforme et homogène sur des distances (et donc des temps) permettant l'étude de réactions chimiques à très basse température (quelques kelvins).

Jets libres

Une autre thématique de l'équipe d'astrophysique de laboratoire à Rennes, s'attache à l'étude d'environnements gazeux de haute température (2000K). Ces expériences reposent sur la production de jets libres, plus simples à mettre en œuvre qu'une technique de type CRESU. Ici la tuyère est remplacée par un simple orifice qui peut être soit un trou soit une fente. Les paramètres thermodynamiques de réservoir ne sont assujettis à aucune condition découlant de la géométrie de la tuyère utilisée. Au contraire, l'absence de partie divergente⁹ qui guide l'écoulement dans la chambre d'expansion présente l'avantage d'augmenter considérablement la vitesse de l'écoulement et ainsi de diminuer très brutalement la température du cœur isentropique, dotant la physique moléculaire d'un outil puissant. Un jet libre présente différentes zones aux propriétés thermodynamiques bien distinctes qui seront discutées plus en détails au cours de ce manuscrit.

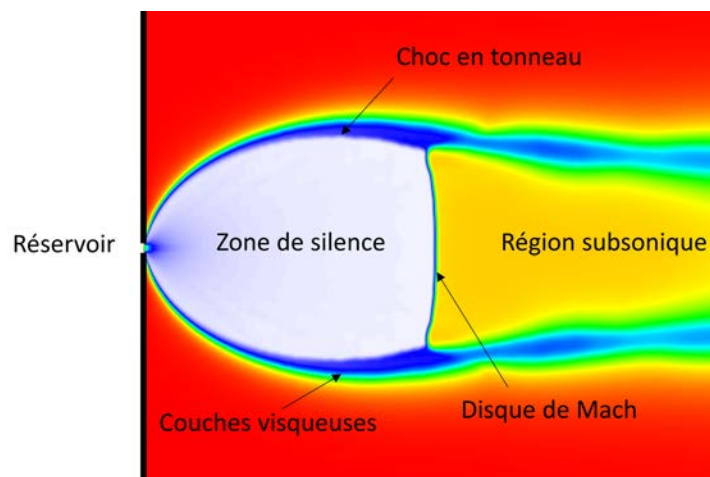


FIGURE 1 – Modélisation OpenFOAM d'un jet libre.

La figure 1 provient d'une modélisation OpenFOAM d'un jet libre d'argon. Cette simulation dépend des conditions de réservoir. Dans cette simulation, le gaz est à température ambiante (300K) et la pression est d'environ 400Torr. La zone de silence (ou cœur isentropique) présente une forte accélération du gaz associée à une diminution brutale de la température (jusqu'à 2K avec cette simulation) et de la

9. d'où le terme de jet libre

densité¹⁰. Ce cœur isentropique prend naissance au niveau du col sonique et est protégé du gaz résiduel par des couches de chocs : choc en tonneau et choc droit (disque de Mach) responsables d'une augmentation de la densité et de la température et d'une diminution de la vitesse.

Notre réservoir est porté à haute température (2000K) entraînant des vitesses encore supérieures qui nous conduisent à les qualifier d'hypersoniques.

Écoulements hypersoniques

Il est de coutume de discerner les écoulements supersoniques/hypersoniques par l'intermédiaire du nombre de Mach généralement fixé à 5. Mais cette limite est totalement arbitraire. La différence est plus subtile et repose principalement sur l'apparition de nouveaux processus physico-chimiques provoqués par les hautes températures caractéristiques de ce type d'écoulements.

Nos écoulements présentent ainsi de fortes conditions hors-équilibre dont l'étude seule est déjà d'intérêt fondamental. Les processus de relaxation qui s'y déroulent vont nous servir d'outil pour générer des spectres infrarouges. Un tel dispositif doit être utilisé à terme comme simulateur d'enveloppes circumstellaires d'étoiles AGB car les vents supersoniques se propageant au sein de ces atmosphères présentent de nombreuses similitudes avec ces jets libres créés en laboratoire.

Thèse et manuscrit

Cette thèse a été l'occasion de concevoir un système expérimental reposant sur le sondage par spectroscopie par temps de déclin optique d'une cavité (CRDS¹¹) d'un jet hypersonique de gaz préchauffé. Ce système autorise deux expériences complémentaires. Les fortes conditions hors équilibre régnant au sein du cœur isentropique des jets libres hypersoniques, température vibrationnelle très élevée et rotationnelle très basse, permettent de simplifier les spectres infrarouges facilitant une étude des bandes chaudes difficile à réaliser dans des conditions d'équilibre thermodynamique. La seconde expérience consiste à sonder une couche post-choc créée par un obstacle placé sur l'axe de l'écoulement. Les spectres ainsi produits présentent des transitions impliquant de hauts niveaux d'énergies rotationnelles, transitions absentes des jets libres hypersoniques.

Dans une première partie, nous reviendrons sur les notions théoriques nécessaires à la compréhension des concepts abordés dans ce manuscrit dont le lecteur averti pourra se dispenser. Une deuxième partie est consacrée à la mise en place du nouveau dispositif et des méthodes numériques et expérimentales permettant de caractériser les écoulements produits. Enfin, dans une troisième partie, nous appliquerons les méthodes validées dans la partie 2 pour générer des résultats sur la dynamique et la structure des écoulements, sur la relaxation collisionnelle du CO et sur la spectroscopie haute température du méthane.

10. d'où l'appellation zone de silence

11. Acronyme anglais pour Cavity Ring-Down Spectroscopy

Bibliographie

- I. CHERCHNEFF : The formation of polycyclic aromatics hydrocarbons in evolved circumstellar environment. *In* C. JOBLIN et A.G.G.M. TIELENS, éditeurs : *PAHs and the universe*, EAS, 2010.
- I. CHERCHNEFF : The inner wind of IRC+10216 revisited : New exotic chemistry and diagnostic for dust condensation in carbon stars. *Astronomy & Astrophysics*, 2012.
- P. DEROO, M. R. SWAIN et G. VASISH : NICMOS transmission spectroscopy of HD 189733b : controversy becomes confirmation. *Arxiv*, 2010.
- A. DIZIERE : *Astrophysique de Laboratoire avec les lasers de haute énergie et de haute puissance : des chocs radiatifs aux jets d'étoiles jeunes*. Thèse de doctorat, Ecole Polytechnique, 2012.
- ENCYCLOPÆDIA BRITANNICA : Molecular Beams.
- M. FOURNIER : *Reactivity of C₃N and C₂H at low temperature : applications for the Interstellar Medium and Titan*. Thèse de doctorat, Université de Rennes 1, 2014.
- W. GERLACH et O. STERN : Der experimentelle nachweis der richtungsquantelung im magnetfeld. *Zeitschrift für Physik*, 9:349–352, 1922.
- H. KALLMANN et F. REICHE : Über den durchgang bewegter moleküle durch inhomogene kraftfelder. *Zeitschrift für Physik*, 6:352–375, 1921.
- N. MADHUSUDHAN, J. HARRINGTON, K. STEVENON, S. NYMEYER, C. CAMPO, P. WHEATLEY et D. DEMING : High C/O ration and weak thermal inversion in the atmosphere of Exoplanet WASP-12b. *The Astrophysical Journal Letters*, 2010.
- M. MAYOR et D. QUELOZ : A Jupiter-mass companion to a solar-type star. *Nature*, 378:355–359, 1995.
- J. D. SAVEE, T. M. SELBY, O. WELZ, C. A. TAAJES et D. L. OSBORN : Time- and isomer-resolved measurements of sequential addition of acetylene to the propargyl radical. *Journal of Physical Chemistry Letters*, 2015.
- M. R. SWAIN, P. DEROO, C. A. GRIFFITH, G. TINETTI, A. THATTE, G. VASISHT, P. CHEN, P. BOUWMAN, I. J. CROSSFIELD, D. ANGERHAUSEN, C. AFONSO et T. HENNING : A ground-based near-infrared emission spectrum of the exoplanet HD189733b. *Nature*, 463:637–639, 2010.
- M. R. SWAIN, G. TINETTI, G. VASISHT, P. DEROO, C. A. GRIFFITH, P. BOUWMAN, P. CHEN, Y. YUNG, A. BURROWS, L. R. BROWN, J. MATTHEWS, J.F. ROWE, R. KUSCHING et A. ANGERHAUSEN : Water, methane and carbon dioxide present in the dayside spectrum of the exoplanet HD 209458b. *The Astrophysical Journal*, 704:1616–1621, 2009a.

- M. R. SWAIN, G. VASISHT et G. TINETTI : The presence of methane in the atmosphere of an extrasolar planet. *Nature*, 452:329–331, 2008.
- M. R. SWAIN, G. VASISHT, G. TINETTI, J. BOUWMAN, Pin CHEN, Y. YUNG, D. DEMING et P. DEROO : Molecular Signatures in the Near-Infrared Dayside Spectrum of HD 189733b. *The Astrophysical Journal Letters*, 690(2):L114, 2009b.
- G. TINETTI, P. DEROO, M. R. SWAIN, C. A. Griffith and G. VASISHT, L. R. BROWN, C. BURKE et P. MCCULLOUGH : Probing the terminator region atmosphere of the hot-jupiter XO-1b with transmission spectroscopy. *The Astrophysical Journal Letters*, 2010.
- G. TINETTI, A. VIDAL-MADJAR, M.-C. LIANG, J.-P. BEAULIEU, Y. YUNG, S. CAREY, R. J. BARBER, J. TENNYSON, I. RIBAS, N. Allard G. E. Ballester D. K. SING et F. SELSIS : Water vapor in the atmosphere of a transiting extrasolar planet. *Nature*, 448:169–171, 2007.

Première partie

Jets libres hypersoniques et astrophysique de laboratoire

Chapitre 1

Modèles de mise en mouvement d'un fluide

Sommaire

1.1	Ecoulements supersoniques	13
1.1.1	Régimes d'écoulement	13
1.1.2	Equations bilan	13
1.1.2.1	Conservation de la masse (équation de continuité)	14
1.1.2.2	Conservation de la quantité de mouvement	16
1.1.2.3	Conservation de l'énergie	17
1.2	Fluide parfait compressible	19
1.2.1	Equations d'Euler	19
1.2.2	Modélisation du cœur isentropique	20
1.2.2.1	Enthalpie de l'écoulement	20
1.2.2.2	Propriétés thermodynamiques	22
1.2.2.3	Paramètres au col	24
1.2.3	Ondes de choc et ondes de raréfaction	24
1.2.3.1	Ondes de choc droit	25
1.2.3.2	Onde de choc oblique	27
1.3	Fluide réel compressible	28
1.3.1	Modèle de Navier-Stokes	28
1.3.1.1	Loi de Newton-Stokes	28
1.3.1.2	Loi de Fourier	28
1.3.1.3	Equations de Navier-Stokes	29
	Bibliographie	30

1.1 Ecoulements supersoniques

1.1.1 Régimes d'écoulement

Les jets libres sont régis par les lois de l'hydrodynamique dans la mesure où ils peuvent être considérés comme un milieu continu. Un nombre sans dimension, appelé nombre de Knudsen K_n , permet de distinguer les différents régimes d'écoulement. Ce nombre se définit comme le rapport du libre parcours moyen λ sur la taille caractéristique du système étudié tel que :

$$K_n = \frac{\lambda}{L} = \frac{k_B T}{\sqrt{2\pi\sigma^2 P}} \times \frac{1}{L} \quad (1.1)$$

avec

- k_B [$J.K^{-1}$] : la constante de Boltzmann,
- T [K] : la température,
- P [Pa] : la pression,
- σ [m] : le diamètre des particules dans l'approximation des sphères dures.

Les frontières entre les différents régimes et les équations qui leur sont associées sont résumées dans le tableau suivant. Ces délimitations donnent une indication, un ordre de grandeur plutôt qu'une répartition parfaitement définie des différents régimes d'écoulements.

Régime	K_n	Equations
Régime continu	$K_n < 10^{-2}$	Euler
Écoulement avec glissement	$10^{-2} \leq K_n \leq 10^{-1}$	Navier-Stokes
Régime de transition	$10^{-1} \leq K_n \leq 10$	Boltzmann
Régime moléculaire libre	$K_n > 10$	Boltzmann

TABLE 1.1 – Régimes d'écoulement et équations associées en fonction du nombre de Knudsen.

Nous verrons que les jets libres présentent une évolution brutale du nombre de Knudsen (voir section 6.1.2.2) et sont concernés par au moins 3 de ces régimes.

1.1.2 Equations bilan

Cette partie résume les équations utilisées pour modéliser nos jets et comprendre d'où viennent les relations de conservations.

Une vision mésoscopique L'hydrodynamique consiste en premier lieu à considérer des volumes de fluides ni trop grands (macroscopiques) ni trop petits (microscopiques). Il s'agit donc d'étudier un volume mésoscopique dV . Deux approches permettent de remonter aux propriétés d'un écoulement :

- Approche Eulérienne : étude des propriétés d'un élément de volume fixe,
 - variable : $\vec{v}(\vec{r}, t)$ (\vec{r} la position de la particule dans l'espace cartésien et t le temps)
- Approche Lagrangienne : étude de l'évolution d'une particule fluide (élément de volume)
 - variable : $\vec{r}(\vec{r}_0, t)$ (\vec{r}_0 la position initiale de la particule).

Ces deux méthodes aboutissent aux mêmes résultats mais l'approche Eulérienne s'avère plus appropriée à la mécanique des fluides car il existe des conditions aux limites. Nous considérons donc un volume de fluide fixe dans un repère cartésien $dV = dx.dy.dz$.

1.1.2.1 Conservation de la masse (équation de continuité)

La variation par unité de temps de la masse m de fluide d'un volume V (eq.1.2) est égale au flux de masse entrant à travers sa section S (eq.1.3). Ici seul le flux convectif sera pris en compte.

$$\begin{aligned}
 m(t) &= \iiint \rho(t) dV \\
 m(t + dt) - m(t) &= \iiint \rho(t + dt) dV - \iiint \rho(t) dV \\
 \frac{\partial m}{\partial t} &= \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho(t) dV
 \end{aligned} \tag{1.2}$$

$$\begin{aligned}
 dm^2 &= \rho dS dl \\
 dm^2 &= \rho dS \vec{v} \cdot \vec{n} dt \\
 dm &= dt \iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS \\
 \frac{\partial m}{\partial t} &= \iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS
 \end{aligned} \tag{1.3}$$

en combinant 1.2 et 1.3 :

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho(t) dV = - \iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS \quad (\text{« - » car flux entrant}) \tag{1.4}$$

d'après le théorème de Green-Ostrogradsky (théorème de la divergence) :

$$\iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS = \iiint \operatorname{div}(\rho \vec{v}) dV \tag{1.5}$$

donc l'équation 1.4 devient :

$$\begin{aligned}
 \iiint \frac{\partial \rho}{\partial t} dV &= - \iiint \operatorname{div}(\rho \vec{v}) dV \\
 \frac{\partial \rho}{\partial t} &= -\operatorname{div}(\rho \vec{v})
 \end{aligned}$$

$$\boxed{\frac{\partial \rho}{\partial t} + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0} \quad \text{forme locale conservative} \quad (1.6)$$

Il est très simple de passer sous forme non conservative, c'est-à-dire, de réécrire la conservation de la masse d'un point de vue Lagrangien. La masse décrite sous forme de champ Eulérien s'écrit :

$$m = m(r, t)$$

Au bout d'un temps dt , la masse s'exprime :

$$\begin{aligned} m(t + dt) &= m(r + dr, t + dt) \\ &= m(r + vdt, t + dt) \end{aligned}$$

avec v la vitesse de la particule. La dérivée particulière de la masse est la dérivée par rapport au temps, notée $\frac{Dm}{Dt}$, de la masse d'une particule de fluide (au sens Lagrangien). D'après les relations précédentes, la dérivée particulière de la masse volumique s'écrit (dans un espace unidimensionnel) :

$$\begin{aligned} \frac{D\rho}{Dt} &= \frac{\rho(r + vdt, t + dt) - \rho(r, t)}{dt} \\ &= v \frac{\partial \rho}{\partial r} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.7)$$

et donc, dans un espace à 3 dimensions :

$$\begin{aligned} \frac{D\rho}{Dt} &= v_x \frac{\partial \rho}{\partial x} + v_y \frac{\partial \rho}{\partial y} + v_z \frac{\partial \rho}{\partial z} + \frac{\partial \rho}{\partial t} \\ &= (\vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \rho + \frac{\partial \rho}{\partial t} \end{aligned} \quad (1.8)$$

Si on reprend l'équation 1.6 et qu'on décompose le second terme grâce à la formule d'analyse vectorielle classique :

$$\operatorname{div}(\rho \vec{v}) = \rho \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \rho \quad (1.9)$$

On obtient donc :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \rho \operatorname{div} \vec{v} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} \rho = 0 \quad (1.10)$$

Par identification des équations 1.8 et 1.10 :

$$\boxed{\frac{D\rho}{Dt} + \rho \operatorname{div} \vec{v} = 0} \quad \text{forme locale non conservative} \quad (1.11)$$

1.1.2.2 Conservation de la quantité de mouvement

La procédure pour retrouver l'équation de conservation de la quantité de mouvement p suit la même philosophie que celle pour exprimer l'équation de continuité. La variation par unité de temps de la quantité de mouvement est égale à la quantité de mouvement entrant à travers sa section S (qui peut être négative) auquel vient s'ajouter un terme source qui découle du Principe Fondamental de la Dynamique.

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho \vec{v} dV \quad (1.12)$$

$$\frac{\partial p}{\partial t} = \iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS \quad (1.13)$$

Cet apport de quantité de mouvement provient des forces extérieures exercées sur le volume de fluide. Ainsi, sous forme intégrale, l'équation de conservation s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho \vec{v} dV = - \iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS + \sum \vec{F}_{ext}$$

Il existe deux types de forces s'exerçant sur notre système :

- forces surfaciques : actions de contact exercées par le fluide environnant
 $\vec{f}_S = \bar{\sigma} \vec{n}$ avec $\sigma = \sigma_n + \sigma_t$
 - σ_n : contraintes normales, correspondant généralement aux contraintes de pression,
 - σ_t : contraintes tangentielles, reliées aux contraintes visqueuses.
- forces volumiques : actions à distance liées à un champ extérieur caractérisé par une densité massique de force \vec{f}_V qui peuvent provenir :
 - du poids (le plus souvent)
 - des pseudo-forces d'inertie et de Coriolis en référentiel non-galiléen
 - des forces électriques.

D'où :

$$\sum \vec{F}_{ext} = \iiint_V d\vec{F}_V + \iint_S d\vec{F}_S \quad (1.14)$$

$$= \iiint_V \rho \vec{f}_V dV + \iint_S \rho \vec{f}_S dS \quad (1.15)$$

$$= \iiint_V \rho \vec{f}_V dV + \iint_S \rho \bar{\sigma} \vec{n} dS \quad (1.16)$$

Ainsi, l'équation de conservation de la quantité de mouvement sous sa forme locale conservative peut s'écrire :

$$\boxed{\frac{\partial \rho \vec{v}}{\partial t} = -\text{div}(\rho \vec{v} \vec{v}) + \text{div} \bar{\sigma} + \rho \vec{f}_V} \quad (1.17)$$

1.1.2.3 Conservation de l'énergie

Conservation de l'énergie totale Le bilan de conservation de l'énergie comporte comme pour celui de la quantité de mouvement un terme source. L'énergie ici étudiée nous est donnée par le premier principe de la thermodynamique pour un système fermé :

$$\Delta E = \Delta U + \Delta E_c = W + Q$$

- $\Delta U = \rho c_v T dV$: variation de l'énergie interne,
- $\Delta E_c = \rho \frac{v^2}{2} dV$: variation de l'énergie cinétique,
- W : travail des forces extérieures,
- Q : quantité de chaleur échangée.

L'énergie potentielle est ici négligée (étude de gaz). Exprimons ces énergies (Joule) pendant une intervalle de temps dt :

$$\frac{d(U + E_c)}{dt} = \dot{W} + \dot{Q} \quad (1.18)$$

- \dot{W} : puissance des forces extérieures,
- \dot{Q} : puissance thermique échangée.

L'adaptation de ce premier principe, décrivant un système fermé, à notre problème qui constitue un système ouvert passe par la prise en compte des termes convectifs déjà évoqués pour la masse et la quantité de mouvement. Au final, la forme intégrale de la conservation de l'énergie s'écrit :

$$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho \left(u + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) dV = - \iint \rho \left(u + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) \vec{v} \cdot \vec{n} dS + \dot{W} + \dot{Q} \quad (1.19)$$

Afin de simplifier la notation, l'énergie totale sera écrite $e = u + \frac{v^2}{2} = c_v T + \frac{v^2}{2}$, ainsi

$$\dot{W} = \iiint \rho \vec{f}_v dV + \iint \vec{v} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}) dS \quad (1.20)$$

$$\dot{Q} = - \iint \vec{q} \cdot \vec{n} dS \quad (1.21)$$

En réutilisant le théorème de Green-Ostrogradsky, on obtient :

$$\boxed{\frac{\partial \rho e}{\partial t} = -\text{div}(\rho e \vec{v}) + \text{div}(\vec{v} \vec{\sigma} \cdot \vec{v}) - \text{div}(\vec{q}) + \rho \vec{f}_v} \quad (1.22)$$

Les différentes manières d'exprimer les équations de conservation sont résumées dans le tableau suivant :

Forme intégrale	$\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho(t) dV = - \iint \rho \vec{v} \cdot \vec{n} dS$ $\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho \vec{v} dV = - \iint \rho \vec{v} \vec{v} \cdot \vec{n} dS + \iiint_V \rho \vec{f}_V dV + \iint_S \rho \vec{\sigma} \vec{n} dS$ $\frac{\partial}{\partial t} \iiint \rho \left(u + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) dV = - \iint \rho \left(u + \frac{\vec{v}^2}{2} \right) \vec{v} \cdot \vec{n} dS + \iiint \rho \vec{f}_V dV + \iint \vec{v} \cdot (\vec{\sigma} \cdot \vec{n}) dS - \iint \vec{q} \cdot \vec{n} dS$	cons. masse cons. qt. mouv. cons. énergie
Forme locale conservative (Approche Eulérienne)	$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \text{div}(\rho \vec{v}) = 0$ $\frac{\partial \rho v}{\partial t} + \text{div}(\rho \vec{v} \vec{v}) = \text{div} \vec{\sigma} + \rho \vec{f}_V$ $\frac{\partial \rho e}{\partial t} + \text{div}(\rho e \vec{v}) = \text{div}(\vec{v} \vec{\sigma} \cdot \vec{v}) - \text{div}(\vec{q}) + \rho \vec{f}_V$	cons. masse cons. qt. mouv. cons. énergie
Forme locale non conservative (Approche Lagrangienne)	$\frac{D\rho}{Dt} = -\rho \text{div}(\vec{v})$ $\rho \frac{Dv}{Dt} = \text{div} \vec{\sigma} + \rho \vec{f}_V$ $\rho \frac{De}{Dt} = \text{div}(\vec{v} \vec{\sigma} \cdot \vec{v}) - \text{div}(\vec{q})$	cons. masse cons. qt. mouv. cons. énergie

TABLE 1.2 – Différentes manières d'exprimer les équations bilans.

Variation de l'énergie cinétique L'expression traduisant la variation de l'énergie cinétique peut-être dérivée de l'équation du mouvement. Après réarrangement de l'équation locale de la conservation de la quantité de mouvement et injection de l'équation de continuité nous obtenons l'expression suivante :

$$\underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \frac{v^2}{2} \right)}_{\text{taux d'augmentation de l'énergie cinétique par unité de volume}} + \underbrace{\text{div} \left(\rho \frac{v^2}{2} \vec{v} \right)}_{\text{taux d'addition de l'énergie cinétique par convection par unité de volume}} = \underbrace{-\text{div}(p\vec{v})}_{\text{taux de travail exercé par la pression extérieure sur le fluide}} - \underbrace{p \text{div}(\vec{v})}_{\text{taux de conversion réversible de l'énergie cinétique en énergie interne}} + \underbrace{p \text{div}(\vec{\sigma}_t \vec{v})}_{\text{taux de travail exercé par les forces visqueuses sur le fluide}} - \underbrace{\vec{\sigma}_t : \overline{\text{grad}} \vec{v}}_{\text{taux de conversion irréversible de l'énergie cinétique en énergie interne}} \quad (1.23)$$

Variation de l'énergie interne En développant, l'expression de la conservation de l'énergie totale, nous obtenons :

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{\partial}{\partial t} \left(\rho \frac{v^2}{2} + \rho u \right)}_{\text{taux d'augmentation de l'énergie par unité de volume}} + \underbrace{\operatorname{div} \left(\rho \frac{v^2}{2} \vec{v} + \rho u \vec{v} \right)}_{\text{taux d'addition de l'énergie par convection par unité de volume}} \\
 &= \underbrace{-\operatorname{div}(p\vec{v})}_{\text{taux de travail exercé par la pression extérieure sur le fluide}} + \overbrace{\operatorname{div}(\vec{v}\vec{\sigma}_t \cdot \vec{v})}^{\operatorname{div}(\vec{v}\vec{\sigma}_t \cdot \vec{v})} + \underbrace{p\operatorname{div}(\vec{v})}_{\text{taux de travail exercé par les forces visqueuses sur le fluide}} - \underbrace{\operatorname{div}(\vec{q})}_{\text{taux d'addition d'énergie par conduction thermique par unité de volume}} \quad (1.24)
 \end{aligned}$$

par soustraction de l'équation 1.24 par 1.23, on obtient

$$\begin{aligned}
 & \underbrace{\frac{\partial(\rho u)}{\partial t}}_{\text{taux d'augmentation de l'énergie par unité de volume}} + \underbrace{\operatorname{div}(\rho u \vec{v})}_{\text{taux d'addition de l'énergie par convection par unité de volume}} = - \underbrace{p\operatorname{div}(\vec{v})}_{\text{taux de travail exercé par la pression extérieure sur le fluide}} - \underbrace{(\vec{\sigma}_t : \overrightarrow{\operatorname{grad}}(\vec{v}))}_{\text{taux de travail exercé par les forces visqueuses sur le fluide}} - \underbrace{\operatorname{div}(\vec{q})}_{\text{taux d'addition d'énergie par conduction thermique par unité de volume}} \quad (1.25)
 \end{aligned}$$

1.2 Fluide parfait compressible

1.2.1 Equations d'Euler

Les équations d'Euler, permettant de décrire un écoulement dense ($Kn < 10^{-2}$, voir tableau 1.1), s'obtiennent à partir des équations de conservation étudiées précédemment que l'on va simplifier en supposant un fluide parfait : on néglige la viscosité et la conductivité thermique. Ainsi, ne sont prises en compte que les contraintes surfaciques normales qui correspondent aux forces de pressions : $\vec{\sigma}_n = -p\vec{1}$. De plus, la seule force volumique qui interagit avec notre écoulement est le poids ($\vec{f}_V = \vec{g}$) que nous pourrions négliger. En combinant les formes locales conservatives et non conservatives, on aboutit aux équations d'Euler :

$$\frac{\partial}{\partial t} \rho + \operatorname{div}(\rho \vec{v}) = 0 \quad (1.26)$$

$$\frac{\rho \partial \vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}) \vec{v} = -\overrightarrow{\operatorname{grad}} p + \rho \vec{g} \quad (1.27)$$

$$\rho \frac{\partial e}{\partial t} + \rho(\vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}) e = -\operatorname{div}(p\vec{v}) + \rho \vec{g} \cdot \vec{v} \quad (1.28)$$

1.2.2 Modélisation du cœur isentropique

La simple détente d'un gaz dans une enceinte basse pression est un processus qui s'effectue sans échange de travail utile avec l'extérieur ($\dot{W} = 0$) mais également sans échange de chaleur ($\dot{Q} = 0$). Par ailleurs, en l'absence de forte condensation, la détente est supposée réversible dans sa partie centrale, baptisée cœur isentropique, ce qui revient à négliger la conductivité thermique ($\kappa = 0$) et la viscosité du gaz ($\nu = 0$). Bien entendu, ce critère de réversibilité n'existe plus dans les couches visqueuses périphériques. Enfin, l'écoulement est stationnaire (régime permanent) et considéré comme unidirectionnel (suivant l'axe x). Ici les forces volumiques peuvent également être négligées :

$$\frac{d(\rho v_x)}{dx} = 0 \quad (1.29)$$

$$\rho v_x \frac{dv_x}{dx} = -\frac{dp}{dx} \quad (1.30)$$

$$\rho(\vec{v} \cdot \text{grad})e = -p \frac{dv_x}{dx} \quad (1.31)$$

Ces hypothèses permettent de simplifier considérablement les équations bilans (équations d'Euler) et ainsi d'accéder simplement aux paramètres thermodynamiques du cœur isentropique.

1.2.2.1 Enthalpie de l'écoulement

Faisons apparaître l'enthalpie H dépendant de l'énergie interne U et du travail des forces de pression externes responsables de la mise en mouvement du gaz :

$$H = U + PV$$

ce qui donne par unité de volume :

$$h = u + \frac{p}{\rho}$$

Par conséquent

$$\frac{Du}{Dt} = \frac{Dh}{Dt} - \frac{1}{\rho} \frac{Dp}{Dt} + \frac{p}{\rho^2} \frac{D\rho}{Dt}$$

D'après l'équation de conservation de la masse :

$$\frac{D\rho}{Dt} + \rho \text{div}(\vec{v}) = 0$$

on obtient :

$$\frac{Du}{Dt} = \frac{Dh}{Dt} - \frac{1}{\rho} \frac{Dp}{Dt} - \frac{p}{\rho} \text{div}(\vec{v})$$

En supprimant les termes visqueux et de chaleur, l'équation 1.25 se réécrit :

$$\frac{\partial(\rho u)}{\partial t} + \text{div}(\rho u \vec{v}) = -p \text{div}(\vec{v})$$

Pour simplifier les opérations, passons à une description Lagrangienne :

$$\rho \frac{Du}{Dt} = -p \operatorname{div}(\vec{v})$$

Ainsi, la variation de l'enthalpie s'écrit (sous forme locale particulière) :

$$\rho \frac{Dh}{Dt} = \frac{Dp}{Dt}$$

sachant, comme démontré plus haut, que $\frac{D}{Dt} = \frac{\partial}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}$

$$\rho \left(\frac{\partial h}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}} h \right) = \frac{\partial p}{\partial t} + \vec{v} \cdot \overrightarrow{\operatorname{grad}}(p)$$

Sous l'hypothèse d'un écoulement stationnaire unidirectionnel et avec $h = c_p T$ où c_p constant :

$$\rho v_x c_p \frac{dT}{dx} = v_x \frac{dp}{dx}$$

$$\rho c_p \frac{dT}{dx} = \frac{dp}{dx}$$

En comparant cette équation avec celle de la conservation de la quantité de mouvement :

$$\rho c_p \frac{dT}{dx} = -v_x \frac{dv_x}{dx} \quad (1.32)$$

qui donne directement par intégration :

$$c_p T_{i0} = c_p T + \frac{v^2}{2} \quad (1.33)$$

avec T_{i0} la température totale (du réservoir). Cette relation nous donne de nombreuses informations sur notre écoulement. Pour rappel, compte tenu de nos hypothèses de départ, les relations extraites ne sont applicables qu'au seul cœur isentropique. Ainsi l'enthalpie (massique) d'arrêt (ou de stagnation), caractérisant les régions où la vitesse du gaz est nulle (réservoir), correspond à la fraction d'énergie interne susceptible d'être convertie en énergie cinétique. L'enthalpie tient implicitement compte des forces de pression extérieures s'exerçant sur le fluide, c'est la raison pour laquelle elle est préférée à l'énergie interne pour décrire les écoulements. Cette mise en mouvement est accompagnée d'une diminution drastique de la température cinétique (de translation). Cette dernière propriété est centrale dans notre étude puisque c'est cette diminution de température que nous allons utiliser pour analyser nos gaz portés initialement à haute température. L'équation 1.33 nous permet d'appréhender la vitesse limite v_∞ de notre gaz. Lorsque toute l'énergie interne s'est transformée en énergie cinétique, nous pouvons établir la relation suivante :

$$v_\infty = \sqrt{2c_p T_{i0}} \quad (1.34)$$

avec

$$c_p = \frac{r\gamma}{(\gamma - 1)} \quad (1.35)$$

avec $r = R/\mathcal{M}$, valeur massique de la constante des gaz parfaits, R constante des gaz parfaits, \mathcal{M} masse molaire de l'espèce considérée et $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$, le rapport des capacités calorifiques du gaz considéré dont la valeur dépend, en première approximation, de la nature du gaz (5/3, 7/5 et 9/7 pour un gaz monoatomique, diatomique et polyatomique respectivement).

Pour un gaz donné, plus la température du réservoir sera importante, plus la vitesse maximale atteignable sera grande. Enfin pour la suite de notre étude, nous pouvons simplifier les équations de conservation en faisant apparaître le débit massique à travers une surface A :

$$\dot{m} = \rho v A = Cst \quad (1.36)$$

$$\rho v dv = -dP \quad (1.37)$$

$$c_p dt + v dv = 0 \quad (1.38)$$

1.2.2.2 Propriétés thermodynamiques

La vitesse de l'écoulement étant supérieure à la vitesse locale (a) du son, les ondes de pression aval, c'est-à-dire l'information provenant du milieu extérieur, se propagent à une vitesse inférieure à celle du jet de gaz. Ainsi, le milieu extérieur ne peut exercer d'influence sur le cœur de notre jet. Une des conséquences de ce phénomène est qu'une baisse de pression de la chambre d'expansion n'aura aucune influence sur le débit massique de l'écoulement supersonique. Seule la position des ondes de choc qui enveloppe la cœur se verra affectée.

On comprend alors que la vitesse du son est un paramètre important. Nous allons exprimer cette vitesse à partir de l'équation de conservation de la dynamique, en supposant que la section est constante et que la vitesse étudiée est celle du son :

$$\rho v = \rho a = (\rho + d\rho).(a + dv) \quad (1.39)$$

$$\rho dv = -a d\rho \quad (1.40)$$

En remplaçant cette expression dans l'équation de conservation de la quantité de mouvement (éq. 1.37), on obtient :

$$a^2 = \left(\frac{\partial p}{\partial \rho} \right)_S \quad (1.41)$$

La propagation des ondes acoustiques est un phénomène adiabatique (pas d'échange de chaleur) et réversible (le milieu retrouve ses caractéristiques thermodynamiques, pression, température, densité, après le passage de la perturbation). Il s'agit par conséquent d'un processus qui se produit à entropie constante (processus isentropique), d'où le S en indice dans l'équation 1.41. **L'équation des gaz parfait** nous donne :

$$\frac{p}{\rho} = rT \quad (1.42)$$

La **loi de Laplace** (valable pour un gaz parfait au cours d'un processus isentropique) s'écrit :

$$\frac{p}{\rho^\gamma} = cst \quad (1.43)$$

En combinant les équations 1.41 et 1.42 la vitesse du son au sein d'un gaz parfait se réécrit :

$$a = \sqrt{\gamma rT} \quad (1.44)$$

Nous introduisons ainsi un nouveau paramètre, le nombre de Mach, rapport entre la vitesse locale v du fluide et la vitesse a du son :

$$\boxed{M = \frac{v}{a}} \quad (1.45)$$

En associant les équations (éq. 1.44) et (éq. 1.45), le nombre de Mach s'écrit :

$$M = \frac{v}{\sqrt{\gamma rT}} \quad (1.46)$$

Cette expression traduit la compétition entre deux énergies : l'énergie cinétique d'ensemble du fluide et l'énergie interne liée à l'agitation thermique aléatoire des molécules. Par conséquent, un nombre de Mach élevé correspond au transfert d'une grande quantité d'énergie interne du fluide vers l'énergie cinétique liée à son mouvement d'ensemble dirigé.

En combinant les équations 1.33, 1.44 et 1.45, l'équation de conservation de l'énergie fait apparaître le nombre de Mach :

$$\boxed{\frac{T}{T_{i0}} = \frac{1}{1 + \frac{\gamma-1}{2} M^2}} \quad (1.47)$$

où T_{i0} correspond à la température totale ou de stagnation (le i rappelle qu'il s'agit des conditions génératrices). Cette équation au sein de laquelle on insère la relation des gaz parfait 1.42, et la loi de Laplace 1.43 nous permet d'exprimer l'ensemble des paramètres thermodynamiques (la pression P , la masse volumique ρ , la densité n et la température T) du cœur isentropique de notre jet en fonction des conditions génératrices :

$$\boxed{\frac{P}{P_{i0}} = \left(\frac{\rho}{\rho_{i0}}\right)^\gamma = \left(\frac{n}{n_{i0}}\right)^\gamma = \left(\frac{T}{T_{i0}}\right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}} \quad (1.48)$$

De même en combinant les équations 1.44, 1.45 et 1.47, l'évolution de la vitesse de l'écoulement est donnée par :

$$\boxed{v = M\sqrt{\gamma rT_{i0}}} \quad (1.49)$$

Le nombre de Mach joue donc un rôle majeur puisque la détermination de sa valeur en tout point de l'écoulement permet de remonter à l'ensemble des paramètres thermodynamiques. Nous verrons dans un prochain chapitre (voir section 5.1) l'expression analytique qui décrit l'évolution du nombre de Mach pour une détente de type jet libre.

1.2.2.3 Paramètres au col

En sortie de réservoir, au niveau du col, le nombre de Mach est supposé égal à 1 ($M^* = 1$). A partir des expressions 1.47 et 1.48, nous pouvons retrouver les valeurs des différents paramètres thermodynamiques du gaz au niveau du col sonique (repérés par un astérisque) :

— Température T^* :

$$T^* = \frac{2T_{i0}}{\gamma + 1} \quad (1.50)$$

— la pression P^* :

$$P^* = P_{i0} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma - 1}} \quad (1.51)$$

— la masse volumique ρ^* :

$$\rho^* = \rho_{i0} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{1}{\gamma - 1}} \quad (1.52)$$

— la vitesse de l'écoulement v^*

$$v^* = \gamma r 2T_{i0} \left(\frac{1}{\gamma + 1} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.53)$$

Le gaz ayant atteint la vitesse du son au col, cet écoulement « choqué » ne peut subir l'influence du milieu aval. Ainsi le débit massique ne peut dépendre que des conditions amont, c'est-à-dire du réservoir. Ainsi l'expression 1.36, nous donne directement l'expression suivante :

$$\dot{m}^* = P_{i0} A^* \left[\frac{\gamma}{r T_{i0}} \left(\frac{2}{\gamma + 1} \right)^{\frac{\gamma + 1}{\gamma - 1}} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (1.54)$$

1.2.3 Ondes de choc et ondes de raréfaction

La compétition entre les ondes de choc et les ondes de raréfaction est à la base de la structure du jet supersonique. Alors que les ondes de raréfaction vont contribuer à la formation du cœur isentropique, les ondes de choc tendent à en limiter l'extension spatiale. Dans le chapitre 9, nous exploiterons les propriétés des ondes de choc droites pour élever brutalement la température de nos écoulements hypersoniques.

Train d'onde de raréfaction Nous pouvons modéliser l'émission d'une onde de raréfaction comme un train d'onde, c'est-à-dire en discrétisant le problème comme une succession d'émission de $OR(t)$ ¹ à différents temps t espacés d'un temps τ . L'onde de détente $OR(t)$ va perturber le milieu, diminuant la pression $P(t) < P(0)$ (et la masse volumique) sur son passage. L'onde qui lui succède va rencontrer un milieu moins dense, ainsi la vitesse du son, et par conséquent celle de l'onde de raréfaction, diminuent. Au final, on observera une diminution de la célérité des ondes, entraînant un étalement du front en un faisceau d'ondes de détente.

Les ondes de raréfaction prennent naissance sur les bords de l'orifice de sortie du réservoir et sont représentées par un faisceau de ligne de Mach divergentes menant à une détente continue. L'angle α entre la direction de l'écoulement et une ligne de Mach est donné par :

$$\alpha = \sin^{-1} \left(\frac{1}{M} \right) \quad (1.55)$$

Train d'onde de compression Les ondes de choc résultent de la rencontre entre le gaz de l'écoulement supersonique et le gaz résiduel de la chambre d'expansion. Les ondes de choc sont dues à un train d'onde de compression qui vont, par modifications successives du milieu de propagation (phénomène inverse à celui du train d'onde de raréfaction), se superposer et conduire à un redressement du front d'onde provoquant le phénomène de choc.

1.2.3.1 Ondes de choc droit

Le choc droit ou normal résulte d'une onde de choc plane orthogonale à la direction de l'écoulement. Au passage de cette discontinuité, les propriétés thermodynamiques du gaz subissent un saut de valeur qu'il est possible de quantifier.

Equations de conservation locales En supposant que nous sommes toujours en présence d'un fluide parfait en écoulement permanent et unidirectionnel, l'intégration des équations d'Euler que nous avons mises en évidence précédemment (éq. 1.29, 1.30 et 1.32) nous amène aux relations locales de conservations nécessaires à la quantification des paramètres thermodynamiques en aval de l'onde de choc :

$$\text{équation de continuité locale : } \rho_1 v_1 = \rho_2 v_2 \quad (1.56)$$

$$\text{conservation de la dynalpie : } P_1 + \rho_1 v_1^2 = P_2 + \rho_2 v_2^2 \quad (1.57)$$

$$\text{conservation de l'enthalpie : } c_p T_1 + \frac{v_1^2}{2} = c_p T_2 + \frac{v_2^2}{2} \quad (1.58)$$

où les indices 1 et 2 font respectivement référence à la région amont et aval de l'onde de choc.

1. OR : onde de raréfaction

Relation de Prandtl du choc droit L'équation 1.58 exprimant la conservation de l'enthalpie à la traversée du choc peut-être exprimée en fonction de la vitesse locale du son :

$$c_p T = c_p \frac{\gamma r T}{\gamma r} = c_p \frac{a^2}{\frac{c_p}{c_v} (c_p - c_v)} = \frac{a^2}{\gamma - 1} \quad (1.59)$$

En faisant apparaître la vitesse du son au passage du choc (a_c) qui équivaut à la vitesse du gaz car au niveau du choc le nombre de Mach est égal à 1, l'équation 1.58 se réécrit comme suit :

$$\frac{a_1^2}{\gamma - 1} + \frac{v_1^2}{2} = \frac{a_2^2}{\gamma - 1} + \frac{v_2^2}{2} = \frac{\gamma + 1}{\gamma - 1} \frac{a_c^2}{2} \quad (1.60)$$

En combinant cette équation avec les deux autres relations de conservation (équ. 1.56 et 1.57), on obtient une relation entre les vitesses de part et d'autre du choc, appelée **relation de Prandtl** :

$$\boxed{v_1 v_2 = a_c^2} \quad (1.61)$$

Relation entre les propriétés thermodynamiques de part et d'autre du choc : En combinant cette relation de Prandtl avec l'équation 1.60 au préalable divisée par la vitesse locale du gaz membre à membre, le nombre de Mach aval est relié à celui de l'écoulement par la formule suivante :

$$\boxed{M_2^2 = \frac{(\gamma - 1)M_1^2 + 2}{2\gamma M_1^2 + 1 - \gamma}}$$

De même, à partir des équations de conservation locales et de la relation de Prandtl, nous obtenons les expressions reliant les valeurs amont et aval du choc pour la pression, la masse volumique et la température :

$$\frac{P_2}{P_1} = 1 + \frac{2\gamma}{\gamma + 1} (M_1^2 - 1) \quad (1.62)$$

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{(\gamma + 1)M_1^2}{(\gamma - 1)M_1^2 + 2} \quad (1.63)$$

$$\frac{T_2}{T_1} = \frac{(2\gamma M_1^2 + 1 - \gamma)[(\gamma - 1)M_1^2 + 2]}{(\gamma + 1)^2 M_1^2} \quad (1.64)$$

ainsi que la vitesse en fonction des données génératrices :

$$v_2 = \sqrt{2c_p T_{i0} \left(1 - \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right)} \quad (1.65)$$

L'association des équations 1.62 et 1.63 nous amène à la **relation d'Hugoniot** à la traversée d'une onde de choc droite :

$$\boxed{\frac{\rho_2}{\rho_1} = \frac{1 + \frac{\gamma+1}{\gamma-1} \frac{P_2}{P_1}}{\frac{\gamma+1}{\gamma-1} + \frac{P_2}{P_1}}} \quad (1.66)$$

Cette relation diffère de l'**équation de Laplace** valable dans le cas d'un écoulement isentropique qui sous forme locale s'exprime comme suit :

$$\frac{\rho_2}{\rho_1} = \left(\frac{P_2}{P_1} \right)^{\frac{1}{\gamma}} \quad (1.67)$$

Cette incompatibilité entre ces deux résultats s'explique par le caractère non isentropique de l'écoulement à la traversée du choc entraînant également un saut des conditions génératrices.

Position du disque de Mach Des équations empiriques permettent de retrouver la position du disque de Mach, onde de choc droite perpendiculaire à l'axe du jet, marquant la fin du cœur isentropique supersonique.

— Jet axisymétrique :

$$\delta_{\text{choc}} = \frac{x_{\text{choc}}}{d^*} = 0,67 \sqrt{\frac{P_{i0}}{P_{ch}}} \quad (1.68)$$

— Jet planaire de longueur d'ouverture L

$$\delta_{\text{choc}} = \frac{x_{\text{choc}}}{d^*} = 0,193 \left(\frac{P_{i0}}{P_{ch}} \right)^{1,11} \quad L/d^* \geq 1000 \quad (1.69)$$

Des modèles théoriques négligeant la viscosité mènent aux équations suivantes

— Jet axisymétrique :

$$\delta_{\text{choc}} = \frac{x_{\text{choc}}}{d^*} = 0,896 \sqrt{\frac{\gamma P_0}{P_{ch}}} \quad (1.70)$$

— Jet planaire de longueur d'ouverture L

$$\delta_{\text{choc}} = \frac{x_{\text{choc}}}{d^*} = 1,23 \left(\frac{P_0}{P_{ch}} \right)^{0,775} \quad (1.71)$$

1.2.3.2 Onde de choc oblique

Entre le col de la buse de sortie et le disque de Mach, le cœur isentropique est protégé du milieu résiduel par des ondes de choc obliques. A une distance donnée de la buse de sortie du réservoir, l'augmentation du nombre de Mach avec la distance à l'axe du jet se fait de moins en moins importante menant à une convergence des lignes de Mach qui se traduit par une onde de choc oblique.

les équations locales Les équations locales de conservation entre les régions aval (1) et amont (2) du choc s'écrivent :

$$\text{continuité : } \rho_1 v_{n1} = \rho_2 v_{n2} \quad (1.72)$$

$$\text{Dynamique (n) : } P_1 + \rho_1 v_{n1}^2 = P_2 + \rho_2 v_{n2}^2 \quad (1.73)$$

$$\text{Dynamique (t) : } v_{t1} = v_{t2} \quad (1.74)$$

$$\text{Energie : } c_p T_1 + \frac{v_{n1}^2 + v_{t1}^2}{2} = c_p T_2 + \frac{v_{n2}^2 + v_{t2}^2}{2} \quad (1.75)$$

avec n et t les composantes normale et tangentielle au choc oblique.

Relation de Prandtl du choc oblique De la même manière que nous l'avons fait pour le choc droit (éq. 1.61), il est possible de déduire une relation entre les vitesses de part et d'autre du choc, la **relation de Prandtl du choc oblique** :

$$\boxed{v_{n1} v_{n2} = a_c^2 - \frac{\gamma - 1}{\gamma + 1} v_t^2} \quad (1.76)$$

1.3 Fluide réel compressible

1.3.1 Modèle de Navier-Stokes

Les équations de Navier-Stokes, contrairement à celles d'Euler, ne postulent pas les hypothèses simplificatrices qui ont conduit aux équations bilans énoncées ci-dessus. Dans le cas des équations de Navier-Stokes compressibles, le fluide est supposé newtonien, i.e. la loi de contrainte est linéaire avec la viscosité qui tient le rôle de constante de proportionnalité. Enfin, la conductivité thermique est prise en compte.

1.3.1.1 Loi de Newton-Stokes

La loi de Newton-Stokes introduit une contrainte tangentielle d'origine visqueuse s'ajoutant à la contrainte normale de pression.

$$\bar{\bar{\sigma}}_t = 2\mu\bar{\bar{S}} - \frac{2}{3}\mu\text{div}(\vec{v})\bar{\bar{I}}$$

avec μ la viscosité dynamique (second coefficient de Lamé) et $\bar{\bar{S}}$ le tenseur de vitesse de déformation.

1.3.1.2 Loi de Fourier

Le modèle de Navier-Stokes résume l'échange de chaleur à un transport conductif (ou diffusif). Cette diffusion thermique se traduit par un flux d'énergie transporté non pas par un mouvement global de fluide, mais grâce aux mouvements à l'échelle

microscopique. La densité de flux énergétique \vec{q} correspondant à ce phénomène est donnée par la loi de Fourier :

$$\vec{q} = -\kappa \overrightarrow{\text{grad}T}$$

Cette équation traduit que la direction du flux de chaleur est opposée au gradient de température $\overrightarrow{\text{grad}T}$ et que sa norme est proportionnelle au coefficient de conductivité thermique κ du milieu exprimé en $W.m^{-1}.K^{-1}$.

1.3.1.3 Equations de Navier-Stokes

D'après les équations bilans, les lois fondant le modèle de Navier-Stokes et les approximations inhérentes à notre problématique (forces volumiques négligeables), nous pouvons exprimer les équations de Navier-Stokes sur lesquelles s'appuient les logiciels CFD² (Fluent et OpenFOAM) que nous avons utilisés intensivement pour simuler nos écoulements (cf. section 5.2).

$$\frac{\partial}{\partial t}\rho + \text{div}(\rho\vec{v}) = 0 \quad (1.77)$$

$$\frac{\rho\partial\vec{v}}{\partial t} + \rho(\vec{v}.\overrightarrow{\text{grad}})\vec{v} = -\overrightarrow{\text{grad}p} + \text{div}(\overline{\overline{\sigma}}_t) \quad (1.78)$$

$$\rho\frac{\partial e}{\partial t} + \rho(\vec{v}.\overrightarrow{\text{grad}})e = -\overrightarrow{\text{grad}p}\vec{v} + \text{div}(\overline{\overline{\sigma}}_t\vec{v}) \quad (1.79)$$

2. Acronyme anglais pour *Computational Fluid Dynamics* ou en français : Mécanique des Fluides Numériques

Bibliographie

- H. ASHKENAS et F. S. SHERMAN : The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels. *In* J. H. De LEEUW, éditeur : *Proceeding of the fourth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, volume 2, pages 84–105, New-York, 1966. Academic Press.
- R. B. BIRD, W. E. STEWART et E. N. LIGHTFOOT : *Transport phenomena*. 1960.
- Encyclopedia BRITANNICA : Molecular Beams.
- P. CHASSAING : *Mécanique des fluides, Eléments d'un premier parcours*. Collection POLYTECH de l'I.N.P. de Toulouse, 2e édition, 2000.
- R. GEORGES : Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier en écoulements de gaz raréfiés, 2005. HDR.

Chapitre 2

Spectroscopie infrarouge

Sommaire

2.1	Profils de raie	33
2.1.1	Elargissements homogènes	33
2.1.1.1	Elargissement naturel (émission spontanée) . . .	33
2.1.1.2	Elargissement collisionnel	34
2.1.2	Elargissements inhomogènes	35
2.1.2.1	Elargissement par Effet Doppler	35
2.2	Section efficace d'absorption et force d'oscillateur	37
2.2.1	Corps noir et Loi de Planck	37
2.2.2	Taux de transition et Règle d'or de Fermi.	38
2.2.3	Transition dipolaire électrique.	39
2.2.4	Coefficients d'Einstein	40
2.2.5	Intensité des transitions et niveaux non dégénérés	42
2.2.6	Intensité des transitions et niveaux dégénérés	43
2.2.7	Intensité et moment de transition	44
2.2.8	Transition rovibrationnelle et HITRAN	45
2.2.8.1	Intensité à toute température	46
2.2.8.2	Milieus hors équilibre thermodynamique	46
2.2.8.3	Energie de vibration	47
2.2.8.4	Energie de rotation	47
2.2.8.5	Fonction de partition vibrationnelle	48
2.2.8.6	Fonction de partition rotationnelle	48
2.2.8.7	Moment de transition	49
	Bibliographie	51

Les coefficients d'absorption enregistrés en spectroscopie CRDS sont les produits de la densité (n), de la section efficace d'absorption intégrée ($\bar{\sigma}_{ij}(T)$) à la température T et d'une fonction modélisant le profil des raies ($\phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij})$).

$$\alpha(\tilde{\nu}, T) = n\bar{\sigma}_{ij}(T)\phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij}) \quad (2.1)$$

Ces deux derniers paramètres reflètent les conditions thermodynamiques du milieu étudié qu'il s'agit d'extraire pour remonter aux caractéristiques du jet sondé.

2.1 Profils de raie

Les molécules composant un gaz n'absorbent pas la seule fréquence (monochromatique) correspondant à la transition entre 2 états quantiques. Cette dispersion des fréquences absorbées participant à la construction d'un profil de raie est régie par des phénomènes micro et macroscopiques. Ces élargissements sont classés en deux catégories : les élargissements homogènes et inhomogènes.

2.1.1 Elargissements homogènes

Dans le cas d'un élargissement homogène, toutes les molécules sont sensibles de la même manière à l'intensité incidente, quelle que soit son nombre d'onde.

2.1.1.1 Elargissement naturel (émission spontanée)

Le principe d'incertitude d'Heisenberg indique que la largeur finie d'un niveau d'énergie excité (δE_j) est liée à la durée de vie de l'atome dans cet état (τ_j) :

$$\delta E_j \tau_j \simeq \hbar \quad (2.2)$$

Ce temps de vie est directement relié au coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{ji} entre les niveaux j et i . La variation de population de particules dans un état excité (n_j) en l'absence de tout rayonnement suit la loi suivante :

$$\frac{dn_j}{dt} = - \sum_{j>i} A_{ji} n_j \quad (2.3)$$

on en déduit ainsi la décroissance exponentielle régissant l'évolution de cette population :

$$n_j(t) = n_j(0) \exp\left(-\frac{t}{\tau_j}\right) \quad (2.4)$$

avec le temps caractéristique :

$$\tau_j = \frac{1}{\sum_{j>i} A_{ji}} \quad (2.5)$$

En présence d'un rayonnement, le phénomène de désexcitation induite réduit la durée de vie du niveau excité

$$\tau_j = \frac{1}{\sum_{j>i} A_{ji} + B_{ji} U_\nu^\circ(\nu, T)} \leq \frac{1}{\sum_{j>i} A_{ji}} \quad (2.6)$$

avec $U_\nu^\circ(\nu, T)$ la densité spectrale d'énergie. Le profil est ici lorentzien :

$$\phi_L^{nat}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{nat.HWHM}}{\gamma_{nat.HWHM}^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij})^2} \quad (2.7)$$

et prend en compte le temps de vie des deux niveaux participant à la transition à travers l'expression de la demi-largeur à mi-hauteur (HWHM¹) :

$$\gamma_{nat.HWHM} = \frac{1}{4\pi c} \left(\frac{1}{\tau_j} + \frac{1}{\tau_i} \right) \quad (2.8)$$

2.1.1.2 Elargissement collisionnel

L'élargissement collisionnel repose en partie sur le même principe que l'élargissement naturel : les collisions inélastiques provoquent une diminution du temps de vie du niveau excité. L'élargissement naturel étant négligeable devant l'élargissement collisionnel ($\gamma_{nat.HWHM} \ll \gamma_{col.HWHM}$) dans les milieux sondés dans cette étude, seul le dernier sera pris en compte. Un second phénomène correspondant aux collisions élastiques va contribuer à décaler la raie de son nombre d'onde d'origine de $\Delta\tilde{\nu}$. Dans le cas de la présence d'un seul gaz :

- $\Delta\tilde{\nu} = \delta_0 P$
- δ_0 : paramètre de déplacement par pression auto-induite
- $\gamma_{col.HWHM} = \gamma_0^s P$
- γ_0^s : paramètre d'auto élargissement

Dans le cas où le gaz étudié (g_e) et de proportion volumique x^{g_e} est mélangé avec i autres gaz (g_i), la largeur à mi-hauteur $\gamma_{col.HWHM}^{HWHM}$ est égale à :

$$\gamma_{col.HWHM} = \left(\gamma_0^s x^{g_e} + \sum_i \gamma_0^{g_i} x^{g_i} \right) P_{tot} \quad (2.9)$$

La théorie cinétique des gaz montre que la probabilité par seconde pour qu'une molécule subisse une transition non radiative par collision dépend de la température. Ce facteur peut être retrouvé par l'intermédiaire d'une relation empirique :

$$\gamma_0(T) = \gamma_0(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n \quad (2.10)$$

où

- T_0 : la température de référence : 296K pour HITRAN² qui contient la valeur du paramètre d'auto-élargissement $\gamma_0^s(T_0)$,
- n : un paramètre dépendant du gaz étudié (>0 si atm⁻¹; <0 si amagat⁻¹),

1. Acronyme anglais pour Half Width at Half Maximum.

2. HIgh-resolution TRANsmiission, base de données moléculaires.

On retrouve ici aussi un profil lorentzien

$$\phi_L^{col}(\tilde{\nu}) = \frac{1}{\pi} \frac{\gamma_{col.HWHM}}{\gamma_{col.HWHM}^2 + (\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij} + \Delta\tilde{\nu})^2} \quad (2.11)$$

avec

$$\gamma_{col.HWHM} = \frac{1}{2\pi c \tau_{col}} \quad (2.12)$$

et τ_{col} le temps moyen entre deux collisions.

2.1.2 Elargissements inhomogènes

Un élargissement inhomogène dépend de la fréquence de la transition. Un gaz présente ainsi différentes fréquences dans le profil spectral du fait que les molécules identiques qui le composent sont placées dans des conditions différentes. Une raie inhomogène est en fin de compte une juxtaposition de raies homogènes.

2.1.2.1 Elargissement par Effet Doppler

Les fréquences de transition perçues par le faisceau sonde se décalent du fait du déplacement des molécules. L'effet Doppler-Fizeau se modélise par l'équation suivante où l'on considérera la vitesse d'une molécule $v_z > 0$ lorsqu'elle s'éloigne de la source du faisceau :

$$\frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{ij}} = \sqrt{\frac{c - v_z}{c + v_z}} \quad (2.13)$$

avec

- $\tilde{\nu}_{ij}$ [cm^{-1}] : nombre d'onde de transition entre les niveaux i et j ,
- $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] : nombre d'onde du faisceau sonde,
- c [m.s^{-1}] : la vitesse de la lumière,
- v_z [m.s^{-1}] : la vitesse transversale des molécules (parallèle à l'axe du laser sonde).

cette équation relativiste se simplifie en supposant $v_z \ll c$:

$$\frac{\tilde{\nu}}{\tilde{\nu}_{ij}} \simeq 1 - \frac{v_z}{c} \quad (2.14)$$

Le profil Doppler dépend des classes de vitesse. Deux phénomènes contribuent à nos profils expérimentaux : l'agitation thermique au niveau microscopique (i.e. le déplacement erratique des molécules) sous l'influence de la température et le mouvement macroscopique du gaz.

- **Elargissement Doppler thermique :**

Le mouvement microscopique des molécules est décrit de manière classique par la théorie cinétique des gaz modélisée d'après la statistique de Maxwell-Boltzmann. La loi de distribution des vitesses de Maxwell permet de calculer la répartition des vitesses des molécules de masse molaire \mathcal{M} dans un gaz à

une température donnée. En posant v_z la projection de la vitesse des molécules sur l'axe z (direction du vecteur d'onde correspondant à l'axe du laser), on peut écrire la distribution de probabilité gaussienne :

$$P(v_z, dz) = \left(\frac{\mathcal{M}}{2\pi RT} \right) \exp \left(-\frac{\mathcal{M}v_z^2}{2RT} \right) dv_z \quad (2.15)$$

Dans cette approche, la vitesse projetée moyenne est nulle $\langle v_z \rangle = 0$, le profil de vitesse est égal à la distribution des fréquences absorbées :

$$\phi_G^{therm} = \left(\frac{\mathcal{M}}{2\pi RT} \right) \exp \left(-\frac{\mathcal{M}c^2}{2RT\tilde{\nu}_{ij}^2(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij})^2} \right) \frac{c}{\tilde{\nu}_{ij}} \quad (2.16)$$

La vitesse la plus probable en ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$) découlant de la théorie cinétique des gaz :

$$v_{pp} = \sqrt{\frac{2RT}{\mathcal{M}}} \quad (2.17)$$

intervenant dans le calcul de la largeur à mi-hauteur $\gamma_{therm.HWHM}$ [cm^{-1}] :

$$\gamma_{therm.HWHM} = \sqrt{\ln(2)} \frac{v_{pp}}{c} \tilde{\nu}_{ij} \quad (2.18)$$

$$g_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij}) = \sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}} \frac{1}{\gamma_{therm.HWHM}} \exp \left(-\ln(2) \left[\frac{\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij}}{\gamma_{therm.HWHM}} \right]^2 \right) \quad (2.19)$$

- **Élargissement Doppler convectif :**

Le milieu peut également entraîner un élargissement par effet Doppler. Si le faisceau laser rencontre des régions présentant des gradients de vitesses translationnelles (macroscopiques), la somme des contributions définies par des vitesses radiales différentes contribue à un élargissement supplémentaire. Ce phénomène se modélise en remplaçant dans les équations précédentes le nombre d'onde correspondant à la transition par celle perçue par le faisceau sonde :

$$\tilde{\nu}'_{ij} = \tilde{\nu}_{ij} \left(1 \pm \frac{|v_z|}{c} \right) \quad (2.20)$$

Au sein de notre cavité optique, la signification d'une molécule qui s'approche ou s'éloigne de l'observateur perd son sens puisque le faisceau laser effectue de multiples aller-retours dans la cavité. Nous avons donc substitué l'équation 2.20 à l'équation généraliste 2.14 en appliquant une vitesse positive ou négative de part et d'autre de l'axe de l'écoulement.

Outre le profil des raies, leur intensité, c'est-à-dire, leur section efficace d'absorption intégrée contient des informations quant aux propriétés du gaz étudié.

2.2 Section efficace d'absorption et force d'oscillateur

Intéressons nous à présent à la section efficace d'absorption intégrée mise en évidence dans l'équation 2.1. Ce terme modélise l'intensité des raies et sera de première importance dans notre étude. En effet, les températures de rotation et vibration sont déduites du rapport d'intensité des raies. Une bonne compréhension de l'origine de ce terme s'avère nécessaire afin d'éviter toute mauvaise utilisation pouvant mener à des erreurs d'interprétation, d'autant plus que les milieux sondés ne sont pas à l'équilibre thermodynamique.

Dans cette partie, nous nous intéressons aux grandeurs qui interviennent dans l'expression de l'intensité d'une transition. Dans un premier temps, il nous faut définir la densité spectrale d'énergie $U_\nu^\circ(\nu, T)$, paramètre essentiel pour le calcul de l'intensité d'une transition.

2.2.1 Corps noir et Loi de Planck

Le corps noir est un objet théorique, une enceinte isolée à l'équilibre thermodynamique dont le rayonnement émis ne dépend que de la température. Ce rayonnement est caractérisé par sa densité spectrale d'énergie U_ν° exprimée en terme d'énergie par unité de volume par unité de fréquence.

De nombreuses approches classiques se sont affinées avec le temps :

- **1859 - Loi de Kirchhoff** : à l'équilibre thermodynamique, l'énergie émise par un élément de paroi doit être égale à l'énergie absorbée pour toute direction et toute fréquence.
 - U_ν° (et donc la luminance $L_{\omega\nu}^\circ$) ne dépend que de la fréquence et de la température,
 - $\alpha'(\beta, \phi, \nu, T) = \epsilon'(\beta, \phi, \nu, T) = \frac{L_{\omega\nu}(\beta, \phi, \nu, T)}{L_{\omega\nu}^\circ(\nu, T)}$
 - $\alpha'(\beta, \phi, \nu, T)$: l'absorptivité monochromatique directionnelle
 - $\epsilon'(\beta, \phi, \nu, T)$: l'émissivité monochromatique directionnelle
- **1879 Loi de Stefan** (1884 Loi de Stefan-Boltzmann - Justification théorique)

$$\bar{U}_\nu^\circ(T) = \int_0^\infty U_\nu^\circ(T, \nu) d\nu = \sigma T^4$$

— $\sigma = 5,67 \cdot 10^{-8} \text{W.m}^{-2} \text{K}^{-4}$

- **1896 - Loi de Wien** : en associant l'équation de Stefan-Boltzmann et la statistique de Maxwell-Boltzmann, cette loi décrit précisément les spectres d'émission thermique pour les courtes longueurs d'onde,

$$\phi_\lambda(\lambda, T) = \frac{C_1}{\lambda^5} \frac{1}{e^{\frac{C_2}{\lambda T}}} \quad (2.21)$$

- $\phi_\lambda(\lambda, T)$: l'excitance énergétique monochromatique,
- $C_1 \simeq 3,742 \cdot 10^{-16} \text{W.m}^2$ (première constante de rayonnement)
- $C_2 \simeq 1,438775 \cdot 10^{-2}$ (deuxième constante de rayonnement)

La détermination du maximum de cette équation mène à la loi de déplacement de Wien :

$$\lambda_{max} = \frac{cst}{T} \quad (2.22)$$

— $cst = 2,898.10^{-3}m.K$

- **1900 - loi de Rayleigh-Jeans** : en supposant que la champ électromagnétique au sein de la cavité équivaut à un ensemble d'oscillateurs harmoniques indépendants

$$\bar{U}_\nu^{o/Rayleigh-Jeans}(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \langle E_{osc.} \rangle \quad (2.23)$$

et en appliquant la statistique de Maxwell-Boltzmann sur chacun de ces oscillateurs, cette loi décrit précisément les spectres d'émission thermique pour les grandes longueurs d'onde,

$$\bar{U}_\nu^{o/Rayleigh-Jeans}(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} k_B T \quad (2.24)$$

Si on intègre cette équation :

$$\bar{U}_\nu^{o/Rayleigh-Jeans}(T) = \int_0^\infty \bar{U}_\nu^{o/Rayleigh-Jeans}(\nu, T) d\nu = \infty \quad (2.25)$$

Ce résultat, en contradiction avec les expériences et le sens commun, sera appelé la *catastrophe ultraviolette*.

- **1900 - Loi de Planck** : sur les conseils de Boltzmann, Planck imagina que l'échange oscillateurs harmoniques - énergie de rayonnement s'opère de manière discontinue.

$$E_{osc.} = nh\nu = \epsilon_n \quad (2.26)$$

ainsi

$$\langle E_{osc.} \rangle = nh\nu = \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1} \quad (2.27)$$

ce qui ne devait être qu'un artifice mathématique a donné naissance à la mécanique quantique et à l'une des lois les plus importantes du rayonnement :

$$\boxed{U_\nu^o(\nu, T) = \frac{8\pi\nu^2}{c^3} \frac{h\nu}{e^{\frac{h\nu}{k_B T}} - 1}} \quad (2.28)$$

Intéressons nous à présent à l'influence d'une perturbation électromagnétique sur un système quantique.

2.2.2 Taux de transition et Règle d'or de Fermi.

Considérons un Hamiltonien de perturbation sinusoïdale (cas d'une onde électromagnétique) H à l'ordre 1 dépendant du temps :

$$H^{(1)}(t) = H^{(1)} \cos(\omega t) \quad (2.29)$$

La probabilité que le système dans l'état i à $t = 0$ se trouve dans l'état j à t s'écrit :

$$P_j(t) = \frac{4t^2 |H_{ji}^{(1)}|^2}{4\hbar^2 \frac{1}{4}(\omega_{ji} - \omega)^2 t^2} \sin^2 \left(\frac{1}{2}(\omega_{ji} - \omega)t \right) \quad (2.30)$$

Nous allons à présent exprimer cette probabilité en supposant que l'état final fasse partie d'un continuum, ce qui se traduit par une sommation sur l'ensemble des états d'énergies accessibles :

$$P(t) = \int P_f(t) \rho(E) dE \quad (2.31)$$

$$= \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ji}^{(1)}|^2 \rho(E_{ji}) t \quad (2.32)$$

avec

- $\rho(E)$: la densité d'état du continuum,
- $\rho(E)dE$: le nombre d'état du continuum

L'intensité des raies est proportionnelle au taux de transition, qui est lui-même la probabilité de transition par unité de temps $W = \frac{dP}{dt}$. On définit ainsi la règle d'or de Fermi :

$$\boxed{W = \frac{2\pi}{\hbar} |H_{ji}^{(1)}|^2 \rho(E_{ji})} \quad (2.33)$$

2.2.3 Transition dipolaire électrique.

Considérons à présent une molécule soumise à un champ électrique polarisé suivant l'axe z :

$$H^{(1)}(t) = -\mu_{z,ji} \xi(t) \quad (2.34)$$

avec

- $\xi(t) = 2\xi \cos(\omega t)$, l'amplitude du champ électrique,
- $\mu_{z,ji}$, le moment dipolaire de la transition (ji) suivant l'axe z .

Le taux de transition de l'état initial i vers le continuum d'état finaux j se réécrit alors :

$$W_{ij} = \frac{2\pi}{\hbar} |\mu_{z,ji}|^2 \xi^2 \rho(E_{ji}) \quad (2.35)$$

Or l'énergie moyenne d'un champ dans un volume V est égal à :

$$\bar{E} = 2\epsilon_0 \xi^2 V \quad (2.36)$$

en supposant un espace isotrope, le taux de transition devient :

$$W_{ij} = \frac{\pi}{3\epsilon_0 \hbar} |\mu_{z,ji}|^2 \frac{\bar{E}}{V} \rho(E_{ji}) \quad (2.37)$$

Afin d'exprimer le taux de transition non pas vers un continuum mais vers un état discret j , nous allons introduire la densité d'énergie par unité de volume par fréquence qui n'est autre que la densité d'énergie spectrale $U_\nu^\circ(\nu, T)$ mise en évidence plus haut, telle que :

$$\frac{\bar{E}}{V}\rho(E_{ji})dE = U_\nu^\circ(\nu, T)d\nu \quad (2.38)$$

$$\frac{\bar{E}}{V}\rho(E_{ji}) = \frac{U_\nu^\circ(\nu, T)}{h} \quad (2.39)$$

Finalement le taux de transition recherché s'écrit :

$$W_{ij} = \frac{|\mu_{z,ji}|^2}{6\epsilon_0\hbar^2}U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.40)$$

2.2.4 Coefficients d'Einstein

L'évolution de la population d'un niveau s'articule autour de deux processus proportionnels aux taux de transition : l'absorption induite (W_{ij}) et l'émission induite (W_{ji}). Ces deux seuls processus ne suffisent pas à décrire la population des différents états. En effet, d'après le principe de microréversibilité les deux taux de transition précédent, décrivant l'échange de populations entre deux niveaux non dégénérés, sont égaux signifiant qu'à l'équilibre thermodynamique les populations des niveaux sont égales, ce qui est en totale contradiction avec la statistique de Boltzmann. Einstein a alors l'idée d'une troisième contribution : l'émission spontanée (W_{ji}^s).

Le taux de transition étant proportionnel au carré du champ perturbateur et donc de la densité d'énergie, ces taux sont reliés aux coefficients d'Einstein par les relations suivantes :

$$W_{ij} = B_{ij}U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.41)$$

$$W_{ji} = B_{ji}U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.42)$$

$$W_{ji}^s = A_{ji} \quad (2.43)$$

Avec les coefficients d'Einstein :

- coefficient d'absorption : $B_{ij}[cm^3.J^{-1}.s^{-2}]$,
- coefficient d'émission stimulée : $B_{ji}[cm^3.J^{-1}.s^{-2}]$,
- coefficient d'émission spontanée : $A_{ji}[s^{-1}]$.

A noter que le coefficient d'émission spontanée est indépendant de tout rayonnement extérieur.

A l'équilibre thermodynamique, la population de ces deux niveaux reste inchangée. Cela ne signifie pas que les niveaux sont bloqués (cela peut être le cas si la température est très basse) mais que le nombre de particules passant de l'état supérieur à l'état inférieur est identique au nombre de particules effectuant le chemin inverse. Ceci se traduit par la relation d'Einstein suivante :

$$N_i B_{ij} U_\nu^\circ(\nu, T) = N_j (B_{ji} U_\nu^\circ + A_{ji}) \quad (2.44)$$

où N_i et N_j sont les populations des niveaux inférieur et supérieur respectivement. En réarrangeant cette expression, on peut réexprimer la densité d'énergie spectrale :

$$U_\nu^\circ = \frac{N_j A_{ji}}{N_i B_{ij} - N_j B_{ji}} = \frac{\frac{A_{ji}}{B_{ji}}}{\frac{N_i}{N_j} \frac{B_{ij}}{B_{ji}} - 1} \quad (2.45)$$

D'après la statistique de Boltzmann, la population d'un niveau k à l'équilibre thermodynamique à la température T :

$$N_k = \frac{N_{tot} g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}}{Q(T)} \quad (2.46)$$

- N_{tot} : la population totale,
- g_k : la dégénérescence du niveau k ,
- $Q(T) = \sum_k g_k e^{-\frac{E_k}{k_B T}}$: la fonction de partition,
- k_B [$\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$] : la constante de Boltzmann.

Ainsi le rapport des populations qu'on trouve dans l'équation 2.45 peut s'écrire :

$$\frac{N_i}{N_j} = \frac{g_i}{g_j} e^{\frac{\nu_{ij}}{k_B T}} \quad (2.47)$$

L'expression 2.45 devient alors :

$$U_\nu^\circ = \frac{\frac{A_{ji}}{B_{ji}}}{\frac{g_i}{g_j} \frac{B_{ij}}{B_{ji}} e^{\frac{\nu_{ij}}{k_B T}} - 1} \quad (2.48)$$

Par identification avec la loi de Planck (éq. 2.28), on retrouve les égalités liant les coefficients d'Einstein :

$$\boxed{g_i B_{ij} = g_j B_{ji}} \quad (2.49)$$

$$\boxed{\frac{A_{ji}}{B_{ji}} = \frac{8\pi h \nu^3}{c^3}} \quad (2.50)$$

Dans le cas de niveaux considérés comme non dégénérés ($g_i = g_j = 1$), la valeur d'un seul de ces coefficients permet de les définir tous. Les équations 2.40, 2.41 et 2.42 renvoient :

$$B_{ij} = B_{ji} = \frac{|\mu_{z,ji}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} \quad (2.51)$$

2.2.5 Intensité des transitions et niveaux non dégénérés

L'intensité des raies répertoriées dans la base HITRAN repose sur la loi de Beer-Lambert (voir page 81). La dérivation de l'intensité par rapport à la coordonnée spatiale z renvoie la diminution d'intensité :

$$dI(z) = -\bar{\alpha}I(z)dz \quad (2.52)$$

avec $\bar{\alpha} = \int \alpha d\nu$ le coefficient d'absorption intégré. I représentant une puissance par unité de surface, on peut le réexprimer en fonction de la densité d'énergie spectrale définie plus haut :

$$I = cU_\nu^\circ(\nu, T)d\nu \quad (2.53)$$

L'intensité absorbée peut se réécrire :

$$dI(z) = \alpha cU_\nu^\circ(\nu, T)d\nu dz \quad (2.54)$$

En intégrant l'intensité absorbée sur toute la longueur :

$$\Delta I = \int \alpha cU_\nu^\circ(\nu, T)d\nu = \bar{\alpha}cU_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.55)$$

Pour une transition particulière, Le nombre de photons absorbés $\frac{dN_a}{dt}$ et émis $\frac{dN_e}{dt}$ par unité de temps entre deux niveaux i et j sont donnés par :

$$\frac{dN_a}{dt} = N_i B_{ij} U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.56)$$

$$\frac{dN_e}{dt} = N_j B_{ji} U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.57)$$

Le bilan est donc :

$$\frac{dN_a}{dt} - \frac{dN_e}{dt} = (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.58)$$

La perte d'énergie par unité de temps s'évalue donc :

$$\frac{dE}{dt} = h\nu (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.59)$$

Par identification avec l'équation 2.55, le coefficient d'absorption intégré se réécrit :

$$\bar{\alpha}_{ij} = S_{ij} = \frac{h\nu}{c} (N_i B_{ij} - N_j B_{ji}) \quad (2.60)$$

Comme nous nous intéressons à deux transitions particulières, les niveaux sont considérés comme non dégénérés ce qui entraîne d'après l'équation 2.51 :

$$S_{ij} = \frac{h\nu}{c} B_{ij} (N_i - N_j) \quad (2.61a)$$

$$S_{ij} = \frac{h\nu}{c} \frac{|\mu_{z,ji}|^2}{6\epsilon_0 \hbar^2} (N_i - N_j) \quad (2.61b)$$

On pose $\frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$ afin de passer en système CGS³, système utilisé par la base de donnée HITRAN :

$$S_{ij} = \frac{h\nu}{c} \frac{8\pi^3 |\mu_{z,ji}|^2}{3h^2} (N_i - N_j) \quad (2.62)$$

L'intensité dépend donc de deux paramètres :

- le moment de transition,
- la température par l'intermédiaire de la différence de populations.

2.2.6 Intensité des transitions et niveaux dégénérés

Dans le cas de niveaux dégénérés, les états i et j font partie d'un ensemble d'états de même énergie de niveaux m et n respectivement. L'équation 2.60 se réécrit alors :

$$S_{mi \rightarrow nj} = \frac{h\nu_{mi \rightarrow nj}}{c} (N_{mi} B_{mi \rightarrow nj} - N_{nj} B_{nj \rightarrow mi}) \quad (2.63)$$

Afin de calculer l'intensité intégrée d'une transition entre deux niveaux dégénérés (m et n), on doit effectuer une sommation sur l'ensemble des transitions possibles entre ces deux niveaux :

$$S_{m \rightarrow n} = \frac{h\nu_{mi \rightarrow nj}}{c} \sum_{i,j} (N_{mi} B_{mi \rightarrow nj} - N_{nj} B_{nj \rightarrow mi}) \quad (2.64)$$

Le nombre d'onde de la transition ne varie pas entre les différents états d'un même niveau :

$$\nu_{m \rightarrow n} = \nu_{mi \rightarrow nj} \quad (2.65)$$

Tous les états, d'un même niveau d'énergie, étant également peuplés, la population totale peut s'exprimer en fonction du facteur de dégénérescence :

$$N_m = \sum_i N_{mi} = g_m N_{mi} \quad (2.66)$$

$$N_n = \sum_j N_{nj} = g_n N_{nj} \quad (2.67)$$

ainsi

$$S_{m \rightarrow n} = \frac{h\nu_{mi \rightarrow nj}}{c} \left(\frac{N_m}{g_m} \sum_{i,j} B_{mi \rightarrow nj} - \frac{N_n}{g_n} \sum_{i,j} B_{nj \rightarrow mi} \right) \quad (2.68)$$

3. Centimètre Gramme Seconde

En présence de niveaux dégénérés, l'équation 2.56 devient :

$$\frac{dN_a}{dt} = N_m B_{m \rightarrow n} U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.69a)$$

$$= \sum_i \left(N_{mi} \sum_j B_{mi \rightarrow nj} \right) U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.69b)$$

$$= \frac{N_m}{g_m} \sum_{i,j} B_{mi \rightarrow nj} U_\nu^\circ(\nu, T) \quad (2.69c)$$

En comparant les équations 2.69a et 2.69c, il vient que :

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{1}{g_m} \sum_{i,j} B_{mi \rightarrow nj} \quad (2.70)$$

Or d'après la relation liant les deux coefficients d'Einstein stimulés 2.49, l'intensité d'une transition entre deux niveaux dégénérés s'écrit :

$$S_{m \rightarrow n} = \frac{h\nu_{mn}}{c} (N_m B_{m \rightarrow n} - N_n B_{n \rightarrow m}) \quad (2.71)$$

2.2.7 Intensité et moment de transition

On peut exprimer l'intensité d'une transition [Tatum, 1966] par absorption ($S_{m \rightarrow n}$) en fonction du moment de transition du niveau inférieur vers le niveau supérieur ou l'inverse. La base de donnée HITRAN a choisi la première voie, c'est donc en ces termes que nous allons l'exprimer. L'équation 2.49 nous donne :

$$B_{n \rightarrow m} = \frac{g_m}{g_n} B_{m \rightarrow n} \quad (2.72)$$

donc l'intensité en fonction d'un unique coefficient d'Einstein se réécrit :

$$S_{m \rightarrow n} = \frac{h\nu_{mn}}{c} \left(N_m B_{m \rightarrow n} - N_n \frac{g_m}{g_n} B_{m \rightarrow n} \right) \quad (2.73a)$$

$$= \frac{h\nu_{mn}}{c} \left(\frac{N_m}{g_m} - \frac{N_n}{g_n} \right) g_m B_{m \rightarrow n} \quad (2.73b)$$

et d'après l'équation 2.51 exprimée en système esu⁴ on a :

$$B_{m \rightarrow n} = \frac{8\pi^3}{3h^2} |\mu_{z,mn}|^2 \quad (2.74a)$$

$$= \frac{8\pi^3}{3h^2} | \langle n | \mu_z | m \rangle |^2 \quad (2.74b)$$

4. Electrostatic System of Units est un système d'unité en électromagnétisme relié au système CGS.

on obtient finalement :

$$S_{m \rightarrow n} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{mn} \left(\frac{N_m}{g_m} - \frac{N_n}{g_n} \right) g_m | \langle n | \mu_z | m \rangle |^2 \quad (2.75a)$$

$$= \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{mn} \frac{N_m}{g_m} \left(1 - \frac{N_n g_m}{N_m g_n} \right) g_m | \langle n | \mu_z | m \rangle |^2 \quad (2.75b)$$

D'après la statistique de Boltzmann :

$$\frac{N_m}{g_m} = \frac{N_{tot} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{Q_{tot}} \quad (2.76)$$

et

$$\frac{N_n g_m}{N_m g_n} = \frac{\exp\left(-\frac{E_n}{k_B T}\right)}{\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)} \quad (2.77)$$

$$= \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{mn}}{k_B T}\right) \quad (2.78)$$

entraînant :

$$S_{m \rightarrow n} = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{mn} \frac{N_{tot} \exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{Q_{tot}} \left(1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{mn}}{k_B T}\right) \right) g_m | \langle n | \mu_z | m \rangle |^2 \quad (2.79)$$

2.2.8 Transition rovibrationnelle et HITRAN

La section efficace d'absorption intégrée de la base de données de HITRAN [Rothman *et al.*, 2013] S_ν^N est indépendante de la densité.

$$S_\nu = N S_\nu^N \quad (2.80)$$

$$S_{m \rightarrow n}^N = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{mn} \frac{\exp\left(-\frac{E_m}{k_B T}\right)}{Q_{tot}} \left(1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{mn}}{k_B T}\right) \right) g_m | \langle n | \mu_z | m \rangle |^2 \quad (2.81)$$

Nous pouvons réécrire l'équation précédente afin de mettre en évidence la transition entre deux niveaux rotationnels ($vJ \rightarrow v'J'$) :

$$S_{vJ \rightarrow v'J'}^N = \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{vJ \rightarrow v'J'} \frac{\exp\left(-\frac{E_{vJ}}{k_B T}\right)}{Q_{tot}} \left(1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{vJ \rightarrow v'J'}}{k_B T}\right) \right) g_J | \langle v'J' | \mu_z | vJ \rangle |^2 \quad (2.82)$$

avec

$$g_J | \langle v'J' | \mu_z | vJ \rangle |^2 = \sum_{M', M} | \langle v'J'M' | \mu_z | vJM \rangle |^2 = |R_{vJM \rightarrow v'J'M'}|^2 \quad (2.83)$$

Au sein de la base de données HITRAN, ce moment de transition est également pourvu d'un coefficient 10^{-36} afin de l'exprimer en cgs esu ($1\text{Debye} = 10^{-18}\text{cgs esu}$). De plus HITRAN présuppose la répartition des isotopes suivant leur abondance naturelle rencontrée dans l'atmosphère terrestre (HITRAN est avant tout une base de données atmosphériques). Cette répartition est modélisée par le coefficient I_a ⁵.

Les valeurs de l'intensité des raies, également appelée section efficace d'absorption intégrée (notation que nous conserverons par la suite) en $[\frac{\text{cm}^{-1}}{\text{molecules.cm}^{-2}}]$, tabulées dans cette même base nous sont données pour une température de référence $T_{ref} = 296\text{K}$. Ainsi la section efficace d'absorption intégrée donnée par HITRAN s'écrit

$$\begin{aligned} S_{vJ \rightarrow v'J'}^{HITRAN} &= \bar{\sigma}_{vJ \rightarrow v'J'}^{T_{ref}} \\ &= I_a \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{vJ \rightarrow v'J'} \frac{\exp\left(-\frac{E_{vJ}}{k_B T}\right)}{Q_{Tot}(T_{ref})} \left(1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{vJ \rightarrow v'J'}}{k_B T}\right)\right) |R_{vJM \rightarrow v'J'M'}|^2 10^{-36} \end{aligned} \quad (2.84)$$

Par souci de simplification, dans la suite de ce manuscrit, les transitions rovibrationnelles ($vJ \rightarrow v'J'$) seront notées ij (i pour le niveau inférieur et j pour le niveau supérieur), d'où l'expression simplifiée :

$$\boxed{\bar{\sigma}_{ij}(T_{ref}) = I_a \frac{8\pi^3}{3hc} \nu_{ij} \frac{e^{-\frac{E_i}{k_B T}}}{Q_{Tot}(T_{ref})} \left(1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{ij}}{k_B T}\right)\right) |R_{ij}|^2} \quad (2.85)$$

2.2.8.1 Intensité à toute température

Afin de retrouver l'intensité pour toutes températures, il suffit d'utiliser la relation suivante (qui ne fait que remplacer la température de référence de HITRAN par la température souhaitée) :

$$\bar{\sigma}_{ij}(T) = \bar{\sigma}_{ij}^{T_{ref}} \frac{Q(T_{ref})}{Q(T)} \exp\left(\frac{E_i}{k_B T_{ref}} - \frac{E_i}{k_B T}\right) \left[\frac{1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{ij}}{k_B T}\right)}{1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{ij}}{k_B T_{ref}}\right)}\right] \quad (2.86)$$

2.2.8.2 Milieux hors équilibre thermodynamique

Nos jets sont caractérisés par des conditions hors équilibre thermodynamique. Comme nous le verrons, la notion de température garde un sens mais chaque degré de liberté est découplé. Il est donc nécessaire de faire apparaître explicitement les températures de vibration (T^{vib}) et de rotation (T^{rot}) avec les énergies du plus bas niveau (E_i^{vib} et E_i^{rot}) correspondant. Il nous faut également découpler la fonction de partition totale en une partie de rotation et une autre de vibration $Q^{Tot}(T^{rot}, T^{vib}) = Q^{rot}(T^{rot}) \times Q^{vib}(T^{vib})$. L'équation de transformation de l'intensité donnée au sein de la base HITRAN s'écrit comme suit :

5. coefficient qu'il s'agira d'éliminer pour l'étude des intensités absolues dans des milieux autre que l'atmosphère terrestre (milieux astrophysiques, jets libres, etc.)

$$\bar{\sigma}_{ij}(T^{rot}, T^{vib}) = \bar{\sigma}_{ij}(T_{ref}) \frac{Q(T_{ref})}{Q^{rot}(T^{rot})Q^{vib}(T^{vib})} \quad (2.87)$$

$$\begin{aligned} & \times \exp \left[\frac{E_i}{k_B T_{ref}} - \frac{1}{k_B} \left(\frac{E_{v_i}}{T^{vib}} + \frac{E_{j_i}}{T^{rot}} \right) \right] \\ & \times \left[\frac{1 - \exp \left(- \left(\frac{E_{v_j} - E_{v_i}}{k_B T^{vib}} + \frac{E_{J_j} - E_{J_i}}{k_B T^{rot}} \right) \right)}{1 - \exp \left(- \frac{\tilde{\nu}_{ij}}{k_B T_{ref}} \right)} \right] \end{aligned} \quad (2.88)$$

Les développements qui suivent font principalement référence aux molécules diatomiques et plus particulièrement à la molécule de CO qui nous sert de traceur.

2.2.8.3 Energie de vibration

$$E_v = \underbrace{\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)}_{\text{oscillateur harmonique}} - \underbrace{\omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2}_{\text{correction anharmonique}} \quad (2.89)$$

Les énergies de la base de donnée de HITRAN sont normalisées vis-à-vis du premier niveau qui vaut donc 0, l'énergie vibrationnelle se réécrit alors :

$$E_v = \omega_e v - \omega_e x_e v(v + 1) \quad (2.90)$$

avec :

- $\omega_e = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{k}{\mu}}$ le nombre d'onde fondamental de vibration,
- k : la constante de raideur,
- μ : la masse réduite
- $x_e = \frac{\omega_e}{4D_e}$: la constante d'anharmonicité,
- D_e : la profondeur du puits de potentiel.

2.2.8.4 Energie de rotation

$$E_J = B_v J(J + 1) - D_e (J(J + 1))^2 \quad (2.91)$$

$$= \underbrace{B_e J(J + 1)}_{\text{Approximation rotateur rigide}} - \underbrace{\alpha_e \left(v + \frac{1}{2} \right) J(J + 1)}_{\text{couplage rotation-vibration}} - \underbrace{D_e (J(J + 1))^2}_{\text{Distorsion centrifuge}} \quad (2.92)$$

- $B_e = \frac{h}{8\pi^2 c I_e}$ la constante de rotation,
- $I_e = \mu R_e^2$: le moment d'inertie à l'équilibre,
 - μ : la masse réduite
 - R_e : la distance entre les deux atomes à l'équilibre (correspondant au fond du puits de potentiel)
- α_e : la constante de couplage de rotation-vibration.

2.2.8.5 Fonction de partition vibrationnelle

Dans le cas d'une molécule diatomique :

$$Q^{vib}(T^{vib}) = \sum_v^{v_{max}} \exp\left(-\frac{E_v}{k_B T^{vib}}\right) \quad (2.93)$$

2.2.8.6 Fonction de partition rotationnelle

$$Q^{rot}(T^{rot}) = \sum_J^{J_{max}} g_J \exp\left(-\frac{E_J}{k_B T^{rot}}\right) \quad (2.94)$$

avec $g_J = 2J + 1$: le facteur de dégénérescence du niveau J ($-J \leq M_J \leq J$). Il est à noter qu'il existe une méthode qui recourt à des polynômes d'ordre trois ou quatre pour des molécules d'intérêt atmosphérique [Gamache *et al.*, 2000] ou astrophysique [Fischer et Gamache, 2002b] respectivement, permettant, au moyen de coefficients dépendant de la molécule étudiée, de calculer la fonction de partition sur une large gamme de température aussi bien à l'équilibre thermodynamique que hors équilibre thermodynamique [Fischer et Gamache, 2002a].

Pour la simulation de nos spectres nous avons eu recours aux données présentées par [Gamache *et al.*, 2000] utilisant un polynôme d'ordre 3 :

$$Q(T) = a + bT + cT^2 + dT^3 \quad (2.95)$$

où a , b , c et d dépendent de la molécule considérée et du domaine de température (voir tableau 2.1).

Molécule	Gamme Temp	a	b	c	d
$^{12}\text{C}^{16}\text{O}$	L	0,27758	0.36290	$-0.74669.10^{-5}$	$0.14896.10^{-7}$
	M	$0,90723.10^1$	0,33263	$0,11806.10^{-4}$	$0,27035.10^{-7}$
	H	$0,63418.10^2$	0,20760	$0,10895.10^{-3}$	$0.19844.10^{-8}$

TABLE 2.1 – Coefficients pour calculer la fonction de partition de différentes molécules à différentes températures.

Ces coefficients permettent de couvrir trois gammes de température (tab. 2.2).

Gamme de température	Températures correspondantes (K)
L (Low)	$70 \leq T \leq 500$
M (Medium)	$500 < T \leq 1500$
H (High)	$1500 < T \leq 3005$

TABLE 2.2 – Résumé des trois gammes de température pour calculer la fonction de partition.

2.2.8.7 Moment de transition

Revenons momentanément à l'expression détaillée de nos niveaux de transition. Le moment de transition total peut se décomposer en deux parties : une partie rotationnelle $|R_{J \rightarrow J'}|^2$ et une partie vibrationnelle $|R_{v \rightarrow v'}(J)|^2$:

$$|R_{vJM \rightarrow v'J'M'}|^2 = \sum_{M'M} |\langle v'J'M' | \mu | vJM \rangle|^2 \quad (2.96)$$

$$= |\langle v' | \mu | v \rangle|^2 \underbrace{\sum_{M'M} |\langle J'M' | \mu | JM \rangle|^2}_{g_j |\langle J' | \mu | J \rangle|^2} \quad (2.97)$$

$$= |R_{v \rightarrow v'}(J)|^2 |R_{J \rightarrow J'}|^2 \quad (2.98)$$

La force de la raie rotationnelle pour une molécule linéaire est donnée par le facteur de Hönl-London $S_{J \rightarrow J'}$ (parfois noté HL ou $L_{JJ'}$) [Hansson et Watson, 2005]

$$|R_{J \rightarrow J'}|^2 = S_{J \rightarrow J'} \quad (2.99)$$

dont la valeur pour une molécule diatomique est obtenue par l'intermédiaire des relations suivantes :

$$S_{J \rightarrow J'} = \begin{cases} J & \text{Branche P} \\ J + 1 & \text{Branche R} \end{cases} \quad (2.100)$$

Le moment de transition vibrationnel est dépendant du niveau rotationnel étudié. Afin de faire apparaître le moment de transition vibrationnel pur $|R_{v \rightarrow v'}|^2$, nous introduisons un facteur de couplage de rotation-vibration, le facteur de Herman-Wallis $F(m)$:

$$|R_{v \rightarrow v'}(J)|^2 = |R_{v \rightarrow v'}|^2 \times F(m) \quad (2.101)$$

avec

$$F(m) = 1 + Cm + Dm^2 \quad (2.102)$$

où C et D sont des paramètres dépendant de la molécule et de la transition vibrationnelle étudiées et

$$m = \begin{cases} -J & \text{Branche P} \\ J + 1 & \text{Branche R} \end{cases} \quad (2.103)$$

Dans la littérature, il est fréquent de n'avoir recours qu'au seul coefficient de Hönl-London pour caractériser la force de la raie. Si cette simplification est possible pour des transitions $\Delta v \pm 1$, l'étude des harmoniques (échange de 3 quanta de vibration au sein de la présente étude) nécessite le recours au moment de transition

total pour déterminer avec exactitude les températures rotationnelle⁶ et vibrationnelle. Nous évaluerons plus loin pour chaque cas l'erreur résultant d'une mauvaise appréciation de la force des raies.

Le moment de transition total permet de prendre en compte l'ensemble des interactions menant à la force d'une transition. Ce moment peut être calculé directement à partir de la base de données HITRAN. Les versions précédentes de cette base renvoyaient le carré du moment dipolaire total pondéré, c'est à dire divisé par la dégénérescence du niveau absorbant : $\mathfrak{R}_{ij} = \frac{|R_{ij}|^2}{g_i}$ [Gamache et Rothman, 1992]. Depuis la version 2004, ce terme est remplacé par le coefficient d'Einstein d'émission spontanée A_{ji} [Rothman *et al.*, 2005]. Communément utilisé en spectroscopie stellaire, ce coefficient est plus adapté à l'étude de milieux hors équilibre thermodynamique, en astrophysique notamment ; il a l'avantage d'avoir une signification universelle contrairement au moment de transition dont la définition diffère selon les auteurs [Goldman *et al.*, 2000]. En effet, le facteur de Hönl-London est parfois présenté comme indépendant du moment de transition total, le poids statistique de spin nucléaire est parfois inclus dans l'expression de ce facteur, les transitions autres que celles provenant du dipôle électrique sont omises (dipôle magnétique, quadrupole électrique), les unités sont parfois exprimées en SI parfois en CGS, etc. [Šimečková *et al.*, 2006].

Le moment de transition total peut-être retrouvé à partir du coefficient d'Einstein d'émission spontanée à travers la relation suivante :

$$|R_{ij}|^2 = \frac{3h\epsilon_0}{16\pi^3} g_j A_{ji} \quad (2.104)$$

6. Dans le cas de la rotation, l'association des facteurs de Hönl-London et de Herman-Wallis s'avère suffisante.

Bibliographie

- J. FISCHER et R. R. GAMACHE : Partition sums for non-local thermodynamic equilibrium applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 74(3):273 – 284, 2002a.
- J. FISCHER et R. R. GAMACHE : Total internal partition sums for molecules of astrophysical interest. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 74(3):263 – 272, 2002b.
- R. R. GAMACHE et L. S. ROTHMAN : Extension of the Hitran database to non-LTE applications. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.*, 48(5/6):519–525, 1992.
- R.R GAMACHE, S KENNEDY, R HAWKINS et L.S ROTHMAN : Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere. *Journal of Molecular Structure*, 517–518:407 – 425, 2000.
- A. GOLDMAN, R.R. GAMACHE, A. PERRIN, J.-M. FLAUD, C.P. RINSLAND et L.S. ROTHMAN : HITRAN partition functions and weighted transition-moments squared. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 66(5):455 – 486, 2000.
- A. HANSSON et J. K. G. WATSON : A comment on Hönl-London factors. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 233(2):169 – 173, 2005.
- M. ŠIMEČKOVÁ, D. JACQUEMART, L. S. ROTHMAN, R. R. GAMACHE et A. GOLDMAN : Einstein A-coefficients and statistical weights for molecular absorption transitions in the HITRAN database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 98(1):130 – 155, 2006.
- L.S. ROTHMAN, I. E. GORDON, Y. BABIKOV, A. BARBE, D. Chris BENNER, P.F. BERNATH, M. BIRK, L. BIZZOCCHI, V. BOUDON, L.R. BROWN, A. CAMPARGUE, K. CHANCE, E.A. COHEN, L.H. COUDERT, V.M. DEVI, B.J. DROUIN, A. FAYT, J.-M. FLAUD, R.R. GAMACHE, J.J. HARRISON, J.-M. HARTMANN, C. HILL, J.T. HODGES, D. JACQUEMART, A. JOLLY, J. LAMOUREUX, R.J. Le ROY, G. LI, D.A. LONG, O.M. LYULIN, C.J. MACKIE, S.T. MASSIE, S. MIKHAILENKO, H.S.P. MÜLLER, O.V. NAUMENKO, A.V. NIKITIN, J. ORPHAL, V. PEREVALOV, A. PERRIN, E.R. POLOVTSEVA, C. RICHARD, M.A.H. SMITH, E. STARIKOVA, K. SUNG, S. TASHKUN, J. TENNYSON, G.C. TOON, VI.G. TYUTEREV et G. WAGNER : The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130:4–50, 2013. HITRAN2012 special issue.
- L.S. ROTHMAN, D. JACQUEMART, A. BARBE, D. Chris BENNER, M. BIRK, L.R. BROWN, M.R. CARLEER, C. Chackerian JR., K. CHANCE, L.H. COUDERT, V. DANA, V.M. DEVI, J.-M. FLAUD, R.R. GAMACHE, A. GOLDMAN, J.-M. HARTMANN, K.W. JUCKS, A.G. MAKI, J.-Y. MANDIN, S.T. MASSIE, J. ORPHAL, A. PERRIN, C.P. RINSLAND, M.A.H. SMITH, J. TENNYSON, R.N. TOLCHENOV, R.A. TOTH, J. Vander AUWERA, P. VARANASI et G. WAGNER : The HITRAN 2004 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 96(2):139 – 204, 2005. ISSN 0022-4073.

J. B. TATUM : The interpretation of intensities in diatomic molecular spectra. *Dom. Astrophys. Obs*, 13(1), 1966.

F. THIBAUT : *Physique Moléculaire, cours de Master*, chapitre 10 - Intensité des raies de rovibration.

Chapitre 3

Taux de collisions

Sommaire

3.1	Surface d'énergie potentielle	55
3.1.1	Energie et fonction d'onde d'un système moléculaire . . .	55
3.1.1.1	Hamiltonien	55
3.1.1.2	Approximation de Born-Oppenheimer	56
3.1.2	Résolution de l'équation de Schrödinger électronique . . .	57
3.1.2.1	Méthode Hartree-Fock	57
3.1.2.2	Limite de la méthode Hartree-Fock : la corrélation électronique	58
3.1.3	Méthodes post Hartree-Fock	59
3.1.3.1	Méthodes perturbatives	59
3.1.3.2	Méthodes supermoléculaires	60
3.2	Bases d'orbitales atomiques	61
3.2.1	Nomenclature des bases étendues	63
3.2.2	Bases explicitement corrélées	63
3.3	Théorie des collisions	63
3.3.1	Méthode de close coupling	64
3.3.2	Approximation Coupled States	67
3.3.3	Approximation IOS	67
3.3.4	Programme MOLSCAT	67
3.3.4.1	Surface d'énergie potentielle	68
3.3.4.2	Base rotationnelle	68
3.3.4.3	Paramètres des calculs	68
	Bibliographie	69

La modélisation de l'évolution des températures rotationnelle et vibrationnelle qui sera étudiée au chapitre 8 requiert le calcul des taux de collision d'état à état entre CO et Ar/He. Ce calcul est effectué par l'intermédiaire du programme MOLSCAT¹ [Hutson et Green, 1994]. A partir d'une surface d'énergie potentielle, ce logiciel calcule la section efficace intégrale de collision déduite de la matrice S de diffusion. Ces résultats seront injectés dans une équation détaillée permettant de calculer l'évolution des populations en fonction de la température cinétique et de la densité retrouvées par la méthode des caractéristiques. Dans cette partie, nous expliquons les notions et les étapes préalables menant au calcul des taux de collision.

3.1 Surface d'énergie potentielle

L'étude des températures de rotation et vibration de notre système se résume ici à connaître la répartition des populations au sein des niveaux de rotation-vibration de nos molécules. Ces molécules, immergées dans un milieu hors équilibre thermodynamique de densité très faible, voient leur répartition de populations fortement dépendante des collisions avec le gaz porteur. Cette distribution ne peut se calculer qu'à partir d'une connaissance précise des interactions entre la molécule étudiée et le gaz porteur, modélisées par une surface d'énergie potentielle. La construction de telles surfaces nécessite donc la connaissance des énergies électroniques mises en jeu au sein du système.

3.1.1 Energie et fonction d'onde d'un système moléculaire

3.1.1.1 Hamiltonien

Afin de déterminer l'interaction électronique entre nos particules, il nous faut retrouver les énergies et fonctions d'onde associées. L'étude des états liés consiste à rechercher les solutions stationnaires de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$H\Psi = E\Psi \quad (3.1)$$

où H est l'Hamiltonien total non relativiste de notre système en l'absence de rayonnement, Ψ la fonction d'onde associée. Cet Hamiltonien peut se décomposer comme suit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne} \quad (3.2)$$

où

- $\hat{T}_N = -\sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_{\alpha}$: l'opérateur d'énergie cinétique des noyaux N,
 - α : le noyau considéré,
 - n_N : le nombre total de noyaux du système.
- $\hat{T}_e = \sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i$: l'opérateur d'énergie cinétique des électrons e,
 - i : l'électron considéré,
 - n_e : le nombre total des électrons du système.

1. MOLecular SCATtering

- $\hat{V}_{NN} = \sum_{\alpha}^{n_N} \sum_{\beta < \alpha}^{n_N} \frac{e^2 Z_{\alpha} Z_{\beta}}{4\pi\epsilon_0 R_{\alpha\beta}}$: l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion des noyaux.
 - $R_{\alpha\beta}$: la distance entre les noyaux α et β ,
 - Z : la charge d'un noyau,
 - e : la charge de l'électron,
 - ϵ_0 : la permittivité du vide.
- $\hat{V}_{ee} = \sum_i^{n_e} \sum_{j < i}^{n_e} \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}}$: l'opérateur d'énergie potentielle de répulsion électronique,
 - r_{ij} : la distance entre les électrons i et j ,
- $\hat{V}_{Ne} = -\sum_i^{n_e} \sum_{\alpha}^{n_N} \frac{Z_{\alpha} e^2}{4\pi\epsilon_0 R_{i\alpha}}$: l'opérateur d'énergie potentielle d'interaction des électrons par les noyaux.
 - $R_{i\alpha}$: la distance entre l'électron i et l'atome α ,

Ces termes se simplifient en utilisant le système d'unité atomique où $\hbar = m_e = e^2 = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} = 1$:

$$\hat{H} = \underbrace{\sum_{\alpha=1}^{n_N} -\frac{\hbar^2}{2m_N} \nabla_{\alpha}}_{T_N} + \underbrace{\sum_{i=1}^{n_e} -\frac{\hbar^2}{2} \nabla_i}_{T_e} + \underbrace{\sum_{\alpha}^{n_N} \sum_{\beta < \alpha}^{n_N} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{R_{\alpha\beta}}}_{V_{NN}} + \underbrace{\sum_i^{n_e} \sum_{j < i}^{n_e} \frac{1}{r_{ij}}}_{V_{ee}} - \underbrace{\sum_i^{n_e} \sum_{\alpha}^{n_N} \frac{Z_{\alpha}}{R_{i\alpha}}}_{V_{Ne}} \quad (3.3)$$

La résolution analytique de cette équation très complexe n'est envisageable que dans le cas hydrogénoïde (1 seul électron). Afin de trouver des solutions approchées, des approximations ont été élaborées pour permettre une résolution numérique de cette équation. L'approximation la plus connue, base de l'ensemble des méthodes de chimie quantique *ab initio*, est l'approximation de Born-Oppenheimer.

3.1.1.2 Approximation de Born-Oppenheimer

L'approximation de Born-Oppenheimer [Born et Oppenheimer, 1927] s'appuie sur la différence de vitesse entre les électrons et les noyaux. Ces derniers, plus massifs ($\frac{m_p}{m_e} \simeq 1836$), ont une vitesse négligeable comparés aux électrons. Les électrons peuvent alors facilement (adiabatiquement) suivre le mouvement des noyaux. Les noyaux sont considérés comme fixes et la distance intermoléculaire devient un paramètre. Cette approximation permet ainsi de découpler l'hamiltonien nucléaire de l'hamiltonien électronique :

$$\hat{H} = \hat{H}_N + \hat{H}_e \quad (3.4)$$

avec

$$\hat{H}_N = \hat{T}_N \quad (3.5)$$

$$\hat{H}_e = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{eN} + \hat{V}_{NN} \quad (3.6)$$

La fonction d'onde totale s'écrit alors comme le produit de la fonction d'onde nucléaire et électronique :

$$\Psi(R, r) = \Psi_e(R, r) \Psi_N(R) \quad (3.7)$$

La fonction d'onde électronique dépend ici explicitement des coordonnées des électrons et paramétriquement des coordonnées des noyaux. La fonction d'onde totale est alors une combinaison linéaire des fonctions d'onde monoélectroniques avec pour coefficients les fonctions d'onde nucléaires :

$$\Psi(R, r) = \sum_{i=1}^{n_e} \Psi_{N_i}(R) \Psi_{e_i}(R, r) \quad (3.8)$$

Cette approximation de Born-Oppenheimer entraîne une seconde approximation (calculatoire), l'approximation adiabatique. L'association de ces deux approximations mène à la réécriture de l'équation de Schrödinger de la manière suivante :

$$(T_N + E_{e_j}) \Psi_{N_j} = E_{tot} \Psi_{N_j} \quad (3.9)$$

De ces deux approximations, nous pouvons scinder l'étude du complexe moléculaire en deux étapes :

- 1- Résoudre le problème électronique à noyaux fixes, c'est-à-dire, calculer l'énergie $E_{e_j}(R)$ pour chaque état électronique et position nucléaire. Cette étape consiste finalement à construire une surface d'énergie potentielle,
- 2- Etudier la dynamique nucléaire sur cette surface afin de caractériser les mouvements de vibration et de rotation pour les systèmes moléculaires liés ou simuler le mouvement des noyaux lors d'une collision moléculaire dans un système non lié (le cas ici étudié).

3.1.2 Résolution de l'équation de Schrödinger électronique

Il existe de nombreuses approches permettant de résoudre l'équation de Schrödinger mais toutes les méthodes utilisées aujourd'hui prennent appui sur l'une des premières : la méthode Hartree-Fock.

3.1.2.1 Méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock ([Hartree, 1928], [Slater, 1929] et [Fock, 1930]) est une méthode variationnelle. A partir d'une fonction d'essai, elle évalue l'Hamiltonien électronique de sorte à minimiser l'énergie. Cette énergie est réinjectée afin d'évaluer le potentiel qui est à son tour réutilisé pour recalculer l'énergie correspondante. Cette procédure itérative, renouvelée tant que les critères de convergence ne sont pas respectés, est appelée méthode de champ auto-consistant².

La fonction d'onde est modélisée par un déterminant de Slater, produit anti-symétrique de spin-orbitales, elles-mêmes produit d'une fonction purement spatiale avec une fonction de spin satisfaisant le principe de Pauli. La méthode Hartree-Fock simplifie le problème en supposant que chaque électron perçoit le reste des électrons comme une entité unique, moyenne de leurs influences individuelles (méthode de champ moyen). L'énergie Hartree-Fock s'écrit :

$$E_{HF} = \langle \Psi_e | H_e | \Psi_e \rangle \quad (3.10)$$

2. SCF en anglais pour Self Consistent Field

où l'hamiltonien électronique se décompose en opérateurs monoélectroniques \hat{h} et biélectroniques \hat{g}

$$H_e = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \hat{g}_{i,j} + V_{NN} \quad (3.11)$$

avec

$$\hat{h}_i = -\frac{1}{2}\nabla_i^2 - \sum_{\alpha=1}^{n_N} \frac{Z_\alpha}{|r_i - R_\alpha|} \quad (3.12)$$

$$\hat{g}_i = \frac{1}{|r_i - r_j|} = \frac{1}{r_{ij}} \quad (3.13)$$

Le terme de couplage électronique $\frac{1}{r_{ij}}$ constitue la principale difficulté dans la résolution de ce type de système. La méthode Hartree-Fock permet d'approcher la solution en introduisant l'opérateur monoélectronique de Fock \hat{F} au sein duquel l'opérateur biélectronique est scindé en deux termes \hat{J}_{ij} et \hat{K}_{ij} .

$$\hat{F}_i = \hat{h}_i + \sum_j \left(\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} \right) \quad (3.14)$$

- $\hat{h}_i = \langle \phi_i(i) | \hat{h}_i | \phi_i(i) \rangle$: appelée intégrale de cœur, elle représente la sommation de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle d'attraction coulombienne de l'électron i occupant l'orbitale moléculaire ϕ_i ,
- $\hat{J}_{ij} = \langle \phi_i(i)\phi_j(j) | \hat{J}_{ij} | \phi_i(i)\phi_j(j) \rangle$: appelée intégrale coulombienne, elle représente l'énergie moyenne de répulsion électronique des électrons occupant les orbitales moléculaires ϕ_i et ϕ_j ,
- $\hat{K}_{ij} = \langle \phi_i(i)\phi_j(j) | \hat{K}_{ij} | \phi_j(i)\phi_i(j) \rangle$: appelée intégrale d'échange, elle permet d'antisymétriser la fonction d'onde. Elle n'a pas d'équivalent classique.

L'opérateur biélectronique devient une somme d'opérateurs monoélectroniques qui représente la contribution moyenne du champ électrostatique de l'ensemble des autres électrons. L'énergie Hartree-Fock devient

$$E_{HF} = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n_e} \sum_{j>i}^{n_e} \left(\hat{J}_{ij} - \hat{K}_{ij} \right) + \hat{V}_{NN} \quad (3.15)$$

Selon que le système est à couche fermée ou ouverte, l'approche sera dite restreinte³ ou non restreinte⁴, la dernière étant bien plus coûteuse en temps de calcul.

3.1.2.2 Limite de la méthode Hartree-Fock : la corrélation électronique

Le principal inconvénient de la méthode Hartree-Fock provient de la sous-estimation de l'énergie d'interaction entre les électrons. Cet écart avec les valeurs exactes en énergie provient de son recours au champ moyen qui ne prend pas en compte le mouvement d'un électron par rapport aux autres : la corrélation électronique. Bien

3. RHF pour Restricted Hartree-Fock

4. UHF pour Unrestricted Hartree-Fock

que cette énergie soit très faible comparée à l'énergie d'Hartree-Fock ($\simeq 1\%$), elle est indispensable pour décrire la structure 3D des systèmes moléculaires étudiés. L'énergie exacte est donc l'addition de l'énergie d'Hartree-Fock et de l'énergie de corrélation électronique :

$$E_{exact} = E_{HF} + E_{corr} \quad (3.16)$$

Le déterminant de Slater ne peut rendre compte de la corrélation électronique. Les méthodes *ab initio* post Hartree-Fock évaluent dans un premier temps l'énergie d'Hartree-Fock ; seules leurs approches pour déterminer l'énergie de corrélation varient.

3.1.3 Méthodes post Hartree-Fock

Les méthodes *ab initio* permettant de calculer l'énergie d'interaction intermoléculaire peuvent se classer en deux catégories, Les méthodes supermoléculaires (variationnelles) et les méthodes perturbatives.

3.1.3.1 Méthodes perturbatives

Théorie de Møller-Plesset La théorie de perturbation de Moller-Plesset, basée sur la théorie de perturbation à plusieurs corps⁵, considère l'hamiltonien du système moléculaire comme la somme d'un hamiltonien non perturbé H^0 (l'hamiltonien de Hartree-Fock) et d'une perturbation λV :

$$(H^0 + \lambda V) \Psi_i = E_i \Psi_i \quad (3.17)$$

Théorie de Perturbation à Symétrie Adaptée Une méthode récente pour les systèmes à couche fermée est la Théorie de Perturbation à Symétrie Adaptée⁶ [Jeziorski *et al.*, 1994]. Cette méthode présente l'avantage de tenir aussi bien compte des interactions répulsives de courte portée qu'attractives de longue portée. L'hamiltonien du système est ici constitué par ceux des monomères A et B :

$$\hat{H}_{SAPT} = \hat{H}_A + \hat{H}_B + \hat{V} \quad (3.18)$$

qui eux même proviennent de la sommation de l'opérateur de Fock et de l'opérateur de fluctuation de Moller-Plesset (\hat{W}) :

$$\hat{H}_{SAPT} = \hat{F}_A + \hat{F}_B + \hat{W}_A + \hat{W}_B + \hat{V} \quad (3.19)$$

V étant la perturbation intermoléculaire. L'énergie d'interaction est ici la somme des énergies de polarisation et d'échange :

$$E_{int} = \sum_{i=1}^{\infty} \sum_{j=0}^{\infty} (E_{pol}^{ij} + E_{ech}^{ij}) \quad (3.20)$$

où i et j sont les ordres pour développer les opérateurs \hat{V} et \hat{W} et

5. MBPT Many Body Perturbation Theory

6. Symmetry Adapted Perturbation Theory (SAPT) en anglais

- $E_{pol}^{(1)}$: l'énergie électrostatique classique,
- $E_{pol}^{(2)} = E_{ind}^{(2)} + E_{disp}^{(2)}$: la sommation de l'énergie d'induction classique (Debye) et des énergies de dispersion de la mécanique quantique (London),
- E_{exch}^n , $n = 1, 2$ sont les termes d'échange.
L'énergie d'échange de second ordre est constituée par les parties d'induction et de dispersion :

$$E_{exch}^2 = E_{exch-ind}^2 + E_{exch-disp}^2$$

où les énergies d'échange-induction et de dispersion-échange représentent le couplage de l'électron d'échange avec les interactions d'induction et de dispersion.

Chaque terme de l'équation 3.20 est évalué d'après les développements de perturbations à plusieurs corps relativement à la corrélation électronique intramoléculaire :

$$E_{pol}^{(k)} = \sum_{n=0}^{\infty} E_{pol}^{(kn)}, E_{exch}^{(k)} = \sum_{n=0}^{\infty} E_{exch}^{(kn)} \quad (3.21)$$

où $E_{pol}^{(kn)}$ and $E_{exch}^{(kn)}$ sont les corrections de polarisation et d'échange du k^{th} ordre de l'interaction intermoléculaire, et du n^{th} ordre de la correction électronique intramoléculaire.

3.1.3.2 Méthodes supermoléculaires

L'approche supermoléculaire suppose que l'interaction de deux molécules A et B est calculée à partir de la différence entre l'énergie du complexe AB et de leurs énergies séparées :

$$\Delta E = E_{AB} - (E_A + E_B) \quad (3.22)$$

Il s'agit de méthodes variationnelles dont le principe repose sur l'obtention non pas d'un, mais de plusieurs déterminants (Hartree-Fock) afin de pouvoir tenir compte de la corrélation électronique.

Cette méthode est très sensible à une erreur bien connue appelée l'erreur de superposition de bases⁷. Cette erreur est reliée aux bases utilisées : l'énergie des monomères dans leur base est plus élevée que dans la base du complexe.

L'interaction de configuration La méthode des interactions de configuration [Schaefer, 1977] consiste à optimiser une fonction d'onde formée, non pas d'un déterminant de Slater comme nous l'avons vu pour la méthode Hartree-Fock, mais d'une combinaison de déterminants de Slater. Comme l'ensemble des méthodes post-Hartree Fock, la configuration de référence Ψ_0 est obtenue via la méthode Hartree-Fock. L'utilisation d'un seul déterminant ne permettant pas de décrire les corrélations électroniques, l'interaction de configuration va prendre en compte des orbitales virtuelles, non occupées initialement, chacune caractérisée par un déterminant de Slater différent. Les nouveaux déterminants ainsi obtenus sont dits monoexcités Ψ_1 (1 seul électron occupe un état excité), biexcités Ψ_2 , etc. La fonction d'onde peut ainsi s'écrire :

⁷ *Basis Set Superposition Error* (BSSE) en anglais.

$$\Phi = \lambda_0\Psi_0 + \lambda_1\Psi_1 + \lambda_2\Psi_2 + \dots \quad (3.23)$$

où λ_i sont des coefficients déterminés par la méthode variationnelle.

Méthode des clusters couplés L'approche de la méthode des clusters couplés consiste en ce qu'une fonction d'onde multiélectronique exacte peut être obtenue par l'application d'un opérateur exponentiel sur un seul déterminant $|\Phi_0\rangle$ issu généralement du déterminant de Slater de la méthode Hartree-Fock.

$$\Psi_{CC} = e^{\hat{T}}\Phi_0 \quad (3.24)$$

L'opérateur d'excitation \hat{T} peut être écrit comme une combinaison linéaire d'excitation simple, double, triple, etc. pouvant aller jusqu'à n_e , c'est-à-dire, le nombre d'électrons présents dans le système.

$$\hat{T} = \hat{T}_1 + \hat{T}_2 + \hat{T}_3 + \dots = \sum_{i=1}^{n_e} \hat{T}_e \quad (3.25)$$

Je n'ai abordé ici que très succinctement les méthodes *ab initio*. A noter qu'il existe également des méthodes semi-empiriques (telle que la méthode RKR pour Rydberg-Klein-Rees), des méthodes remplaçant la fonction d'onde multiélectronique par la densité électronique (Théorie de la fonctionnelle de la densité⁸) et de multiples combinaisons entre toutes ces méthodes.

3.2 Bases d'orbitales atomiques

Une définition adéquate de la base d'orbitales atomiques est d'une importance cruciale pour les méthodes numériques de chimie quantique. Les méthodes décrites précédemment reposent sur une base d'orbitales moléculaires Ψ_i décrivant chacune un électron. Ces orbitales sont obtenues par une combinaison linéaire d'orbitales atomiques Φ_j (méthode CLOA-OM⁹).

$$\Psi_i = \sum_{j=1}^K C_{ij}\Phi_j \quad (3.26)$$

où $K \geq \frac{m}{2}$ le nombre de fonctions de base des orbitales atomiques avec $\frac{m}{2}$ le nombre d'orbitales moléculaires. L'orbitale atomique Φ_j se décompose en une partie radiale $R_n(r)$ et une partie angulaire représentée par des harmoniques sphériques $Y_{lm}(\theta, \phi)$:

$$\Phi_j = R_n(r)Y_{lm}(\theta, \phi) \quad (3.27)$$

Deux fonctions de base permettent de décrire la partie radiale $R_n(r)$:

8. Density Functional Theory (DFT) en anglais

9. LCAO-MO en anglais, pour Linear Combination of Atomic Orbital - Molecular Orbital

— Les orbitales de Slater STO¹⁰ :

$$S_n(r) = Nr^{n-1}e^{-\zeta r} \quad (3.28)$$

— les orbitales gaussiennes GTO¹¹ :

$$S_n(r) = Nr^{2n-2-1}e^{-\zeta r^2} \quad (3.29)$$

où ζ est une constante liée à la charge effective du noyau (contrôle la largeur de l'orbitale) et N un facteur de normalisation. Les orbitales gaussiennes sont moins précises que celles de Slater particulièrement dans les régions très proches et très éloignées du noyau. La plupart des codes numériques utilise pourtant la méthode gaussienne car les temps de calcul sont réduits du fait que le produit de deux gaussiennes centrées sur deux atomes différents aboutit à une autre gaussienne. Ainsi, le calcul des intégrales biélectroniques à plusieurs centres est ramené à un calcul d'intégrales monocentriques.

L'utilisation de ce type d'orbitale (GTO) nécessite une correction équivalant à mimer le comportement d'une orbitale de Slater. Le comportement est reproduit par une combinaison linéaire de n gaussiennes (généralement 3). On parle alors de base STO-nG : orbitales de Slater approximées par n gaussiennes. Ces bases sont dites minimales dans le sens où elles ne sont constituées que des orbitales atomiques qui peuvent être occupées dans des atomes séparés. La faible précision de ces bases ne permet qu'une description approximative des orbitales moléculaires. Pour des applications plus avancées, elles sont remplacées par des bases dites étendues qui consistent à ajouter de nouvelles orbitales atomiques aux bases minimales. Afin de mieux comprendre la correction apportée par les bases étendues, nous allons découper l'espace en trois régions et décrire les améliorations apportées par ces bases. Nous indiquerons la notation utilisée par les bases à corrélations consistantes¹² que nous comparerons dans le tableau 3.1 à la base de Pope (ces bases constituent les bases généralement utilisées).

- Orbitales internes : L'utilisation d'une unique gaussienne ne peut rendre compte du comportement de l'électron très sensible à sa position au voisinage du noyau. La base étendue a ainsi recours à plusieurs fonctions exponentielles.
- La zone de valence : cette région présente des électrons délocalisés sur plusieurs atomes menant à une symétrie complexe difficile à modéliser. Deux corrections permettent de décrire cette zone :
 - la démultiplication de la couche de valence, appelée également multiple zeta de valence, consiste à utiliser plusieurs orbitales pour chaque sous-couche modélisée par des fonctions gaussiennes contractées optimisées par Dunning et Woon appelées Correlation Consistant Polarized Valence X zeta (cc-pVXZ). L'augmentation du nombre d'OAs pour chaque sous-couche permet de doubler ($X=D$, double zeta), tripler ($X=T$, triple zeta), quadrupler ($X=Q$, quadruple zeta), etc. le nombre de fonctions de base.

10. acronyme anglais pour Slater Type Orbital

11. acronyme anglais pour Gaussian Type Orbital

12. Correlation-consistent basis sets en anglais

- les orbitales de polarisation (d'où le p dans cc-pVXZ) sont des orbitales de nombre quantique l plus élevé que les OAs de valence. Ces orbitales modifient la répartition de la densité électronique autour du noyau.
- la zone diffuse : l'ajout d'orbitales diffuses, définies par un ζ petit, permet d'augmenter la taille du nuage électronique. Ces orbitales sont importantes dans la description de complexes de van der Waals. L'ajout du préfixe « aug » souligne l'utilisation de ces orbitales (aug-cc-pVXZ)

3.2.1 Nomenclature des bases étendues

	Base de Pope	Correlation-consistent basis sets
Forme	n-'n"...(++)G(**)	(aug-)cc-pVXZ
Orbitales internes	n : nombre de gaussiennes de la couche interne	
Zone de valence	n'n"... : nombre de gaussiennes pour chaque couche de valence	VX
Orbitales de polarisation	* ou ** : orbitales de polarisation p et d respectivement	p
Zone diffuse	+ ou ++ : un ou deux ensembles de diffusion	(aug-)

TABLE 3.1 – Tableau résumant la syntaxe des deux bases couramment utilisées

3.2.2 Bases explicitement corrélées

L'utilisation de bases explicitement corrélées (F12, R12), introduisant au sein des fonctions d'onde des termes qui dépendent des coordonnées électroniques, améliore la précision et diminue le temps de calcul.

3.3 Théorie des collisions

La théorie quantique des collisions, qui a profité de l'essor de l'informatique au début des années 70, reste adaptée à notre problème de collisions malgré les énergies mises en jeu (quelques milliers de Kelvins). A ces énergies, le mouvement des noyaux est lent comparativement aux électrons et l'approximation de Born-Oppenheimer exprimée plus haut reste valide. Dans le centre de masse l'hamiltonien s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{H}_{at} + \hat{H}_{mol} + \hat{V}_{int} - \frac{\nabla_R^2}{2\mu} \quad (3.30)$$

avec \hat{H}_{mol} l'hamiltonien de la molécule étudiée, \hat{H}_{at} l'hamiltonien de l'atome perturbateur, \hat{V}_{int} le potentiel d'interaction entre la molécule et l'atome et $\frac{\nabla_R^2}{2\mu}$ l'énergie

cinétique relative du système. Ce dernier terme peut être développé sur une base d'harmoniques sphériques $Y_{lm_l}(R)$:

$$-\frac{\nabla_R^2}{2\mu} = -\frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} R + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} \quad (3.31)$$

où μ est la masse réduite du système atome-molécule. Trois méthodes sont couramment utilisées pour résoudre cette équation. Nous allons les présenter succinctement en ne considérant qu'une excitation rotationnelle. Les développements qui vont suivre sont valables dans le cas d'une molécule diatomique rigide dans un état électronique $^1\Sigma$ en interaction avec un atome considéré sans structure.

3.3.1 Méthode de close coupling

La méthode *Close Coupling* est une méthode exacte et la première à avoir été développée. Elle repose sur la décomposition de la fonction d'onde en ondes partielles sur une base de nombres quantiques j le moment angulaire de la molécule étudiée, l le moment angulaire de l'atome par rapport à la molécule, $J = l + j$ le moment cinétique total et J_z (notée également M) la projection de J sur l'axe z . Nous nous placerons dans un référentiel fixe¹³ afin de pouvoir faire apparaître la matrice S de diffusion [Arthurs et Dalgarno, 1960]. Le moment angulaire total est conservé après la collision tel que :

$$J = j + l = j' + l' \quad (3.32)$$

les primes désignant l'état après la collision. Les couples jl et $j'l'$ sont appelés les canaux d'entrée et de sortie. La fonction d'onde peut donc se décomposer en une fonction radiale $F_{jl}^{JM}(R)$ et angulaire $\phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r})$ telle que :

$$\Psi^{JM}(\vec{R}, \vec{r}) = \frac{1}{R} \sum_{jl} F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r}) \quad (3.33)$$

avec

$$\phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r}) = \sum_{m_j, m_l} \langle jlm_j m_l | j l J M \rangle Y_j^{m_j}(\vec{r}) Y_l^{m_l}(\hat{R}) \quad (3.34)$$

où $Y_j^{m_j}(\hat{r})$ sont les fonctions rotationnelles du rotateur rigide et $Y_l^{m_l}(\hat{R})$ les ondes partielles décrivant le mouvement relatif de l'atome perturbateur dans le référentiel du centre de masse de la molécule et $\langle jlm_j m_l | j l J M \rangle$ sont les coefficients de Clebsch-Gordon décrivant le couplage entre j et l .

L'hamiltonien de notre système (voir éq. 3.30) appliqué à la fonction d'onde définie précédemment 3.33 mène à l'équation suivante :

$$\sum_{jl} \left(\frac{\hat{j}^2}{2I} + \frac{\hat{l}^2}{2\mu R^2} - \frac{1}{2\mu R} \frac{\partial^2}{\partial R^2} + V(R, \theta) - E \right) \frac{1}{R} F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r}) = 0 \quad (3.35)$$

13. SF : Space-Fixed

Sachant que l'opérateur d'énergie cinétique du système n'agit que sur les fonctions radiales alors que j^2 et l^2 n'ont qu'une influence sur les fonctions angulaires telles que :

$$j^2 |jlJM\rangle = j(j+1) |jlJM\rangle \quad (3.36)$$

$$l^2 |jlJM\rangle = l(l+1) |jlJM\rangle \quad (3.37)$$

$$\begin{aligned} \sum_{jl} \left(\frac{1}{2\mu R} \frac{d^2}{dR^2} R - \frac{l(l+1)}{2\mu R^2} - \frac{j(j+1)}{2I} + E \right) F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r}) \\ = \sum_{jl} \frac{1}{R} V_{int}(R, \theta) F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.38)$$

avec

$$E_j = \frac{j(j+1)}{2I} \quad (3.39)$$

et les nombres d'onde k_j d'une molécule dans l'état $|jl\rangle$ où

$$k_j^2 = 2\mu E_c \quad (3.40)$$

et $E_c = E - E_j$ l'énergie cinétique du mouvement relatif de l'atome perturbateur par rapport à la molécule. Nous pouvons ainsi réécrire l'équation 3.38 :

$$\begin{aligned} \sum_{jl} \left(\frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R - \frac{l(l+1)}{R^2} - k_j^2 \right) F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r}) \\ = 2\mu \sum_{jl} \frac{1}{R} V_{int}(R, \theta) F_{jl}^{JM}(R) \phi_{jl}^{JM}(\hat{R}, \vec{r}) \end{aligned} \quad (3.41)$$

En utilisant le formalisme de Dirac et tenant compte des propriétés d'orthonormalité des fonctions $|jlJM\rangle$, par projection sur l'état excité $R \langle j'l'JM|$ on aboutit à système d'équations couplées qu'il s'agira de résoudre :

$$\boxed{\left[\frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} - k_j^2 \right] F_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{jl} \langle j'l'JM| V_{int}(R, \theta) |jlJM\rangle F_{jlj'l'}^{JM}(R)} \quad (3.42)$$

Le potentiel $V_{int}(R, \theta)$, pour un système diatome-atome, qui couple les canaux d'entrée aux canaux de sortie, peut être développé sur les vecteurs de base des polynômes de Legendre :

$$V_{int}(R, \theta) = \sum_{\lambda=0}^{\lambda_{max}} V_{\lambda}(R) P_{\lambda}(\cos\theta) \quad (3.43)$$

Dans le cas du rotateur rigide, l'intégration sur la base des fonctions angulaires mène aux coefficients de Percival & Seaton $m_\lambda(jl, j'l', J)$ très pratiques pour les calculs numériques :

$$\langle j'l'JM | V_{int}(R, \theta) | jlJM \rangle = \sum_{\lambda} v_{\lambda}(R) m_{\lambda}(jl, j'l', J) \quad (3.44)$$

tel que

$$m_{\lambda}(jl, j'l', J) = (-1)^{j+j'-J} [(2j+1)(2j'+1)(2l+1)(2l'+1)]^{\frac{1}{2}} \quad (3.45)$$

$$\times \begin{pmatrix} j' & j & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} l' & l & \lambda \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \left\{ \begin{matrix} j & l & J \\ l' & j' & \lambda \end{matrix} \right\}$$

Les termes entre parenthèses correspondent aux coefficients 3-j et ceux entre accolades aux coefficients 6-j. Les équations couplées de *close coupling* se réécrivent donc :

$$\left[\frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} R - \frac{l(l+1)}{R^2} + k_j^2 \right] F_{jl}^{JM}(R) = 2\mu \sum_{j'l'} v_{\lambda}(R) m_{\lambda}(jl, j'l', J) F_{j'l'}^{JM}(R) \quad (3.46)$$

Toute l'information sur la collision est contenue dans le comportement asymptotique de la fonction radiale à longue portée :

$$\lim_{R \rightarrow \infty} F_{jl}^{JM}(R) = \delta_{jj'} \delta_{ll'} e^{ik_j R - \frac{i\pi}{2}} - \frac{k_j}{k_{j'}} S^J(jl, j'l') e^{ik_{j'} R - \frac{i\pi}{2}} \quad (3.47)$$

La matrice $S^J(jl, j'l')$ couple les ondes sortantes ($j'l'$) avec les ondes entrantes (jl). L'équation 3.47 modélise la superposition d'une onde entrante et d'une onde sortante qui est diffusée avec une amplitude proportionnelle à l'élément de matrice $S^J(jl, j'l')$. Cette matrice permet ainsi de calculer la section efficace de collision exprimée comme suit :

$$\sigma(j \rightarrow j') = \frac{\pi}{(2j+1)k_j^2} \sum_{J=0}^{\infty} (2J+1) \sum_l \sum_{l'} \left| \delta_{jj'} \delta_{ll'} - S_{jj'l'l'}^J \right|^2 \quad (3.48)$$

et le taux de collision se trouve être une moyenne des sections efficaces de collisions associée à une distribution de Boltzmann sur les énergies cinétiques relatives :

$$k_{j \rightarrow j'}(T) = \frac{\sqrt{\frac{8k_b T}{\mu\pi}}}{(k_b T)^2} \int_0^{\infty} \sigma(j \rightarrow j') E_c e^{-\frac{E_c}{k_b T}} dE_c \quad (3.49)$$

La précision des calculs par la méthode de *close coupling* est contrebalancée par un temps de calcul extrêmement long conduisant à lui préférer des méthodes approchées.

3.3.2 Approximation Coupled States

L'approximation *coupled states*, également appelée *Centrifugal Sudden approximation*, a été énoncée pour la première fois en 1974 par McGuire et Kouri [McGuire et Kouri, 1974]. Cette méthode nécessite un changement de référentiel : d'un repère fixe on passe à un repère centré sur la molécule¹⁴ [Pack, 1974]. Ainsi l'axe de repère de la molécule se confond avec l'axe de la distance intermoléculaire. Par conséquent la projection du moment cinétique orbital l de l'atome perturbateur devient nulle $m_l = 0$. L et j sont découplés, le couplage de Coriolis entre le moment cinétique orbital l et rotation j de la molécule est négligé. Cette méthode permet ainsi de diminuer le nombre d'états couplés et donc de réduire les temps de calcul.

3.3.3 Approximation IOS

L'approche IOS (*Infinite Order Sudden*) développée par Pack en 1972 [Pack, 1972] consiste à simplifier encore d'avantage les équations. Outre le découplage entre j et l vu dans la méthode *coupled states*, l'approximation IOS néglige la rotation de la molécule durant la collision bien qu'elle reconstruise des sections inélastiques de rotation. Les énergies de rotations ($Bj(j+1)$) sont négligées car l'énergie de collision est considérée comme prédominante vis-à-vis de l'énergie de rotation (k ne dépend donc plus de j). L'équation couplée s'écrit alors :

$$\left[\frac{1}{R} \frac{d^2}{dR^2} - \frac{l(l+1)}{R^2} - 2\mu V_{int}(R, \theta) + k^2 \right] F_l(R, \theta) = 0 \quad (3.50)$$

Cette méthode est inutilisable lorsque R tend vers 0, mais fonctionne parfaitement pour les problèmes de collisions s'intéressant aux interactions longues portées.

3.3.4 Programme MOLSCAT

A partir d'une surface de potentiel, le programme MOLSCAT permet de calculer les sections efficaces de collisions. Ce code est tout désigné pour résoudre les problèmes de collisions moléculaires en résolvant les équations couplées de trois méthodes *ab initio* décrivant le système moléculaire (CC, CS et IOS). Les sections efficaces de collision sont obtenues d'après les informations contenues dans la matrice S de diffusion. Il traite de nombreuses géométries, des plus simples (bâton-atome) aux plus complexes (toupie asymétrique-bâton). Le contrôle du calcul se fait à partir d'un unique fichier d'entrée divisé en trois blocs : l'un contenant les instructions pour injecter la surface de potentiel, un autre pour définir la base rotationnelle et enfin un dernier pour gérer les paramètres du calcul.

14. Body-Fixed (BF)

3.3.4.1 Surface d'énergie potentielle

Un premier bloc (appelé `&POTL`) permet d'introduire la surface de potentiel à travers deux méthodes permettant de résoudre les équations couplées :

- VSTAR : cette procédure requiert le terme $V_\lambda(R)$ reposant sur un développement en polynôme de Legendre (*close coupling, coupled states*) dont il faut définir l'ordre,
- VRTP : la surface est donnée suivant les paramètres R et θ (IOS).

3.3.4.2 Base rotationnelle

Un second bloc `&BASIS` permet de définir la base rotationnelle utilisée pour le calcul des équations couplées. Le type de collision et la méthode de calcul sont spécifiés par l'entrée `ITYPE`. La base s'étend de `jmin` à `jmax` avec un pas de `jstep`. Enfin, la constante de rotation de la molécule étudiée est mentionnée par l'entrée `be`.

3.3.4.3 Paramètres des calculs

Le troisième et dernier bloc (`&INPUT`) contrôle l'ensemble du calcul de collision.

Propagateur La résolution numérique des équations couplées se fait par la propagation de la matrice S par l'intermédiaire d'un propagateur. Différents propagateurs sont proposés par le logiciel par l'intermédiaire de la commande `INTFLG`. L'intégration des équations est effectuée entre les valeurs `RMIN` et `RMAX`; ce dernier doit être assez grand afin de contenir tous les couplages possibles. Le nombre de pas de cette intégration est défini par `STEPS`¹⁵ permettant soit un pas constant pour $R < \text{RMID}$ soit d'adapter le pas aux énergies de collision pour $R > \text{RMID}$ tel que :

$$PAS = \frac{\lambda^{asymptotique}}{2 \times STEPS} \quad (3.51)$$

Le moment angulaire total J est compris entre le niveau de plus faible énergie `JTOTL` et celui de plus forte énergie `JTOTU` et le pas par `JSTEP`. Un nombre minimum de moments angulaires doivent être pris en compte afin d'obtenir des résultats convergés. Ce nombre dépend du système étudié et peut être laissé à l'appréciation du programme lui-même.

Définition du système à étudier L'utilisateur doit spécifier la masse réduite `URED` du système ainsi que l'énergie `ENERGY` cinétique (`IFEGEN>0`) ou totale (`IFEGEN=0`) et enfin les transitions (canaux d'entrée et sortie) à prendre en compte (`LINES`).

¹⁵. nombre de pas par demi longueur d'onde associée au canal ouvert de plus haute énergie cinétique dans la région asymptotique.

Bibliographie

- A. M. ARTHURS et A. DALGARNO : The theory of scattering by a rigid rotator. *In Proceedings of the Royal Society A*, volume 256, pages 540–551, 1960.
- M. BORN et J. R. OPPENHEIMER : Zur Quantentheorie der Molekeln. *Annalen Der Physik*, 84(20):457–484, 1927.
- V. A. FOCK : Naherungsmethode zur losung des quanten-mechanischen mehrkorperprobleme. *Z. Phys.*, 61:126, 1930.
- D. R. HARTREE : The Wave Mechanics of an Atom with a Non-Coulomb Central Field. *In Cambridge Philosophical SOCIETY*, éditeur : *Mathematical Proceedings of the Cambridge Philosophical Society*, volume 24, pages 89–110, 1928.
- J. M. HUTSON et S. GREEN : Molscat computer code, version 14, 1994.
- B. JEZIORSKI, R. MOSZYNSKI et K. SZALEWICZ : Perturbation theory approach to intermolecular potential energy surfaces of van der waals complexes. *Chem. Rev.*, 94:1887–1930, 1994.
- P. MCGUIRE et D. J. KOURI : Quantum mechanical close coupling approach to molecular collisions. j_z -conserving coupled states approximation. *J. Chem. Phys.*, 60:2488, 1974.
- R. T. PACK : Relations between some exponential approximations in rotationally molecular collisions. *Chem. Phys. Letters*, 14(62):393–395, 1972.
- R. T. PACK : Space-fixed vs body-fixed axes in atom-diatomic molecule scattering. sudden approximations. *J. Chem. Phys.*, 60:633, 1974.
- H. F. SCHAEFER, éditeur. *Methods of Electronic Structure Theory*, chapitre Chapter 6 - The Method of Configuration Interaction. Plenum Press, 1977.
- J. C. SLATER : The Theory of Complex Spectra. *Physical Review*, 34(10):1293, 1929.

Deuxième partie

Dispositif expérimental et méthodes de caractérisation

Chapitre 4

Dispositif expérimental

Sommaire

4.1	Génération de gaz à haute température	73
4.1.1	Source Haute Enthalpie	73
4.1.2	Chambre d'expansion	77
	Bibliographie	79
4.2	Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)	81
4.2.1	Contexte	81
4.2.2	Principe	81
4.2.2.1	Loi de Beer-Lambert	81
4.2.2.2	Loi de Beer-Lambert et cavité optique	82
4.2.2.3	Equations et spectres expérimentaux	84
4.2.2.4	Temps de Ring-Down et écoulement supersonique	85
4.2.3	Mise en place de la CRDS	85
	Bibliographie	90

4.1 Génération de gaz à haute température

4.1.1 Source Haute Enthalpie

On désigne par source de haute enthalpie un dispositif capable de générer des écoulements de haute vitesse. L'enthalpie de réservoir étant convertie en énergie cinétique, une température de réservoir importante conduit par conséquent à un régime hypersonique caractérisé par des vitesses élevées. Rappelons cependant qu'atteindre une vitesse élevée n'est pas notre objectif premier, mais plutôt une conséquence des hautes températures de réservoir qui nous sont nécessaires pour peupler des niveaux de vibration élevés (étude de la relaxation vibrationnelle / spectroscopie des états vibrationnels excités) voire, dans un cas non abordé dans ce manuscrit, former des radicaux par pyrolyse pour suivre leur recombinaison en molécules plus complexes (HAPs) au sein de la détente.

Les dispositifs permettant de porter des gaz à hautes températures sont multiples et les procédés mis en œuvre présentent chacun leurs avantages et inconvénients (à commencer par les températures maximales atteignables). Si la génération de plasmas permet l'analyse de molécules ionisées à très haute température, l'étude de gaz neutres chauds fait appel à des techniques différentes. Les configurations expérimentales qui ont contribué à l'exploration de gaz neutres à haute température sont : des cellules de gaz statique ($<1000\text{K}$) [André *et al.*, 2004], des cellules alimentées en flux continu ($\simeq 1500\text{K}$) [Nassar et Bernath, 2003], [Zobov *et al.*, 2011] et [Hargreaves *et al.*, 2011], des décharges radio fréquences [Bailly et Vervloet, 2001], [Bailly *et al.*, 2003] et [Coudert *et al.*, 2004] ou encore des flammes [Bailly *et al.*, 1997] et [Coheur *et al.*, 2005]). Si les cellules en gaz statique et les flammes peuvent être sondées en absorption, les autres techniques ne permettent qu'une analyse en émission.

Une source haute température novatrice, appelée Source Haute Enthalpie (HES acronyme anglais), conçue et utilisée à Rennes, autorise également l'étude des spectres d'émission à l'ETL¹ de gaz chauds (voir [Thiévin *et al.*, 2008] et [Moudens *et al.*, 2011]). Monté dans une autre configuration, ce dispositif est également adapté pour la mesure des constantes cinétiques de réaction chimique à haute température [Gardez *et al.*, 2012]. Dans la lignée des précédents travaux, cette thèse se concentre sur l'étude des spectres d'absorption aussi bien dans les régimes hors ETL (jet hypersonique) [Louviot *et al.*, 2015] que proche de l'ETL (post-choc) générés par la HES.

La Source Haute Enthalpie offre la possibilité de chauffer un gaz, de façon homogène, jusqu'à des températures pouvant atteindre 2000K , et d'injecter ce gaz chaud dans une chambre basse pression par l'intermédiaire d'un orifice formant ainsi un jet libre hypersonique qui sera sondé par CRDS.

1. acronyme pour Equilibre Thermodynamique Local

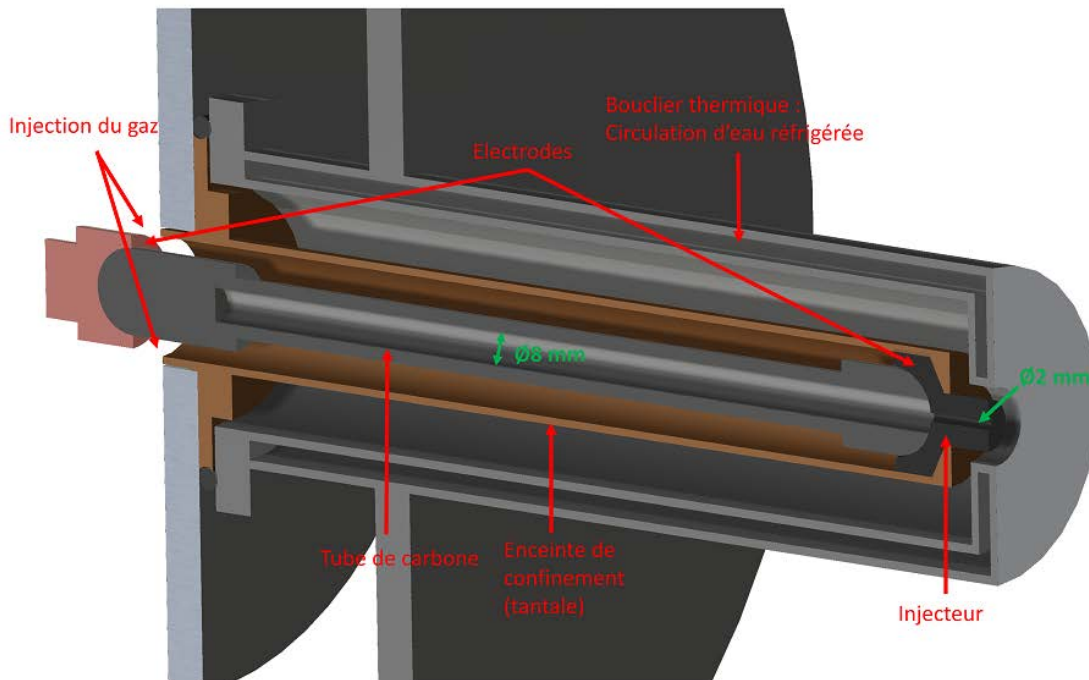


FIGURE 4.1 – Vue en coupe de la Source Haute Enthalpie (HES) composée de l'échangeur thermique entouré de son enceinte de confinement. Les diamètres internes du tube de carbone et de l'injecteur sont notés en vert.

Echangeur thermique Le cœur du dispositif repose sur un tube de carbone poreux (PG-60), évidé en son centre sur 20 cm de long et 8 mm de diamètre. La très bonne tenue à haute température de ce matériau associée à sa résistance comprise entre 0,15 et 0,3 Ω permet de le porter, par effet joule, à des températures dépassant les 2000 K. Pour ce faire, les deux extrémités du barreau sont reliées à des électrodes, connectées à une alimentation électrique utilisée en générateur de courant. Ce générateur permet de fournir une tension maximale de 20 V, correspondant à une puissance de 1600 W (80 A) dans nos conditions expérimentales ; ce générateur monté en série avec un module RSP-1500 qui prend en charge 10 V supplémentaires (et donc d'injecter 120 A), permet d'atteindre une puissance maximale de l'ordre de 3500 W. L'électrode en cuivre placée à l'arrière du tube de carbone est reliée à un système de ressorts qui assure l'appui nécessaire à un bon contact électrique. Ce ressort absorbe également la dilatation thermique du tube (quelques millimètres) qui pourrait conduire à sa rupture. La seconde électrode fabriquée en carbone vitreux (matériau non poreux) est percée d'un trou de 2 mm de diamètre jouant ainsi le rôle de buse de sortie. La connaissance précise du diamètre de l'orifice de sortie revêt une importance primordiale car ce paramètre influe sur l'estimation de la température de notre réservoir à partir des informations de pression et de débits. Ce diamètre a donc été vérifié à l'aide d'un microscope numérique Keyence VHX-5000.

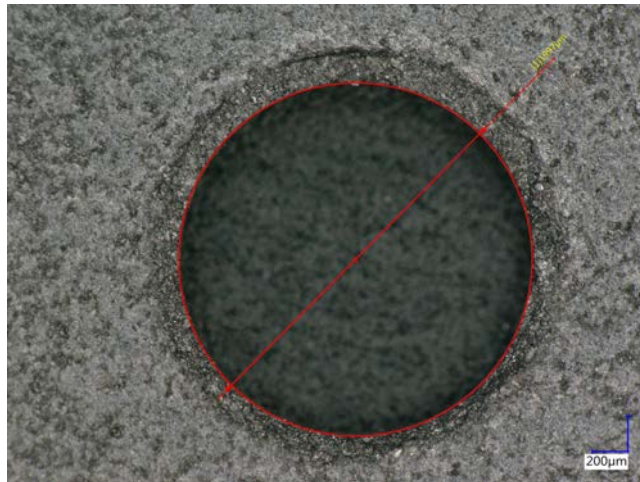


FIGURE 4.2 – Mesure du diamètre de la buse de sortie au microscope numérique Keyence VHX-5000 confirmant la valeur de 2mm.

Enceinte de confinement Afin de protéger le reste du dispositif des hautes températures, le tube de carbone est confiné dans une chemise en tantale. Ce matériau réfractaire, en plus de posséder un point de fusion élevé ($> 3000^{\circ}\text{C}$), joue le rôle de conducteur de courant pour l'alimentation du barreau. Cette chemise est elle-même placée dans une enceinte en inox à double paroi dans laquelle circule un flux continu d'eau. Cette pièce est utilisée comme écran pour stopper le rayonnement thermique émis par la chemise en tantale. Malgré des spécificités adaptées aux très hautes températures, la pièce de confinement en tantale n'a pas résisté à un essai « extrême » correspondant à la puissance maximale délivrable par notre alimentation électrique. Elle s'est déformée et fissurée sous les actions conjuguées de la température et de la pression, marquant ainsi la fin de la partie expérimentale de cette thèse (voir fig. 4.3).



FIGURE 4.3 – Chemise de protection en tantale gonflée et fissurée sous l'action de la température et de la pression.

Réservoir La Source Haute Enthalpie est montée sur un réservoir permettant :

- l'injection des gaz et le contrôle de la pression,
- son déplacement horizontal et vertical afin de pouvoir sonder l'écoulement en tout point par l'intermédiaire du spectromètre CRDS fixé sur la chambre basse pression.

Injection des gaz Deux tubes permettent l'injection des gaz. En amont, ces tubes sont connectés à des débitmètres de 100 slm et 5 slm (ou 1 slm) qui sont respectivement reliés à des cadres de bouteilles de gaz contenant le gaz porteur et aux bouteilles renfermant le gaz à étudier. Un troisième tube aboutit à un capteur de pression MKS Baratron 1000 Torr enregistrant la pression à l'intérieur du réservoir.

Déplacement du réservoir Une des difficultés rencontrées durant cette thèse fut de concevoir un réservoir capable de recevoir le système HES et de se déplacer aussi bien horizontalement que verticalement afin de permettre au faisceau laser (fixe par rapport à la chambre de détente) d'explorer l'écoulement en chacun de ses points.

Le réservoir repose sur deux servo-moteurs verticaux (RCP2-SRA4R) eux-mêmes placés sur un chariot équipé de patins se déplaçant le long de rails. Ce chariot est relié à un troisième servo-moteur (RCP4-RA5C), situé hors de la chambre d'expansion, permettant le positionnement horizontal du réservoir vis-à-vis du spectromètre. Cet aménagement a été calculé au plus juste (grâce au logiciel de modélisation 3D SolidWorks) pour fonctionner dans un volume restreint : la chambre d'expansion de 50 cm de diamètre. Un programme LabVIEW a été développé permettant d'automatiser les instructions transmises via un protocole Modbus aux contrôleurs des différents vérins. Les précisions des déplacements horizontaux et verticaux sont de 20 μm et 50 μm respectivement (données constructeur). A noter que ce système de déplacement automatisé a été utilisé entre autres pour réaliser nos cartographies Pitot.

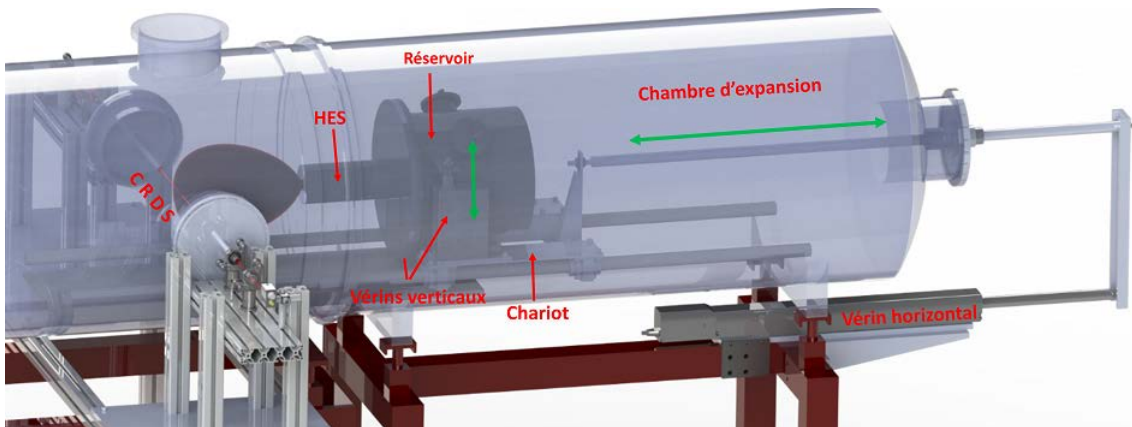


FIGURE 4.4 – Représentation 3D (SolidWorks) du réservoir reposant sur deux vérins verticaux posés sur un chariot relié à un troisième vérin horizontal. Les flèches en vert indiquent les deux axes de translation autorisés.

4.1.2 Chambre d'expansion

La chambre d'expansion consiste en un cylindre en inox de 2 mètres de long, 50 cm de diamètre et 2 mm d'épaisseur percé de nombreuses ouvertures (brides) pour les différentes communications avec le milieu extérieur.

Un système de pompage Cette chambre est reliée par l'intermédiaire d'une électro-vanne à un conduit qui continue sur quelques mètres jusqu'à un autre local accueillant le système de pompage. Ce dernier est constitué d'une pompe primaire Edwards ($650\text{m}^3.\text{h}^{-1}$), d'une pompe roots Pfeiffer ($4000\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) et deux pompes roots Ruvac Leybold ($10000\text{m}^3.\text{h}^{-1}$) montées en parallèle. Ces quatre pompes cumulées fournissent une puissance de pompage d'environ $13500\text{m}^3.\text{h}^{-1}$ (voir fig. 4.5). La vitesse de pompage est retrouvée à partir de la pression de chambre et du débit volumique de gaz injecté dans les conditions standards d'après l'équation suivante :

$$Vit = \frac{Q_V^{std}}{P_{ch}} \times C \quad (4.1)$$

avec

- Vit [$\text{m}^3.\text{h}^{-1}$] : la vitesse de pompage,
- Q_V^{std} [atm.L.min^{-1}] : le débit volumique injecté dans les conditions standards de pression (101325 Pa) et de température (296 K),
- $C = \frac{101325 \times 60}{133 \times 1000}$: constante permettant d'adapter les unités.

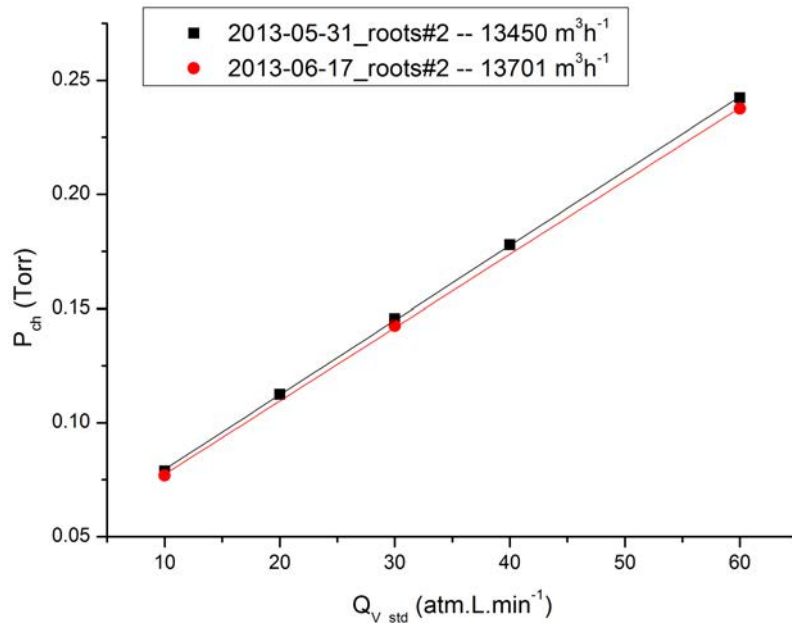


FIGURE 4.5 – Tests de notre groupe de pompage en présence d'un jet d'argon effectués à deux dates différentes mettant en évidence une vitesse de pompage d'environ $13500\text{m}^3.\text{h}^{-1}$.

Un bypass constitué d'un tube DN50 relié à une vanne manuelle permet la mise sous vide progressive de la chambre. Ainsi, sans admission de gaz au sein de la chambre d'expansion, malgré le volume des différents conduits, la pression est inférieure à 5.10^{-3} Torr (limite de notre capteur de pression). Une vanne relie ce groupe à un autre groupe de pompage qui une fois ouverte permet d'atteindre une puissance de pompage d'environ $18000\text{m}^3.\text{h}^{-1}$. Cette association a été notamment utilisée pour réaliser nos spectres du dimère de l'eau.

Capteur de pression Afin d'enregistrer les pressions de chambre, un capteur MKS Baratron 10 Torr est fixé à l'une des brides. Initialement placé en aval du réservoir, le flux de gaz perturbait la mesure (effet Venturi). Il a donc été déplacé à l'arrière du réservoir. Sa position excentrée affecte de façon minime les valeurs de pression (pertes de charges) mais permet une mesure stable quelle que soit la position du réservoir.

Spectromètre CRDS De part et d'autre de la chambre d'expansion, le spectromètre d'absorption infrarouge est fixé sur deux brides. Ce dispositif sera décrit dans le chapitre suivant.

Bibliographie

- F. ANDRÉ, M.Y. PERRIN et J. TAINE : FTIR measurements of $^{12}\text{C}^{16}\text{O}_2$ line positions and intensities at high temperature in the $3700\text{-}3750\text{cm}^{-1}$ spectral region. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 228(1):187 – 205, 2004.
- D. BAILLY, C. CAMY-PEYRET et R. LANQUETIN : Temperature Measurement in Flames through CO_2 and CO Emission : New Highly Excited Levels of CO_2 . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 182(1):10 – 17, 1997.
- D. BAILLY, O. PIRALI et M. VERVLOET : $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ emission in the $4.5\ \mu\text{m}$ region : high excitation of the bending mode transitions $\nu_1\nu_2'\nu_3\rightarrow\nu_1\nu_2'(\nu_3-1)$ with $(2\nu_1+\nu_2)=5$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 222(2):180 – 190, 2003.
- D. BAILLY et M. VERVLOET : $^{14}\text{N}_2^{16}\text{O}$ in Emission in the $4.5\ \mu\text{m}$ Region : Transitions $\nu_1\nu_2'\nu_3-\nu_1\nu_2'(\nu_3-1)$ Occurring between Highly Excited Vibrational States. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 209(2):207 – 215, 2001.
- P-F. COHEUR, P. F. BERNATH, M. CARLEER, R. COLIN, O. L. POLYANSKY, N. F. ZOBOV, S. V. SHIRIN, R. J. BARBER et J. TENNYSON : A 3000K laboratory emission spectrum of water. *J. Chem. Phys.*, 122, 2005.
- L.H. COUDERT, O. PIRALI, M. VERVLOET, R. LANQUETIN et C. CAMY-PEYRET : The eight first vibrational states of the water molecule : measurements and analysis. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 228(2):471 – 498, 2004. Special Issue Dedicated to Dr. Jon T. Hougen on the Occasion of His 68th Birthday.
- A. GARDEZ, G. SAIDANI, L. BIENNIER, R. GEORGES, E. HUGO, V. CHANDRASEKARAN, V. ROUSSEL, B. ROWE, K. P. J. REDDY et E. ARUNAN : High-Temperature Kinetics of the Reaction between CN and Hydrocarbons Using a Novel High-Enthalpy Flow Tube. *Int. J. Chem. Kin.*, 2012.
- R. J. HARGREAVES, G. LI et P. F. BERNATH : Hot NH_3 Spectra for Astrophysical Applications. *The Astrophysical Journal*, 735(2):111, 2011.
- M. LOUVIOT, N. SUAS-DAVID, V. BOUDON, R. GEORGES, M. REY et S. KASSI : Strong thermal nonequilibrium in hypersonic CO and CH_4 probed by CRDS. *The Journal of Chemical Physics*, 142(21), 2015.
- A. MOUDENS, R. GEORGES, A. BENIDAR, B. AMYAY, M. HERMAN, A. FAYT et B. PLEZ : Emission spectroscopy from optically thick laboratory acetylene samples at high temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(3):540 – 549, 2011.
- R. NASSAR et P. BERNATH : Hot methane spectra for astrophysical applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 82(1-4):279 – 292, 2003. The HITRAN Molecular Spectroscopic Database : Edition of 2000 Including Updates of 2001.

- J. THIÉVIN, R. GEORGES, S. CARLES, A. BENIDAR, B. ROWE et J.-P. CHAMPION : High-temperature emission spectroscopy of methane. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109(11):2027 – 2036, 2008.
- N.F. ZOBOV, S.V. SHIRIN, R.I. OVSYANNIKOV, O.L. POLYANSKY, S.N. YURCHENKO, R.J. BARBER, J. TENNYSON, R.J. HARGREAVES et P.F. BERNATH : Analysis of high temperature ammonia spectra from 780 to 2100 cm^{-1} . *Journal of Molecular Spectroscopy*, 269(1):104 – 108, 2011.

4.2 Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS)

Le spectromètre par temps de déclin d'une cavité optique (Cavity Ring-Down Spectroscopy (CRDS) en anglais) est une technique d'absorption dont la grande sensibilité résulte de l'utilisation d'une cavité optique de très haute finesse. Utilisée dans l'infrarouge, cette technique va nous permettre de caractériser nos écoulements hypersoniques par la détection du CO à l'état de trace et d'étudier les bandes chaudes de molécules présentes au sein d'objets astrophysiques chauds.

4.2.1 Contexte

Il existe un très grand nombre de techniques d'absorption permettant de détecter des espèces gazeuses. Les plus sensibles d'entre elles ont longtemps été des techniques dites indirectes car basées sur l'effet induit par l'absorption de la lumière plutôt que l'absorption de la lumière elle-même. Parmi ces techniques, la plus répandue est la fluorescence induite par laser (LIF) : méthode de choix pour la cinétique de réactions chimiques où elle excelle dans la détection des radicaux et des intermédiaires de réactions. Elle présente l'avantage d'être spatialement résolue mais les espèces fluorophores restent limitées.

Les techniques d'absorption directes consistent à injecter une source lumineuse à une certaine fréquence et intensité à travers le système à étudier. La diminution d'intensité collectée pour différentes fréquences nous renseigne sur la présence de molécules absorbantes et permet de reconstruire le spectre correspondant. Ces techniques ont l'avantage pour certaines d'entre elles (Spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier) d'accéder à une très large gamme spectrale en un temps relativement court. Néanmoins, elles souffrent d'un manque de sensibilité malgré la possibilité de les coupler à des cellules multipassages (White/Herriott). De plus en contrepartie, l'ajout de ces cellules réduit la résolution spatiale de ces méthodes.

La CRDS présente l'avantage d'associer une grande longueur effective d'absorption et une bonne résolution spectrale et spatiale.

4.2.2 Principe

4.2.2.1 Loi de Beer-Lambert

Comme toutes les techniques d'absorption directe, la CRDS repose sur la loi empirique de Beer-Lambert prédisant l'atténuation d'intensité d'une source lumineuse après passage dans un milieu absorbant homogène et optiquement mince :

$$I(\tilde{\nu}) = I_0(\tilde{\nu})e^{-\alpha(\tilde{\nu}, [T, n]) \cdot L} \quad (4.2)$$

- $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] : nombre d'onde du faisceau incident (supposé monochromatique),
- T [K] : température du gaz,
- $I_0(\tilde{\nu})$ [$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$] : intensité de la source,
- $I(\tilde{\nu})$ [$\text{W} \cdot \text{cm}^{-2}$] : intensité mesurée après passage à travers le milieu,
- $\alpha(\tilde{\nu}, [T, n])$ [cm^{-1}] : coefficient d'absorption,
- L [cm] : longueur de passage du faisceau à travers le gaz étudié.

La transmittance est directement déduite : $R_T = \frac{I}{I_0}$ et permet de retrouver la valeur du coefficient d'absorption contenant, entre autres, l'information sur la densité du milieu :

$$\alpha(\tilde{\nu}, T) = n \cdot \sigma(\tilde{\nu}, T) \quad (4.3)$$

- n [molécule.cm⁻³] : densité du gaz ,
- $\sigma(\tilde{\nu})$ [cm².molécule⁻¹] : la section efficace d'absorption.

Après un développement de Taylor au premier ordre de l'équation de Beer-Lambert (éq. 4.2), on définit α_{min} le coefficient minimal d'absorption détectable :

$$\alpha_{min} = \frac{I_0(\tilde{\nu}) - I(\tilde{\nu})}{L \cdot I_0(\tilde{\nu})} = \frac{\Delta I(\tilde{\nu})}{L \cdot I_0(\tilde{\nu})} \quad (4.4)$$

On en déduit la densité minimale détectable $n_{min}(\tilde{\nu})$ par l'expression :

$$n_{min} = \frac{\alpha_{min}(\tilde{\nu})}{\sigma(\tilde{\nu})} \quad (4.5)$$

Il y a donc deux possibilités pour augmenter la sensibilité (c'est-à-dire diminuer α_{min}) pour une intensité I_0 donnée :

1. diminuer le bruit de l'intensité détectée $\Delta I(\tilde{\nu})$, ayant pour origine :
 - les bruits électroniques du détecteur,
 - les fluctuations d'intensité de la source $I_0(\tilde{\nu})$,
 - le bruit de numérisation du signal,
 - les anomalies au sein du système optique.
2. augmenter le chemin optique L .

La technique CRDS est justement basée sur l'optimisation de ces deux paramètres.

4.2.2.2 Loi de Beer-Lambert et cavité optique

Dans le cas de la CRDS, un nombre donné de photons $N_{photons}$ est injecté dans une cavité de haute finesse composée de miroirs de haute réflectivité (R : coefficient proche de l'unité). Ces photons vont alors subir de multiples réflexions et une fraction d'entre eux ($(1 - R) \times N_{photons \text{ intracavité}}$) vont sortir de la cavité à chaque aller-retour au travers des miroirs (l'absorption par les miroirs peut ici être négligée). Ainsi, en plaçant un détecteur à la sortie d'un des deux miroirs, l'évolution de l'intensité va se présenter sous une forme exponentielle décroissante dont le temps caractéristique, appelé temps de Ring-Down ou temps de déclin, correspond au temps de vie moyen des photons dans la cavité. Ce temps de déclin va permettre de remonter au coefficient d'absorption du/des gaz présent(s).

Dans le but de simplifier la démonstration, nous n'exprimerons pas les paramètres dont dépendent les termes apparaissant dans les équations à suivre :

- $\alpha = \alpha(\tilde{\nu}, [T, n])$
- $R = R(\tilde{\nu})$

Ainsi en considérant une cavité de longueur L , constituée de deux miroirs identiques de coefficient de réflectivité R et de transmission $R_T = 1 - R$, la loi de Beer-Lambert permet d'exprimer l'intensité I_1 après un premier aller (correspondant à la distance entre le miroir d'injection et le miroir de sortie derrière lequel se trouve le détecteur) au sein de la cavité :

$$I_1 = I_0 R_T^2 \exp(-\alpha L) \quad (4.6)$$

l'intensité mesurée après n passages s'écrit alors :

$$I_n = I_1 R^{2n} \exp(-\alpha.L)^{2n} \quad (4.7)$$

$$\begin{aligned} I_n &= I_1 \exp(\ln(R))^{2n} \exp(-\alpha.L)^{2n} \\ &= I_1 \exp(2n \times \ln(R)) \exp(-\alpha.L \times 2n) \\ &= I_1 \exp(2n [\ln(R) - \alpha.L]) \\ &= I_1 \exp(2n [R - 1 - \alpha.L]) \end{aligned} \quad (4.8)$$

En effet, la réflectivité des miroirs étant proche de l'unité, on peut écrire $\ln R = R - 1$. La variable discrète n peut être transformée en variable continue temporelle t , telle que $t = \frac{2nL}{c}$ d'où $2n = \frac{t.c}{L}$. On obtient une nouvelle expression de l'intensité :

$$\begin{aligned} I(t) &= I_1 \exp\left(\frac{t.c}{L} [R - 1 - \alpha.L]\right) \\ &= I_1 \exp\left(-t. \frac{[(1 - R) + \alpha.L]}{\frac{L}{c}}\right) \end{aligned} \quad (4.9)$$

En comparant cette équation avec l'expression générale de la décroissance exponentielle :

$$I(t) = I_1 \exp\left(-\frac{t}{\tau_{rd}}\right) \quad (4.10)$$

on peut donc exprimer τ_{rd} , temps caractéristique de la décroissance exponentielle de la radiation lumineuse dans la cavité :

$$\tau_{rd} = \frac{L}{c[(1 - R) + \alpha L]} \quad (4.11)$$

Cette valeur correspond au temps au bout duquel la première intensité mesurée I_1 est divisée par e . Ce temps de déclin correspond à la durée moyenne de piégeage d'un photon dans la cavité. Pour mieux apprécier la signification physique de ce temps, on peut exprimer son inverse qui représente les pertes totales de la cavité par unité de temps :

$$\frac{1}{\tau_{rd}} = \frac{(1 - R) + \alpha L}{L/c} \quad (4.12)$$

Ici $(1 - R)$ correspond aux pertes à la surface des miroirs (transmission, diffusion, diffraction) et αL aux pertes par absorption. On peut donc remonter au coefficient d'absorption :

$$\alpha = \frac{1}{c \cdot \tau_{rd}} - \frac{(1 - R)}{L} \quad (4.13)$$

En indiquant le taux de perte d'une cavité vide :

$$\frac{1}{\tau_0} = \frac{(1 - R)}{L/c} \quad (4.14)$$

τ_0 est le temps de déclin de la cavité vide qui ne dépend que de la réflectivité des miroirs et de la longueur de la cavité. On peut exprimer le coefficient d'absorption à partir de la différence du temps de vie des photons dans une cavité renfermant le gaz étudié et une cavité vide :

$$\alpha = \frac{\frac{1}{\tau_{rd}} - \frac{1}{\tau_0}}{c} \quad (4.15)$$

La limite de détection (déjà vue par l'intermédiaire de l'équation 4.4) peut être directement déterminée par la mesure du bruit sur la valeur du temps de déclin :

$$\frac{\delta\tau}{\tau} = \frac{\delta\alpha}{\alpha} \quad (4.16)$$

$$\delta\alpha_{bruit} = \frac{\delta\tau_{rd, \text{bruit}}}{\tau \cdot L_{eff}} \quad (4.17)$$

avec $L_{eff} = c\tau_{rd}$, la distance moyenne parcourue par les photons. Nous pouvons constater que le coefficient d'absorption ne dépend plus du bruit de la source (ce bruit existe au travers du temps de déclin mais celui-ci est complètement négligeable comparé aux techniques d'absorption infrarouge ne reposant pas sur l'utilisation d'une cavité optique). Grâce aux multiples réflexions dans la cavité, la longueur effective L_{eff} est de l'ordre de 50 km (la longueur réelle de la cavité étant de 80 cm).

4.2.2.3 Equations et spectres expérimentaux

L'inverse du temps de Ring-Down se trouve être en relation linéaire avec le coefficient d'absorption. En réarrangeant l'expression 4.12, nous obtenons la fonction correspondant aux spectres que nous enregistrons :

$$\frac{1}{\tau_{rd}c} = \alpha + \frac{(1 - R)}{L} \quad (4.18)$$

Lorsqu'une molécule présente des raies d'absorption bien isolées, ces dernières se dessinent alors sur une ligne de base généralement horizontale correspondant à $\frac{1-R}{L}$. Par contre, si la molécule étudiée présente un spectre complexe où les différentes raies se recouvrent, il est nécessaire d'effectuer une mesure de la ligne de base avec une cavité vide.

4.2.2.4 Temps de Ring-Down et écoulement supersonique

L'expression précédente suppose que le gaz est homogène en densité et en température au sein de la cavité. C'est une expression simplifiée qui ne prend pas non plus en compte l'évolution du coefficient de réflectivité des miroirs en fonction de la longueur d'onde de la source laser (important surtout en limite de gamme de ces derniers). Les autres pertes sont négligeables (diffusion, réfraction, etc.) et sont implicitement comprises dans celles des miroirs. Ainsi, dans le cas d'un écoulement supersonique, le faisceau laser rencontre de forts gradients de température et densité (selon l'axe z), il nous faut donc exprimer l'équation en fonction des repères spatiaux. Une région définie sur l'axe du laser par la coordonnée z est définie par sa température et sa densité, ainsi on peut écrire : $\alpha(\tilde{\nu}, [T, n]) = \alpha(\tilde{\nu}, z)$.

$$\frac{1}{\tau_{rd}(\nu)c} = \frac{\int \alpha(\tilde{\nu}, z) dz}{L} + \frac{1 - R(\tilde{\nu})}{L} \quad (4.19)$$

Si nous considérons qu'il existe plusieurs gaz absorbants a présentant plusieurs transitions ij possibles alors $\alpha(\tilde{\nu}, z) = \sum_a \sum_{ij} \alpha_{a_{ij}}(\tilde{\nu}, [T, n_a])$.

4.2.3 Mise en place de la CRDS

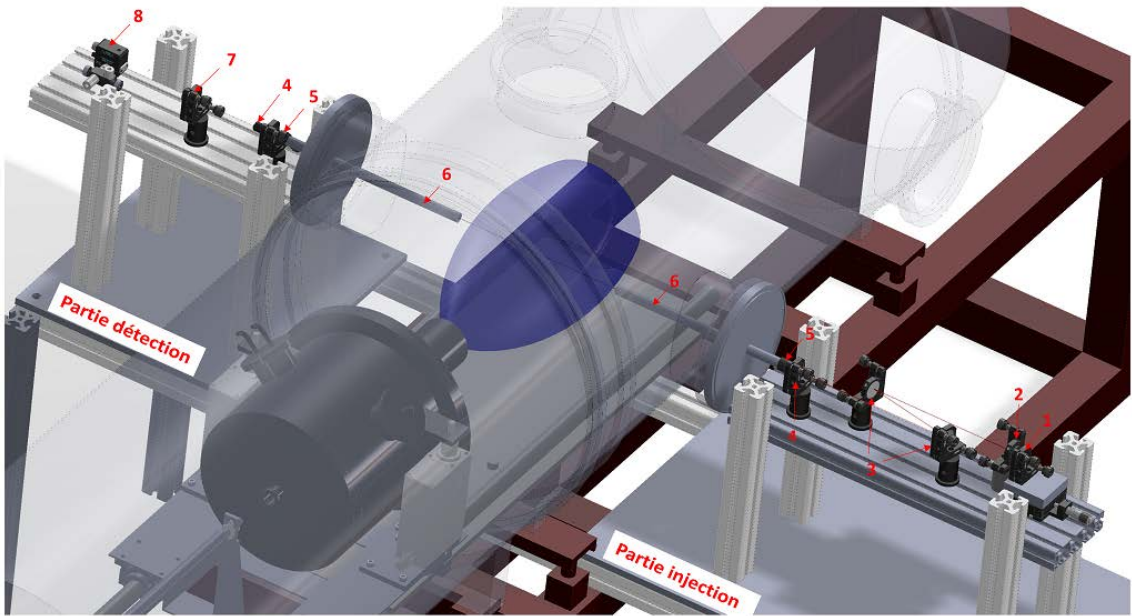


FIGURE 4.6 – Modélisation 3D du spectromètre CRDS couplé à la chambre d'expansion. Les chiffres indiqués correspondent aux différents éléments constituant le spectromètre et sont explicités dans le texte qui suit.

Un des objectifs initiaux de cette thèse a été de coupler nos écoulements hypersoniques avec un spectromètre par temps de déclin d'une cavité optique. Le développement de la CRDS à Rennes a été rendu possible à travers la collaboration avec

le LiPhy (Grenoble) et notamment grâce aux compétences et savoir-faire de Samir Kassi. Cette partie résume la mise en place et le fonctionnement de notre dispositif. Les chiffres indiqués entre parenthèses dans les paragraphes suivants font référence aux différents éléments constituant le spectromètre CRDS répertoriés sur la figure 4.6.

Source lumineuse Les sources lasers utilisées sont continues (CW-CRDS Continuous-Wave CRDS). Elles présentent l'avantage par rapport aux techniques pulsées² d'émettre un faisceau de largeur spectrale beaucoup plus fine (conséquence de l'incertitude d'Heisenberg). A Rennes, un jeu de 22 diodes DFB³ fibrées dites butterfly (du fait de la forme de l'enceinte protectrice) permet de couvrir une gamme spectrale s'étendant de 1,49 à 1,61 et de 1,66 à 1,68 μm . Les diodes ne présentent pas exactement les mêmes caractéristiques qui dépendent des fabricants, des gammes de longueur d'onde et de notre cahier des charges au moment de leur achat. Elles proviennent majoritairement de trois sociétés (NTT Electronics, Fitel et Eblana), délivrent une puissance comprise entre 5 et 20mW et présentent surtout une largeur spectrale inférieure à 10MHz voire inférieure à 2MHz. Une seule diode peut être utilisée à la fois et repose sur un socle muni d'un radiateur de dissipation thermique et de connecteurs reliés à des cartes de contrôle de courant et de température. Alors qu'un courant élevé permet d'obtenir une puissance en sortie de diode plus importante, le contrôle de la température, par l'intermédiaire d'un régulateur PID, autorise un balayage de la diode laser en longueur d'onde. Ainsi chaque diode peut couvrir environ 7nm (soit 30cm^{-1} dans cette gamme) en appliquant une température allant de -10°C à $+60^\circ\text{C}$.

Toutes les diodes sont fibrées et les fibres utilisées sont monomodes ; certaines d'entre elles sont à maintien de polarisation. A la sortie de la diode, une de ces fibres optiques envoie le faisceau à travers un séparateur qui dirige une partie du laser (10%) vers un lambdamètre donnant l'information sur la puissance et surtout la longueur d'onde injectée.

Partie injection Le reste du faisceau est acheminé vers un modulateur acousto-optique (FCM-40.8E5C IntraAction) qui servira à couper l'injection durant l'enregistrement du temps de déclin. Avant d'atteindre la partie injection à proprement parler, le laser passe à travers un isolateur optique qui empêche les réflexions provenant du système de remonter jusqu'à la diode risquant d'entraîner des interférences et donc du bruit. Une lentille convergente (2) ($f=11\text{mm}$) est placée directement en sortie de fibre (1) (très divergente) afin de focaliser le faisceau au centre de la cavité optique (c'est-à-dire au centre de la chambre d'expansion). Deux miroirs plans (3) à revêtement d'argent, placés sur le trajet du faisceau, permettent le bon alignement du laser vis-à-vis de la cavité optique.

Cavité optique de très (très) haute finesse La cavité optique est composée de deux miroirs de très haute réflectivité (4) aux caractéristiques identiques. Deux jeux

2. historiquement la première version de la CRDS

3. Distributed FeedBack

de miroirs sont utilisés afin de couvrir une gamme entre 1480 et 1700 nm (1480-1630 nm / 1600-1700 nm). Ces miroirs présentent un diamètre de 1/2 pouce, un rayon de courbure de 1 m et leurs faces externes sont inclinées afin d'éviter les réflexions parasites. Les deux paires de miroirs sont pourvues, d'après le manuel du fabricant, du même coefficient de réflectivité : 0,99997. Après caractérisation, la paire couvrant la gamme entre 1480 et 1600 nm présente un coefficient de réflexion maximum de 99,997% porté à presque 99,999% pour la seconde paire. La finesse F d'une cavité représente le rapport entre l'intervalle spectral libre (ISL) $\Delta\tilde{\nu}$ (environ 200 MHz) et la largeur à mi-hauteur des modes de la cavité $\delta\tilde{\nu}$ (de l'ordre du kHz).

$$\Delta\tilde{\nu} = \frac{c}{2L} \quad (4.20)$$

$$F = \frac{\Delta\tilde{\nu}}{\delta\tilde{\nu}} = \frac{\pi\sqrt{R}}{1-R} \quad (4.21)$$

Les finesesses correspondantes à nos deux jeux de miroirs sont respectivement d'environ 100000 et 250000.

Les miroirs sont supportés par deux tubes en inox (6) d'un diamètre interne et externe de 10,5 et 13,5 mm respectivement. Chaque tube est soudé sur une bride fixée de part et d'autre de la chambre. Ces deux tubes se prolongent à l'intérieur de la chambre et sont alimentés par un flux continu d'azote permettant de réduire la présence de gaz résiduel polluant les données enregistrées. Deux autres tubes coulissants sont ajoutés aux premiers afin de régler l'ouverture de la cavité aux différents écoulements étudiés.

L'ajout de soufflets (5) découplant les miroirs de la chambre d'expansion a réduit l'incidence des vibrations du groupe de pompage ce qui a permis de gagner un ordre de grandeur en sensibilité pour atteindre un coefficient d'absorption minimal de $\alpha_{min} = 4.10^{-11} \text{cm}^{-1}$ dans notre cavité.

Comparativement à la CRDS impulsionnelle, où la largeur spectrale du faisceau est assez importante pour recouvrir les modes de la cavité haute finesse, la méthode continue apporte une difficulté supplémentaire. Il faut injecter efficacement le spectre fin du laser dans le mode encore plus fin de la cavité. Ainsi, un transducteur piezoélectrique (Piezomechanik HPSt 1000 / 25-15 / 15 VS35) est fixé sur le miroir de sortie afin de moduler la longueur de la cavité permettant le recouvrement des modes par le faisceau. En contrepartie, l'utilisation d'une source continue offre la possibilité de pouvoir sélectionner uniquement le mode propre TEM_{00}^4 de la cavité. Ainsi, seul un ring-down provenant du mode propre est enregistré diminuant le bruit et améliorant d'autant la sensibilité ainsi que la résolution spectrale.

Partie détection Les photons sortant par le second miroir sont focalisés par une lentille convergente (7) ($f=40,0$ mm) sur une photodiode (8) (InGaAS) permettant l'enregistrement du temps de ring-down.

4. La technique consiste à orienter par tâtonnement les miroirs de telle manière à faire disparaître les modes transverses par l'intermédiaire de l'alignement des miroirs d'injection et ainsi d'obtenir un signal optimal.

Fonctionnement Le laser est injecté de façon continue dans la cavité modulée par le transducteur piezoélectrique. Une fois l'accord de phase obtenu entre la longueur d'onde du laser et la longueur de la cavité, les pertes interférentielles dans la cavité diminuent, l'intensité augmente. Ainsi l'intensité du faisceau sortant de la cavité va augmenter jusqu'à dépasser un seuil fixé au préalable par l'expérimentateur. Le programme LabVIEW, interfaçant le dispositif, active (ou plutôt désactive) le modulateur acousto-optique arrêtant l'injection du faisceau. Les photons sont alors libres dans la cavité et l'intensité des photons sortant de la cavité par le second miroir est enregistrée par la photodiode. Les points ainsi obtenus sont ajustés par une fonction exponentielle décroissante dont le temps caractéristique exprime le temps de vie moyen des photons dans la cavité. Ce temps de déclin est relié au coefficient d'absorption comme démontré plus haut. L'opération est répétée pour chaque longueur d'onde dont le pas, corrélé à celui de la température appliquée à la diode, est fixé généralement entre 1.10^{-4} et 2.10^{-3} nm (soit entre 1.10^{-3} et 2.10^{-2} °C). Le nombre de temps de ring-down moyenné est obtenu en fixant un temps d'enregistrement pour chaque longueur d'onde. Ainsi un temps d'acquisition de 500 ms permet en général d'obtenir 50 mesures. Ce procédé séquentiel permet d'observer la construction du spectre en direct mais a l'inconvénient de présenter un temps d'acquisition relativement long.

Un résumé des gammes spectrales accessibles par différents éléments du spectromètre, ainsi que des exemples d'hydrocarbures détectés ou potentiellement détectables, est donné dans la figure 4.8. L'ensemble du dispositif expérimental est quant à lui rassemblé dans la figure 4.7.

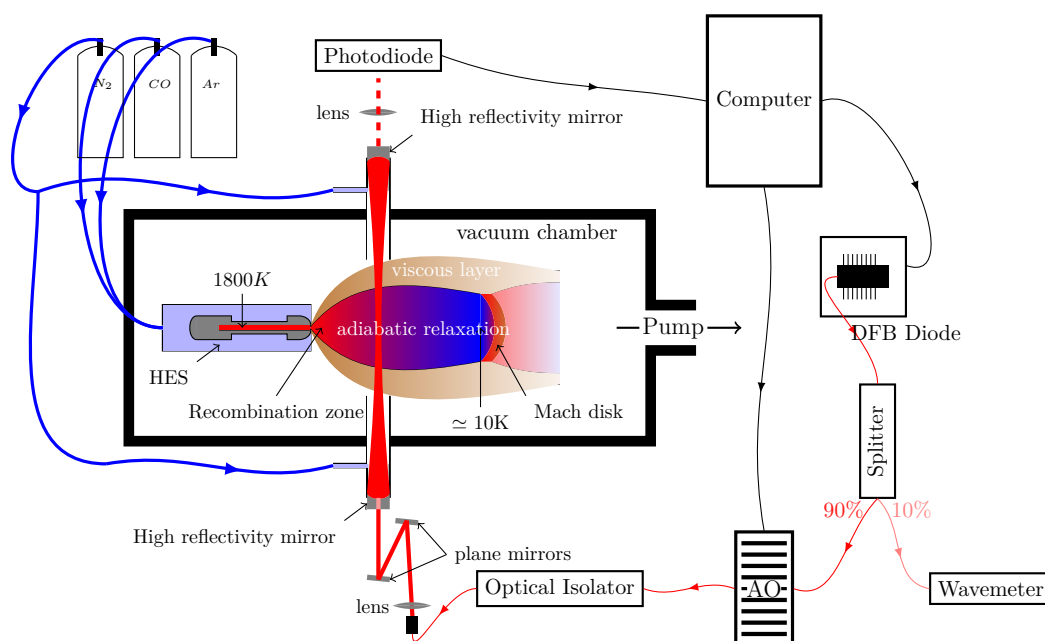


FIGURE 4.7 – Schéma du dispositif expérimental

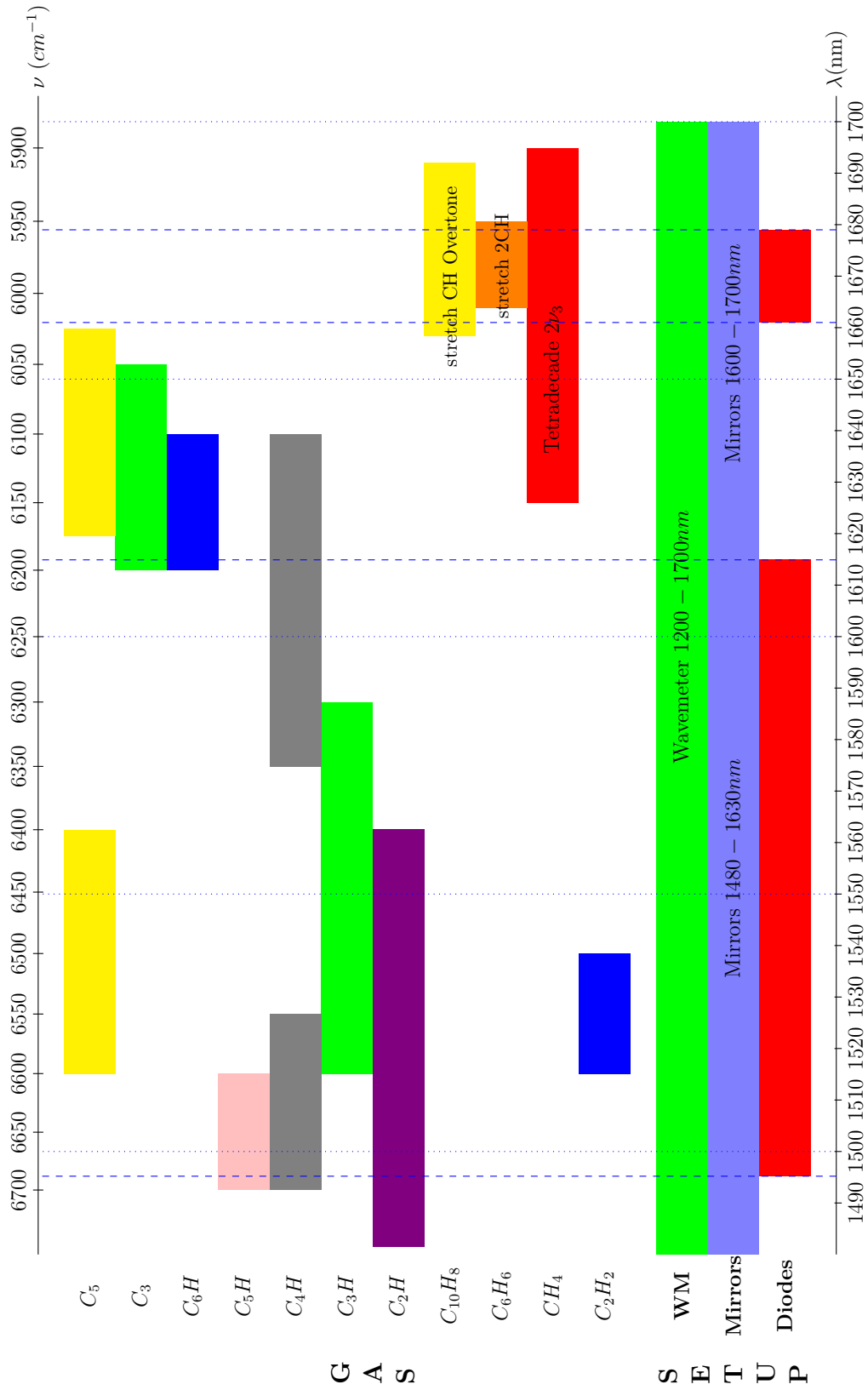


FIGURE 4.8 – Résumé des longueurs d'onde couvertes par notre dispositif expérimental et des gammes de longueur d'onde de certains hydrocarbures détectables.

Bibliographie

- Giel BERDEN et Richard ENGELN, éditeurs. *Cavity Ring-Down Spectroscopy*. Wiley, 2009.
- Giel BERDEN, Rudy PEETERS et Gerard MEIJER : Cavity ring-down spectroscopy : Experimental schemes and applications. *Physical Chemistry*, 19(4):565–607, 2000.
- Steven S. BROWN : Absorption Spectroscopy in High-Finesse Cavities for Atmospheric Studies. *Chemical Review*, 103:5219–5238, 2003.
- M. GABRYSCH, C. CORSI, F.S. PAVONE et M. INGUSCIO : Simultaneous detection of CO and CO₂ using a semiconductor DFB diode laser at 1.578 μm . *Applied Physics B*, 65:75–79, 1997.
- D. HALMER, G. von BASUM, P. HERING et M. MÜRTZ : Mid-infrared cavity leak-out spectroscopy for ultrasensitive detection of carbonyl sulfide. *Optics Letters*, 30(17):2314–2316, September 2005.
- J.J.SCHERER, J.B. PAUL, A. O'KEEFE et R.J. SAYKALLY : Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy : History, Development and Application to Pulsed Molecular Beam. *Chem. Rev.*, 97:25–51, 1997.
- S. KASSI, I.O. E. GORDON et A. CAMPARGUE : First detection of transitions in the second quadrupole overtone band of nitrogen near 1.44 μm by CW-CRDS with 6.10^{-13}cm^{-1} sensitivity. *Chemical Physics Letters*, 582:6–9, 2013.
- Mikhail MAZURENKA, Andrew J. ORR-EWING, Robert PEVERALL et Grant A. D. RITCHIE : Cavity ring-down and cavity enhanced spectroscopy using diode lasers. Rapport technique, rsc, 2005.
- Jérôme MORVILLE : *Injection des cavités optiques de haute finesse par laser à diode - Application à la CW-CRDS et à la détection de traces atmosphériques*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I, 2001.
- M. MÜRTZ, B. FRECH et W. URBAN : High-Resolution cavity leak-out absorption spectroscopy in the 10 μm region. *Applied Physics B*, (68):243–249, 1999.
- Barbara A. PALDUS et Alexander A. KACHANOV : An historical overview of cavity-enhanced methods. NRC Research Press Web site, 2005.
- K. R. PARAMESWARAN, D. I. ROSEN, M. G. ALLEN, A. M. GANZ et T. H. RISBY : Off-Axis Integrated Cavity Output Spectroscopy with a Mid-infrared Interband Cascade Laser for Real-Time Breath Ethane Measurements. *Applied Optics*, 48(4), 2009.
- J. B. PAUL, J.J. SCHERER, A. O'KEEFE, L. LAPSON, J. G. ANDERSON, C. GMACHL, F. CAPASSO et A.Y. CHO : Infrared cavity ringdown and integrated cavity output spectroscopy for trace species monitoring. Dans *Vibrational Spectroscopy-based Sensor Systems*, volume 4577. Proc. SPIE, 2002.

N. SUAS-DAVID : Etude du rayonnement infrarouge d'étoiles froides. Mémoire de Master, Université de Rennes 1, 2012.

Meriam TRIKI : *Cavités optiques de haute finesse pour la mesure de composés à l'état de traces en phase gazeuse*. Thèse de doctorat, Université Joseph Fourier - Grenoble I et faculté des sciences mathématiques physiques et naturelles de Tunis, septembre 2008.

Chapitre 5

Modélisations numériques

Sommaire

5.1	Méthode des caractéristiques	93
5.1.1	Nombre de Mach sur l'axe de l'écoulement	93
5.1.2	Paramètres thermodynamiques	95
5.1.3	Ajustement à 2 dimensions	95
5.1.4	Résultats	96
5.1.4.1	Sur l'axe de l'écoulement	96
5.1.4.2	Méthodes des caractéristiques en 3D	97
	Bibliographie	99
5.2	OpenFOAM	100
5.2.1	Prise en main	100
5.2.1.1	Le solveur	100
5.2.1.2	Conditions initiales	101
5.2.1.3	Méthodes de calcul	105
5.2.1.4	Post-Traitement	106
5.2.2	Simulations du jet hypersonique	106
5.2.2.1	Comparaison avec la méthode des caractéristiques	107
5.2.2.2	Cartographie	108
5.2.3	Modélisation de l'injecteur	110
5.2.3.1	Motivations	110
5.2.3.2	Paramètres de calcul	111
5.2.3.3	Cartographie	111
	Bibliographie	113

Deux outils s'offrent à nous afin de modéliser nos écoulements. Le premier, relativement simple à mettre en œuvre, basé sur les équations d'Euler pour un écoulement unidirectionnel et stationnaire permet de retrouver les principales caractéristiques du cœur isentropique. La seconde approche, beaucoup plus complète, repose sur les équations de Navier-Stokes modélisant aussi bien le cœur isentropique que les couches limites l'enveloppant.

5.1 Méthode des caractéristiques

5.1.1 Nombre de Mach sur l'axe de l'écoulement

La méthode des caractéristiques résout efficacement les équations aux dérivées partielles (d'Euler) en les réduisant à des équations différentielles ordinaires. Cette méthode s'applique très bien au cas d'un fluide parfait (ici le cœur isentropique).

L'idée est de réaliser un maillage du champ de l'écoulement en utilisant les « caractéristiques » qui ne sont autres que les lignes de Mach de l'écoulement. Le nombre de Mach est ensuite calculé à chaque intersection des lignes de Mach en utilisant les équations d'Euler. Des expressions analytiques sont ensuite ajustées sur les valeurs numériques issues des calculs. La première utilisation de la méthode des caractéristiques en vue de décrire les propriétés du cœur isentropique d'un jet libre revient à [Owen et Thornhill, 1948]. Plusieurs formes analytiques aux paramètres ajustables ont ensuite été proposées pour reproduire l'évolution du nombre de Mach, sur l'axe du jet.

Premier ajustement [Wolf, 1962] développa la première équation, reprise par [Ashkenas et Sherman, 1966], ajustant les résultats de la méthode des caractéristiques le long de l'axe d'un jet axisymétrique :

$$M = A \left(\frac{x - x_0}{d^*} \right)^{\gamma-1} - \frac{\frac{1}{2} \left(\frac{\gamma+1}{\gamma-1} \right)}{A \left(\frac{x-x_0}{d^*} \right)^{\gamma-1}} \quad (5.1)$$

- d^* : le diamètre de l'orifice de sortie,
- x_0 : distance entre la sortie de l'injecteur et le point source virtuel,
- A : constante dépendant de γ .

Cette équation s'appuie sur un point source « virtuel » ou « apparent » situé en x_0 , légèrement en aval du plan de sortie de l'injecteur. Ce point correspond à l'intersection des lignes de courant de la partie divergente du jet.

Second ajustement Dans sa thèse [Murphy, 1984], Murphy a développé un nouvel ajustement remédiant aux faiblesses du précédent : cette nouvelle relation est valable dès la sortie du réservoir aussi bien pour un jet en trou qu'un jet en fente. A partir de deux polynômes d'ordre 3 construits sur six constantes dépendant du

type d'écoulement (axisymétrique ou planaire) et de la valeur de γ , il est possible de calculer le nombre de Mach en tout point de l'axe de l'écoulement. Ce nombre de Mach étant homothétique par rapport aux dimensions de l'orifice de sortie, on peut l'exprimer plus généralement en fonction d'une unité de diamètre $\delta = \frac{x}{d^*}$:

$$M = \delta^{\frac{\gamma-1}{j}} \left[C_1 + \frac{C_2}{\delta} + \frac{C_3}{\delta^2} + \frac{C_4}{\delta^3} \right] \quad \delta > 0,5 \quad (5.2)$$

$$M = 1,0 + C_5\delta^2 + C_6\delta^3 \quad 0 < \delta < 1,0 \quad (5.3)$$

avec

- $j = 1$: jet à trou,
- $j = 2$: jet à fente (longueur considérée infinie : effets de bords nuls).

Seuls les coefficients correspondant à une valeur de γ d'un gaz pur sont ici tabulés. Or, au sein de nos expansions le gaz sondé est mélangé dans un gaz porteur menant à une valeur d'un γ de mélange dont le calcul est donné ci-dessous :

$$\gamma_m = 1 + \frac{(\gamma_{\text{mol.}} - 1)(\gamma_{\text{gaz porteur}} - 1)}{x_{\text{mol}}(\gamma_{\text{gaz porteur}} - 1) + x_{\text{gaz porteur}}(\gamma_{\text{mol.}} - 1)} \quad (5.4)$$

- $\gamma_{\text{mol.}}$, $\gamma_{\text{gaz porteur}}$: rapports des capacités calorifiques du gaz sondé et du gaz porteur respectivement,
- x_{mol} , $x_{\text{gaz porteur}}$: proportions du gaz sondé et du gaz porteur dans l'écoulement.

Troisième ajustement [Tejeda *et al.*, 1996] utilisent une équation qui est une généralisation de celle qui a été développée par Murphy (éq. 5.2). Elle s'appuie sur un jeu de constantes qui dépendent de γ_m .

$$M(\delta) = \delta^{\frac{\gamma_m-1}{j}} \sum_{i=0}^{i=3} \frac{A_i}{\delta^i} \quad \delta \geq 0,5 \quad (5.5)$$

avec les coefficients suivants :

$$\begin{cases} A_0 = 16,5404 - 15,8215\gamma_m + 4,7018\gamma_m^2 \\ A_1 = -15,6286 + 15,1459\gamma_m - 3,7335\gamma_m^2 \\ A_2 = 13,1705 - 14,4312\gamma_m + 4,0591\gamma_m^2 \\ A_3 = -3,4116 + 3,7898\gamma_m - 1,0720\gamma_m^2 \end{cases}$$

5.1.2 Paramètres thermodynamiques

Une fois le nombre de Mach déterminé le long de l'axe du jet, nous allons pouvoir remonter à l'ensemble des caractéristiques de notre écoulement (voir éq. 1.47, 1.48 et 1.49) :

— la température (en K) :

$$T(\delta) = \frac{T_{i0}}{1 + \frac{\gamma_m - 1}{2} M(\delta)^2} \quad (5.6)$$

— la pression (en Pa) :

$$P(\delta) = P_{i0} \left(\frac{T(\delta)}{T_{i0}} \right)^{\frac{\gamma_m}{\gamma_m - 1}} \quad (5.7)$$

— la masse volumique (en $kg.m^{-3}$) :

$$\rho(\delta) = \rho_{i0} \left(\frac{T(\delta)}{T_{i0}} \right)^{\frac{1}{\gamma_m - 1}} \quad (5.8)$$

— la densité ($molécule.m^{-3}$) :

$$n(\delta) = n_{i0} \left(\frac{T(\delta)}{T_{i0}} \right)^{\frac{1}{\gamma_m - 1}} \quad (5.9)$$

— la vitesse du son (en $m.s^{-1}$) :

$$v_{son}(\delta) = \sqrt{\gamma_m r T(\delta)} \quad (5.10)$$

— la vitesse de l'écoulement (en $m.s^{-1}$) :

$$v(\delta) = v_{son}(\delta) M(\delta) \quad (5.11)$$

5.1.3 Ajustement à 2 dimensions

[Ashkenas et Sherman, 1966] ont élaboré une équation ajustant les données obtenues par la méthode des caractéristiques en dehors de l'axe de l'écoulement :

$$\boxed{\rho(x, y) = \rho(x, 0) \cos^2(\theta) \cos^2\left(\frac{\pi\theta}{2\phi}\right)} \quad (5.12)$$

- y : distance à l'axe de l'écoulement,
- $\theta = \arctan\left(\frac{y}{x}\right)$: angle entre l'axe de l'écoulement et la droite passant par le centre du col sonique et le point considéré,
- ϕ : constante dépendant du rapport des chaleurs spécifiques. Tout comme pour γ , il est possible de calculer une valeur de mélange pour ce coefficient.

A noter que cette relation ne donne aucune information sur l'extension spatiale de la zone de silence et encore moins sur les gradients observés au sein des couches de choc entourant cette région. En effet, les équations d'Euler ne sont pas en mesure de traiter les chocs au sein desquels la viscosité n'est plus négligeable.

5.1.4 Résultats

Les relations définissant l'évolution des paramètres thermodynamiques du gaz le long de l'axe de l'écoulement dépendent du nombre de Mach et des conditions génératrices. Ces propriétés sont obtenues à partir des données expérimentales, à savoir : la pression du réservoir, le débit volumique total dans les conditions standard ainsi que les dimensions de l'orifice de sortie (voir section 4.1.1). Les conditions expérimentales, qui seront injectées dans les équations précédentes, sont résumées dans le tableau suivant :

		CO/Ar	CO/He
Débits volumiques standards injectés (slm)	Q_{GP}	19	20
	Q_{CO}	1	1
	Q_{N_2}	3	3
Puissance appliquée au barreau	I (A)	80	78
	U(V)	18.8	18.8
Pressions mesurées (Torr)	P_{i0}	1010	510
	P_{ch}	0.077	0.080
Températures calculées (K)	T_{i0}	1800	1900
	T^*	1360	1450

TABLE 5.1 – Données expérimentales sur lesquelles reposent nos simulations numériques.

Les températures du réservoir ont été déterminées d'après les températures vibrationnelles enregistrées (qui s'avèrent être constantes le long de l'axe de l'écoulement, voir chapitre 8). Ces températures vibrationnelles sont supposées identiques aux températures cinétiques rencontrées au col de la buse de sortie où le nombre de Mach est égal à 1. Il est ensuite facile de remonter à la température de réservoir (voir éq. 1.50).

5.1.4.1 Sur l'axe de l'écoulement

Ces écoulements hypersoniques axisymétriques sous-détendus présentent des nombres de Mach très élevés (voir fig. 5.1). En pratique le nombre de Mach ne peut augmenter au-delà du disque de Mach qui freine l'écoulement. Notre forte capacité de pompage permet de travailler avec des rapports $\frac{P_{res}}{P_{ch}}$ très importants (de l'ordre de 145000), si bien que le disque de Mach est repoussé relativement loin de l'orifice de sortie. Le nombre de Mach peut donc atteindre des valeurs très élevées, et par voie de conséquence la température devenir extrêmement basse (de l'ordre de 2K). L'évolution du nombre de Mach dans le cas des deux gaz porteurs (argon et hélium) est très proche car ce nombre ne dépend que de γ (le débit volumique standard quelque peu différent pour le gaz porteur modifie légèrement le γ de mélange) ; seule la position du disque de Mach change (11cm environ pour l'hélium et 15cm pour l'argon).

De même, les températures translationnelles sont quasiment identiques dans les deux cas. Cette température dépend non seulement de M et γ mais également de la température de réservoir. Il s'avère que cette température est très proche dans les deux configurations (1800K pour l'argon et 1900K pour l'hélium). En effet, à débits molaires identiques, l'hélium va présenter un débit massique bien inférieur à celui de l'argon (facteur 10). Par contre, la capacité calorifique massique de l'hélium est de $3160 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$, soit 6 fois plus importante que celle de l'argon ($520 \text{ J.kg}^{-1}.\text{K}^{-1}$). Au sein de notre réservoir, ces deux propriétés se compensent et mènent à une différence de température entre l'hélium et l'argon relativement faible (100K). Seule la vitesse de l'écoulement, dépendant de la racine carrée des masses molaires, présente une différence notable d'un facteur $\simeq 3$ (les températures de réservoir étant quasiment identiques). On atteint environ 1,5 km/s pour l'argon et 4 km/s pour l'hélium. C'est cette forte vitesse associée aux températures de réservoir très élevées, qui nous permet de qualifier l'écoulement d'hypersonique plutôt que de supersonique.

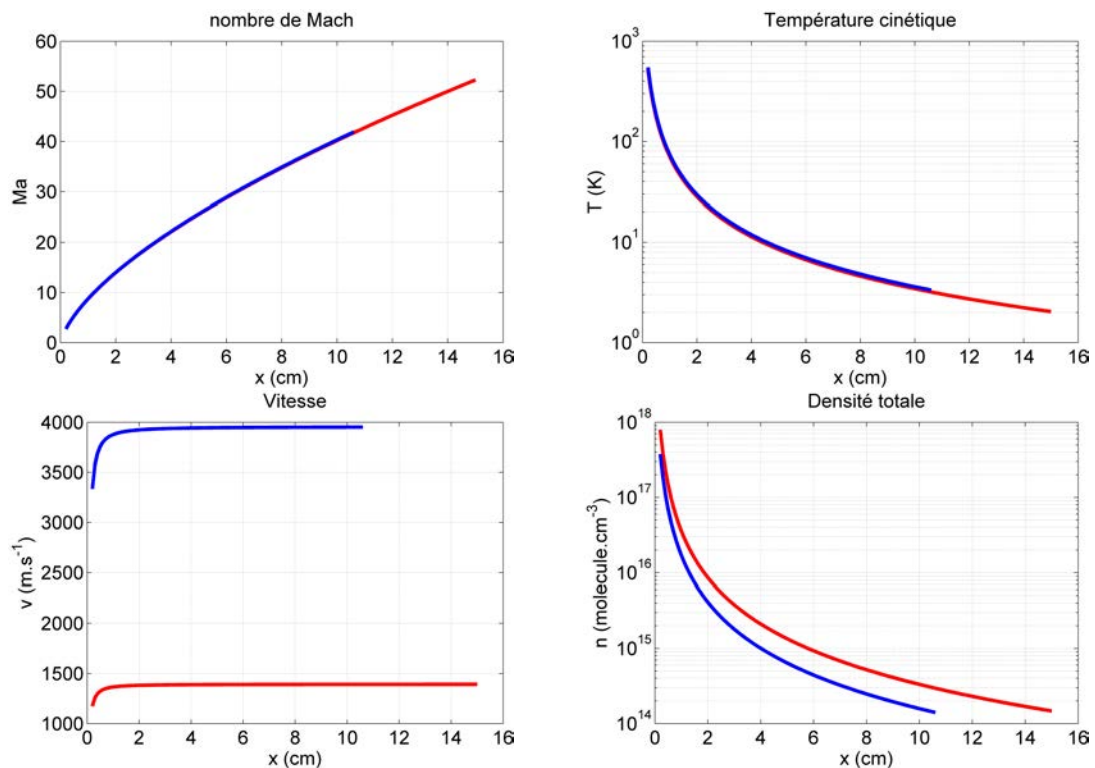


FIGURE 5.1 – Evolution en 1D le long de l'axe des propriétés thermodynamiques d'un jet CO/Ar en rouge et CO/He en bleu.

5.1.4.2 Méthodes des caractéristiques en 3D

Une fois que les paramètres thermodynamiques le long de l'axe ont été calculés, l'équation 5.12 autorise l'extrapolation de l'ensemble de ces paramètres à 2 dimensions. L'écoulement étant axisymétrique, la modélisation 3D du cœur isentropique découle directement des données 2D. Un traitement particulier est appliqué à la vitesse afin de prendre en compte sa composante radiale (perpendiculaire à l'axe

de l'écoulement) qui joue un rôle fondamental dans le profil des raies, comme nous le verrons au chapitre 7. Les composantes parallèles (v_{\parallel}) et perpendiculaires (v_{\perp}) à l'axe de l'écoulement en deux dimensions s'écrivent :

$$v_{\parallel} = v.\cos(\theta) \quad v_{\perp} = v.\sin(\theta) \quad (5.13)$$

A 3 dimensions, le vecteur vitesse dépend, outre de sa position sur z , de la hauteur y sondée associée à l'angle α formé par la droite reliant l'axe du jet et le point considéré et le plan 2D de l'écoulement. Ainsi, nous allons en déduire la composante v_z qui influence le profil des raies (spécialement pour les jets axisymétriques) :

$$v_y = v_{\perp}.\sin(\alpha) \quad v_z = v_{\perp}.\cos(\alpha) \quad (5.14)$$

Ces modélisations 3D permettent de produire des spectres synthétiques qui seront comparés aux spectres synthétiques issus de calculs CFD et aux spectres expérimentaux (voir fig. 7.5).

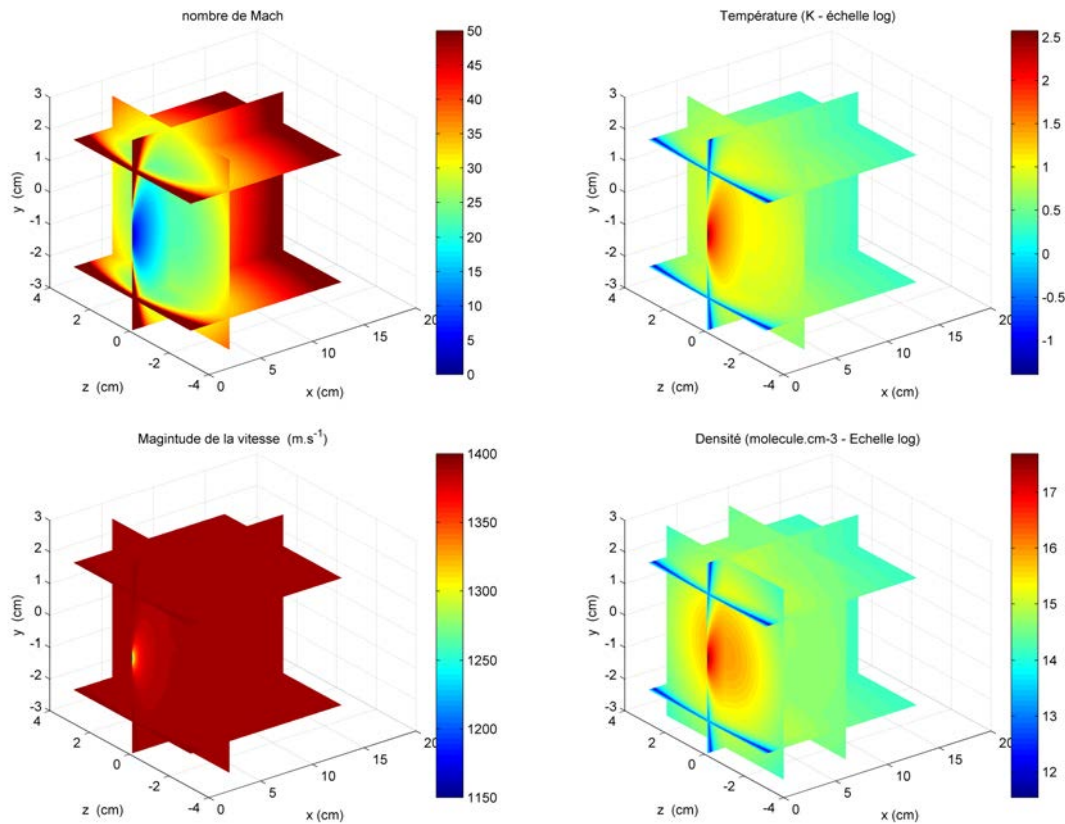


FIGURE 5.2 – Evolution en 3D des propriétés thermodynamiques du cœur isentropique d'un jet CO/Ar.

Ces simulations sont incapables de reproduire les couches visqueuses enveloppant le cœur isentropique si bien que les limites de ce cœur ne sont pas connues. Le recours à un logiciel de dynamique des fluides basé sur les équations de Navier-Stokes va nous permettre d'approfondir notre compréhension de ces écoulements.

Bibliographie

- J. B. ANDERSON : Inviscid free jet flow specific heat ratio. *AIAA Journal*, 10:112, 1972.
- H. ASHKENAS et F. S. SHERMAN. In J. H. De LEEUW, éditeur : *Proceeding of the fourth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, New-York, 1966. Academic Press.
- D. R. MILLER : *Atomic and Molecular Beam Method*. Oxford University Press, New-York, 1988.
- H. MURPHY : *The effects of Source Geometry on Free Jet Expansions*. Thèse de doctorat, University of California, San Diego, 1984.
- P. L. OWEN et C. K. THORNHILL : The flow in an axially-symmetric supersonic jet from a nearly-sonic orifice into a vacuum. Rapport technique, Ministry of Supply, UK, 1948.
- G. TEJEDA, B. MATÉ, J. M. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ et S. MONTERO : Temperature and density mapping of supersonic jet expansions using linear raman spectroscopy. *Physical Review Letters*, 76(1), 1996.
- W.S. WOLF : Calculations. Rapport technique, Lockheed Missiles & Space Co., Palo Alto, Calif., 1962.
- M.J. ZUCROW et J.D. HOFFMAN : *Gas Dynamics*. Wiley, New-York, 1976.

5.2 OpenFOAM

La modélisation de l'ensemble de notre écoulement, c'est-à-dire, la simulation aussi bien du cœur isentropique que des couches limites, passe par la prise en compte des phénomènes visqueux et d'échange de chaleur. Ces différents termes apparaissent dans les équations de Navier-Stokes qui sont seules¹ capables de renvoyer un modèle réaliste. La simulation de nos écoulements est rendue possible par l'utilisation d'un logiciel libre appelé OpenFOAM, qui s'appuie précisément sur la résolution numérique de ces équations.

OpenFOAM (*Open Field Operation and Manipulation*) se présente comme un ensemble de bibliothèques écrites principalement en C++ ayant pour but la résolution des équations différentielles partielles par l'intermédiaire de la méthode des éléments finis. Ce programme est supporté par une large communauté qui n'a cessé de l'améliorer durant les dernières années. La fiabilité de ses résultats a été validée par comparaison avec des programmes concurrents (Fluent) (voir par exemple [López et al., 2015]) et des expériences de laboratoire [Sudharsan and Jambekhar, 2014], si bien qu'il constitue une alternative gratuite de plus en plus sérieuse à d'autres programmes fort coûteux. Son succès dans le milieu académique (notamment parce que le code est ouvert et modifiable) se retrouve dans l'industrie où de grandes compagnies l'ont adopté : Toyota, le groupe Volkswagen, BASF, Boeing, etc. Les différents solveurs étant principalement tournés vers la résolution de problématiques liées à la mécanique des fluides, ce programme est tout désigné pour modéliser nos conditions expérimentales.

5.2.1 Prise en main

Le déroulement d'une modélisation sous OpenFOAM, comme pour tout logiciel CFD², se déroule en quatre étapes : le choix du solveur, la définition des conditions initiales (maillage, conditions limites et propriétés des gaz), des méthodes de calcul et enfin le traitement des résultats. La version d'OpenFOAM utilisée ici est la version 2.3.0. Ce code évoluant rapidement, certaines explications ne sont pas transférables à des versions antérieures ou ultérieures.

5.2.1.1 Le solveur

La résolution des équations de Navier-Stokes en tout point du maillage est effectuée par un solveur. OpenFOAM en possède un nombre considérable répondant à la variété des problématiques rencontrées en mécanique des fluides. La modélisation de nos écoulements hypersoniques requiert un solveur de fluides compressibles basé sur la densité (résultat plus précis dans le cas d'un fluide compressible porté à haute vitesse et au passage des chocs comparativement à un solveur basé sur la pression). Un solveur stationnaire semblerait tout désigné pour modéliser nos récoulements en régime permanent. Malheureusement, OpenFOAM ne présente pas de module

1. Dans l'hypothèse des milieux continus. D'autres méthodes, basées par exemple sur la méthode de Monte-Carlo, pourraient également reproduire l'ensemble de la structure des écoulements bien que le temps de calcul nécessaire soit astronomique.

2. *Computational Fluid Dynamics*.

stationnaire permettant la modélisation d'écoulements supersoniques. Nous avons donc eu recours à un solveur dépendant du temps, `rhoCentralFoam`, basé sur des schémas centrés et amont de Kurganov et Tadmor [Kurganov and Tadmor, 2000], qui présente les meilleures caractéristiques, aussi bien en temps de calcul qu'en précision, pour modéliser des écoulements supersoniques (voir [Chun et al., 2013] et [Marcantoni et al., 2012]). `rhoCentralFoam` résout les équations de Navier-Stokes telles qu'elles sont présentées en section 1.3.1.3.

5.2.1.2 Conditions initiales

La modélisation du jet hypersonique débute au niveau de la sortie de la buse du réservoir. Les modélisations considérant à la fois l'intérieur du réservoir et la chambre d'expansion demandent un temps de calcul prohibitif, ce qui nous a contraint à découpler la modélisation de notre système expérimental (i.e. à simuler injecteur et chambre de détente en deux temps).

Le maillage Le maillage est défini par le fichier `BlockMeshDict` contenant l'ensemble de l'information sur la géométrie du problème à résoudre. Le problème est divisé en plusieurs blocs (voir fig. 5.3) que l'utilisateur intègre en précisant la position de chacun de leurs sommets (points jaunes). Le nombre de blocs peut provenir du choix de l'utilisateur de définir différentes zones avec des propriétés différentes (un maillage différent par exemple) ou être imposé par le programme si les conditions limites sont différentes (une face d'un même bloc ne peut avoir qu'une seule condition limite). Nous avons défini 6 blocs afin de densifier le maillage dans les régions à forts gradients et le diluer dans les zones non critiques afin de gagner du temps de calcul (voir fig. 5.4). Ces blocs présentent par défaut des arrêtes linéaires qu'il est possible de courber à l'aide de l'entrée `edge`.

Les blocs 3 et 4 possèdent le maillage le plus dense car ces régions accueillent les forts gradients rencontrés en sortie de réservoir. Les blocs 1 et 2 présentent un maillage plus espacé, notamment perpendiculairement à l'axe de l'écoulement (y) afin de limiter un artéfact numérique rencontré au niveau de l'axe de symétrie. Cet artéfact provient des équations de Navier-Stokes adaptées à un calcul 2D axisymétrique. Le terme prenant en compte cette symétrie présente de nombreuses divisions avec la coordonnée y comme dénominateur qui, au niveau de l'axe de symétrie, vaut 0. La singularité résultante se caractérise par un changement brutal des valeurs proches de l'axe du jet (elle est notamment responsable d'une légère diminution de densité (cf. chapitre 8) et de température (cf. chapitre 7) de l'écoulement sur l'axe qui n'a aucune justification physique. Les blocs 5 et 6 sont beaucoup moins critiques que les blocs précédents. En prenant le bloc 1 comme référence, une cellule fait $200\mu\text{m}$ de côté.

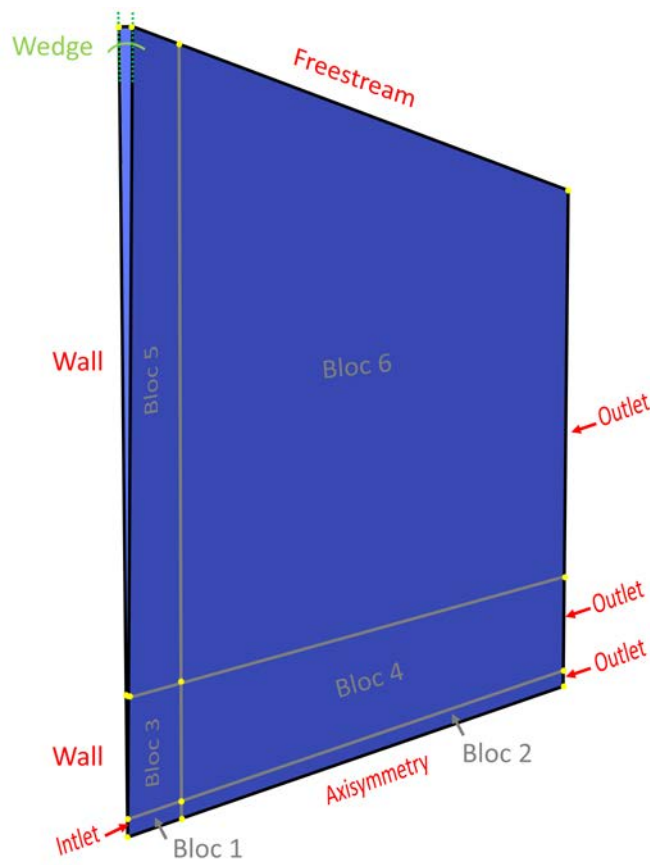


FIGURE 5.3 – Génération de la géométrie utilisée pour la modélisation du jet hyper-sonique

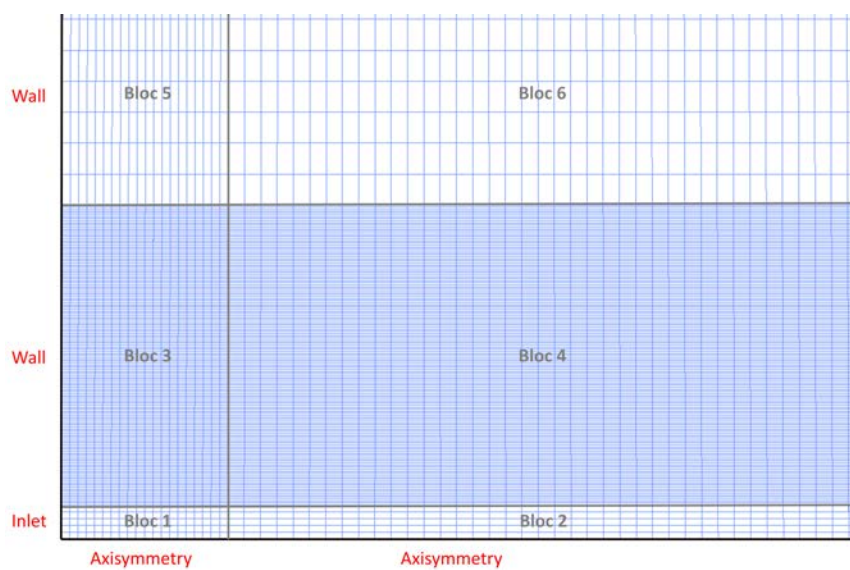


FIGURE 5.4 – Génération du maillage

Une fois les blocs et leur résolution fixés, les faces de ces blocs délimitant le maillage doivent être caractérisées (sinon elles seront considérées comme des faces internes, jonction entre deux blocs) en les groupant selon la fonction qu'elles tiendront dans la simulation (entrée, sortie, ...). Chaque groupe se voit attribuer une classe (mur, patch³), ce qui constitue une première étape vers la définition des conditions aux limites. OpenFOAM intègre des conditions limites primaires de symétrie permettant de simplifier des simulations 3D. Une de ces conditions est fort utile pour nos écoulements : **wedge**. Elle simule un écoulement 3D axisymétrique par l'intermédiaire d'un calcul 2D en définissant un angle (ici $0,5^\circ$) entre les deux plans opposés. Un temps de calcul précieux est économisé grâce à ce type de conditions.

La géométrie de nos problèmes étant relativement simple, le maillage est ici défini manuellement mais le logiciel intègre des outils permettant d'importer des constructions provenant de logiciel de conception 3D (SolidWorks) ou traduisant le langage d'autres maillages (Gambit).

L'extension spatiale du maillage est assez longue (25cm) pour simuler à la fois le disque de Mach et une première cellule hydrodynamique, et assez large afin de ne pas perturber les premières couches de choc enveloppant le cœur isentropique.

Les conditions limites A l'état initial, chaque groupe de faces constituant nos blocs définis dans le maillage se voit attribuer un comportement pour chaque paramètre thermodynamique du gaz, c'est-à-dire la température, la pression et la vitesse.

L'écoulement prend naissance sur la face définie comme entrée (**inlet**). Les valeurs des paramètres thermodynamiques appliquées à cette face correspondent donc à celles calculées au col de sortie et définies par les équations développées dans la section 1.2.2.3. Les conditions fixées sur les faces **Freestream** et **Outlet** ont été choisies après de nombreux essais de manière à ne pas perturber l'écoulement amont. Ces conditions sont résumées dans le tableau 5.2.

Propriétés des gaz Un fichier nommé **ThermoPhysicalProperties** rassemble les informations quant aux gaz injectés dans le système qui seront utilisées par le solveur. Les différents paramètres à définir sont listés ci-dessous.

Le modèle thermophysique Le modèle thermophysique permet de définir les grandes lignes de la résolution de l'équation d'énergie (compressible /incompressible).

L'énergie L'utilisateur a le choix entre le recours à l'énergie interne ou à l'enthalpie. L'énergie interne dans notre cas est la seule à pouvoir reproduire les températures cinétiques obtenues par la méthode des caractéristiques.

Le mélange Le mélange définit la présence d'un ou plusieurs gaz au sein de l'écoulement.

3. Définition générique

L'équation d'état L'équation d'état des gaz parfaits est suffisante dans notre cas : un fluide compressible de pression inférieure à 10bar (au-dessus de cette pression, une équation d'état plus réaliste serait celle de van der Waals).

Les propriétés thermodynamiques Trois méthodes permettent d'évaluer les différents paramètres thermodynamiques que sont la capacité calorifique, l'énergie et l'entropie :

- **Paramètres constants** : Capacité calorifique et enthalpie de fusion sont fixées constantes par l'utilisateur,
- **Tables JANAF**⁴ : permet d'exprimer ces paramètres en fonction de la température par l'intermédiaire d'un polynôme d'ordre 4 sur la température ; les coefficients dépendent du gaz étudié. Notre version d'OpenFOAM utilise une ancienne version de ces tables qui ont recours à deux jeux de coefficients de a_0 à a_4 , l'un pour les basses températures (généralement entre 200 et 1000K) et l'autre pour les hautes températures (jusqu'à 6000K). Deux autres coefficients servent d'offset à l'enthalpie (a_5) et à l'entropie (a_6).

$$\begin{aligned} c_p(T) &= R \left(a_0 + a_1 T + a_2 T^2 + a_3 T^3 + a_4 T^4 \right) \\ H(T) &= R \left(a_0 T + \frac{a_1 T^2}{2} + \frac{a_2 T^3}{3} + \frac{a_3 T^4}{4} + \frac{a_4 T^5}{5} + a_5 \right) \\ S(T) &= R \left(a_0 \ln(T) + a_1 T + \frac{a_2 T^2}{2} + \frac{a_3 T^3}{3} + \frac{a_4 T^4}{4} + a_6 \right) \end{aligned} \quad (5.15)$$

Il s'agit de la méthode retenue pour nos modélisations car des paramètres constants ne pourraient rendre compte du comportement des couches visqueuses. Une autre méthode ayant également recours à des polynômes (voir plus bas), plus précise que les tables JANAF, est incompatible avec notre solveur. Une mise à jour des tables introduit un 15^{ème} coefficient prenant en compte l'enthalpie de formation et une nouvelle version utilise à présent 9 coefficients au lieu des 7 précédents. Ces deux améliorations n'ont pas été incorporées dans la version 2.3.0 d'OpenFOAM.

- **Polynôme** : la capacité calorifique à pression constante est exprimée en fonction de la température par un polynôme d'ordre N-1 :

$$c_p(T) = \sum_{i=0}^{N-1} a_i T^i \quad (5.16)$$

Propriétés de transport Tout comme pour les propriétés thermodynamiques, trois méthodes permettent de remonter à la viscosité et/ou à la conductivité thermique de notre écoulement.

- **Propriétés de transport constantes** : on fixe la viscosité dynamique ainsi que le nombre de Prandtl (Pr) ce qui aboutit à l'expression de la conductivité thermique :

$$\kappa = \frac{c_p \cdot \mu}{Pr} \quad (5.17)$$

4. acronyme anglais pour Joint Army-Navy-Air Force

- **Transport de Sutherland** : La méthode retenue pour nos écoulements est le transport de Sutherland. La viscosité dynamique μ peut être exprimée en fonction de la température à partir de l'équation de Sutherland :

$$\mu = A_s \frac{\sqrt{T}}{1 + \frac{T_s}{T}} \quad (5.18)$$

avec

- T [K] : la température du gaz,
- μ [Pa.s] : la viscosité dynamique à la température T ,
- termes de Sutherland :
 - T_s [K] : la constante de température de Sutherland dépendant du gaz,
 - A_s [Pa.s.K^{-½}] : le coefficient de Sutherland,

$$A_s = \mu_0 \frac{T_0 + T_s}{T_0^{\frac{3}{2}}} \quad (5.19)$$

- T_0 [K] : la température de référence,
- μ_0 [μ Pa.s] : la viscosité dynamique à la température de référence T_0 ,

Ce modèle est valable pour des températures comprises entre $0 < T < 555K$ avec une erreur inférieure à 10% en dessous de 3.45MPa.

- **La méthode polynomiale** :

La méthode polynomiale exige la connaissance de quatre coefficients pour calculer la viscosité dynamique (μ) et la conductivité thermique (κ) ainsi qu'un paramètre d'interaction visqueux η_{ij} [McBride et al., 1993] :

$$\left. \begin{array}{l} \ln(\mu) \\ \ln(\kappa) \\ \ln(\eta_{ij}) \end{array} \right\} = a \ln T + \frac{b}{T} + \frac{c}{T^2} + d \quad (5.20)$$

Cette méthode est plus précise et permet de travailler sur une plus large gamme de température comparativement au transport de Sutherland ([Baurle]). Il aurait été pertinent d'utiliser cette méthode polynomiale au vu des forts gradients rencontrés au sein de nos écoulements mais elle n'a pas été développée pour notre solveur.

5.2.1.3 Méthodes de calcul

Le répertoire `system` recense tous les fichiers contrôlant les paramètres des calculs.

- `controlDict` : ce fichier contient les paramètres permettant de définir, entre autres, le pas de temps de nos simulations. Ce paramètre primordial peut être fixé par l'utilisateur mais il est judicieux d'utiliser la commande `maxCo` qui permet d'ajuster le pas de temps en fonction de la vitesse de l'écoulement et de la longueur des cellules. L'utilisateur doit simplement fixer un nombre de courant (Co équivalent au CFL de Fluent) maximum, le programme modifiant

dynamiquement le pas de temps en conséquence.

$$Co = \frac{\delta t |v|}{\delta x} \quad (5.21)$$

où v est la vitesse, δt le pas de temps et δx la longueur d'une cellule. Le nombre de courant maximum de nos simulations est fixé en moyenne à 10^{-2} entraînant un pas de temps de l'ordre de 10^{-10} s (ce pas temps correspond au Co minimum et non au maximum fixé).

- **decomposePar** : donne accès à la bibliothèque OpenMPI permettant de répartir les calculs sur plusieurs processeurs. Malgré le recours au cluster de l'IPR qui utilise des nœuds comportant 20 processeurs auxquels nous avons associé 4Go de RAM (par processeur), les calculs durent plusieurs semaines.
- **fvSchemes** : définit les schémas de discrétisation pour résoudre les équations :
 - dérivées temporelles : **Euler**
 - gradients : **leastSquares**
 - divergences : **GaussLinear**
 - laplaciens : **Gauss linear corrected**
 - interpolations : **linear/vanLeer**
- **fvSolution** : contrôle la résolution des équations et les algorithmes ainsi que la tolérance. Le programme calcule les matrices, évalue les résidus et réitère la procédure tant que ces derniers sont supérieurs à la valeur **tolerance** fixée par l'utilisateur ou tant que le ratio entre le résidu calculé et le résidu initial est supérieur à la valeur **relTol**. Le nombre d'itérations maximum est fixé par l'entrée **maxIter**.

5.2.1.4 Post-Traitement

OpenFOAM inclut un logiciel permettant la visualisation et l'extraction de données des écoulements modélisés. Ce logiciel appelé Paraview sert principalement de première vérification avant d'importer les résultats dans Matlab pour une étude plus poussée (pour obtenir des spectres synthétiques par exemple).

5.2.2 Simulations du jet hypersonique

Les premières simulations ont porté uniquement sur l'expansion hypersonique au sein de la chambre et ne s'attachaient pas à reproduire le comportement du fluide en amont du col sonique. Nous retrouvons les conditions au col d'après les paramètres expérimentaux et les équations définies à la section 1.2.2.3. Les conditions au col, à savoir la pression, la température et la vitesse, sont donc injectées par l'intermédiaire des conditions limites de la face d'entrée. La face jouxtant la sortie du réservoir (**Wall** de la figure 5.3) correspond à un mur (vitesse normale nulle), refroidie (température fixée à 296K). Les faces de sorties ne doivent pas perturber l'écoulement amont. La condition **inletOutlet** appliquée à la vitesse sur les bords de sortie, permet de simuler une aspiration constante du gaz se trouvant dans notre chambre de détente dont la pression initiale est fixée à celle enregistrée expérimentalement ($\simeq 10$ Pa). La pression sort du maillage par l'intermédiaire de la fonction **waveTransmissive** et la température utilise **inletOutletTotalTemperature** qui

n'influence pas le gaz contrairement à un classique `zeroGradient`. Ces deux conditions prennent en compte l'influence des conditions de chambre à plus longue portée ($P=0.08\text{Torr}$ et $T=296\text{K}$) par l'intermédiaire de l'entrée `linf`.

Le fait de négliger les propriétés amont mène à de nombreuses approximations relevées ci-dessous :

- on suppose que la pression au sein du barreau est identique à celle de l'ensemble du réservoir. Les pertes de charges dues au passage par les pores du barreau de graphite sont considérées comme nulles,
- la sortie de la buse est parfaitement plane,
- le col est considéré comme homogène (on néglige le décollement de la couche limite qui pourrait être pris en compte par l'ajout d'un coefficient de décharge),

Les paramètres de calcul utilisés par OpenFOAM sont résumés dans le tableau ci-après :

<u>Solveur</u>			
rhoCentralFoam			
◦ solveur pour écoulements compressibles basés sur la densité			
◦ schémas centrés et amont de Kurganov et Tadmor			
<u>Conditions limites</u>			
	Température	Vitesse	Pression
Inlet	fixedValue	fixedValue	fixedValue
Outlet	inletOutletTotalTemperature	inletOutlet	waveTransmissive
Reservoir__Wall	fixedValue	fixedValue	zeroGradient
FreeStream	inletOutletTotalTemperature	inletOutlet	waveTransmissive
<u>Propriétés thermophysiques</u>			
Modèle thermophysique		hePsiThermo	
Energie		sensibleInternalEnergy	
Mélange		PureMixture	
Propriétés thermodynamiques		Tables JANAF	
Propriétés de transport		Equation de Sutherland	

TABLE 5.2 – Tableau résumant les conditions initiales de la modélisation de nos jets hypersoniques.

5.2.2.1 Comparaison avec la méthode des caractéristiques

On obtient un bon accord avec la méthode des caractéristiques (voir fig. 5.5). Par ailleurs, la délimitation longitudinale du cœur isentropique diffère du résultat obtenu par l'équation 1.68 du fait d'une surestimation de la viscosité par OpenFOAM. Cette comparaison de la simulation OpenFOAM avec la méthode des caractéristiques sur l'axe de la détente est très positive. Elle suggère une bonne fiabilité des calculs en dehors de l'axe qui sera validée par sonde Pitot (voir section 6.1).

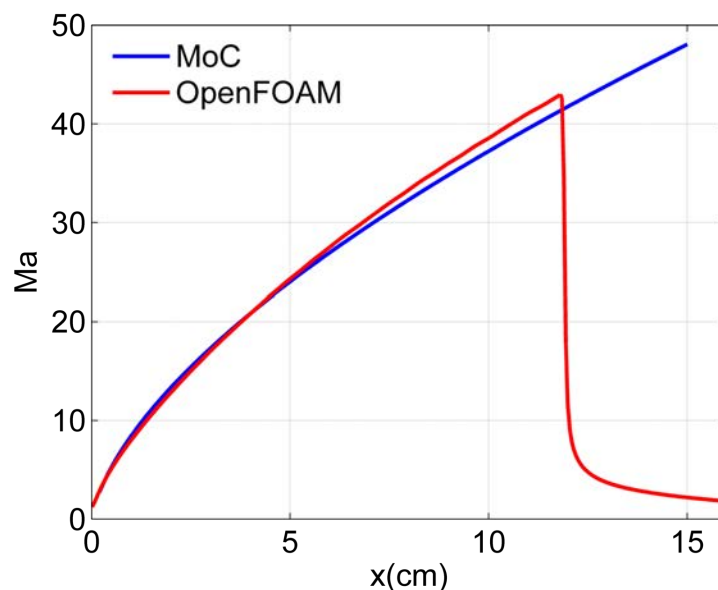


FIGURE 5.5 – Comparaison de l'évolution du nombre de Mach sur l'axe du jet entre la méthode des caractéristiques (MoC) et OpenFOAM.

5.2.2.2 Cartographie

La cartographie représentant ici la distribution du nombre de Mach (fig. 5.6) fait ressortir l'absence de disque de Mach. La figure 5.5 met en évidence que suite au choc à environ 12cm de la sortie de la buse de l'injecteur, malgré la brusque décroissance du nombre de Mach, l'écoulement reste supersonique (et non subsonique dans le cas de la formation d'un disque de Mach). La combinaison d'un nombre de Mach et d'un taux de raréfaction élevés (voir section 6.1.2.2) est caractérisée par une transition supersonique-subsonique graduelle régie par des ondes de choc définies comme des « réflexions régulières » (voir [Mazouffre et al., 2005]). Autrement dit, les ondes de choc latérales qui enveloppent la première cellule hydrodynamique (la zone de silence) se rejoignent pour former une intersection régulière, et non pas une intersection de Mach (onde de choc droite appelée « disque de Mach » pour un écoulement à symétrie de révolution). Le gaz qui quitte la zone de silence traverse par conséquent des ondes de choc obliques beaucoup plus faibles qu'une onde de choc droite associée à l'intersection de Mach. Ce qui explique que le régime reste supersonique en aval de l'onde. Une telle intersection régulière a déjà été mise en évidence par une mesure de la vitesse des gaz grâce à des mesures par « temps de vol » (voir [Thiévin, 2007]).

Sur cette cartographie, nous pouvons également observer quelques artefacts numériques se traduisant par des élévations locales des valeurs calculées. Malgré de nombreux changements dans la construction du maillage et des critères de convergence, aucune de nos tentatives ne s'est avérée fructueuse pour résoudre ce problème. Nous verrons plus loin qu'en dehors de ces problèmes numériques à longue portée, notre modélisation est validée par des mesures par sonde Pitot (voir section 6.1.2.3) pour les faibles distances à l'injecteur, i.e. tant que le gaz n'est pas trop raréfié.

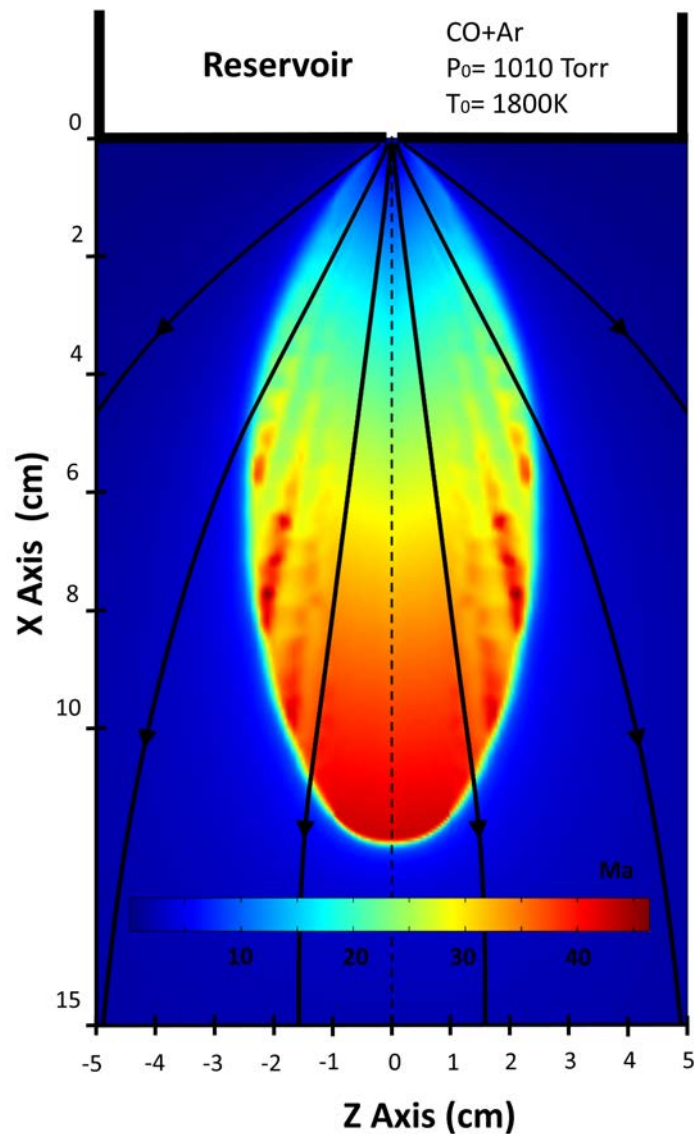


FIGURE 5.6 – Nombre de Mach calculé par OpenFOAM. Les lignes noires représentent des lignes de courant.

Ces modélisations, confirmées sur l'axe du jet par la méthode des caractéristiques, et dans sa structure globale par sonde de Pitot nous donnent accès aux paramètres thermodynamiques (température, densité, vitesse) en tout point du jet hypersonique, couches visqueuses comprises.

Ces données ont permis de mieux comprendre la structure des jets hypersoniques à l'origine de profils de raies atypiques (combiné aux simulations Fluent, elles ont permis d'asseoir nos conclusions, voir chapitre 7) ou de comprendre des anomalies dans les températures en sortie de buse extraites de tracés de Boltzmann (voir section 8.1.1.1).

L'ensemble des méthodes numériques de traitement des données expérimentales a été testé au préalable sur des spectres synthétiques s'appuyant sur nos modélisations OpenFOAM (et Fluent) afin de valider nos procédures.

Ces modélisations sont complémentaires à la méthode des caractéristiques pour traiter les aspects de relaxations collisionnelles (de rotation et de vibration) qui seront abordés au chapitre 8. Elles nous permettent notamment d'évaluer les populations des modes de rotation et vibration du CO sous l'action des collisions avec le gaz porteur Ar/He.

A terme, ces simulations pourraient se substituer à des mesures par sonde de Pitot qui s'avèrent inexploitable après une certaine distance du réservoir (voir section 6.1.2.2); permettant de gagner du temps et de réduire la consommation de gaz.

5.2.3 Modélisation de l'injecteur

5.2.3.1 Motivations

La modélisation de l'évolution des paramètres thermodynamiques au sein de l'injecteur répond à 3 besoins :

1. **Déterminer la température du réservoir** : notre dispositif nous empêche de remonter expérimentalement à la température à l'intérieur du barreau de graphite qui est un paramètre essentiel, entre autres pour les calculs basés sur la méthode des caractéristiques. La simulation permet de vérifier le lien entre la température du réservoir et la température du col de l'injecteur supposée correspondre à la température vibrationnelle du cœur isentropique.
2. **Evaluer l'influence de la géométrie et des hautes températures de l'injecteur** : L'équation que nous utilisons pour déterminer la température du réservoir à partir de la température au col a été établie sur la base schématique d'un réservoir percé d'un simple trou. Notre injecteur est de loin plus complexe, puisqu'il se présente comme un canal de 17mm de long de section circulaire de 2mm de diamètre précédé par une partie convergente et prolongée par une très petite partie divergente (résultant du perçage de la pièce). Il s'agit également de mettre en évidence l'influence de la haute température de l'ensemble des parois de l'injecteur sur les propriétés thermodynamiques de l'écoulement (écoulement de Rayleigh).
3. **Modéliser l'évolution des propriétés thermodynamiques** : L'évolution des propriétés thermodynamiques à l'intérieur de l'injecteur doit être prise en compte dans les calculs de relaxation rovibrationnelle afin de mettre en évidence l'apparition des phénomènes hors équilibre.

5.2.3.2 Paramètres de calcul

A l'état initial, seules la température et la pression sont définies sur la face d'entrée en accord avec les données expérimentales ; aucune vitesse initiale n'est fixée (`zeroGradient`). Une température fixe est appliquée sur l'ensemble des faces externes représentant les parois du tube de carbone et de la buse de sortie afin de simuler l'échauffement par effet joule. La vitesse est nulle sur les parois afin de prendre en compte les frottements visqueux (écoulement de Rayleigh). La commande `SetFields` permet de fixer les propriétés thermodynamiques à des valeurs proches de celles attendues à l'intérieur de la région modélisée afin d'accélérer la convergence des calculs. Les paramètres principaux sont résumés dans le tableau suivant :

<u>Solveur</u>			
rhoCentralFoam			
<ul style="list-style-type: none"> ◦ solveur pour écoulements compressibles basés sur la densité ◦ schémas centrés et amont de Kurganov et Tadmor 			
<u>Conditions limites</u>			
	Température	Vitesse	Pression
Inlet	totalTemperature	zeroGradient	fixedValue
Outlet	inletOutletTotalTemperature	inletOutlet	waveTransmissive
HES_Wall	fixedValue	fixedValue	zeroGradient
<u>Propriétés thermophysiques</u>			
Modèle thermophysique		hePsiThermo	
Energie		sensibleEnthalpy	
Mélange		PureMixture	
Propriétés thermodynamiques		Tables JANAF	
Propriétés de transport		Equation de Sutherland	

TABLE 5.3 – Tableau résumant les conditions initiales de la modélisation de l'injecteur.

5.2.3.3 Cartographie

L'évolution de la température cinétique le long de l'axe de symétrie du système (voir figure 5.8) au sein de l'injecteur est tirée de la simulation complète (voir figure 5.7). La température calculée au col est de 1370K tandis que celle attendue d'après l'équation 1.50 issue des équations d'Euler est de 1360K. Cette similitude nous permet d'affirmer que les équations simples qui nous ont servi à définir la température de réservoir sont valables dans nos conditions expérimentales. Notre injecteur, qui peut donc être assimilé à un capillaire chauffé, n'influence pas les calculs de température au niveau du col de sortie du réservoir.

L'évolution des paramètres thermodynamiques au sein de l'injecteur et de l'écoulement est actuellement utilisée dans le cadre d'un calcul de relaxation rovibrationnelle. Un travail est également en cours pour comprendre l'influence des couches limites sur le diamètre effectif de notre orifice de sortie.

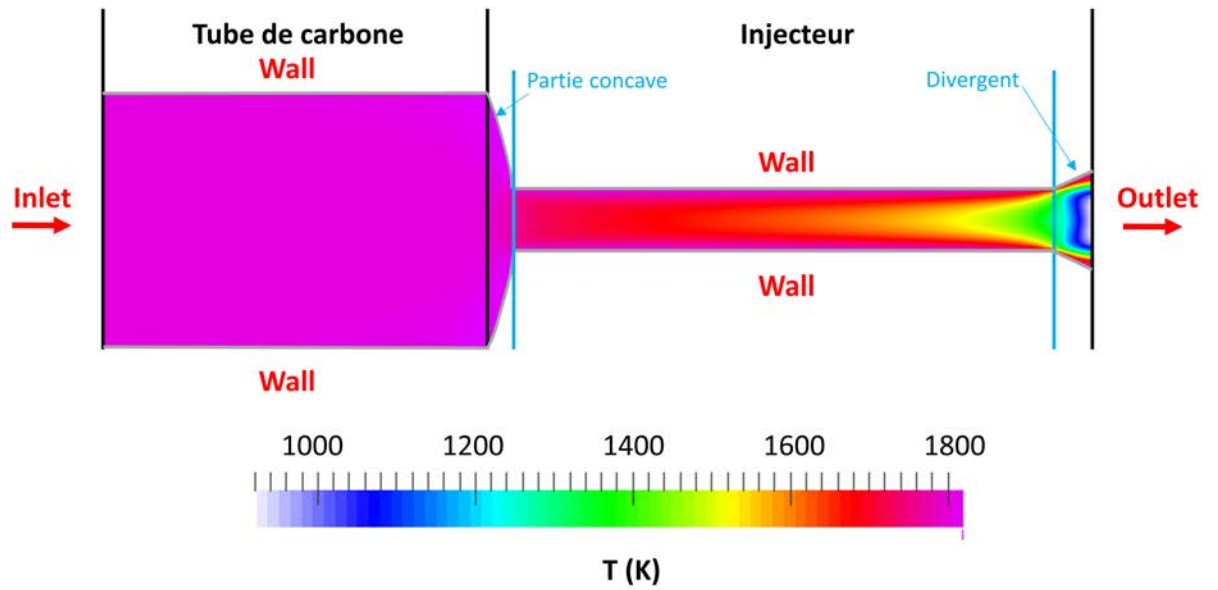


FIGURE 5.7 – Distribution de la température au sein de l'injecteur.

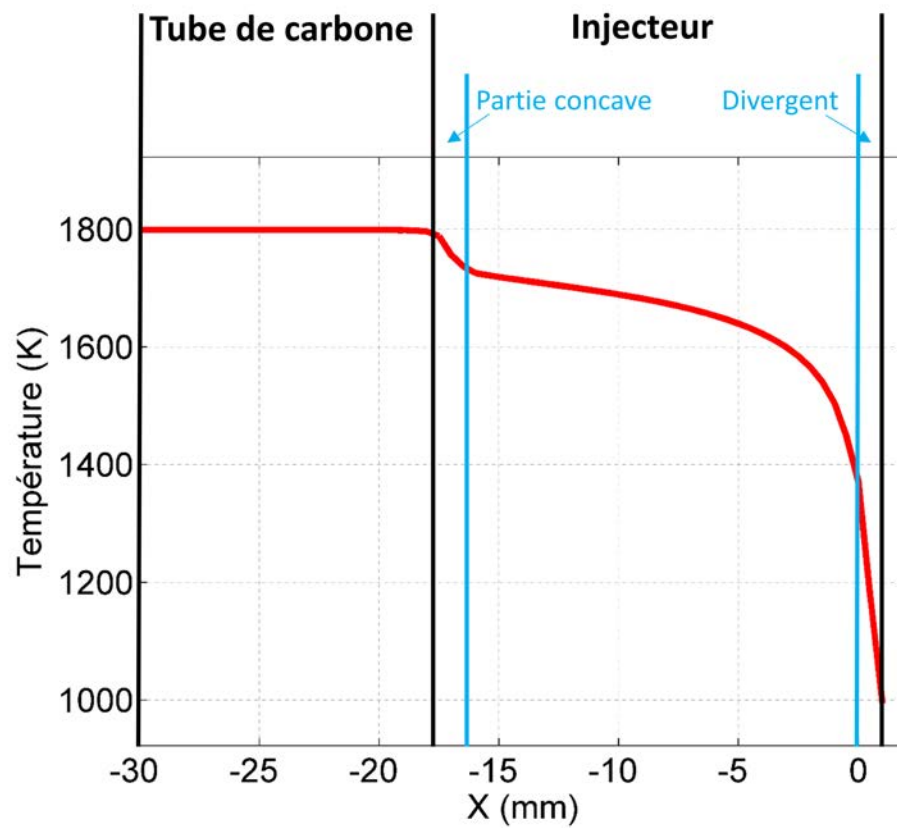


FIGURE 5.8 – Evolution de la température le long de l'axe du tube de l'injecteur.

Bibliographie

- A. López, W. Nicholls, M. T. Stickland, and W. M. Dempster. CFD study of Jet Impingement Test erosion using Ansys Fluent® and OpenFOAM®. *Computer Physics Communications*, 197 :88 – 95, 2015.
- N. M. Sudharsan and V. A. Jambekhar. A Validation Study of OpenFOAM Using the Supersonic Flow in a Mixed Compression Intake. *Journal of Aerospace Engineering*, 2014.
- A. Kurganov and E. Tadmor. New high-resolution central schemes for nonlinear conservation laws and convection-diffusion equations. *Journal of Computational Physics*, 160 :241–282, 2000.
- S. Chun, S. Fengxian, and X.Xinlin. Analysis on a capabilities of density-based solvers within OpenFOAM to distinguish aerothermal variables in diffusion boundary layer. *CSAA*, 26(6) :1370–1379, 2013.
- L. F. Gutiérrez Marcantoni, J. P. Tamagno, and S. A. Elaskar. High speed flow simulation using OpenFOAM. *Mecánica Computacional*, XXXI :2939–2959, 2012.
- B. J. McBride, S. Gordon, and M. A. Reno. Coefficients for calculating thermodynamics and transport properties of individual species. Technical Report 4513, NASA, 1993.
- R. A. Baurle. *Chapter 10 : CHEMICAL SPECIES THERMODYNAMIC AND TRANSPORT MODEL INPUT*. NASA.
- S. Mazouffre, E. Pawlec, V. Caubet-Hilloutou, and J. C. Lengrand. Examination of the shock wave regular reflexion phenomenon in a rarefied supersonic flow. *Physics of Plasmas*, 2005.
- J. F. M. Thiévin. *Spectroscopie d'émission et d'absorption infrarouge en écoulements de gaz raréfiés. Application aux gaz à très haute température et aux complexes moléculaires à très basse température*. PhD thesis, Université de Rennes 1, 2007.
- G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*. Oxford Engineering Science Series 42. Oxford University Press, 1994.
- F. Sharipov. Numerical simulation of rarefied gas flow through a thin orifice. *Journal of Fluids Mechanics*, 518 :35–60, 2004.
- N. Suas-David. Etude du rayonnement infrarouge d'étoiles froides. Master's thesis, University of Rennes 1, 2012.
- A. Ramos, G. Tejada, J. M. Fernández, and S. Montero. Nonequilibrium Processes in Supersonic Jets of N_2 , H_2 , and $N_2 + H_2$ Mixture : (I) Zone of Silence. *J. Phys. Chem. A*, 113, 2009.

Chapitre 6

Méthodes de caractérisation expérimentales

Sommaire

6.1	Caractérisation par tube de Pitot	115
6.1.1	Principe	115
6.1.1.1	Écoulements incompressibles	115
6.1.1.2	Écoulements compressibles	115
6.1.1.3	Écoulements supersoniques	116
6.1.1.4	Erreurs de mesure possibles	117
6.1.2	Tomographie par sonde de Pitot	119
6.1.2.1	Dispositif expérimental	119
6.1.2.2	Écarts entre les mesures et la théorie	123
6.1.2.3	Cartographie Pitot	124
	Bibliographie	125
6.2	Jets Hypersoniques sondés par CRDS	127
6.2.1	Extraction des paramètres thermodynamiques	128
6.2.2	Tracé de Boltzmann et températures	130
6.2.2.1	Extraction de la température rotationnelle	131
6.2.2.2	Extraction de la température vibrationnelle	135
6.2.3	Tomographie par inversion d'Abel	140
6.2.3.1	Principe	140
6.2.3.2	Paramètres critiques	142
6.2.3.3	Distributions complexes et premiers essais	143
6.2.3.4	Extraction de la température rotationnelle	146
6.2.4	Extraction de la densité	157
	Bibliographie	158

6.1 Caractérisation par tube de Pitot

Dans un écoulement supersonique, le tube de Pitot mesure la pression totale qui combinée à la pression de réservoir (génératrice), donne accès au nombre de Mach et par suite à l'ensemble des propriétés thermodynamiques du cœur isentropique (par l'intermédiaire des équations 1.47, 1.48 et 1.49).

6.1.1 Principe

6.1.1.1 Ecoulements incompressibles

En 1732, Henri Pitot, physicien français, se voit confier la tâche de mesurer la vitesse d'écoulement de la Seine. C'est lors de ce travail qu'il inventa un dispositif permettant la mesure de la vitesse d'un fluide en comparant la pression statique à la pression totale [Pitot, 1735]. La relation, basée sur l'équation de Bernoulli, permettant le calcul de la vitesse d'après les pressions dans le cas d'un écoulement incompressible s'écrit :

$$v = \sqrt{\frac{2}{\rho} P_d} \quad (6.1)$$

avec

- ρ : la masse volumique,
- $P_d = P_t - P_s$: la pression dynamique où :
 - P_t : la pression totale,
 - P_s : la pression statique.

Le prototype permettant la mesure de la pression totale, appelé encore aujourd'hui tube de Pitot en référence à son inventeur, ne devint véritablement opérationnel qu'en 1858 suite aux améliorations apportées par Henry Darcy. Cet appareil se compose d'un simple tube creux présentant une ouverture reliée à un capteur de pression.

6.1.1.2 Ecoulements compressibles

L'équation, reposant sur la relation de Barré de Saint-Venant, permettant de calculer la vitesse d'un fluide compressible s'écrit :

$$v = \sqrt{2c_p T \left(1 - \left(\frac{P_s}{P_t} \right)^{\frac{\gamma-1}{\gamma}} \right)} \quad (6.2)$$

avec

- $c_p (J.kg^{-1}.K^{-1})$: la capacité calorifique à pression constante,
- γ : le rapport des capacités calorifiques,
- $T (K)$: la température du gaz,

Le tube de Pitot est utilisé dans de nombreux domaines où il s'avère indispensable, notamment en aéronautique¹ où il se présente sous des formes plus évoluées permettant la mesure conjointe de la pression totale et statique (antenne de Prandtl).

1. La prédominance des sondes Pitot pourrait dans un proche avenir être remise en question.

6.1.1.3 Écoulements supersoniques

Dans le cas d'écoulements supersoniques, la relation 6.2 n'est plus valide. La présence d'un obstacle (ici le tube de Pitot) dans un écoulement supersonique entraîne la formation d'un arc de choc assimilé localement à une onde de choc droite détachée en amont de ce dernier (voir fig. 6.1). La pression mesurée par le capteur est la pression totale en aval de l'onde de choc qui diffère de la pression totale du réservoir en raison des phénomènes dissipatifs (variation d'entropie) associés à la traversée d'une onde de choc droite. La présence de cette dernière doit bien sûr être prise en compte pour accéder au nombre de Mach de l'écoulement amont, non perturbé par la présence de la sonde.

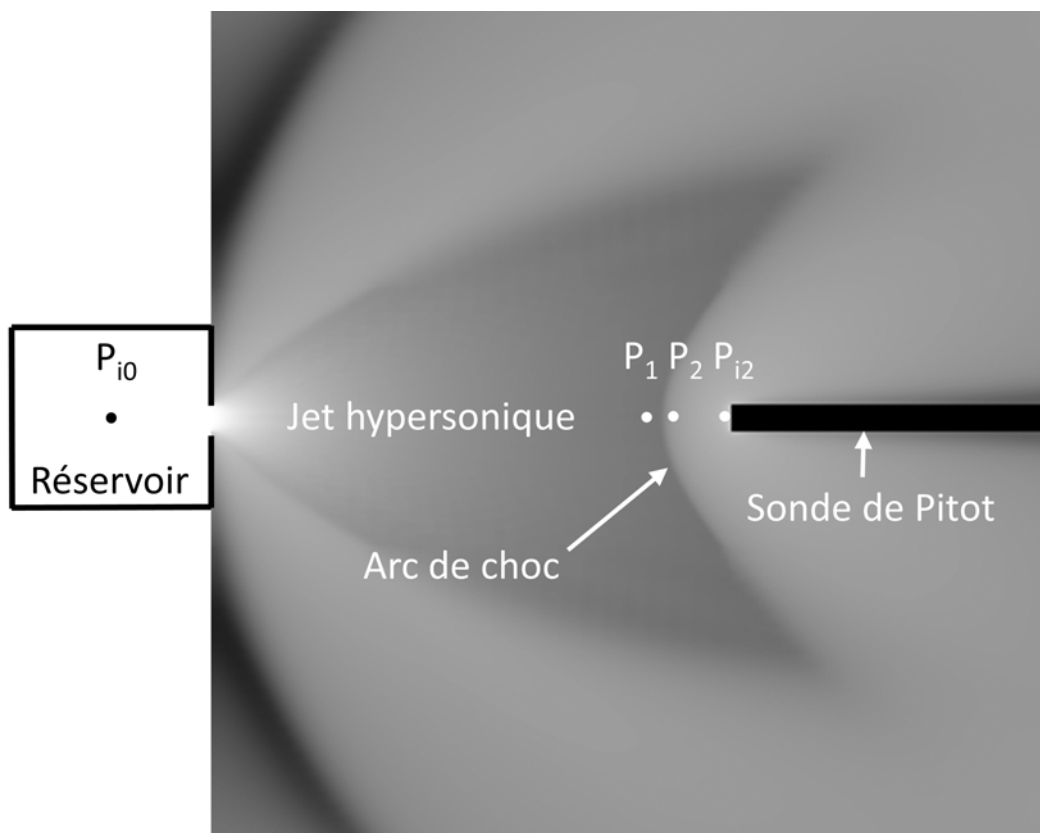


FIGURE 6.1 – Simulation OpenFOAM présentant la distribution des pressions totales (plus la couleur est claire plus la pression est élevée) en présence d'un tube de pitot (tube noir sur la droite). Les positions des différentes pressions de l'écoulement considérées dans les calculs sont indiquées sur la figure.

Une méthode utilisée pour mesurer le nombre de Mach en régime supersonique consiste à placer une seconde sonde possédant une ouverture perpendiculaire à l'axe de l'écoulement, en amont du capteur principal et quelque peu déportée afin de ne pas

En effet, un brevet déposé par la start-up française Polyvionics décrit un système de mesure de vitesse d'un avion basé sur les vibrations de l'air supprimant un des principaux problèmes des tubes de Pitot : l'obstruction par des cristaux de glace entraînant une mesure de vitesse erronée, responsable de nombreux cas de crashes d'avions

perturber la mesure de la première sonde. Ce dispositif permet une mesure conjointe de la pression statique avant le choc ^{2 3} et de la pression d'arrêt. La relation liant la pression d'arrêt P_{i2} (notée i pour rappeler qu'il s'agit des conditions génératrices) et la pression statique P_1 en amont du choc se retrouve par la relation d'identité :

$$\frac{P_{i2}}{P_1} = \frac{P_{i2}}{P_2} \times \frac{P_2}{P_1} \quad (6.3)$$

où P_2 est la pression statique en aval de l'onde de choc. Exprimée en fonction du nombre de Mach, on retrouve la formule de Rayleigh couramment utilisée dans cette configuration instrumentale.

La pression au sein de notre réservoir (P_{i0}) est enregistrée, nous connaissons donc les propriétés génératrices dont la pression statique P_1 du jet résulte ⁴. Nous n'avons donc pas la nécessité de connaître la pression statique en aval du choc P_2 , c'est pourquoi notre capteur ne comporte qu'une seule ouverture qui mesure la pression totale P_{i2} . On peut réécrire l'expression précédente en faisant apparaître le rapport entre la pression du réservoir P_{i0} et la pression statique en amont du choc P_1 :

$$\frac{P_{i2}}{P_{i0}} = \frac{P_{i2}}{P_2} \times \frac{P_2}{P_1} \times \frac{P_1}{P_{i0}} \quad (6.4)$$

La position des différentes régions est rappelée sur la figure 6.1. La relation entre pressions statiques amont et aval du choc (éq. 1.62) et celle reliant les pressions en tout point de l'écoulement en fonction des conditions génératrices (éq. 1.48) ayant été décrites précédemment, on peut exprimer le rapport des pressions génératrices en fonction du nombre de Mach avant l'onde de choc :

$$\frac{P_{i2}}{P_{i0}} = \frac{\left(\frac{(\gamma+1)M_1^2}{2+(\gamma-1)M_1^2} \right)^{\frac{\gamma}{\gamma-1}}}{\left(\frac{2\gamma M_1^2 + 1 - \gamma}{\gamma+1} \right)^{\frac{1}{\gamma-1}}} \quad (6.5)$$

Le nombre de Mach est ainsi retrouvé par une méthode itérative et par suite l'ensemble des propriétés thermodynamiques de l'écoulement. Ces équations sont valides si les mesures de pression respectent certaines conditions. Intéressons-nous à présent aux paramètres pouvant mener à des valeurs de Mach erronées.

6.1.1.4 Erreurs de mesure possibles

Angle d'attaque Le long de l'axe de l'écoulement la pression totale peut être considérée constante mais la pression d'impact est fonction de la vitesse d'écoulement. Si l'angle d'attaque augmente, la pression perçue par le capteur sera plus

2. Les avions supersoniques utilisent une antenne de Prandtl classique dans le sens où la prise de pression statique se fait en aval de la pression totale, système non transférable dans nos écoulements du fait des dimensions réduites de nos écoulements.

3. En écoulement de type CRESU, cette seconde sonde n'est pas nécessaire puisque les tuyères sont utilisées dans les conditions optimales, où la pression statique du jet est équilibrée à la pression de chambre.

4. nous négligeons ici la légère perte de charge liée à la traversée de l'échangeur thermique en graphite poreux.

faible du fait de la composante non seulement normale mais également tangentielle de la vitesse de l'écoulement.

La géométrie de la tête du tube de Pitot joue un rôle dans sa sensibilité à l'angle d'attaque. La sonde est d'autant plus sensible à cet angle que le rapport entre le diamètre interne et externe est petit. Mais dans tous les cas (pour toute géométrie), une revue de la littérature (voir [Ower et Pankhurst, 1977], [Larson et Wabb, 1963], [Strack, 1964], [Mundell, 1973], [Tropea *et al.*, 2007] et [Woolf, 2008]) permet de conclure que l'erreur n'excède pas 1% si l'angle d'attaque est inférieur à 10° . A noter qu'une tête de sonde aérodynamique (ne présentant pas des bords francs comme dans notre expérience) serait moins sensible à l'angle d'attaque et permettrait de diminuer encore davantage l'éventuelle erreur de mesure.

Dans notre cas, l'alignement de la sonde Pitot avec l'axe de l'écoulement reste à l'appréciation de l'expérimentateur. Cette imprécision expérimentale est acceptable du fait de la faible sensibilité de la mesure de la pression d'arrêt suivant l'angle d'attaque de la sonde (dans la mesure du raisonnable). Il est évident que malgré l'imprécision de la disposition du tube de Pitot, l'erreur est largement inférieure à 10° permettant d'exclure cette source d'erreur dans nos résultats.

Condensation Différentes études font apparaître (contredites par autant d'autres) un biais de mesure dû à la condensation au sein du cœur isentropique. Cette condensation entraîne une évaporation en aval du choc menant à une mesure de pression erronée [McBride et Sherman, 1971].

Le diamètre externe du tube jouerait un rôle prépondérant dans ce phénomène car son augmentation conduit à une plus grande distance entre le choc détaché et le tube de Pitot. Or, plus cette distance est importante et plus les particules condensées ont le temps de s'évaporer au cours de leur déplacement dans la région en aval du choc qui est caractérisée par une température bien plus élevée. Ce processus de revaporisation⁵ s'accompagne d'une augmentation de la pression qu'il conviendrait de prendre en compte pour corriger les mesures⁶.

Cet effet est certainement négligeable dans le cas de nos mesures effectuées à partir de gaz comme l'argon et l'hélium, associés à une faible quantité de CO, qui restent très peu condensables et qui plus est, à très haute température vibrationnelle (voir section 6.2). Il en aurait été certainement autrement dans le cas de mesures Pitot effectuées à partir d'un jet contenant une certaine proportion de vapeur d'eau [Mukhopadhyay *et al.*, 2015].

Écoulements de gaz raréfié Le principe de mesure par pression totale par tube de Pitot repose sur l'approximation des milieux continus. En toute rigueur, l'équation 6.5 qui renvoie le nombre de Mach ne peut pas s'appliquer en dehors de ce régime particulier de l'écoulement. Or, la densité d'un jet libre à symétrie axiale décroît très rapidement au cours de sa détente. Autrement dit, son nombre de Knudsen (voir section 1.1.1) augmente de plusieurs ordres de grandeur sur des distances relativement faibles. Ainsi au bout de quelques δ (voir section 5.1.1), 10δ ou 2 cm dans notre cas

5. A noter, que l'absence de phénomène de revaporisation pourrait mener à des pressions Pitot (et donc des températures) plus faibles qu'attendues théoriquement.

6. Une correction permettrait, par exemple, d'éviter une surestimation de la température.

(voir fig. 6.5), l'écoulement entre dans un régime de transition pour éventuellement atteindre le régime moléculaire (mais souvent ce dernier régime n'est pas atteint en raison de la présence d'un disque de Mach). De fait, de nombreuses études ont montré que la mesure donnée par le tube de Pitot surestimait la véritable pression d'arrêt au sein d'un écoulement de gaz raréfié (voir [Kokin et Lysenko, 1972], [Larson et Wabb, 1963], [Stephenson, 1981] et [Maltsev *et al.*, 2007]). Il a été notamment démontré qu'en présence d'un jet supersonique, les phénomènes visqueux à l'entrée du tube pouvaient prédominer et avoir une influence sur les mesures quand le nombre de Reynolds était inférieur à 100 (voir [Monaghan, 1955], [Matthews, 1958], [Raju *et al.*, 1994], [Etemad *et al.*, 2003] et [Spellay *et al.*, 2015]), proche de 0 [Tropea *et al.*, 2007]. Une ouverture plus large de la sonde permettrait donc de limiter ce phénomène.

Il n'existe pas de méthode numérique fiable permettant la correction de cet écart de mesure (les méthodes sont fastidieuses à mettre en œuvre et se contredisent souvent entre elles). En soufflerie hypersonique, les sondes Pitot sont calibrées afin de limiter l'erreur de mesure provenant de la raréfaction du gaz [Graves, 1954]. Les méthodes numériques reposent quant à elles sur la connaissance du nombre de Reynolds après le passage du choc. Cette référence adimensionnelle nécessite la valeur du nombre de Mach déduite des équations présentées plus avant. Or s'il nous est possible de retrouver le nombre de Mach numériquement, la mesure Pitot devient inutile.

Géométrie de la sonde Bien que jouant un rôle dans de nombreuses sources d'imprécisions référencées plus haut, les différentes géométries étudiées dans la littérature de la tête du tube de Pitot n'entraînent pas de variations majeures dans les mesures de pression. Dans la plupart des cas, le paramètre prépondérant est le rapport des diamètres interne et externe du tube. Historiquement, de nombreuses expériences ont été menées avec un rapport égal à 0,6, ainsi la plupart des corrections des erreurs de mesure Pitot ont été formulées à partir de cette géométrie. Notre sonde présente un rapport de 0,7. Expérimentalement, il est souvent intéressant de choisir une ouverture la plus grande possible afin d'obtenir un temps de réponse plus court (meilleure équilibre des pressions) mais en contrepartie la résolution des mesures s'en voit affectée (la taille de la sonde doit être compatible avec les dimensions de l'écoulement).

6.1.2 Tomographie par sonde de Pitot

6.1.2.1 Dispositif expérimental

Afin de caractériser notre écoulement, nous allons utiliser le tube de Pitot sous sa forme originale : une seule ouverture permettant la mesure de la pression totale. Il s'agit ici d'un tube de 1 mm de diamètre interne et 1,45 mm de diamètre externe relié à deux capteurs de pression MKS Baraton 10 et 100 Torr (voir figure 6.2).

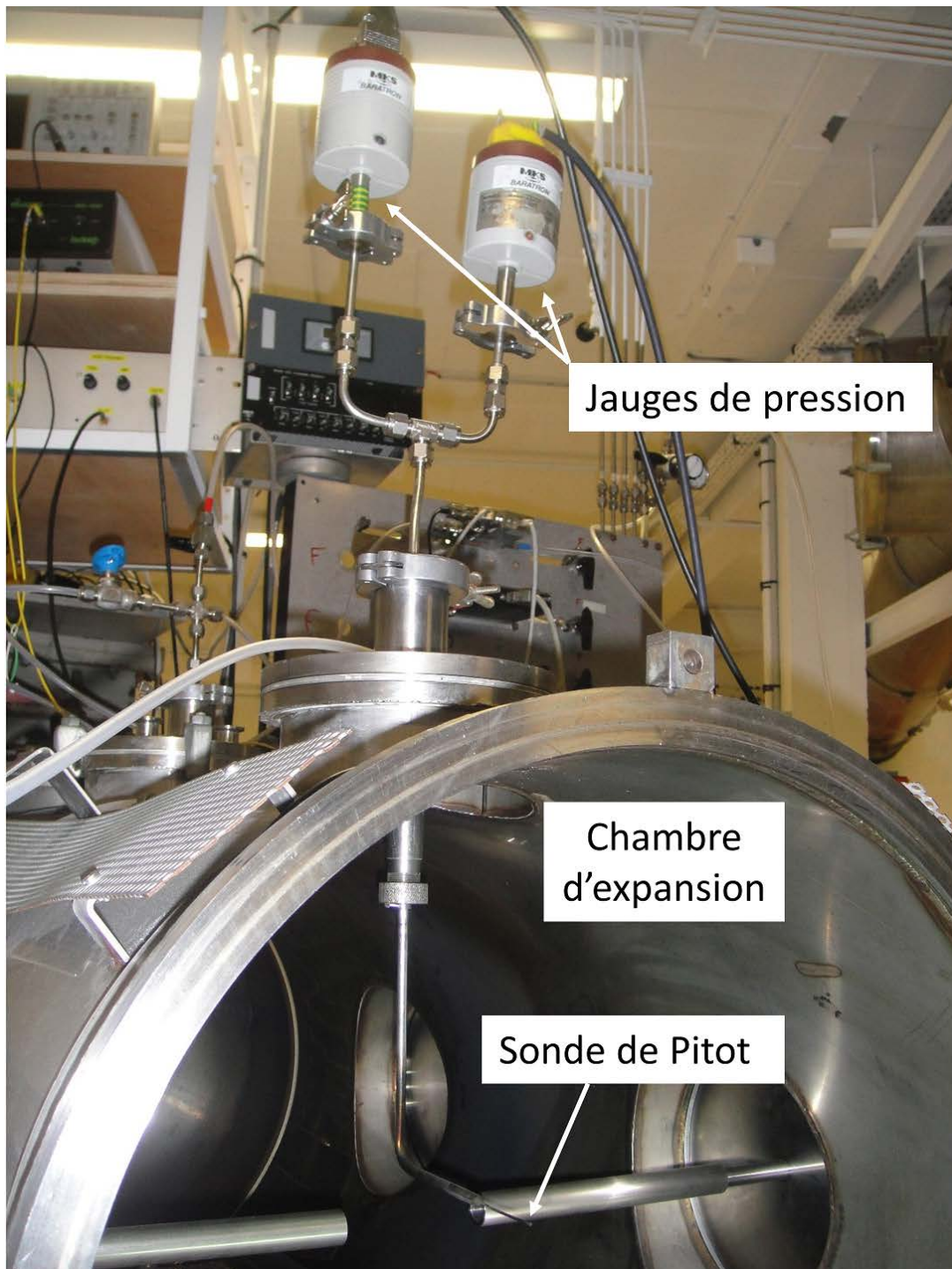


FIGURE 6.2 – Mise en place de la sonde pitot comprenant à l'intérieur de la chambre le tube mesurant la pression totale et à l'extérieur les deux capteurs de pression

La présence de deux capteurs possède un triple avantage. Elle permet de couvrir une large gamme de pression, de contrôler le bon étalonnage de nos capteurs et de s'assurer qu'il n'existe aucune fuite dans le système (suivant la position de la fuite, un des deux capteurs présente une pression surévaluée). Les valeurs mesurées par les

deux jauges sont présentées sur la figure 6.3. Il est à noter tout d'abord que l'origine a été fixée à 0 par défaut. Le premier point correspond en fait à une distance de 4 millimètres en aval de la buse, distance permettant d'effectuer un balayage 2D en évitant les parois du bouclier thermique autour de la buse de sortie. On peut remarquer que les pressions enregistrées par les deux jauges sont identiques sauf en sortie de réservoir. La bonne concordance des deux mesures permet d'exclure toute fuite au sein de notre système et vérifie le bon étalonnage de nos capteurs. La pression enregistrée en sortie de buse du réservoir sature la jauge 10 Torr. Le même phénomène se produit pour le second capteur mais à une distance bien plus rapprochée de la buse de sortie du réservoir. Au vu de ces résultats, la jauge 10 Torr n'a d'utilité que dans la vérification du bon déroulement des mesures. Les résultats présentés ultérieurement proviendront donc uniquement de la jauge 100 Torr.

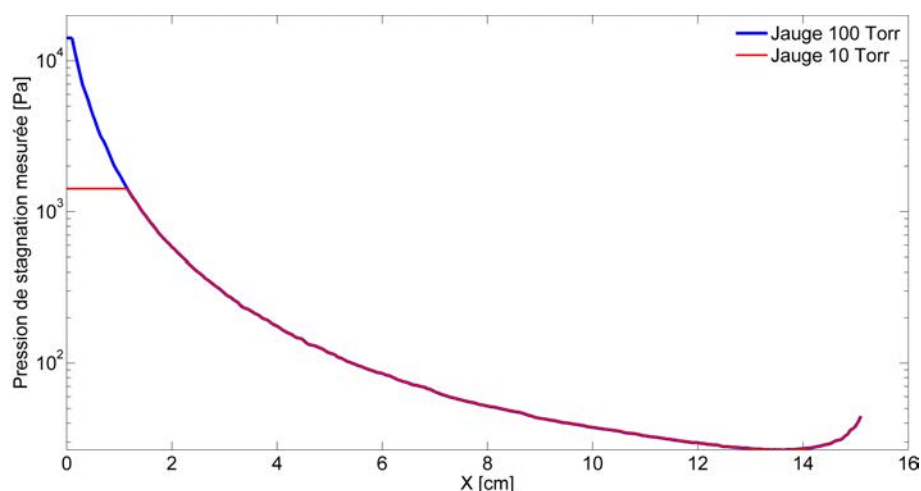


FIGURE 6.3 – Comparaison des pressions d'arrêt enregistrées par l'intermédiaire de la jauge MKS 100 Torr (bleu) et 10 Torr (en rouge)

La longueur (ou plutôt le volume) des tubes entre la sonde et les capteurs est minimisée afin de permettre un équilibre de pression plus rapide et donc gagner en temps d'acquisition.

Le tube de Pitot fixe est positionné dans la chambre d'expansion parallèlement à l'axe de l'écoulement (voir fig. 6.4). Le déplacement du réservoir dans le plan horizontal et vertical est contrôlé par ordinateur par l'intermédiaire des vérins hydrauliques interfacés à l'aide d'un programme LabVIEW. C'est donc l'injecteur de gaz qui se déplace par rapport à la sonde. Ce déplacement va permettre de sonder l'écoulement en deux dimensions. Dans le cas d'écoulements à symétrie de révolution la troisième dimension est extrapolée numériquement.

Le tube se remplissant plus vite qu'il ne se vide, l'enregistrement des pressions s'effectue à partir du point le plus éloigné en approchant pas à pas le réservoir de la sonde. Malgré cette astuce, le temps d'acquisition pour chaque point, espacé d'un millimètre, se situe entre 10 et 20 secondes. Le programme LabVIEW se charge de vérifier la stabilité de la pression enregistrée avant de déplacer le réservoir pour la mesure suivante.

L'enregistrement des pressions Pitot est effectué dans les mêmes conditions initiales de référence que nos études numériques et expérimentales, qui sont rappelées dans le tableau suivant :

Débits volumiques standards injectés	Q_{Ar} (slm)	19
	Q_{CO} (slm)	1
	Q_{N_2} (slm)	3
Puissance appliquée au barreau	I (A)	80
	U (V)	18.8
Pressions mesurées	P_{res} (Torr)	1010
	P_{ch} (Torr)	0.077
Température du réservoir	T_{res} (K)	1800

TABLE 6.1 – Données expérimentales

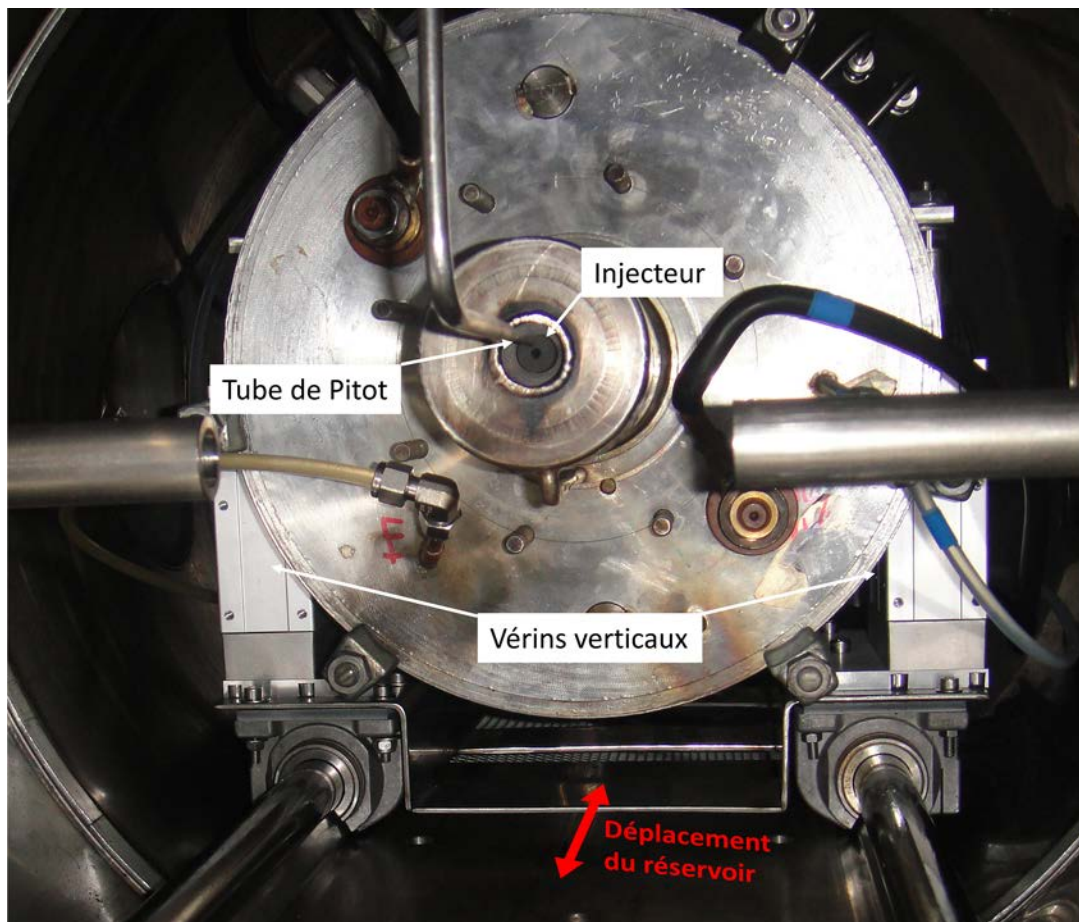


FIGURE 6.4 – Vue de face du réservoir reposant sur ses vérins hydrauliques. La sonde de Pitot fait face à la buse de sortie du réservoir.

6.1.2.2 Ecarts entre les mesures et la théorie

Le nombre de Mach, déduit des mesures par sonde de Pitot, est représenté en rouge sur la figure 6.5. L'évolution théorique attendue, i.e. donnée par la méthode des caractéristiques, correspond à la courbe bleue. L'évolution du nombre de Knudsen de l'écoulement correspond à la courbe verte. La longueur caractéristique est ici le diamètre externe du tube de Pitot (voir [Stephenson, 1981] et [Maltsev *et al.*, 2007]). Force est de constater que la courbe expérimentale s'écarte de la valeur théorique au passage du régime de transition, à environ 2 cm de la sortie de la buse du réservoir. L'écart se fait de plus en plus important jusqu'au disque de Mach calculé (voir éq. 1.68) à environ 15,3 cm de l'injecteur (matérialisé par le segment marron). Il est par conséquent essentiel de ne pas extraire des mesures Pitot des données quantitatives pour des nombres de Knudsen trop élevés (typiquement > 0.1).

On peut également remarquer que l'augmentation de la pression totale enregistrée par la sonde de Pitot menant à une diminution du nombre de Mach en fin de jet correspond à la position du disque de Mach calculée. Cette technique expérimentale est donc d'une grande utilité pour délimiter la géométrie des écoulements hypersoniques.

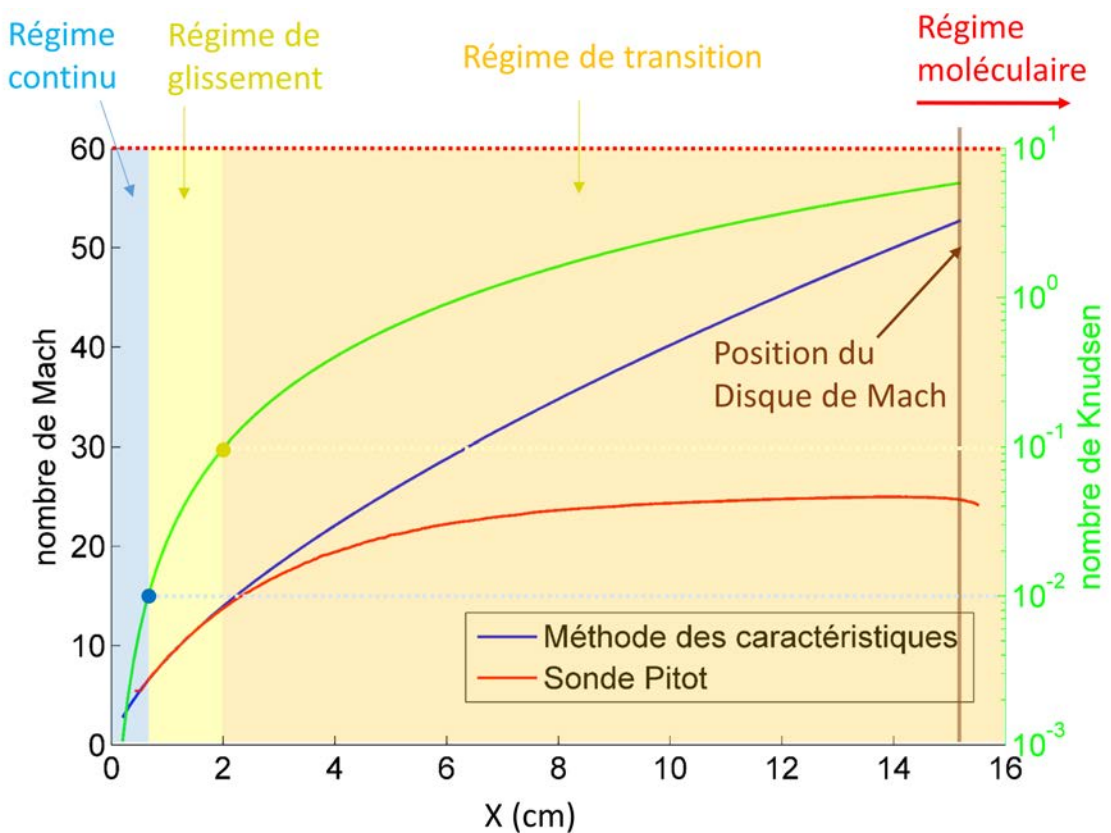


FIGURE 6.5 – Evolution du nombre de Mach obtenu par la méthode des caractéristiques (courbe bleue) et par sonde Pitot (courbe rouge). On peut remarquer que les données expérimentales s'écartent des données théoriques lorsque l'écoulement entre dans le régime de transition.

6.1.2.3 Cartographie Pitot

Au vu des résultats décrits, la sonde Pitot ne peut être utilisée pour caractériser l'évolution des paramètres thermodynamiques au sein d'un jet libre hypersonique au-delà d'une certaine distance de la sortie du réservoir. Néanmoins, son utilité réside ici dans sa capacité à déterminer les limites du cœur isentropique de par le décrochement de la pression totale lors du passage d'un choc [Al-Doori et Buttsworth, 2014]. A noter que des méthodes existent également pour caractériser ces couches limites mais faute de temps, nous n'avons pu tenter de les intégrer.

La comparaison des résultats obtenus par OpenFOAM et par sonde Pitot montre un très bon accord aussi bien au niveau des limites du cœur isentropique que de la distribution des valeurs du nombre de Mach (voir fig. 6.6). Les nombres de Mach élevés de la partie inférieure de la cartographie Pitot ne correspondent à aucun phénomène physique car les équations utilisées ne peuvent modéliser les couches limites.

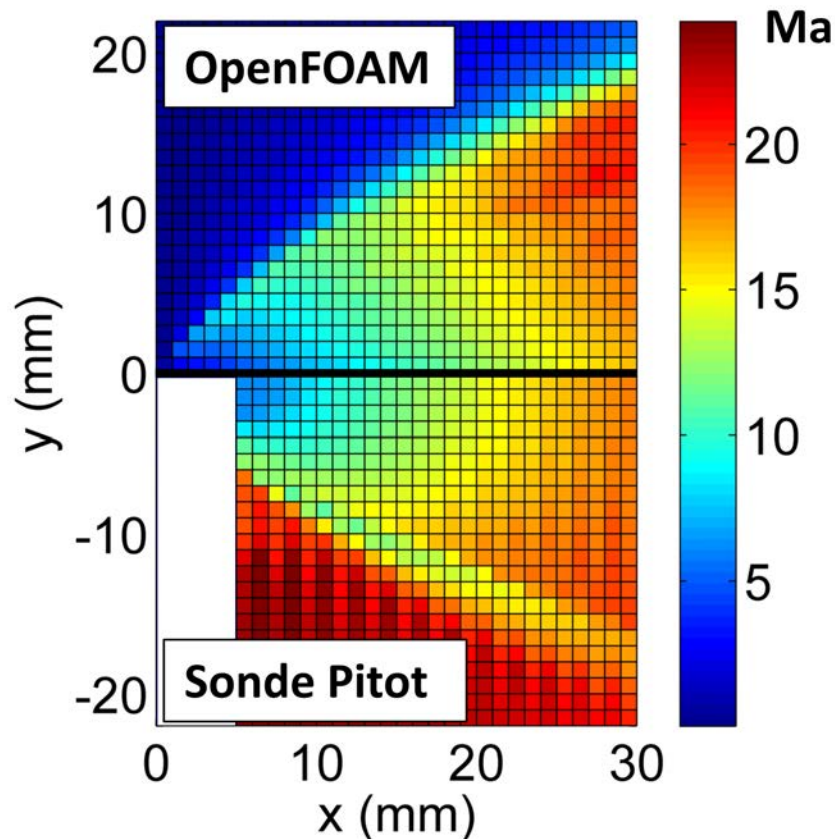


FIGURE 6.6 – Comparaison des cartographies obtenues par OpenFOAM (partie supérieure) et par sonde Pitot (partie inférieure). La résolution de la modélisation CFD a été diminuée afin de correspondre à la résolution expérimentale. La zone blanche de la cartographie Pitot correspond à la région que nous n'avons pas sondée.

Le bon accord entre ces deux méthodes nous autorise à valider leur exactitude, tout au moins, sur les premiers centimètres de nos écoulements.

Bibliographie

- G. AL-DOORI et D. R. BUTTSWORTH : Pitot pressure measurements in a supersonic steam jet. *Experimental Thermal and Fluid Science*, 2014.
- S. Gh. ETEMAD, J. THIBAUT et S. H. HASHEMABADI : Calculation of the Pitot tube correction factor for newtonian and non newtonian fluids. *ISA*, 42:505–512, 2003.
- J. C. GRAVES : *Impact Pressure and Total Temperature Interpretation at Hypersonic Number*. Thèse de doctorat, California Institute of Technology, 1954.
- G. A. KOKIN et E. V. LYSENKO : Pressure in a pitot tube in supersonic flow of rarefied gas. *Fluid Dynamics*, 7(1):179–183, 1972.
- T. J. LARSON et L.D. WABB : Calibrations and comparisons of pressure-type airspeed-altitude systems of the X-15 airplane from subsonic to high supersonic speed. Rapport technique, NASA, 1963.
- R. V. MALTSEV, A.A. MOROZOV et A.K. REBROV : Interpretation of impact and static pressure measurements in non-equilibrium supersonic flow by the DSMC method. Dans *Rarefied Gas Dynamics : 25th international Symposium*, 2007.
- M. L. MATTHEWS : An experimental investigation of viscous effects on static and impact pressure probes in hypersonic flow. Mémoire de D.E.A., California Institute of Technology, 1958.
- D. D. MCBRIDE et P. M. SHERMAN : Pitot pressure in hypersonic flow with condensation. *AIAA Journal*, 1971.
- R. J. MONAGHAN : The use of Pitot-Tubes in the measurement of laminar Boundary Layers in Supersonic Flow. Rapport technique, Ministry of Supply, UK, 1955.
- A. MUKHOPADHYAY, W. T. S. COLE et R. J. SAYKALLY : The water dimer I : Experimental Characterization. *Chemical Physics Letters*, 633:13–26, 2015.
- A. R. G. MUNDELL : Tests and probes designed to measure stagnation pressure directly in supersonic stream. Rapport technique, Ministry of Defense UK, 1973.
- E. OWER et C. PANKHURST : *The measurement of Air Flow*. Pergamon Press, 1977.
- M. PITOT : Description d'une machine pour mesurer la vitesse des eaux courantes et le sillage des vaisseaux. Dans *Histoire de l'Académie Royale des Sciences*, pages 363–375. Imprimerie Royale, 1735.
- C. RAJU, A. K. SREEKANTH et J. KURIAN : Impact pressure measurements in a high speed rarefied flow. *Mechanics Research Communications*, 21(2):131–138, 1994.

- R. B. SPELLAY, K. F. ADANE, R. S. SANDERS et R. J. SUMNER : The effect of low Reynolds number flows on Pitot tube measurement. *Flow Measurement and Instrumentation*, 2015.
- W. B. STEPHENSON : Use of the Pitot tube in very low density flows. Rapport technique, US Air Force, 1981.
- S. L. STRACK : Supersonic Pitot tube measurements at an angle of attack. *AIAA*, 1964.
- C. TROPEA, A. L. YARIN et J. F. FOSS : *Springer Handbook of Experimental Fluid Mechanics*. Springer, 2007.
- R. K. WOOLF : *Initial Calibration of an F-16B Pacer Aircraft*. Air Force Flight Test Center, Edwards Air Force Base, California, 2008.

6.2 Jets Hypersoniques sondés par CRDS

Contrairement à la sonde de Pitot évoquée précédemment, la spectroscopie est une méthode non intrusive qui nous permet de caractériser un milieu sans le perturber d'un point de vue macroscopique. Les trois difficultés principales avec lesquelles nous avons dû composer pour mettre en place un outil de diagnostic performant sont résumées ci-dessous.

La première difficulté est liée au choix d'une gamme spectrale judicieuse. Nous nous sommes orientés vers l'infrarouge car toutes les molécules polyatomiques (autres que les molécules diatomiques homonucléaires) présentent un spectre d'absorption dans cette gamme. La région spectrale couverte par nos sources lasers (voir fig. 4.8) correspond plus précisément au deuxième harmonique du mode vibrationnel d'élongation CH, ce qui autorise par conséquent la détection des hydrocarbures, dont les fameux HAPs. Notre gamme de travail recouvre également les transitions de rotation-vibration correspondant à 3 quanta de vibration de la molécule CO, utilisée comme traceur pour accéder aux propriétés thermodynamiques de nos jets. Rappelons en outre que l'infrarouge est de plus en plus utilisé pour la caractérisation d'environnements astrophysiques de température modérée, comme par exemple les enveloppes circumstellaires, qui sont à l'origine de ce travail de thèse.

La deuxième difficulté provient des faibles densités moléculaires qui caractérisent les écoulements de type jet libre. De par sa très haute sensibilité, la spectroscopie CRDS est particulièrement bien adaptée aux milieux gazeux caractérisés par une faible densité et donc à la détection de molécules à l'état de traces. Cette méthode spectroscopique ultra-sensible a été couplée avec succès à des jets libres pour l'étude de complexes moléculaires [Lauzin et Didriche, 2011], [Didriche *et al.*, 2012], [Didriche et Foldes, 2013], [Suas-David *et al.*, 2015], de radicaux [Wang *et al.*, 2015] et d'ions [McCarren et Scime, 2015] dans l'infrarouge.

Enfin, une troisième difficulté est induite par l'inhomogénéité spatiale de nos écoulements qui se caractérisent par des gradients thermodynamiques relativement marqués suivant l'axe du jet (évolution forte du nombre de Mach) mais également dans la direction perpendiculaire (présence des couches de choc et des couches limites visqueuses). La spectroscopie CRDS est une technique dite « en ligne de visée » qui intègre les absorptions sur toute la longueur du faisceau laser à l'intérieur de la cavité optique. La spectroscopie par absorption ne permet donc pas de remonter directement aux conditions locales de nos expansions supersoniques, même si le diamètre du faisceau reste suffisamment faible (« waist » de 0,5 mm) pour ne pas être perturbé par les gradients axiaux. Inconvénient qui n'affecte pas les approches par fluorescence laser [Creasey *et al.*, 1997] ou par spectroscopie Raman [Tejeda *et al.*, 1996], par exemple.

Ainsi les données brutes enregistrées par spectroscopie CRDS correspondent à des spectres intégrés résultant du passage du faisceau laser à travers de nombreuses régions de température et densité très différentes. Les spectres obtenus sont régis par l'équation suivante (démonstration page 85) :

$$\frac{1}{\tau_{rd}(\tilde{\nu})c} = \alpha_{exp}(\tilde{\nu}) = \frac{\int_0^L \alpha(\tilde{\nu}, z) dz}{L} + \frac{(1 - R(\tilde{\nu}))}{L} \quad (6.6)$$

où :

- $\tilde{\nu}$ [cm^{-1}] : nombre d'onde du laser considéré monochromatique,
- $\tau_{rd}(\tilde{\nu})$ [s] : temps de déclin enregistré pour un nombre d'onde donné,
- c [m.s^{-1}] : vitesse de la lumière,
- $\alpha_{exp}(\tilde{\nu})$ [cm^{-1}] : coefficient d'absorption enregistré expérimentalement,
- $\alpha(\tilde{\nu}, z)$ [cm^{-1}] : coefficient d'absorption de la région z [m] pour un nombre d'onde donné,
- L [m] : longueur de la cavité optique,
- $R(\tilde{\nu})$: coefficient de réflexion des miroirs dépendant du nombre d'onde du laser.

L'enregistrement du temps de déclin (temps de ring-down) conduit au coefficient d'absorption effectif qui n'est autre que la sommation du coefficient d'absorption moyen du (ou des) gaz présent(s) au sein de la cavité optique et d'un terme correspondant à la perte d'intensité due aux miroirs. Au final, la raie enregistrée correspondant aux coefficients d'absorption des différents nombres d'onde balayés se détache d'une ligne de base provenant majoritairement de la perte à travers les miroirs (cf fig. 6.7).

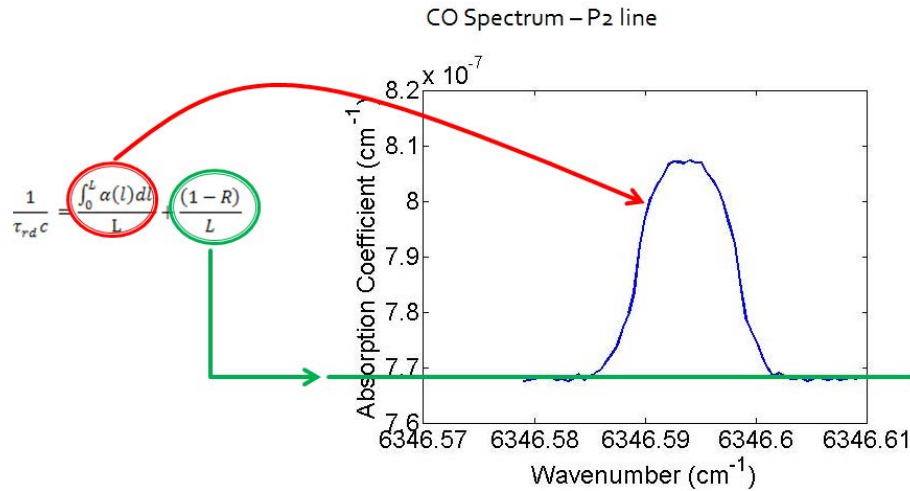


FIGURE 6.7 – Décomposition schématique des deux termes aboutissant aux spectres expérimentaux enregistrés.

La soustraction de la ligne de base permet donc l'accès au coefficient d'absorption du gaz au sein de la cavité. Ce coefficient d'absorption constitue la matière première permettant de retirer des informations de nos écoulements et notamment les températures de rotation et vibration.

6.2.1 Extraction des paramètres thermodynamiques

D'un point de vue thermodynamique, le coefficient d'absorption dépend de deux paramètres : la température et la densité. A partir des spectres expérimentaux, nous allons nous employer à retrouver ces paramètres caractérisant nos écoulements.

Ainsi, nous pouvons réécrire le coefficient d'absorption $\alpha(\tilde{\nu}, z)$ pour une région particulière et homogène z en fonction de la température et densité de cette même région en prenant en compte la possibilité de rencontrer plusieurs molécules absorbantes :

$$\alpha(\tilde{\nu}, z) = \alpha(\tilde{\nu}, [T, n]) = \sum_a \sum_{ij} \alpha_{a_{ij}}(\tilde{\nu}, [T, n_a]) \quad (6.7)$$

- a : molécules présentes dans la région z ,
- n_a [molécules.cm⁻³] : densité du gaz a ,
- ij : transition excitée par le nombre d'onde $\tilde{\nu}$ du laser sonde.

Cette équation suppose que nous sommes à l'équilibre thermodynamique et n'inclut pas les différents isotopologues modifiant de ce fait la densité perçue. Pour clarifier la suite de l'exposé, nous considérerons qu'il n'existe qu'une seule espèce présentant une unique transition.

Comme nous l'avons rapidement évoqué avec la loi de Beer-Lambert (page 81), le coefficient d'absorption correspond au produit de la section efficace d'absorption avec la densité :

$$\alpha(\tilde{\nu}, [T, n]) = \sigma_{ij}(\tilde{\nu}, T) \times n \quad (6.8)$$

La section efficace d'absorption $\sigma_{ij}(\tilde{\nu}, T)$ se déduit de la section efficace d'absorption intégrée, souvent désignée comme l'intensité de la transition dont la valeur est répertoriée au sein de bases de données spectroscopiques comme HITRAN (que nous utiliserons pour notre étude dans sa version la plus récente : HITRAN2012 [Rothman *et al.*, 2013]). L'absorption n'est jamais monochromatique, divers phénomènes endogènes et/ou exogènes aux molécules considérées modifient le nombre d'onde de transition perçu par le faisceau sonde et étalent l'intensité sur une gamme spectrale plus ou moins importante suivant les conditions. La répartition de cette intensité est modélisée par une fonction normalisée (profil de raie) $\phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij})$ dont l'expression dépendra des conditions thermodynamiques du milieu étudié (voir section 2.1).

$$\sigma(\tilde{\nu}, T) = \bar{\sigma}_{ij}(T) \phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij}) \quad (6.9)$$

avec

- $\tilde{\nu}_{ij}$ [cm⁻¹] : fréquence de la transition entre l'état i et l'état j .
- $\bar{\sigma}_{ij}(T)$ [cm/(molécule⁻¹cm⁻²)] : section efficace d'absorption intégrée souvent notée S (Hitran),
- $\phi(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}_{ij})$ [cm] : profil normalisé de la raie considérée (gaussien, lorentzien, Voigt, etc.).

Ces deux composantes que sont la section efficace d'absorption intégrée et le profil de raie, peuvent permettre, chacune séparément, de remonter à certaines conditions du milieu étudié (voir chapitre 2). Les profils de raie complexes obtenus ne permettent pas dans une première approche de remonter aux caractéristiques de nos écoulements. Ces profils seront étudiés en détail au chapitre 7. Afin de remonter aux températures rotationnelles de nos jets, nous allons exploiter les informations provenant de l'intensité des raies.

6.2.2 Tracé de Boltzmann et températures

Comme nous l'avons vu, la CRDS est une technique dite en ligne de visée. Les spectres intégrés obtenus sont donc une compilation de différentes régions traversées présentant des différences de densité et de température. De ces spectres, deux informations sont directement exploitables afin de caractériser notre écoulement : le profil des raies et leur intensité. La détermination des températures rotationnelles et vibrationnelles de nos expansions hypersoniques est rendue possible par l'étude de l'intensité des transitions enregistrée ou plutôt du rapport d'intensité de ces raies à travers un tracé de Boltzmann.

L'équation régissant la valeur des coefficients d'absorption intégrés le long de l'axe du laser pour chaque nombre d'onde est rappelée au début de ce chapitre. Seule l'intensité des raies nous intéresse. Ainsi après soustraction de la ligne de base et intégration de la surface des transitions, l'équation (éq. 6.6) peut se réécrire :

$$\bar{\alpha}_{\tilde{\nu}_{ij},exp} = \frac{\int \bar{\alpha}(\tilde{\nu}_{ij}, z) dz}{L} \quad (6.10)$$

Les modélisations CFD nous ont montré que le cœur isentropique présentait des caractéristiques de température et densité relativement homogènes le long de l'axe du faisceau. Ainsi, nous allons simplifier notre problème en supposant qu'il n'existe que deux régions, chacune homogène en densité et température, correspondant au cœur isentropique et aux couches limites. L'intégration sur l'ensemble du trajet du laser se limite à une sommation de deux termes correspondant chacun à une zone déterminée précédemment. Les dimensions de chaque région étant supposées inconnues⁷, le paramètre z se voit remplacé par le couple densité-température :

$$\bar{\alpha}_{exp,ij} = \frac{\bar{\alpha}_c(\tilde{\nu}_{ij}, [T_c, n_c])l_c + \bar{\alpha}_l(\tilde{\nu}_{ij}, [T_l, n_l])l_l}{L} \quad (6.11)$$

avec

- $\bar{\alpha}_c(\tilde{\nu}_{ij}, [T_c, n_c])$ et l_c respectivement le coefficient d'absorption intégré de la transition ij et le diamètre du cœur isentropique (indice c),
- $\bar{\alpha}_l(\tilde{\nu}_{ij}, [T_l, n_l])$ et l_l respectivement le coefficient d'absorption intégré de la transition ij et la longueur cumulée des couches visqueuses (indice l),
- L la longueur totale de la cavité optique.

La température ne peut être extraite que de l'expression de la section efficace d'absorption intégrée, que nous avons détaillée dans la section 2.2. En décomposant le coefficient d'absorption intégré, nous allons faire apparaître la dépendance rotationnelle et vibrationnelle de cette intensité :

$$\bar{\alpha}_{\tilde{\nu}_{ij},exp} = \frac{\bar{\sigma}_{ij,c}(T_c^{rot}, T_c^{vib})n_c l_c + \bar{\sigma}_{ij,l}(T_l^{rot}, T_l^{vib})n_l l_l}{L} \quad (6.12)$$

La statistique de Boltzmann permet de remonter à la répartition de la population des niveaux en fonction de la température. La valeur absolue de l'intensité des transitions nous importe peu, seul le rapport de ces intensités nous permet de remonter aux températures. Nous utilisons donc une simplification de l'équation de la section

7. En réalité nos modélisations CFD nous en donnent une idée relativement précise.

efficace d'absorption intégrée (éq. 2.85) en supprimant tous les termes communs à chaque transition :

$$\bar{\sigma}_{ij}(T) \propto \nu_{ij} \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{ij}}{k_B T}\right)\right) |R_{ij}|^2 \quad (6.13)$$

Un rapide calcul nous montre que tant que la température reste très inférieure à 8000K, le terme $\exp\left(-\frac{\tilde{\nu}_{ij}}{k_B T}\right)$ peut être négligé :

$$\boxed{\bar{\sigma}_{ij}(T) \propto \nu_{ij} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} |R_{ij}|^2} \quad (6.14)$$

Dans la suite de cette partie, nous expliquerons les méthodes utilisées pour extraire les températures rotationnelles et vibrationnelles. Il s'agit ici de fournir des clefs de compréhension, une sorte d'outil « théorique » illustré au travers d'exemples, tirés de nos résultats expérimentaux, choisis afin d'en déduire certaines règles plus générales. Entre autres, nous discuterons de l'applicabilité de la statistique de Boltzmann aussi bien pour la rotation que pour la vibration, des erreurs courantes dans l'extraction des températures, etc.

Les procédés présentés dans cette partie seront réutilisés pour l'étude de la relaxation rovibrationnelle au sein des jets libres hypersoniques ainsi que l'étude des couches post-chocs.

6.2.2.1 Extraction de la température rotationnelle

Pour rappel, les spectres présentés dans cette partie résultent des conditions expérimentales de référence qui sont résumées dans le tableau suivant.

Débits volumiques standards injectés	Q_{Ar} (slm)	19
	Q_{CO} (slm)	1
	Q_{N_2} (slm)	3
Puissance appliquée au barreau	I (A)	80
	U (V)	18.8
Pressions mesurées	P_{i0} (Torr)	1010
	P_{ch} (Torr)	0.077
Température du réservoir	T_{i0} (K)	1800

TABLE 6.2 – Données expérimentales correspondant à un jet de CO/Ar.

Au sein d'une même bande vibrationnelle, le rapport d'intensité des différentes raies dépend de la température rotationnelle et non de la température vibrationnelle. Ici l'équation 6.12 se simplifie :

$$\bar{\alpha}_{\tilde{\nu}_{ij,exp}} = \frac{\bar{\sigma}_{ij,c}(T_c^{rot})n_c l_c + \bar{\sigma}_{ij,l}(T_l^{rot})n_l l_l}{L} \quad (6.15)$$

A ce stade, nous ne connaissons ni la longueur d'absorption de chacune des zones, ni leur densité, ni leur température. La seule donnée obtenue à partir de nos spectres est $\bar{\alpha}_{\tilde{\nu}_{ij,exp}}$. Les deux termes de l'équation ne peuvent être pour le

moment découplés. Afin de rester mathématiquement correct, nous allons introduire le terme A_{ij} représentant l'intensité relative des raies enregistrées en dehors de toute considération de longueur effective d'absorption ou de densité qui d'après l'équation 6.14 s'écrit :

$$\bar{\alpha}_{\nu_{ij},exp} = A_{ij} \propto \nu_{ij} \exp\left(-\frac{E_i}{kT^{rot}}\right) |R_{ij}|^2 \quad (6.16)$$

En réorganisant cette expression afin d'exprimer l'intensité des raies, pondérée par le nombre d'onde de la transition et le moment de transition total, en fonction de l'énergie du plus bas niveau, le coefficient de la droite ainsi obtenu sera proportionnelle à l'inverse de la température rotationnelle.

$$\ln\left(\frac{A_{ij}}{\nu_{ij}|R_{ij}|^2}\right) \propto \frac{-E_i}{kT^{rot}} \quad (6.17)$$

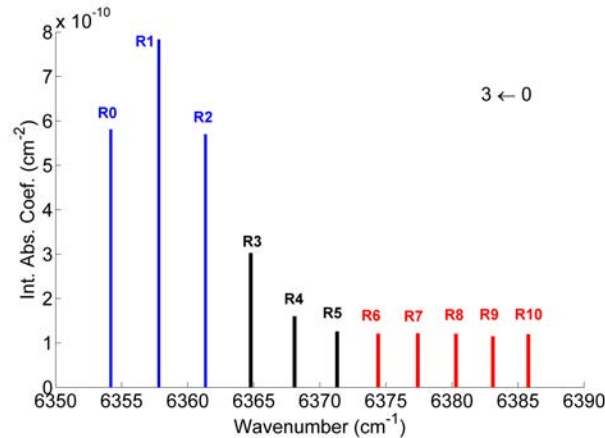
Ainsi à partir d'un spectre de raies intégrées (fig. 6.8a) de CO enregistré à 40mm de la sortie du réservoir, nous allons produire un tracé de Boltzmann reposant sur l'équation précédente (voir fig. 6.8b). La répartition des intensités sur ce graphique fait apparaître deux comportements qui se traduisent par deux droites distinctes (rouge et bleu/vert expliquées plus loin). Ces deux répartitions corroborent notre hypothèse quant à l'existence prépondérante de deux régions distinctes : le cœur isentropique et les couches limites ; hypothèse transcrite dans l'expression 6.12.

La statistique de Boltzmann prévoit que les niveaux inférieurs sont d'autant plus peuplés que la température est basse ; inversement, plus la température sera élevée plus les niveaux de plus grande énergie seront peuplés. Par conséquent, nous allons considérer que les trois premières transitions (ici R0, R1 et R2) correspondent *principalement* au cœur isentropique (droite en vert) alors que les 5 dernières transitions proviennent des régions les plus chaudes de notre écoulement, c'est à dire les couches limites (droite en rouge). Il s'avère que les premières transitions sont majoritairement issues du cœur isentropique mais une petite partie des couches limites contribue également à leur intensité. Afin de soustraire cette composante, nous extrapolons la droite construite à partir des hauts niveaux rotationnels (rouge). L'intensité extrapolée correspondant aux énergies de plus bas niveau des premières transitions permet la détermination de la contribution du gaz chaud sur les premières transitions. Après soustraction de cette composante, on retrace une nouvelle droite (en bleu) reliant les intensités corrigées provenant *uniquement* du cœur isentropique. Cette procédure revient à découpler l'intensité obtenue expérimentalement en deux termes comme le décrit l'équation 6.15.

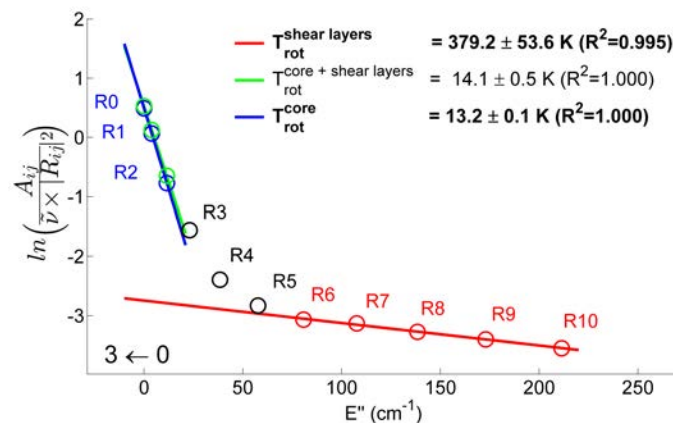
Les raies se situant entre les deux groupes de transitions discriminés par l'énergie de leur niveau fondamental (R3, R4 et R5) contiennent chacune une part non négligeable des deux contributions ne permettant pas, dans une première intention, de les catégoriser. Elles sont donc ignorées au cours de cette première approche.

A partir de cet exemple issu d'une expérience dont les conditions sont rappelées dans le tableau 6.2, notamment caractérisée par une température de réservoir de 1800K, nous pouvons remarquer que la différence de température rotationnelle entre

les couches limites et le cœur isentropique est conséquente : environ 380 K et 13 K respectivement.



(a) Coefficients d'absorption intégrés de la branche R de la bande $3 \leftarrow 0$ du CO



(b) Tracé de Boltzmann mettant en évidence deux températures rotationnelles distinctes

FIGURE 6.8 – Etude de l'intensité relative des raies du CO correspondant à une partie de la branche R de la bande froide $3 \leftarrow 0$. Spectre enregistré à 40 mm de l'injecteur pour une température de réservoir de 1800K.

Température rotationnelle du cœur isentropique La contribution des gaz chauds dans l'intensité des raies provenant de basses valeurs de J entraîne une surévaluation de la température de cette région (14.1K au lieu de 13.2K). l'incertitude est ici minimale (0.1K) confirmant l'homogénéité de la zone de silence sur la ligne de visée.

Température rotationnelle des couches visqueuses La température rotationnelle des couches visqueuses enregistrée à 40mm de la sortie du réservoir est d'environ 380 K. Cette température est proche de la température ambiante (c'est-à-dire environ 300K si l'on considère l'incertitude associée à cette mesure) laissant à penser

que l'équilibre thermodynamique est atteint au sein de ces régions. Nous verrons lors de l'étude de la relaxation rovibrationnelle qu'il n'en est rien. L'incertitude sur la mesure est conséquente et n'est autre que le reflet d'une région qui présente de forts gradients de température et de densité comme nous l'avons mis en évidence par CFD.

Température rotationnelle au sein de différentes bandes vibrationnelles

Il est légitime de se demander si cette température rotationnelle n'est pas propre à cette bande vibrationnelle $3 \leftarrow 0$ particulière.

L'analyse de la branche R d'une bande chaude du CO (voir figure 6.9) démontre que la température rotationnelle découlant de l'étude de la bande froide, plus précise car plus intense, est la même au sein des différentes bandes vibrationnelles.

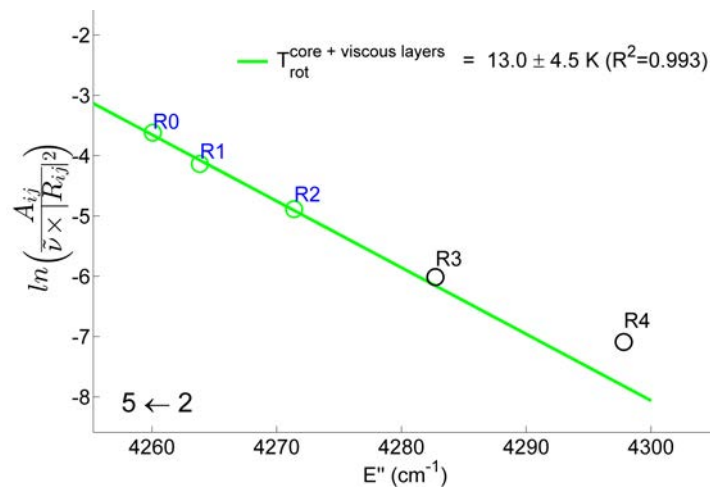


FIGURE 6.9 – Tracé de Boltzmann pour la bande vibrationnelle $5 \leftarrow 2$ issu du spectre de la figure 6.11a. L'intensité trop faible des raies $J > 5$ ne permet pas de retirer la contribution des couches limites.

Note sur l'utilisation du facteur de Hönl-London Nous avons comparé les trois méthodes de calcul du moment de transition pour remonter à la température rotationnelle (voir figure 6.10) : le facteur de Hönl-London $S_{j \rightarrow j'}$, le facteur de Hönl-London associé au facteur de Herman-Wallis $S_{j \rightarrow j'} \times F(m)$ et le moment de transition total $|R_{vj \rightarrow v'j'}|^2$ (du plus simple au plus complet). Notre étude s'intéresse au rapport des intensités des raies car seules les valeurs relatives jouent un rôle dans la détermination des températures. Ainsi les moments sont normalisés suivant la valeur associée à la première transition ($J=1$) afin de mettre en évidence l'évolution de ces moments en fonction de J pour chacune des méthodes.

L'intensité calculée à partir du facteur de Hönl-London diverge de celle obtenue avec le moment de transition total (valeur exacte prenant en compte toutes les interactions). L'utilisation du facteur de Herman-Wallis (voir [Tsuji, 1977], [Bailly *et al.*, 1991] et [Graner, 1992]) associé au facteur de Hönl-London permet de rendre fidèlement compte de l'évolution de la force des raies au sein d'une bande vibrationnelle (ici $3 \leftarrow 0$).

Cependant l'incidence sur les températures rotationnelles reste limitée. L'utilisation du facteur de Hönl-London seul surestime de 2% la température du cœur isentropique et de 10% la température des couches visqueuses. Nous verrons que les conséquences ne sont plus du tout négligeables dans le calcul des températures vibrationnelles où le recours au facteur de Hönl-London, associé ou non à celui de Herman-Wallis, mène à des erreurs conséquentes.

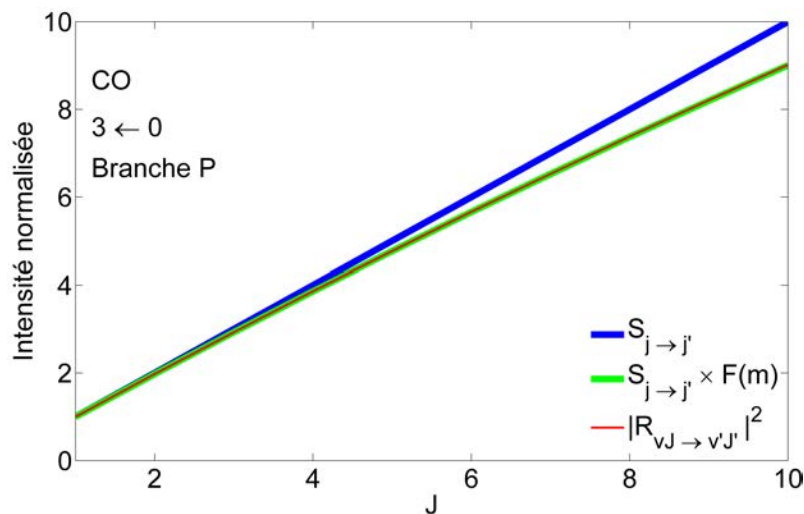


FIGURE 6.10 – Evolution de l'intensité relative des raies de CO, $3 \leftarrow 0$, branche P, en fonction du niveau le plus bas pour trois expressions du moment de transition : facteur de Hönl-London (en bleu), facteur de Hönl-London et Herman-Wallis (en vert) et le moment de transition total (en rouge) (du plus simple au plus complet). Le coefficient de Hönl-London utilisé seul conduit à un écart supérieur à 5% par rapport à la valeur exacte dès que $J > 4$.

6.2.2.2 Extraction de la température vibrationnelle

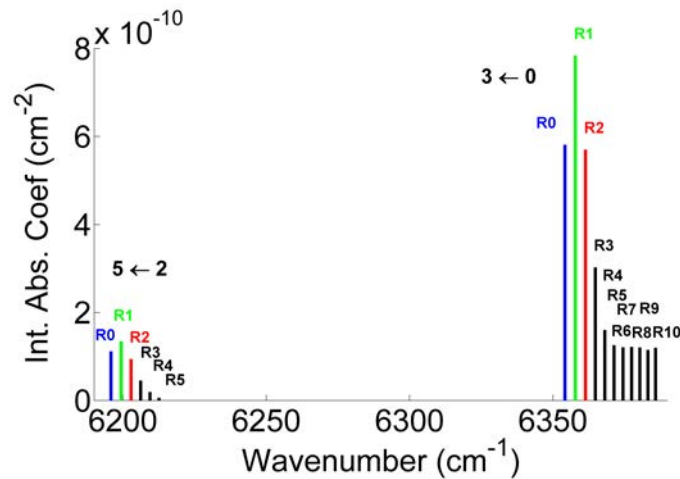
Alors que l'extraction de la température rotationnelle s'effectue au sein d'une même bande vibrationnelle, la détermination de la température vibrationnelle nécessite la comparaison de deux (ou plus) bandes vibrationnelles. La procédure pour remonter à cette température est en tout point identique à celle que nous avons utilisée pour la rotation mais ici nous devons analyser le rapport d'intensité des mêmes transitions rotationnelles entre des bandes vibrationnelles distinctes. L'équation reliant l'intensité des raies enregistrées et la température vibrationnelle (dans l'approximation de deux régions homogènes en température et densité) s'écrit :

$$\bar{\alpha}_{\nu_{ij},exp} = \frac{\bar{\sigma}_{ij,c}(T_c^{vib})n_c l_c + \bar{\sigma}_{ij,l}(T_l^{vib})n_l l_l}{L} \quad (6.18)$$

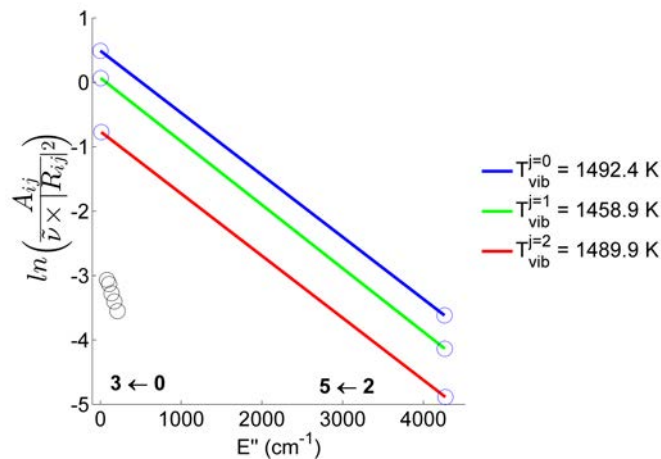
L'équation régissant notre futur tracé de Boltzmann devient donc :

$$\ln \left(\frac{A_{ij}}{\nu_{ij} |R_{ij}|^2} \right) \propto \frac{-E_i}{kT^{vib}} \quad (6.19)$$

La mise en évidence de la température vibrationnelle repose ici sur la bande froide $3 \leftarrow 0$ et la bande chaude $5 \leftarrow 2$ dont nous avons étudiées les températures rotationnelles précédemment. Le spectre de ces deux bandes est représenté sur la figure 6.11a. La comparaison entre ces deux bandes s'effectue à partir des trois premières transitions rovibrationnelles (voir figure 6.11b). Les intensités trop faibles des transitions au-delà de la raie R5 de la bande chaude empêchent toute étude de la température vibrationnelle au sein des couches limites dans le cas présent (elle sera étudiée plus loin).



(a) Spectre expérimental des coefficients d'absorption intégrés d'une partie de la branche R des bandes $3 \leftarrow 0$ et $5 \leftarrow 2$ du CO.



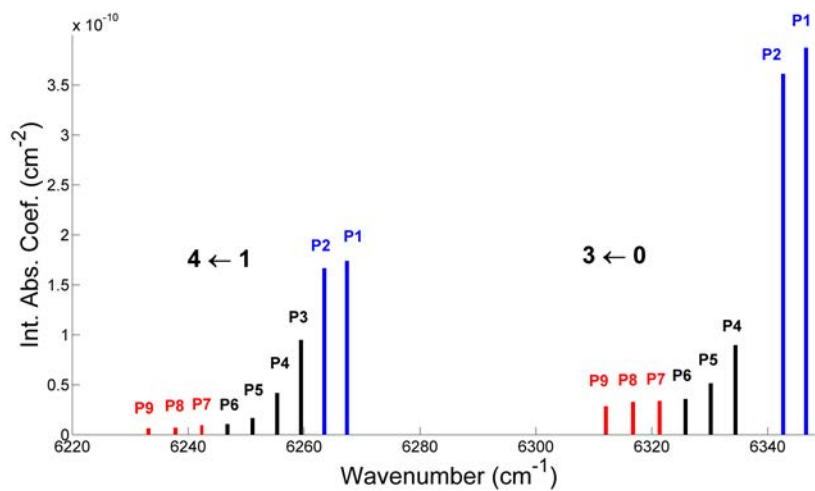
(b) Tracés de Boltzmann entre les bandes vibrationnelles $3 \leftarrow 0$ et $5 \leftarrow 2$ permettant de remonter à la température vibrationnelle.

FIGURE 6.11 – Température vibrationnelle extraite des bandes $3 \leftarrow 0$ et $5 \leftarrow 2$ du CO.

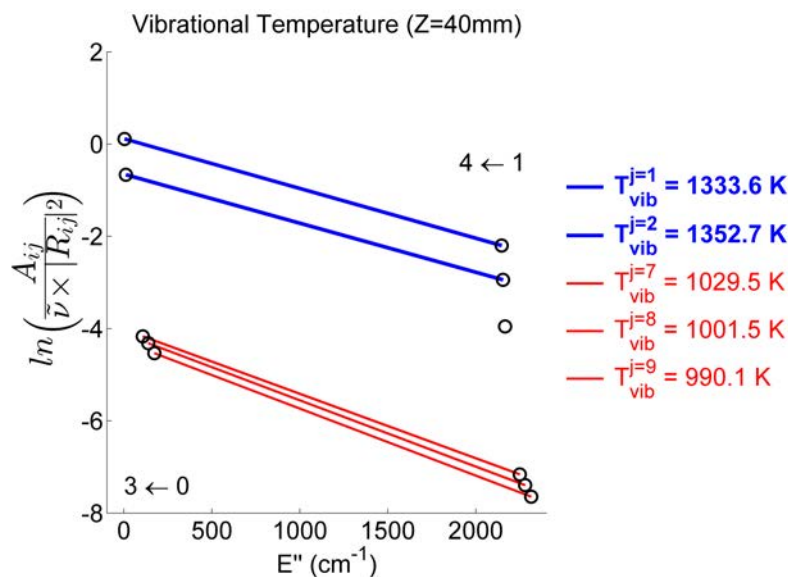
La température vibrationnelle ainsi extraite est d'environ 1490K (voir figure 6.11b). Le grand écart de température entre la vibration et la rotation confirme les fortes conditions hors équilibre régnant au sein du cœur isentropique.

Température vibrationnelle et statistique de Boltzmann

Tout comme l'étude de la température rotationnelle au sein de différentes bandes vibrationnelles, nous pouvons vérifier si la température vibrationnelle suit ou non un comportement boltzmannien. La température vibrationnelle extraite du rapport de la bande froide et de la première bande chaude (figure 6.12) d'environ 1340K est inférieure à la température déterminée entre la bande froide et la deuxième bande chaude (1490K) (voir fig. 6.11b). Cette différence est significative et montre que l'équilibre n'est pas atteint au sein de ce degré de liberté. Ce déséquilibre est issu de l'anharmonicité du potentiel associé à la liaison moléculaire qui conduit à la réduction de l'écart des niveaux d'énergie vibrationnels.



(a) Spectre expérimental des coefficients d'absorption intégrés d'une partie de la branche P des bandes $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$ du CO



(b) Température vibrationnelle extraite des bandes $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$ du CO

FIGURE 6.12 – Etude de l'intensité relative des raies de la branche P du CO entre les bandes vibrationnelles $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$

L'enregistrement de raies à J élevé au sein de ces deux bandes (figure 6.12b) nous autorise l'extraction de la température vibrationnelle au sein des couches limites (en rouge sur la figure). Cette température est bien plus faible (environ 1000 K) ce qui prouve que la relaxation vibrationnelle est plus efficace au sein des couches visqueuses mais qu'elle n'est pas complète (pour rappel la température rotationnelle est d'environ 350K dans les couches limites).

Température vibrationnelle et moment de transition vibrationnel pur

Pour l'extraction des températures vibrationnelles, l'intensité des raies doit impérativement correspondre au moment de transition total. L'utilisation combinée des facteurs de Hönl-London et Herman-Wallis, valide dans l'étude des températures rotationnelles, peut entraîner des erreurs de plusieurs milliers de Kelvin dans la détermination de la température vibrationnelle.

Facteur Hönl-London Le rapport des moments de transitions totaux des bandes chaudes sur ceux de la bande froide ($C_{v'v}^J = \frac{|R_{v'v}^J|^2}{|R_{30}^J|^2}$) pour chaque paire de transitions de même J est d'environ 4,7 pour la bande $4 \leftarrow 1$ et 13 pour la bande $5 \leftarrow 2$ (voir fig. 6.13). L'utilisation du facteur de Hönl-London renvoie une valeur de 1 pour toutes bandes et toutes transitions. Cela signifie qu'un tracé de Boltzmann n'utilisant qu'un facteur de Hönl-London sous-estimerait le rapport des intensités des transitions d'un facteur $C_{41}^J \simeq 4,7$ et $C_{52}^J \simeq 13$ pour les bandes $4 \leftarrow 1$ et $5 \leftarrow 2$ comparativement à la bande froide. $C_{v'v}^J$ correspond donc au facteur de correction du rapport des forces de raie entre la bande froide $3 \leftarrow 0$ et une bande chaude $v' \leftarrow v$ dans le cas du recours au facteur de Hönl-London seul.

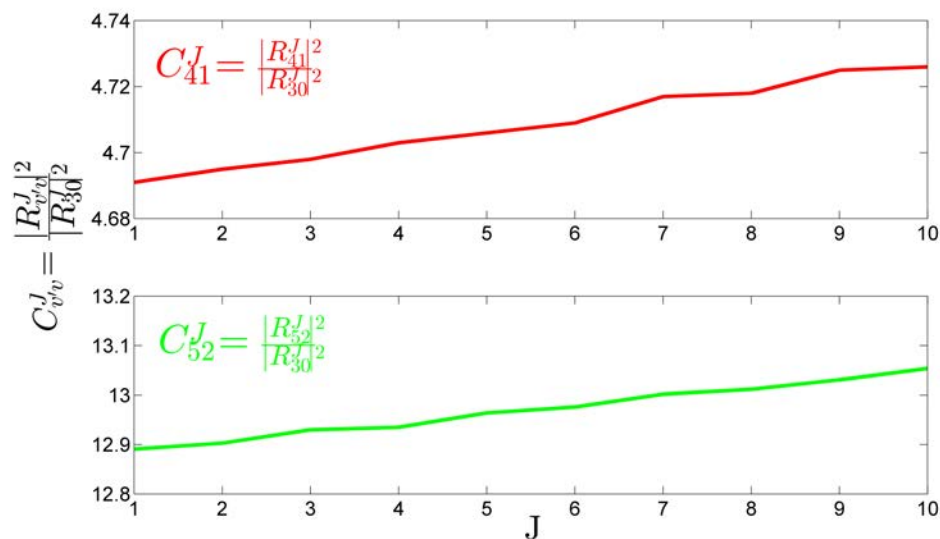


FIGURE 6.13 – Evolution de la force des raies du CO pour les bandes chaudes $4 \leftarrow 1$ et $5 \leftarrow 2$ relative celle de la bande froide $3 \leftarrow 0$, calculée à partir du moment de transition totale.

A partir de l'équation 6.19, on peut exprimer l'équation reliant la température vibrationnelle déterminée par le moment de transition total ($T_{|R|^2}$) en fonction de celui obtenu par le recours au facteur de Hönl-London seul :

$$T_{|R|^2} = \frac{T_{HL}}{1 + T_{HL} \frac{k_B}{\Delta E} \ln(C_{v'v}^J)} \quad (6.20)$$

Ainsi pour une température vibrationnelle de 1000 K et 1350 K, l'absence de la prise en compte du moment vibrationnel pur pour la bande chaude $4 \leftarrow 1$ et la bande froide $3 \leftarrow 0$ renverrait une température d'environ 2000 K et 4150 K respectivement.

Facteur Herman-Wallis L'absence (à notre connaissance) des valeurs des coefficients du facteur d'Herman-Wallis pour les bandes $4 \leftarrow 1$ et $5 \leftarrow 2$, nous a empêché toute comparaison directe pour les transitions du CO mettant en jeu 3 quanta de vibration. Néanmoins, le rapport des facteurs de Herman-Wallis entre les bandes chaudes et la bande froide, associées à 2 quanta de vibration, répertorié dans [Tsuji, 1977], nous a permis de mettre en évidence que ce facteur n'est pas non plus suffisant pour extraire la température de vibration. Ce rapport est en effet d'environ 1,7 et 2,5 pour les deux premières bandes chaudes d'après le facteur d'Herman-Wallis alors qu'il est d'environ 3,2 et 6,5 d'après le moment de transition total.

6.2.3 Tomographie par inversion d'Abel

Nous allons utiliser la méthode d'inversion d'Abel pour déterminer la fiabilité de la méthode plus grossière, mais beaucoup plus rapide, qui consiste à extraire la température du tracé de Boltzmann réalisé à partir d'un spectre enregistré en « ligne de visée » (cf. chapitre précédent). Cette approche fait l'hypothèse que le jet est constitué d'une région froide (le cœur isentropique) et une région plus chaude qui englobe les couches visqueuses et le gaz résiduel. Cette approximation ne dégrade-t-elle pas la température rotationnelle attribuée au cœur isentropique ?

6.2.3.1 Principe

Les méthodes de reconstruction tomographique permettent de retrouver les informations contenues dans un volume à partir des données recueillies de l'extérieur de ce dernier. Ces procédures d'inversion sont nombreuses et utilisées dans divers domaines tel que l'imagerie médicale, la géophysique et bien sûr l'astrophysique. Parmi ces méthodes, l'inversion d'Abel est toute désignée pour notre étude puisque son domaine d'utilisation concerne les problèmes à symétrie axiale.

La méthode d'inversion d'Abel requiert la connaissance de la projection $P(y)$ de la distribution de la grandeur F recherchée au sein d'une coupe (zy) (de symétrie cylindrique) à une position x du volume sondé (ici un jet hypersonique $J(z, y, x)$ à une certaine distance x du réservoir).

$$\begin{aligned} P(y) &= \int_{-\infty}^{+\infty} F(z, y) dz \\ &= 2 \int_0^{+\infty} F(z, y) dz \end{aligned} \quad (6.21)$$

avec z et y les coordonnées cartésiennes ayant pour origine le centre du disque. Un changement de variable permet de réexprimer la distribution de la grandeur recherchée en fonction du rayon r de la tranche sondée :

$$\begin{cases} z^2 + y^2 = r^2 \\ z = \sqrt{r^2 - y^2} \quad (y \geq 0) \\ dz = \frac{r dr}{\sqrt{r^2 - y^2}} \end{cases} \rightarrow P(y) = 2 \int_y^{+\infty} \frac{F(r)r}{\sqrt{r^2 - y^2}} dr \quad (6.22)$$

La transformée d'Abel de cette équation nous permet de calculer $F(r)$:

$$\boxed{F(r) = -\frac{1}{\pi} \int_r^{+\infty} \frac{P'(y)}{\sqrt{y^2 - r^2}} dy} \quad (6.23)$$

La dérivée de l'expression analytique de la projection, $P'(y)$, devient le paramètre d'entrée de la transformée d'Abel qui donne accès aux valeurs locales de la quantité recherchée (i.e. suivant le rayon r de la tranche sondée, éq. 6.23). A noter qu'il existe de très nombreuses formulations différentes pour exprimer la transformée d'Abel (voir [Deans, 2000]). La figure 6.14 résume par un exemple les différentes étapes de cette méthode.

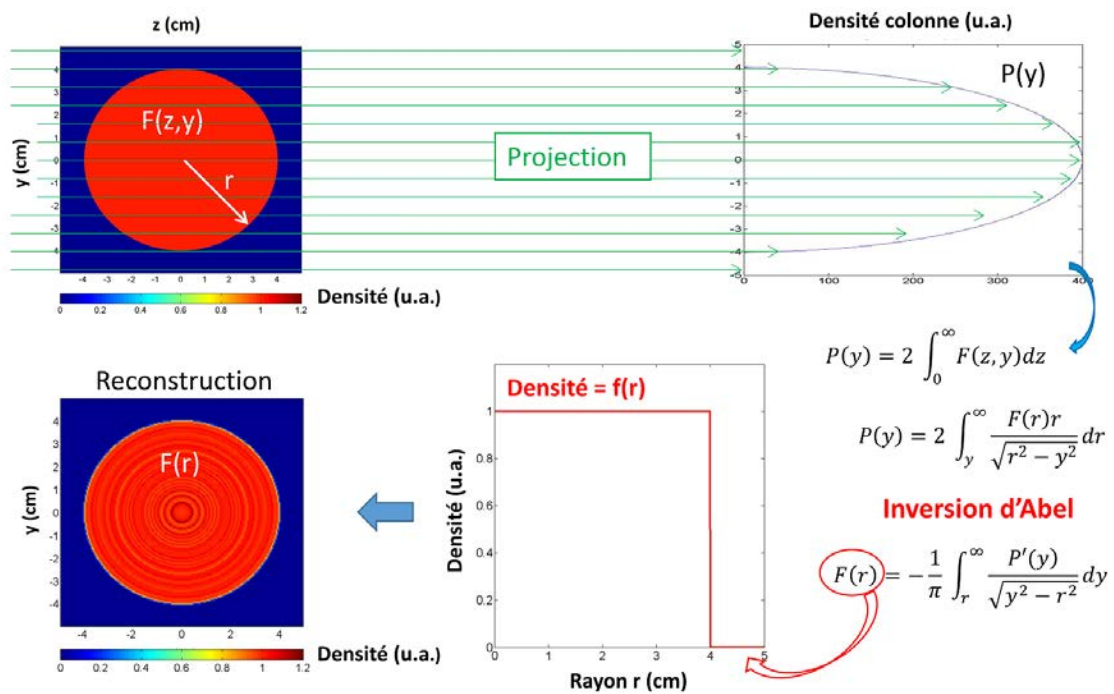


FIGURE 6.14 – Représentation schématique des étapes de la méthode d’inversion d’Abel. Ici, une fonction $F(z,y)$ modélisant un disque composé d’une grandeur intensive, comme par exemple la densité, de valeur arbitraire égale à 1 en tout point, est projetée suivant l’axe y . L’intégration de la fonction $F(z,y)$ renvoie une nouvelle fonction P ne dépendant plus que de la seule coordonnée y . Par un changement de variable, la fonction initiale n’est plus exprimée en fonction des coordonnées cartésiennes mais en fonction du rayon du disque. La transformée d’Abel consiste alors à exprimer cette distribution en fonction de $P(y)$. On retrouve ainsi la valeur de la densité du disque en fonction de son rayon, que l’on peut par la suite extrapoler en 2 dimensions.

Avantages La fiabilité des résultats obtenus par inversion d’Abel est sensiblement identique à d’autres techniques utilisées comme « la pelure d’oignons » et la rétroprojection filtrée ([Dash, 1992]). Elle présente toutefois l’avantage d’être facile à mettre en œuvre, et d’être précise même en présence de forts gradients. Elle se caractérise par ailleurs par un niveau de bruit limité.

Discrétisation La traduction numérique de l’inversion d’Abel requiert une discrétisation développée dans l’article de [Dash, 1992] qui repose sur la détermination d’une matrice de déconvolution D_{ij} , telle que :

$$F(r_i) = \frac{1}{\Delta r} \sum_{j=0} D_{ij} P(r_j) \quad (6.24)$$

avec Δr la distance entre deux mesures (le pas) qui doit être constante. La matrice que nous utilisons repose sur la méthode de déconvolution d’Abel à trois

points (pour une position i donnée, les valeurs $j = i - 1$, i et $i + 1$ sont prises en compte) plus précise que la méthode à deux points. Cette matrice ne dépend que du nombre de positions sondées (i.e. dans notre cas le nombre de déplacements de notre laser suivant l'axe y). Cette matrice est donc identique pour toutes les projections, seul l'ordre de cette matrice varie suivant la taille du vecteur ($P(y)$) d'entrée.

6.2.3.2 Paramètres critiques

Les deux principaux pièges à éviter lors de l'utilisation de cette technique sont liés d'une part au pas des mesures, et d'autre part à l'environnement autour de la géométrie sondée.

Pas de mesure Le choix du pas de la mesure (i.e. le pas de déplacement du faisceau laser suivant l'axe y) est l'élément essentiel à ne surtout pas négliger. La matrice D_{ij} est indépendante du pas utilisé, ce paramètre doit être adapté pour chaque étude afin d'assurer la fiabilité des mesures. Un pas trop petit, i.e. un suréchantillonnage, augmente le niveau de bruit (particulièrement dans les régions proches du centre de symétrie) alors qu'un pas trop grand ne permet pas de suivre finement les gradients rencontrés (voir exemple fig. 6.15). D'après les exemples simples que nous avons réalisés, il nous est apparu qu'un petit pas associé à un lissage des valeurs (un lissage est souvent associé à ce type d'inversion) était le meilleur compromis dans le cas d'une distribution simple, présentant peu de fluctuations. Nous verrons que ce lissage s'avère inutile voire dommageable dans notre cas.

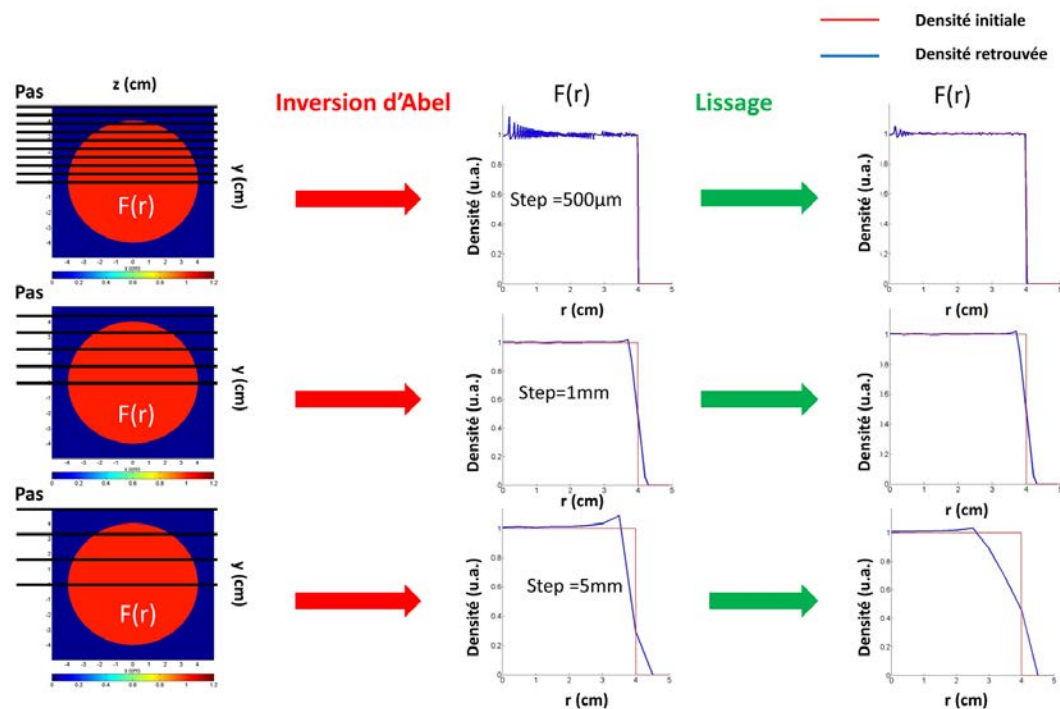


FIGURE 6.15 – Influence du pas de mesure sur les valeurs de densité retrouvées par inversion d'Abel appliquée à un disque de 4cm de rayon.

Limites de la géométrie La méthode d'inversion d'Abel nécessite une délimitation géométrique précise. La première valeur mesurée doit impérativement passer par le centre (de symétrie) du disque et la dernière valeur doit marquer sa limite ; toutes les valeurs au-delà devant être nulles sous peine de générer des artefacts numériques.

6.2.3.3 Distributions complexes et premiers essais

Avant d'appliquer l'inversion d'Abel à nos spectres expérimentaux, nous avons effectué quelques tests sur des distributions plus complexes qu'un simple disque uniforme. Afin de reproduire au mieux les conditions réelles, nous nous sommes basés sur notre simulation CFD. La distribution de la densité présentant de forts gradients, elle nous a semblé la meilleure grandeur pour éprouver le programme d'inversion (même si la densité n'est pas directement accessible par notre système expérimental). Cet essai a aussi et surtout permis de définir le pas que nous utiliserons dans nos expériences. Au final, ce pas a été fixé à 2 mm qui est un bon compromis entre précision des mesures et temps d'acquisition.

La figure 6.16 présente le test qui se concentre sur la section de jet située à 40 mm de la sortie de la buse (distance de référence dans l'ensemble de notre étude). L'accord entre les valeurs initiales et les valeurs retrouvées est très bon, bien qu'aucun lissage n'ait été appliqué (panneau c). Le lissage ne fait que gommer les variations réelles de la densité (panneau e), ce qui induit une perte d'information. Les valeurs renvoyées par le programme d'inversion ne sont pas toujours d'aussi bonne qualité et dépendent de la complexité et des gradients de distribution des grandeurs étudiées. Malgré tout, la précision reste tout à fait satisfaisante pour notre étude. Des tests effectués en d'autres points de l'écoulement sont donnés à la fin de cette partie (voir fig. 6.25).

Au cours d'un second test, nous avons voulu estimer l'influence des couches visqueuses et/ou du gaz résiduel de la chambre. En effet, les tubes de la cavité CRDS, protégés de tout gaz absorbant par un flux constant d'azote, sont approchés au plus près du jet afin de limiter la pollution de nos spectres par la contribution de gaz chaud. Ce dispositif expérimental conduit à sonder non pas une section circulaire mais une section rectangulaire. Si l'extrémité des tubes de la cavité empiète sur les couches visqueuses de l'écoulement, la symétrie axiale de ces couches est alors brisée. Si ces mêmes tubes sont placés à l'extérieur des couches visqueuses alors le gaz résiduel, qui par définition ne présente pas de symétrie axiale, brise également cette symétrie. Dans tous les cas, notre système de mesure brise la symétrie axiale des écoulements. Au cours de notre premier test, la densité de ces zones a été fixée à 0. Nous affectons désormais une densité constante non nulle aux régions « hors jet » afin de mettre en évidence leur influence sur la méthode d'inversion d'Abel (cf. les coins bleus foncés du panneau (a) de la figure 6.17).

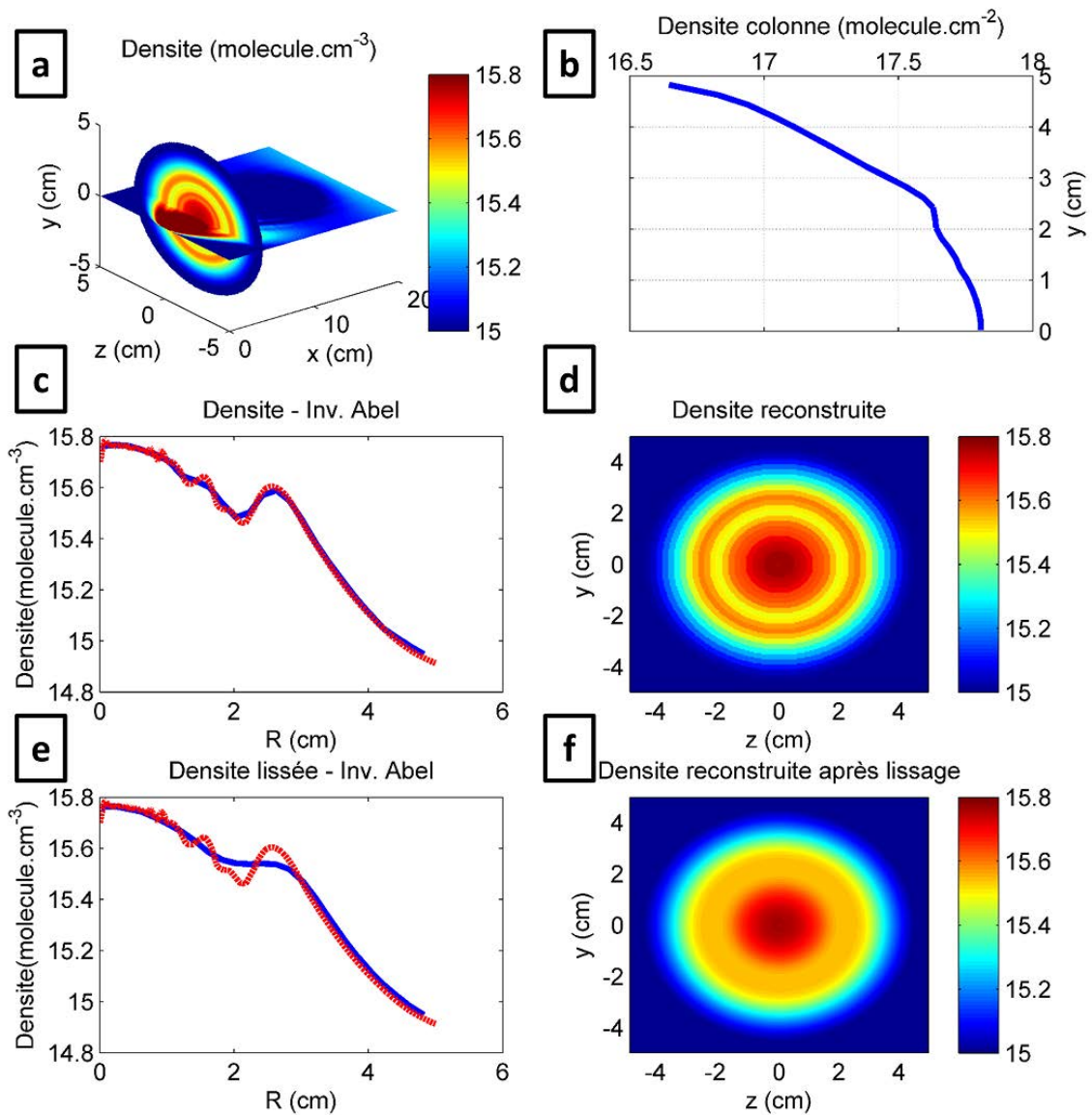


FIGURE 6.16 – Test de la méthode d’inversion d’Abel appliquée à une section circulaire d’un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. La section sondée est située à 40 mm en aval de la buse de sortie du réservoir (a). La projection suivant l’axe y (b) constitue le vecteur d’entrée pour la méthode d’inversion d’Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec (e) ou sans (c) lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale des valeurs obtenues (c) et (e) permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire (d) et (f). Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique.

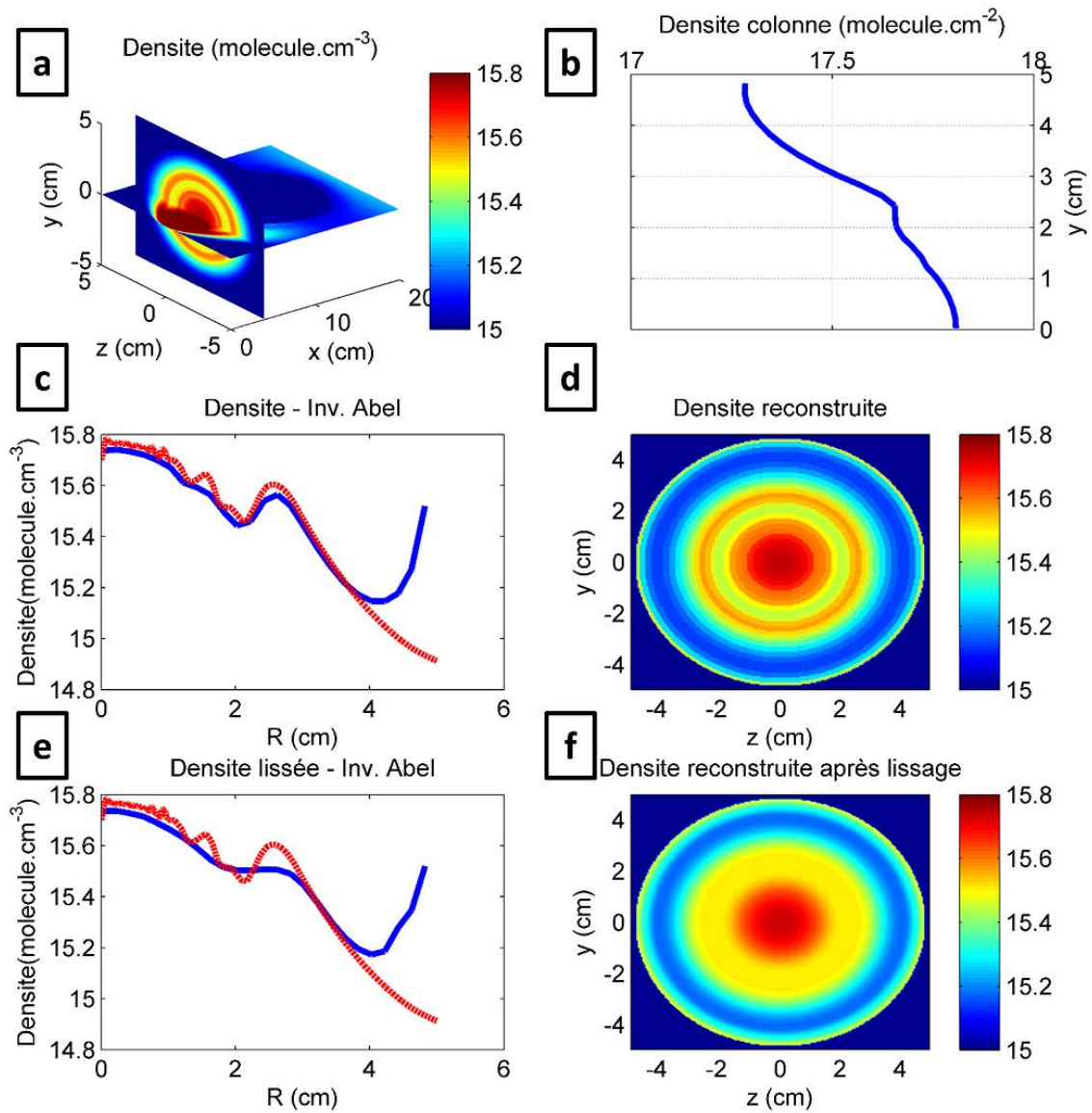


FIGURE 6.17 – Test de la méthode d’inversion d’Abel appliquée à une section carrée d’un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. Les couches visqueuses et/ou le gaz résiduel sont ici modélisé(e)s en ajoutant une densité constante autour de la section de jet circulaire. La section sondée est située à 40 mm en aval de la buse de sortie du réservoir (a). La projection suivant l’axe y (b) constitue le vecteur d’entrée pour la méthode d’inversion d’Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec (e) ou sans (c) lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale des valeurs obtenues (c) et (e) permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire (d) et (f). Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique.

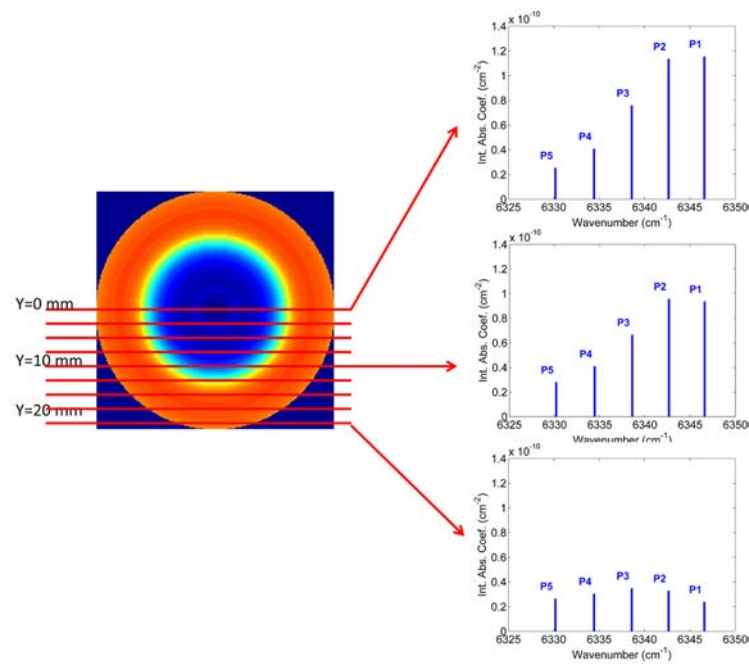
Il s'avère que si la densité de gaz résiduel est inférieure de plus d'un ordre de grandeur à la densité minimale mesurée au sein du jet supersonique, son influence est négligeable (voir en annexe fig. 6.24). *A contrario*, si l'ordre de grandeur des valeurs rencontrées dans ces couches plus externes est de l'ordre de grandeur de celles mesurées au sein du jet, alors les valeurs retrouvées par inversion d'Abel s'en voient affectées : les valeurs proches de l'axe de l'écoulement sont sous-estimées tandis qu'elles sont très largement surestimées au-delà (panneau c et e de la figure 6.17).

Dans la suite de notre étude, aussi bien numériquement qu'expérimentalement, nous utiliserons un pas de 2mm pour acquérir nos données auxquelles aucun lissage ne sera appliqué. En nous basant sur des spectres synthétiques, nous allons expliciter une procédure permettant d'appliquer la méthode d'Abel à nos spectres expérimentaux et de passer outre la brisure de symétrie axiale inhérente à notre dispositif expérimental.

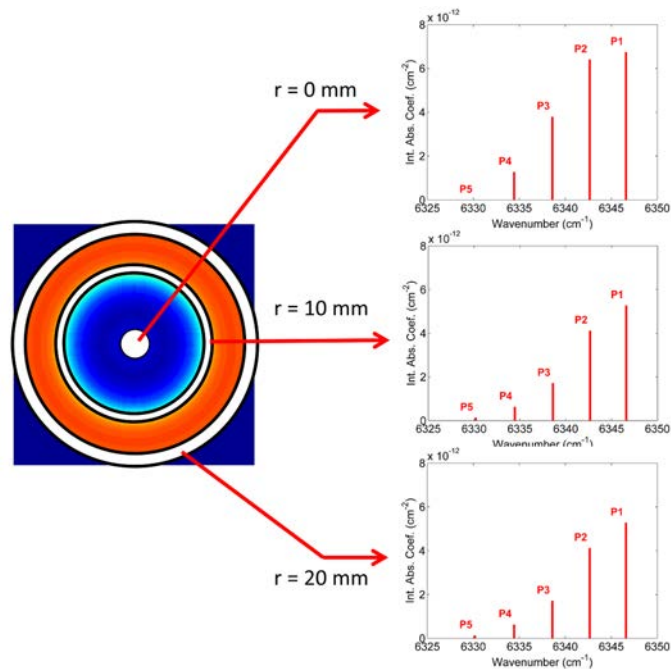
6.2.3.4 Extraction de la température rotationnelle

Nous allons à présent nous intéresser à l'utilisation de la méthode d'inversion d'Abel sur nos données expérimentales. En associant cette méthode d'inversion aux tracés de Boltzmann vus précédemment, nous allons pouvoir remonter à la température rotationnelle de nos écoulements de manière plus fine. Mais l'inversion d'Abel nécessite des temps d'acquisition relativement longs, puisqu'il nous faut sonder également en dehors de l'axe de l'écoulement. Nous souhaitons par conséquent démontrer ici que le recours à un tracé de Boltzmann extrait d'une seule mesure suivant l'axe, conduit à des résultats proches de ceux obtenus par inversion d'Abel.

Comme nous l'avons déjà mentionné, la densité n'est pas une quantité directement mesurable. Le seul paramètre qui ressort de nos spectres est le coefficient d'absorption intégré le long de l'axe du laser. Cette grandeur est donc déjà une projection dont nous allons nous servir comme paramètre d'entrée pour la méthode d'inversion. Le profil de raie, découlant des coefficients d'absorption, dépend fortement de la vitesse transversale des molécules (voir chapitre 7). Cette grandeur vectorielle ne peut être prise en compte par cette méthode qui ne s'applique qu'à des grandeurs scalaires (voir [Pawelec *et al.*, 2007]). Si le faisceau laser passe par l'axe du jet, les transitions vont être fortement élargies sous l'effet de la composante radiale de la vitesse du gaz (effet Doppler convectif). Par contre, si le faisceau laser est déplacé verticalement dans une position où il tangente le bord du jet, les raies seront beaucoup plus fines car l'écoulement lui est perpendiculaire. D'autres procédures permettent de passer outre ces restrictions [Dick, 2014], mais faute de temps, nous n'avons pu les inclure dans cette thèse.



(a) Enregistrement de spectres intégrés le long de l'axe du laser à différentes hauteurs y permettant l'utilisation de l'inversion d'Abel



(b) Spectres retrouvés par inversion d'Abel correspondant à un rayon donné.

FIGURE 6.18 – Spectre expérimental d'une partie de la branche P du CO avant (a) et après (b) inversion d'Abel.

Nous allons donc appliquer la méthode d'inversion d'Abel, non pas à chaque coefficient d'absorption (correspondant à un nombre d'onde donné) mais aux coefficients d'absorption intégrés qui eux ne dépendent pas des vitesses radiales. Ainsi à partir de spectres d'intensité enregistrés à différentes hauteurs (y) correspondant à l'intégration des différentes régions rencontrées le long de l'axe du laser (voir fig. 6.18a), nous allons reconstruire des spectres correspondant chacun à un rayon r (voir fig. 6.18b). Un tracé de Boltzmann d'après ces spectres reconstitués nous donne la possibilité de retrouver les températures (et par suite les densités) locales de nos écoulements.

Etude numérique et élaboration d'une procédure expérimentale Notre dispositif expérimental nécessite d'adapter la méthode d'inversion d'Abel. L'amplitude du déplacement offert par les vérins verticaux, limitée par les parois de la chambre, nous empêche de sonder l'intégralité des couches visqueuses (au-delà de 30 mm de la buse du réservoir, du fait de l'augmentation du diamètre du jet, le dispositif ne peut sonder la région où seul est présent le gaz résiduel de la chambre d'expansion). De plus, quand bien même notre réservoir ne serait pas limité dans son déplacement, le nombre de hauteurs à sonder mènerait à des temps d'acquisition très longs et une consommation de gaz excessive, rendant la procédure inutilisable en pratique.

Afin de développer une procédure adéquate et de la valider, nous nous sommes appuyés sur nos calculs CFD réalisés sous Fluent dans les conditions de référence rappelées dans le tableau 5.2 pour une distance particulière de la sortie de l'injecteur ($x = 40$ mm). Les simulations numériques ont été couplées à la modélisation du spectromètre CRDS afin d'obtenir des spectres synthétiques (coefficients d'absorption) (voir chapitre 7) de la branche P de la bande froide du CO, et ce pour différentes positions du laser suivant l'axe y . L'analyse de ces spectres synthétiques est effectuée avec les mêmes outils numériques que les spectres expérimentaux.

Restriction de la méthode à la partie froide du jet L'intégration de l'ensemble des raies synthétiques pour différentes positions du laser suivant l'axe y (voir fig. 6.19) permet de délimiter la position des couches de cisaillement responsables de l'augmentation de la température. Nous remarquons que cette limite se situe à environ $y=30$ mm, hauteur à partir de laquelle l'intensité des premières raies (P1, P2 et P3) peut être considérée comme négligeable alors que les transitions à plus forte valeur de J y sont les plus intenses.

L'intensité négligeable des premières transitions est à rapprocher de notre test précédent qui a prouvé qu'une valeur résiduelle négligeable au-delà de la section sondée n'a qu'une influence très limitée sur les données retrouvées. Nous allons donc limiter l'utilisation de la méthode d'inversion d'Abel entre $y=0$ mm et $y=30$ mm pour les trois premières transitions, à savoir P1, P2 et P3.

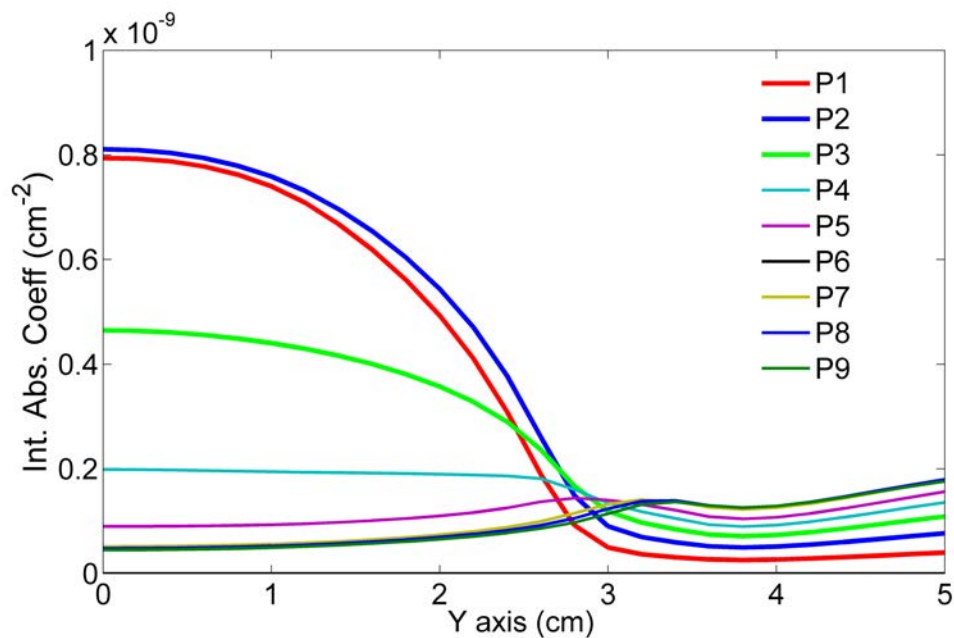
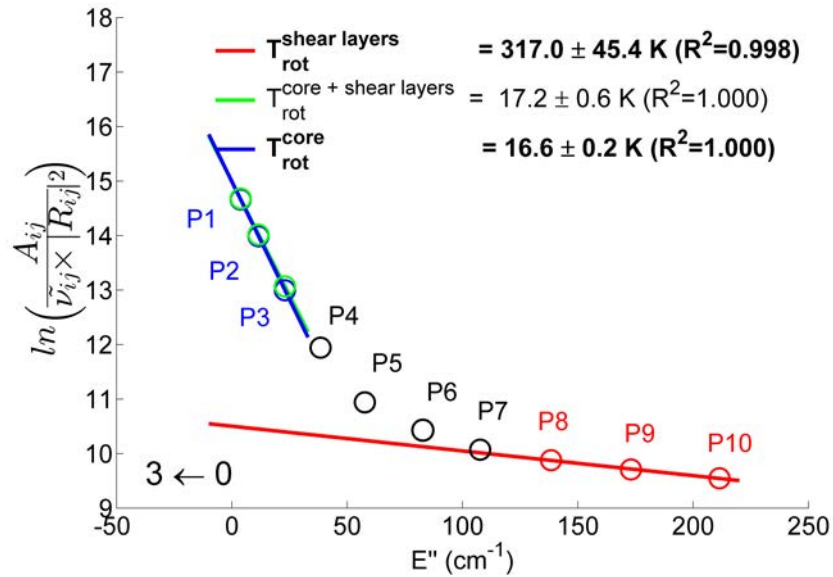


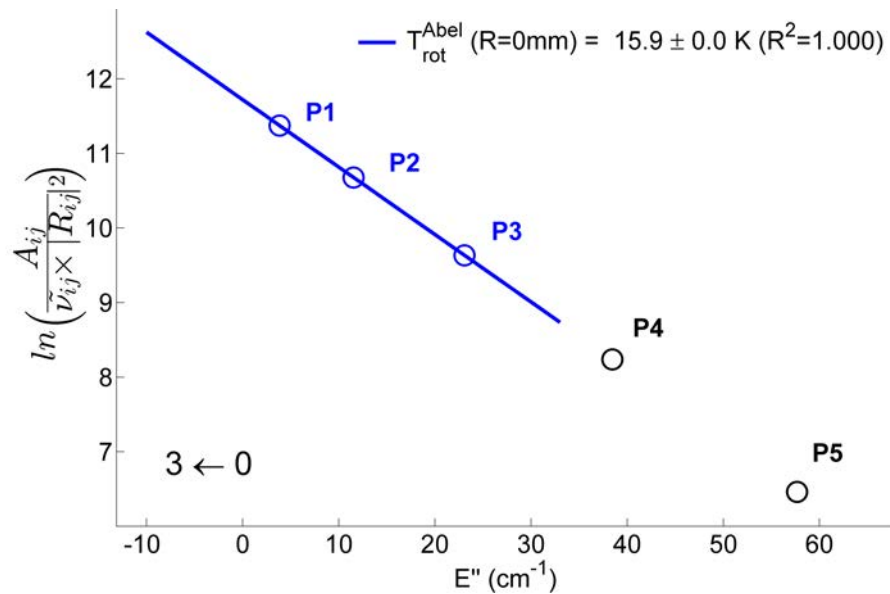
FIGURE 6.19 – Evolution de l'intensité des raies synthétiques de la branche P de la bande $3 \leftarrow 0$ du CO en fonction de la position verticale (axe y) du faisceau laser, placé à 40 mm de la sortie de l'injecteur. La décroissance de l'intensité des transitions P1, P2, P3 permet d'estimer la frontière marquant le début des couches de cisaillement.

Confrontation des méthodes A partir de l'intensité des raies extraites, nous allons appliquer les deux méthodes décrites précédemment : i) le tracé de Boltzmann appliqué au spectre enregistré en ligne de visée et ii) le tracé de Boltzmann à partir de P1, P2, P3 associé à une inversion d'Abel. La comparaison s'opère ici sur l'axe du laser où la température retrouvée par un tracé de Boltzmann seul à $y = 0$ est censée être représentative du cœur isentropique (nous nous intéresserons plus loin aux autres valeurs de y).

Un tracé de Boltzmann seul (voir fig. 6.20) renvoie une température rotationnelle relativement précise (incertitude de 0,2K) pour le cœur isentropique après avoir retiré la contribution de gaz chaud, ce qui ne prouve pas, pour le moment, que cette valeur soit juste. L'utilisation de l'inversion d'Abel sur les premières transitions renvoie une température très précise sans autre traitement. La droite qui relie les points correspondants aux transitions P1, P2, P3 renvoie une valeur de la température de $15,9 \pm 0,0K$ (coefficient de régression linéaire de 1). Les points suivants qui correspondent à des valeurs de J plus élevées ne se trouvent pas sur cette droite, ce qui est cohérent car leur contribution n'est pas négligeable au-delà de 30 mm ; il est indispensable de ne pas les prendre en compte sous peine de fausser la température rotationnelle.



(a) Extraction des températures issues d'une simulation CFD par un tracé de Boltzmann à $y = 0$.



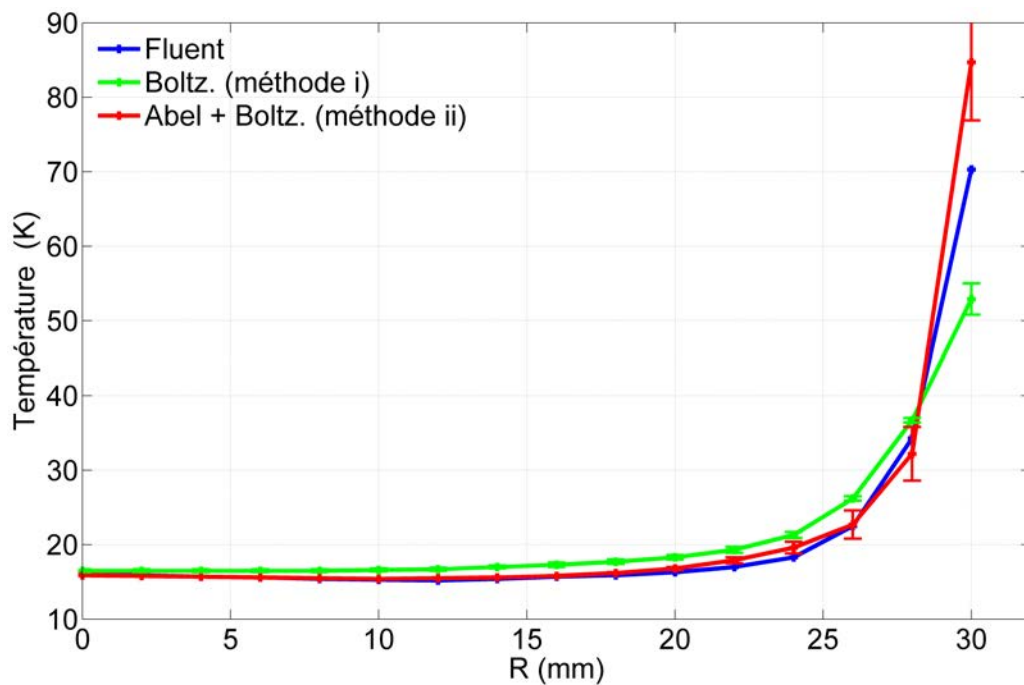
(b) Extraction des températures issues d'une simulation CFD par un tracé de Boltzmann sur un spectre retrouvé par inversion d'Abel correspondant au centre du jet hypersonique ($r = 0$).

FIGURE 6.20 – Comparaison des températures retrouvées par un tracé de Boltzmann seul (a) et associé à la méthode d'inversion d'Abel (b) correspondant au cœur isentropique.

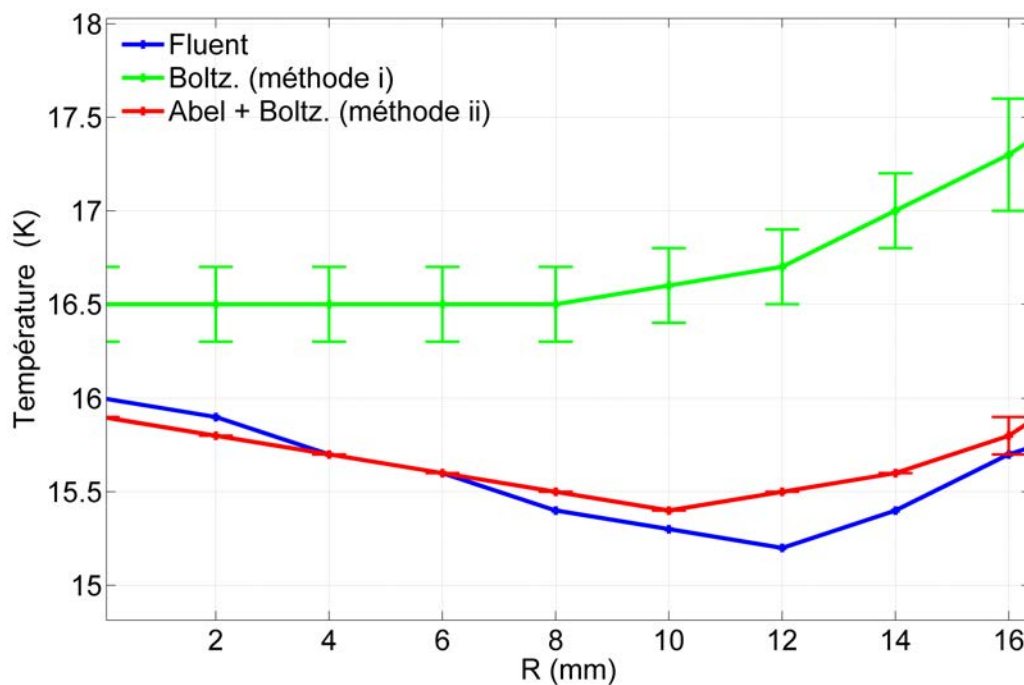
Comparaison aux valeurs exactes Nous allons à présent confronter les valeurs renvoyées par ces deux méthodes aux données numériques obtenues par CFD. Les simulations ont en effet l'avantage d'être caractérisées par des températures (et des densités) connues *a priori*, elles constituent par conséquent une référence fiable. Nous souhaitons également savoir avec quelle précision la température rotationnelle hors axe (dans la limite de la zone froide du jet) peut-être déterminée à partir d'un unique spectre enregistré sur la ligne de visée $y=r$ (c'est-à-dire sans avoir recours au préalable à une inversion d'Abel). En toute logique, la température renvoyée par le tracé de Boltzmann est de plus en plus affectée par les couches périphériques de gaz chaud au fur et à mesure que la position du laser s'écarte de l'axe du jet hypersonique.

Nous remarquons d'après la figure 6.21 que l'inversion d'Abel (méthode ii) renvoie des températures qui restent très proches de la simulation CFD. Elle respecte notamment la légère diminution de température constatée quand le rayon augmente de 0 à 10/12 mm. Cette légère baisse de la température s'explique probablement par le fait que les lignes de courants que le laser croise en dehors de l'axe du jet ne sont pas toutes équivalentes. Plus on s'éloigne de l'axe et plus le gaz a parcouru une distance importante par rapport à la sortie de l'injecteur. Son nombre de Mach est légèrement plus élevé, et donc sa température légèrement plus basse que sur l'axe du jet.

Les températures retrouvées par un tracé de Boltzmann seul (méthode i) sont, comme attendu, moins précises qu'en association avec l'inversion d'Abel. Les valeurs au sein du cœur isentropique sont surestimées et ne peuvent reproduire la diminution avec l'éloignement de l'axe. La limite de la zone de silence (correspondant au début de l'augmentation de température) est avancée de 4mm (au lieu de 2 mm en associant avec l'inversion d'Abel). Notre hypothèse simplificatrice conduit à des inexactitudes qui restent cependant faibles (inférieures à 3K), voire très faibles sur l'axe du jet (0,5 K). Ce test nous permet donc de valider son utilisation.



(a) Evolution des températures calculées par CFD (en bleu), retrouvées par un tracé de Boltzmann seul (en vert) et associé à une inversion d'Abel (en rouge) en fonction du rayon.



(b) Zoom du graphique a) permettant de mettre en évidence les faibles gradients régnant au sein du cœur isentropique.

FIGURE 6.21 – Confrontation des méthodes ayant recours à un tracé de Boltzmann seul (i) et associé à une inversion d'Abel (ii) avec les valeurs exactes provenant d'un calcul CFD.

Application aux spectres expérimentaux Nous avons appliqué les méthodes, au préalable testées sur des spectres synthétiques, à deux sections de jet situées à 40mm de l'injecteur mais définie chacune par des conditions expérimentales différentes : dans une des études le gaz a été chauffé en amont, ce qui n'a pas été le cas dans la seconde.

Nous vérifions en premier lieu que l'intensité des transitions P1, P2, P3 devient effectivement négligeable (compte tenu de notre rapport S/B) un peu avant 30 mm, limitant notre étude à 26 mm.

Réservoir de gaz chaud Ici les conditions expérimentales sont très similaires à celles que nous avons imposées pour réaliser les tracés de Boltzmann du chapitre précédent. Les débits employés sont plus faibles et conduisent à une température de réservoir plus importante et par conséquent à une température rotationnelle du jet libre légèrement supérieure. Nous constatons que sur l'axe du jet les deux méthodes renvoient strictement la même température de 18,5K (cf. figure 6.22). Comme prédit par nos simulations numériques, la température extraite de l'inversion d'Abel diminue dans un premier temps quand le rayon augmente. On retrouve cet effet d'un écoulement plus détendu de part et d'autre de l'axe du jet, le long de la ligne de visée. Le tracé de Boltzmann seul (méthode i) ne peut suivre cette tendance et anticipe, comme mis en évidence dans l'étude numérique précédente, la remontée en température. Les plus fortes incertitudes de l'inversion d'Abel sur les premiers points sont un problème récurrent des méthodes d'inversion qui présentent souvent un bruit plus important sur les valeurs proches du point d'origine.

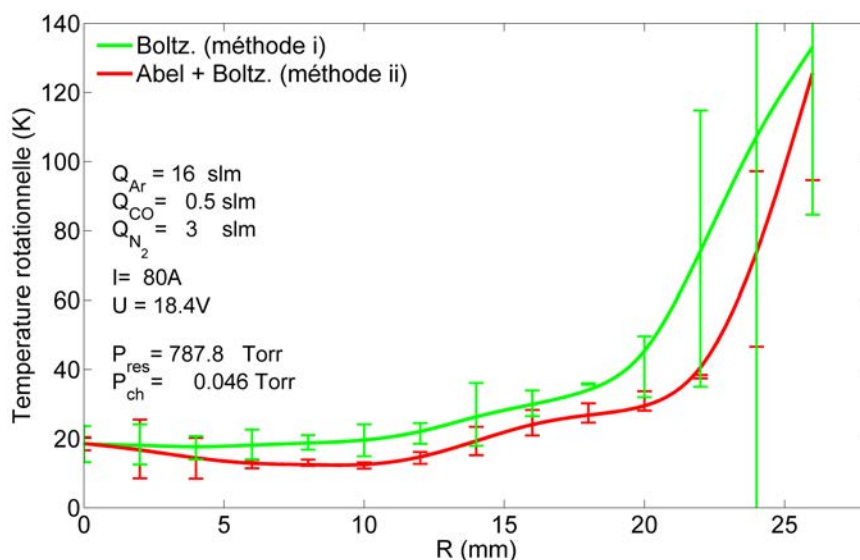


FIGURE 6.22 – Evolution des températures rotationnelles d'un jet hypersonique de CO préchauffé le long de l'axe de l'écoulement déterminées par un tracé de Boltzmann seul (méthode i) en vert et associé à une méthode d'inversion d'Abel (méthode ii) en rouge.

Réservoir de gaz froid Une procédure identique à celle décrite dans les sections précédentes a été appliquée mais sans chauffer le réservoir. Le jet hypersonique est sondé à 40 mm de la sortie de la buse du réservoir, seul le débit injecté est quelque peu supérieur à l'expérience précédente. Outre les conclusions générales quant à la comparaison des méthodes (i et ii), nous pouvons remarquer que la température rotationnelle ne diminue pas en s'éloignant de l'axe mais au contraire augmente (voir fig. 6.23). Ce phénomène déjà constaté (voir [Snels et Baldacchini, 1988]), a été associé à une condensation dans les régions périphériques du cœur isentropique.

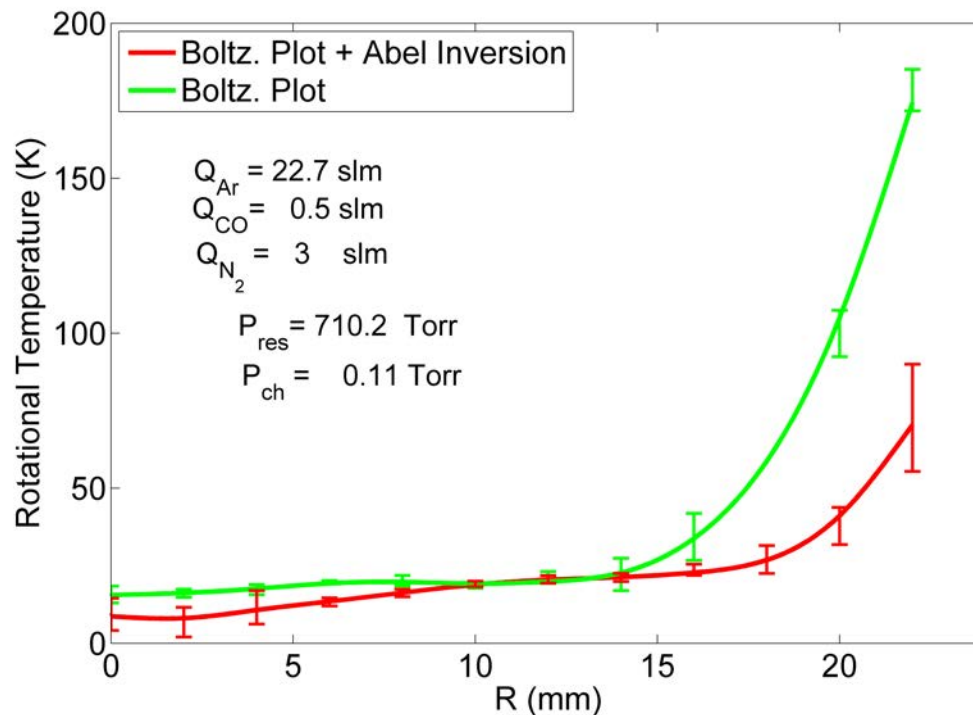


FIGURE 6.23 – Evolution des températures rotationnelles d'un jet supersonique de CO le long de l'axe de l'écoulement déterminées par un tracé de Boltzmann seul (méthode i) en vert et associé à une méthode d'inversion d'Abel (méthode ii) en rouge.

Annexe - Inversion d'Abel

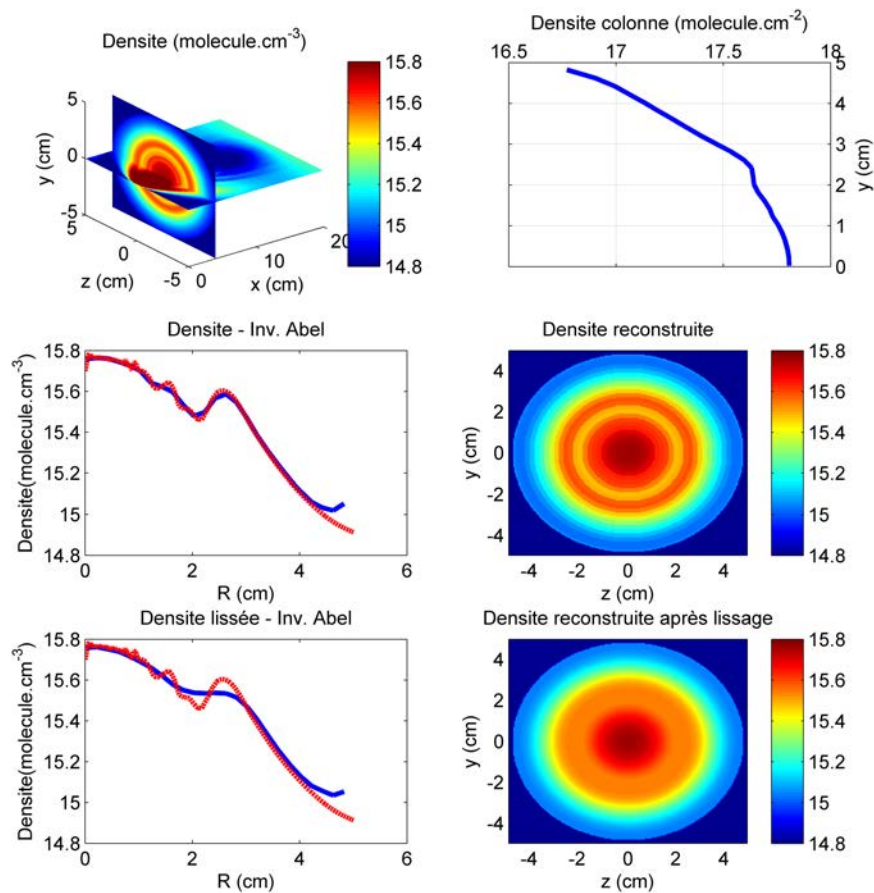


FIGURE 6.24 – Test de la méthode d’inversion d’Abel appliquée à une section carrée d’un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. Les couches visqueuses et/ou le gaz résiduel sont ici modélisé(e)s en ajoutant une densité constante, ici 1.10^{14} molécules. cm^{-3} autour de la section de jet circulaire. La section sondée est située à 40 mm en aval de la buse de sortie du réservoir. La projection suivant l’axe z constitue le vecteur d’entrée pour la méthode d’inversion d’Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec ou sans lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale supposée des valeurs obtenues permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire. Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique. La densité du gaz résiduel n’a ici aucune influence sur les valeurs retrouvées par inversion d’Abel.

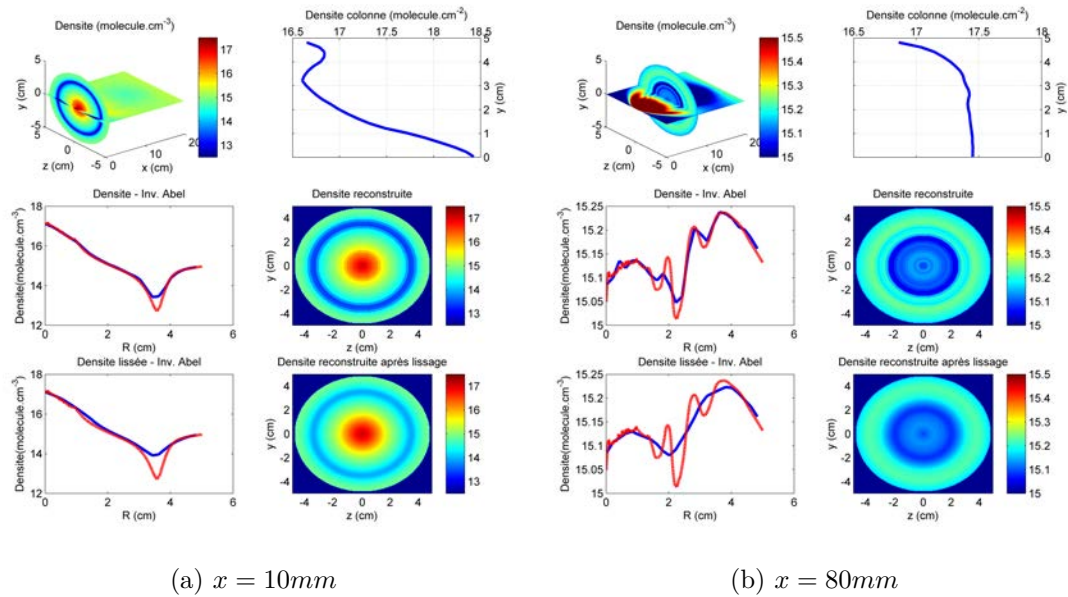


FIGURE 6.25 – Test de la méthode d’inversion d’Abel appliquée à une section circulaire d’un jet hypersonique généré par OpenFOAM modélisant la distribution de la densité. Les sections sondées sont situées à 10 mm (a) et 80 mm (b) en aval de la buse de sortie du réservoir. La projection suivant l’axe y constitue le vecteur d’entrée pour la méthode d’inversion d’Abel. Les valeurs retrouvées de la densité (en bleu) avec ou sans lissage sont comparées aux valeurs initiales (en rouge). La symétrie axiale des valeurs obtenues permet de retrouver la distribution initiale de la section circulaire. Toutes les valeurs sont données en échelle logarithmique.

6.2.4 Extraction de la densité

La détermination des températures rotationnelle et vibrationnelle de nos écoulements hypersoniques (et en particulier du cœur isentropique) va nous permettre de remonter à leurs densités. De notre équation de référence (éq. 6.12) résultant de notre hypothèse de la présence de seulement deux régions homogènes en température et densité, nous avons pu démontrer qu'il était possible d'isoler les deux termes correspondant à chacune des régions d'après l'énergie du plus bas niveau des transitions. Les basses valeurs de J permettent d'étudier le cœur isentropique (dont les coefficients d'absorption sont dénommés $\bar{\alpha}_{\nu_{ij},exp}^c$) et de la même manière les hautes valeurs de J caractérisent les couches visqueuses ($\bar{\alpha}_{\nu_{ij},exp}^l$). Nous ne nous intéresserons qu'à la densité du cœur isentropique.

$$\bar{\alpha}_{\nu_{ij},exp}^c = \frac{\bar{\sigma}_{ij,c}(T_c^{rot}, T_c^{vib})n_c l_c}{L} \quad (6.25)$$

Hormis la densité, les différents termes composant ces équations sont connus ou peuvent être retrouvés. Les coefficients d'absorption intégrés correspondent aux spectres enregistrés (et ajustés dans le cas du cœur isentropique afin de retirer la contribution des couches limites grâce au tracé de Boltzmann). La longueur L correspond à la distance entre les miroirs. Les distances l_c et l_l peuvent être déterminées par l'intermédiaire de l'inversion d'Abel : la frontière des deux régions correspond à la remontée en température en s'éloignant de l'axe du jet. Les températures rotationnelle et vibrationnelle ont été calculées à partir de tracés de Boltzmann (et confirmées par inversion d'Abel). A partir de ces températures, il est possible de calculer la section efficace d'absorption intégrée hors équilibre $\bar{\sigma}_{ij,c}(T_l^{rot}, T_l^{vib})$.

Deux méthodes s'offrent à nous pour retrouver la densité : une méthode qu'on pourrait appeler « absolue » par opposition à la seconde dite « relative ». La première méthode consiste à calculer la valeur exacte de la section efficace d'absorption intégrée afin d'en déduire la densité. La principale inconnue provient de la fonction de partition qu'on peut retrouver soit par une sommation de l'ensemble des états accessibles soit en utilisant un polynôme dont les coefficients sont répertoriées dans [Fischer et Gamache, 2002] pour la rotation et pour la vibration séparément. Un test sur nos données numériques obtenues par CFD a montré que la deuxième fonction était plus précise que la première. Pour autant, cette méthode « absolue » est bien moins fiable que la seconde « relative ». Cette seconde méthode consiste à tracer les coefficients d'absorption intégrés en fonction des sections efficaces d'absorption intégrées pour les premières raies. La valeur exacte n'est plus nécessaire et tous les termes communs sont supprimés (dont la fonction de partition). Le coefficient directeur de cette droite renvoie, en tenant compte des longueurs apparaissant dans l'équation, la densité de CO au sein du cœur isentropique. Cette méthode s'avère très précise puisque lorsque notre calcul CFD indique une densité de $2,4 \pm 0,2 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³ (la densité n'est pas parfaitement homogène), la densité retrouvée est de $2,5 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

En appliquant cette dernière méthode à nos données expérimentales, la densité de CO calculé est d'environ $1,4 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³, valeur proche de celle attendue d'après la méthode des caractéristiques qui est de $1,0 \cdot 10^{14}$ molécules.cm⁻³.

Bibliographie

- D. BAILLY, C. ROSSETTI, F. THIBAUT et R. Le DOUCEN : $^{12}\text{C}^{16}\text{O}$: Experimental Determination of the Linear Coefficient of the Herman-Wallis Factor. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 148:329–337, 1991.
- D. J. CREASEY, D. E. HEARD, M. J. PILLING, B. J. WHITAKER, M. BERZINS et R. FAIRLIE : Visualisation of a supersonic free-jet expansion using laser-induced fluorescence spectroscopy : Application to the measurement of rate constant at low temperature. *Applied Physics B*, 65:375–391, 1997.
- C. J. DASH : One-dimensional tomography : a comparison of Abel, onion-peeling, and filtered backprojection methods. *Appl. Opt.*, 31(8):1146–1152, 1992.
- S. R. DEANS : *The Transform and Applications Handbook : Second Edition*, chapitre 8 - Radon and Abel Transform. CRC Press LLC, 2000.
- B. DICK : Inverting ions images without Abel Inversion : maximum entropy reconstruction of velocity maps. *PCCP*, 16(570), 2014.
- K. DIDRICHE et T. FOLDES : High resolution spectroscopy of the Ar-D₂O and Ar-HDO molecular complexes in the near-infrared range. *The Journal of Chemical Physics*, 138, 2013.
- K. DIDRICHE, C. LAUZIN et T. FOLDES : Observation of the linear C₂H₂-N₂ van der Waals complex in the 2CH range using CW-CRDS. *Chemical Physics Letters*, 530:31 – 34, 2012.
- J. FISCHER et R. R. GAMACHE : Partition sums for non-local thermodynamic equilibrium applications. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 74(3):273 – 284, 2002.
- Georges GRANER : What can molecular spectroscopy tell us about hot bands ? *Rev. Mexicana Astron. Astrof.*, 23:79–89, 1992.
- C. LAUZIN et K. DIDRICHE : High Resolution Spectroscopic Investigation of a new van der Waals complex : C₂H₂ – Kr. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:751–754, 2011.
- D. MCCARREN et E. SCIME : Continuous wave cavity ring-down spectroscopy for velocity distribution measurements in plasma. *Review of Scientific Instrument*, 86, 2015.
- E. PAWELEC, V. CAUBET-HILLOUTOU et S. MAZOUFFRE : Fabry-Pérot lineshape analysis in an optically thick expanding plasma. *Plasma Sources Science and Technology*, 16:635–642, 2007.
- L.S. ROTHMAN, I. E. GORDON, Y. BABIKOV, A. BARBE, D. Chris BENNER, P.F. BERNATH, M. BIRK, L. BIZZOCCHI, V. BOUDON, L.R. BROWN, A. CAMPARGUE, K. CHANCE, E.A. COHEN, L.H. COUDERT, V.M. DEVI, B.J. DROUIN, A. FAYT,

- J.-M. FLAUD, R.R. GAMACHE, J.J. HARRISON, J.-M. HARTMANN, C. HILL, J.T. HODGES, D. JACQUEMART, A. JOLLY, J. LAMOUREUX, R.J. Le ROY, G. LI, D.A. LONG, O.M. LYULIN, C.J. MACKIE, S.T. MASSIE, S. MIKHAILENKO, H.S.P. MÜLLER, O.V. NAUMENKO, A.V. NIKITIN, J. ORPHAL, V. PEREVALOV, A. PERRIN, E.R. POLOVTSEVA, C. RICHARD, M.A.H. SMITH, E. STARIKOVA, K. SUNG, S. TASHKUN, J. TENNYSON, G.C. TOON, VI.G. TYUTEREV et G. WAGNER : The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 130:4–50, 2013. HITRAN2012 special issue.
- M. SNELS et G. BALDACCHINI : Shape and width of IR absorption lines of ammonia expanded in supersonic jet. *Applied Physics B*, 47:277–282, 1988.
- N. SUAS-DAVID, T. VANFLETEREN, T. FOLDES, S. KASSI, R. GEORGES et M. HERMAN : The Water Dimer Investigated in the 2OH Spectral Range Using Cavity Ring-Down Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A*, 119(39), 2015.
- G. TEJEDA, B. MATÉ, J. M. FERNÁNDEZ-SÁNCHEZ et S. MONTERO : Temperature and density Mapping of Supersonic Jet Expansions Using Linear Raman Spectroscopy. *Physical Review Letters*, 76(1), 1996.
- T. TSUJI : Hot bands of CO and the effect of vibration-rotation interaction on the solar CO spectrum. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 18:179–184, 1977.
- D. WANG, R. HU, P. XIE, J. LIU, W. LIU, M. QIN, L. LING, Y. ZENG, H. CHEN, X. XING, G. ZHU, J. WU, J. DUAN, X. LU et L. SHEN : Diode laser cavity ring-down spectroscopy for in situ measurement of NO₃ radical in ambient air. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 166:23–29, 2015.

Troisième partie
Applications et résultats

Chapitre 7

Jets libres hypersoniques et profils de raie

Sommaire

7.1	Etat de l'art	163
7.2	Simulation de spectres synthétiques	167
7.2.1	Modélisation des écoulements en 3 dimensions	167
7.2.2	Modélisation de la cavité haute finesse du spectromètre CRDS	168
7.2.3	Couplage CFD-CRDS	169
7.3	Profils de raie et structure du jet libre	170
7.3.1	Structure radiale d'un jet libre	170
7.3.2	Influence sur les transitions de basses valeurs de J	173
7.3.3	Influence sur les transitions de hautes valeurs de J	177
7.3.4	Evolution des profils de raie le long de l'axe du jet	178
7.3.5	Influence du gaz porteur	181
7.4	Conclusion	183
	Bibliographie	184

Les profils de raies enregistrés au sein de nos écoulements ont des formes inhabituelles. Ils présentent des doubles pics séparés par une concavité plus ou moins prononcée. Ces profils particuliers fournissent de précieuses informations quant à la cinématique et la structure de nos écoulements. Dans ce chapitre, nous défendrons l'hypothèse que la forme particulière des raies d'absorption obtenues le long de la ligne de visée de notre laser provient principalement de la structure périphérique des jets libres supersoniques (couche de choc et couche limite), plutôt que de la formation des complexes de van der Waals qui conduirait à une diminution du monomère sondé sur l'axe du jet et donc à un déficit d'absorption au centre des raies.

7.1 Etat de l'art

Premières observations Les premiers spectres en jet libre ont été enregistrés à la fin des années 1970 [Smalley *et al.*, 1977]. Dès le début des années 1980, des études ont mis en évidence un profil de raie particulier fort différent de celui enregistré en cellule de gaz statique.

De nombreuses analyses spectroscopiques ayant recours à des jets libres axi-symétriques rapportent un élargissement des raies accompagné de l'apparition de deux pics latéraux. C'est le cas par exemple de l'étude micro-onde d'un jet de sulfure de carbone (OCS) [Campbell *et al.*, 1981] ou l'étude infrarouge d'une détente d'ammoniac [Mizugai *et al.*, 1983]. L'augmentation de la largeur des raies a rapidement été interprétée comme étant une conséquence directe de la vitesse radiale du gaz (perpendiculaire à l'écoulement) entraînant un décalage Doppler significatif des fréquences de résonance perçues des molécules en mouvement. Ce constat est aujourd'hui pleinement admis et confirmé [Didriche *et al.*, 2007]. En revanche, l'origine des doubles pics reste sujette à débat.

Hypothèse des agrégats La contribution radiale des vitesses [Mizugai *et al.*, 1983], les distributions de densité et de température [Gaveau *et al.*, 1984], ou des effets inhérents aux techniques utilisées [Campbell *et al.*, 1981], ont été parmi les premières explications de l'apparition de ces doublets. Il faut attendre quelques années pour qu'apparaisse l'hypothèse qui est aujourd'hui privilégiée dans de nombreux articles : la condensation menant à la formation d'agrégats et entraînant la disparition des monomères par attachement avec une molécule de même nature [Bajaj *et al.*, 1989] ou avec un atome (ou une molécule) de gaz porteur [Veeken et Reuss, 1984]. Dans cette hypothèse, la divergence du faisceau moléculaire ne participe qu'à l'élargissement des raies, la formation de complexes moléculaires sur l'axe de l'écoulement est seule responsable de la dépression centrale des raies. L'axe du jet ne présentant aucune divergence, et donc une vitesse transversale nulle, cette région participe exclusivement à l'intensité du centre des raies, si bien que la disparition du monomère dans cette zone entraîne la création d'une dépression en leur centre.

Les études soutenant la thèse de la prédominance des agrégats dans l'apparition des raies à double pic n'ont pas traité l'ensemble des facteurs pouvant influencer sur leur profil. Ainsi [Veeken et Reuss, 1984], [Snels et Baldacchini, 1988] et [Didriche *et al.*, 2008] considèrent que l'augmentation de la pression de stagnation conduit

à une formation plus importante d'agrégats, mais ils ne prennent pas en compte la variation de la structure de leurs expansions supersoniques induite par cette augmentation de pression (augmentation du diamètre du cœur isentropique et des couches limites). Il en va de même pour l'étude de [Lovas et Suenram, 1987] qui, dans un premier temps, remet en question une contribution possible avancée dans l'article de [Campbell *et al.*, 1981] : le déphasage Doppler, inhérent à la technique FP-FTMW¹. Sans l'éluder totalement, Lovas et Suenram placent cette explication au second plan, derrière la formation d'agrégats. Ces derniers remarquent en effet que le profil de la transition rotationnelle 1-0 de la molécule OC³⁴S qu'ils observent est plus ou moins creusé suivant le type de gaz porteur utilisé. Cette dépression est d'autant plus importante que le gaz porteur est polarisable, et donc qu'il est en mesure de former une liaison de van der Waals avec OCS. Bien que les auteurs ne le mentionnent pas, il est à souligner cependant que les masses des différents gaz porteurs utilisés (de l'hélium au krypton) sont très différentes et induisent nécessairement des modifications de la structure du jet. Cet impact de la structure de l'écoulement – et en particulier de l'enveloppe périphérique du jet – sur le signal mesuré est ici ignoré. Un autre effet intéressant est également passé sous silence. Il découle directement de la technique utilisée : l'effet Autler-Townes (voir [Autler et Townes, 1955] et [Ahmed *et al.*, 2012]) qui a été initialement mis en évidence sur la transition rotationnelle 2-1 de la molécule OCS. Ce phénomène est un effet Stark dynamique dans le sens où l'oscillation du champ exciteur joue le rôle dominant. L'application d'un champ électromagnétique oscillant (ici micro-onde) suffisamment intense va lever la dégénérescence des niveaux rotationnels. Ces sous-niveaux vont participer à la transition entraînant un dédoublement (voir détriplement) résultant d'oscillations de Rabi de la transition étudiée. L'effet Autler-Townes induit un profil lorentzien des raies (voir [Delsart et Keller, 1976] et [Ghafoor, 2011]), or les raies enregistrées par Lovas et Suenram se caractérisent précisément par une base très large et un sommet étroit. Cette levée de dégénérescence serait également une origine plausible de l'intensité nulle caractérisant le centre de certaines raies (voir [Douglass *et al.*, 2003]). La largeur du dédoublement est en effet proportionnelle à la racine carrée de l'intensité de l'onde électromagnétique source et peut conduire à une séparation complète des sous-composantes de la transition. Malheureusement, Lovas et Suenram ne fournissent pas d'information sur l'intensité de leur source, empêchant ainsi toute conclusion définitive en ce sens.

Corrélation de la signature d'agrégats avec les profils de raie Sauf erreur de notre part, force est de constater qu'il n'y a pas d'études corrélant de façon claire l'apparition de doubles pics et la formation de complexes moléculaires. Certains articles font référence à des analyses confirmées par spectrométrie de masse telles que celles de [Barth et Huisken, 1987]. Cet article démontre bien la présence de complexes moléculaires mais les spectres enregistrés par CARS² dans ce même article, présentent des doubles pics non pas issus de la disparition du monomère mais

1. Acronyme anglais (Fabry-Perot - Fourier Transform MicroWave) décrivant un spectromètre micro-onde à transformée de Fourier associée à une cavité Fabry-Perot également connu sous le nom de spectromètre de Balle-Flygare.

2. Coherent Anti-Stokes Raman Spectroscopy

de la signature d'un multimère accolé à une raie du monomère.

L'étude de Didriche et al. [Didriche *et al.*, 2008] a le mérite de présenter à la fois des profils de raies atypiques et une signature claire du dimère de l'acétylène ; malheureusement les raies à double pic sont obtenues en jet axisymétrique alors que les dimères sont formés dans un jet planaire issu d'une buse en fente.

La détection de complexes n'a jamais été corrélée avec l'apparition d'une dépression au centre des raies, une même expérience n'a pu engendrer à la fois des raies à double pic et la poussée de signaux provenant d'agrégats. Il n'existe par conséquent aucune étude quantitative reliant ces deux observations. Nous ne remettons pas en question la formation d'agrégats au sein des écoulements supersoniques mais leur prévalence dans l'explication de la diminution d'intensité engendrant une forme de double pic. D'autres facteurs sont à considérer pour expliquer de tels profils. Il nous semble intéressant de commenter en détail quelques études antérieures pour recenser les hypothèses qui ont été émises mais également pour mettre en lumière quelques points laissés dans l'ombre.

Critique de l'hypothèse des agrégats L'examen de la littérature sur les profils de raie atypiques enregistrés en jet axisymétrique nous amène à émettre deux critiques valables pour l'ensemble des articles recensés précédemment :

- **Formation d'agrégat sur l'axe du jet** : Ces études considèrent en effet l'axe du jet supersonique comme une région de densité élevée comparative-ment au reste du cœur isentropique. Cette densité axiale supposément élevée, combinée à une très faible température, est alors à l'origine d'une condensation non négligeable du gaz spectroscopiquement actif sur l'axe du jet. La formation d'agrégats n'est pas à exclure mais elle n'est certainement pas localisée sur le seul axe du jet car nos simulations numériques montrent que la densité de la zone de silence est quasiment identique sur toute la ligne de visée perpendiculaire à l'axe de l'écoulement. Il n'y a donc aucune raison pour que la condensation des molécules se limite au seul axe du jet.
- **Jet résumé au coeur isentropique** : aucune des études auxquelles nous avons pu avoir accès ne s'intéresse à la contribution des couches limites, se concentrant uniquement sur le cœur isentropique.

Explications alternatives Même si elles ne considèrent pas explicitement l'impact des couches limites et se concentrent sur la seule influence du cœur isentropique, quelques études expérimentales attribuent la forme des raies à la structure du jet et aux gradients de pression et de température qui le caractérisent, plutôt qu'à la formation d'agrégats [Campbell et Lovas, 1993] et [Thorpe *et al.*, 2009]. La première réunit deux protagonistes déjà cités plus haut et qui avaient abouti séparément à des conclusions opposées.

L'article de Campbell et Lovas met en avant les spécificités du spectromètre Balle-Flygare. En mettant en relation les profils de raie et le délai pour sonder l'expansion après ouverture de la vanne du réservoir, il arrive à la conclusion que la forme des raies provient principalement de la distribution de la densité et des gradients de température. L'article initial décrivant le spectromètre Balle-Flygare

[Balle et Flygare, 1981] avait déjà fait mention, sans en apporter la preuve, de la relation entre la distribution de la densité et l'intervalle des temps de déclenchement.

L'étude récente de Thorpe *et al.*, menée à l'aide de la spectroscopie par peigne de fréquences femtosecondes, est intéressante dans le sens où elle prend à contre-pied l'ensemble des études citées ici. Les raies de basses valeurs de J enregistrées sur l'axe du jet présentent non pas une dépression au centre mais au contraire une augmentation d'intensité. Cette intensité diminue en s'éloignant de l'axe jusqu'à faire apparaître une dépression commune à tous les articles précités. Ces observations résultent ici de la distribution de la densité au sein du jet plus importante au centre de l'écoulement. L'origine de ce surplus d'intensité au centre pourrait résulter, comme pour l'article cité précédemment, de l'intervalle de temps entre l'ouverture de la vanne du réservoir et l'activation du faisceau sonde ; information non précisée dans cette étude. Ces deux travaux remettent en cause l'explication des complexes moléculaires dans la forme des raies à double pic.

Etudes théoriques Certaines études théoriques, reposant sur la modélisation de spectres synthétiques, ont mis en lumière la présence de cette forme particulière de raie sans avoir forcément recours à la formation de multimères [Campbell *et al.*, 1981], [Gaveau *et al.*, 1984], [Ramos *et al.*, 2009]. Ces simulations ne modélisent que le coeur isentropique car elles reposent sur les équations d'Euler incapable de reproduire les propriétés thermodynamiques des couches visqueuses. Tout comme les études expérimentales citées plus haut, aucune modélisation ne traite de l'influence des couches limites sur le profil des raies.

Outre Campbell *et al.* [Campbell *et al.*, 1981] qui utilisent leur propre équation menant à une distribution arbitraire de la densité, les autres études ([Gaveau *et al.*, 1984] et [Ramos *et al.*, 2009]) reposent sur la méthode des caractéristiques permettant de retrouver les valeurs des paramètres thermodynamiques le long de l'axe de l'écoulement (cf éq. 1.47, 1.48 et 1.49). La densité, et par suite l'ensemble des paramètres thermodynamiques, en dehors de l'axe du jet se déduit ainsi très facilement de la densité sur l'axe donnée par l'équation 5.12. Or pour ces dernières, l'apparition de raies présentant un double pic n'est rendu possible qu'en transformant cette équation pourtant validée expérimentalement dans de nombreuses conditions. La modification s'effectue par l'intermédiaire du changement de la valeur du coefficient ϕ (coefficient relié au γ servant à ajuster la distribution de la densité aux résultats obtenus par la méthode des caractéristiques) qui est soit modifié afin de correspondre aux raies expérimentales [Ramos *et al.*, 2009], soit tout bonnement supprimé en retirant le terme le contenant [Gaveau *et al.*, 1984]. Outre ces libertés quant à une équation bien établie, nous pouvons reprocher à ces trois études de n'estimer que très grossièrement les limites spatiales du coeur isentropique.

Il est à souligner que d'un point de vue purement mathématique, cette expression analytique de la répartition de la densité au sein de la zone de silence ne permet pas de reproduire la forme en double pic. Ceci conduit Gaveau et Martin d'une part, et Ramos *et al.* d'autre part, à en modifier la forme. Gaveau et Martin justifient cette modification de la densité par la présence d'agrégats. Ramos *et al.* ne peuvent utiliser le même argument car dans leur cas, la zone sondée, proche du réservoir, présente des températures encore relativement élevées et donc peu propices à la formation

de complexes moléculaires. Ils concluent par conséquent que la forme de la densité établie sur la base de la méthode des caractéristiques est tout simplement fautive dans certaines conditions.

7.2 Simulation de spectres synthétiques

Dans le but d'investiguer l'origine de nos profils de raie, nous avons développé un programme permettant de coupler les simulations de nos écoulements à une modélisation de la cavité haute finesse de notre spectromètre CRDS. La simulation de nos écoulements sera effectuée ici par l'intermédiaire du programme Fluent - Ansys15. En effet, bien que nos résultats provenant d'OpenFOAM soit à ce jour les seuls capables de reproduire fidèlement les propriétés thermodynamiques de notre écoulement le long de l'axe du jet, l'évolution de ces propriétés perpendiculairement à cet axe entraîne de nombreuses fluctuations (instabilités numériques) compliquant l'interprétation de l'origine des spectres observés.

Une autre raison nous a incité à utiliser Fluent. L'intensité des raies observées dépend de la température rotationnelle. OpenFOAM conduit à une température de translation qui est en bon accord avec celle qui est obtenue par la méthode des caractéristiques. Comme attendu, cette température est inférieure de 10K (avec l'argon en tant que gaz porteur) à la température rotationnelle extraite des spectres expérimentaux. Par contre, Fluent renvoie une température translationnelle légèrement surestimée, et qui s'avère être relativement proche de la température de rotation mesurée. Ainsi, les intensités des spectres sont-elles mieux reproduites en utilisant les valeurs générées par Fluent, et c'est pourquoi nous les avons préférées. Il conviendrait bien entendu d'utiliser un modèle capable de gérer le découplage entre degrés de liberté interne, chose qui ne peut être faite ni par OpenFOAM, ni par Fluent.

7.2.1 Modélisation des écoulements en 3 dimensions

A partir de nos simulations 2D prenant en compte la symétrie axiale de nos expansions, nous allons extrapoler les paramètres thermodynamiques en 3D. La vitesse est la seule grandeur vectorielle de nos simulations. Les deux composantes définissant cette vitesse (axiale et radiale) ne vont pas être traitées de la même manière. Alors que la composante axiale peut être appréhendée comme une grandeur scalaire, la composante radiale nécessite une rotation vis-à-vis de l'axe de l'écoulement. Ainsi la symétrie de révolution est respectée, l'ensemble des vecteurs vitesses peuvent être caractérisés par leur direction vis-à-vis de l'axe de l'écoulement. Cette simulation est découpée en petites cellules cubiques à l'intérieur desquelles les paramètres sont supposés homogènes. L'arête d'une cellule est ici égale à 10 μ m, taille en-dessous de laquelle le maillage n'a plus d'influence sur la forme des raies obtenues.

7.2.2 Modélisation de la cavité haute finesse du spectromètre CRDS

La modélisation de la cavité haute finesse du spectromètre CRDS s'appuie sur l'élaboration d'une matrice 3D qui reproduit l'extension spatiale et la distribution en intensité du faisceau laser.

Nos deux miroirs de très haute réflectivité possèdent chacun un rayon de courbure R de 1 mètre et sont séparés d'une distance L de 80 cm. La longueur de Rayleigh, distance à partir du waist³, c'est-à-dire l'axe du jet dans notre cas, sur laquelle le laser peut être considéré comme non divergent, est d'environ 50 cm dans cette configuration (voir éq. 7.1).

$$z_R = \sqrt{\frac{L(R-L)^2(2R-L)}{(2R-2L)^2}} \quad (7.1)$$

Cette distance est bien plus grande que la largeur de nos écoulements (typiquement de 10 cm), nous pouvons donc par souci d'économie de temps de calcul, ignorer la divergence du faisceau. Des caractéristiques de la cavité optique, nous pouvons également déduire le rayon du faisceau à l'intérieur de la chambre qui est donc égal au waist w_0 , c'est-à-dire, environ 500 μ m (voir éq. 7.2).

$$w_0 = \sqrt{\frac{\lambda z_R}{\pi}} \quad (7.2)$$

où λ est la longueur d'onde du laser (environ 1600nm). Le coefficient d'absorption est généralement calculé le long de l'axe du laser en supposant que ce dernier est infiniment fin (voir éq. 6.6). Notre calcul numérique prend en compte l'extension spatiale du faisceau sonde intracavité (suivant les deux composantes x et y perpendiculaires à l'axe z du laser). La répartition en intensité de notre laser adopte un profil gaussien et nous injectons seulement le mode propre de la cavité (TEM_{00}) correspondant à celui que nous enregistrons expérimentalement. L'intensité absolue n'a aucune importance, l'intensité relative suffit à discriminer les régions participant à la construction du profil des raies. Cette distribution est normalisée par une sommation sur l'ensemble des cellules d'un plan $x0y$ donné, remplaçant ainsi le facteur de normalisation $\sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w_0}$ de l'équation continue (voir éq. 7.3).

$$I(x, y) = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{w_0} e^{-\frac{x^2+y^2}{w_0^2}} \quad (7.3)$$

L'équation $G(x,y)$ suivante modélise la répartition de l'intensité de notre simulation numérique :

$$G(x, y) = \left(\frac{e^{-\frac{x^2+y^2}{w_0^2}}}{\sum_{x,y} e^{-\frac{x^2+y^2}{w_0^2}}} \right)^2 \quad (7.4)$$

3. rayon minimal du faisceau

Les forts gradients observés dans le plan $x0y$ de nos écoulements pourraient déstabiliser la répartition gaussienne initiale de l'intensité du faisceau sonde. Mais ce phénomène est en réalité négligeable et n'est pas pris en compte au sein de nos simulations.

7.2.3 Couplage CFD-CRDS

Il s'agit à présent de faire interagir la matrice 3D de notre écoulement avec une matrice 3D représentant le faisceau traversant notre gaz.

Nul besoin ici de simuler les multiples réflexions subies par les photons à l'intérieur de la cavité de très haute finesse et donc de calculer le temps de ring-down pour retrouver les coefficients d'absorption⁴. Ces coefficients peuvent être directement calculés pour chaque cellule (de coordonnée xyz) à partir des données de température T_{xyz} et de densité n_{xyz} obtenues par CFD et des informations tirées de la base de donnée HITRAN pour les propriétés du gaz étudié, notamment sur la section efficace d'absorption intégrée $\bar{\sigma}(\tilde{\nu}_{ij}, T_{xyz})$ (voir section 2.2).

Il suffit alors d'habiller le coefficient d'absorption de chaque cellule par le profil qui convient (ici gaussien g_D) (cf. éq.2.19) en prenant en compte l'effet de la vitesse transversale par l'intermédiaire du terme $\tilde{\nu}'_{ij}$ (cf. éq.2.20).

Le profil final est obtenu par sommation de la contribution de chaque tranche traversée par le faisceau (région perpendiculaire à l'axe du laser) pondérée par la distribution gaussienne de l'intensité $G(x, y)$ et par le rapport entre la longueur d'une cellule suivant l'axe z et la distance entre les deux miroirs ($\frac{\delta z}{L}$) comme énoncé précédemment pour expliquer les spectres obtenus par CRDS (cf. éq.6.6).

$$\alpha_{sim}(\tilde{\nu}) = \sum_z \left(\sum_{x,y} n_{xyz} \bar{\sigma}(\tilde{\nu}_{ij}, T_{xyz}) g_D(\tilde{\nu} - \tilde{\nu}'_{ij}) \frac{\delta z}{L} G(x, y) \right) \quad (7.5)$$

Le calcul du coefficient d'absorption pour différents nombres d'onde permet de remonter au profil de chaque transition. Une illustration du couplage CFD-CRDS est donnée figure 7.1.

4. Cette procédure a précédemment été employée, renvoyant des résultats similaires à ceux de la présente étude, mais entraînant des temps de calcul infiniment plus longs (voir [Suas-David, 2012])

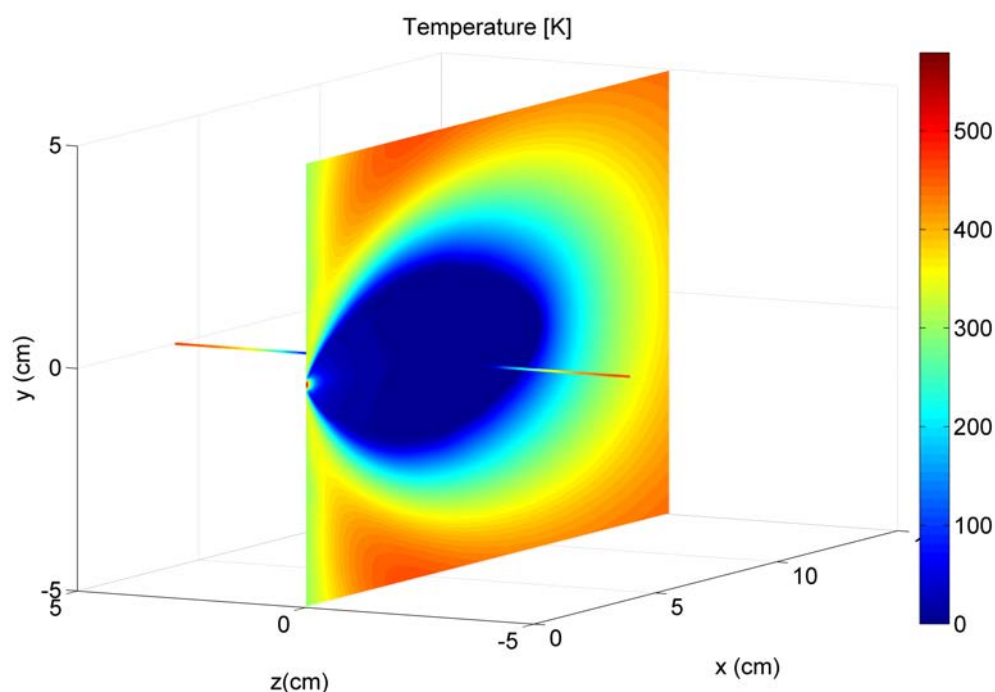


FIGURE 7.1 – Illustration du couplage numérique de l’expansion hypersonique avec le faisceau du spectromètre CRDS. Il s’agit d’une coupe du jet 3D représentant la répartition de température, traversée perpendiculairement par le faisceau laser habillé par les températures rencontrées par ce dernier.

7.3 Profils de raie et structure du jet libre

7.3.1 Structure radiale d’un jet libre

Comme indiqué plus haut, nous utilisons une modélisation effectuée sous Fluent s’arrêtant à 50 mm de la sortie de l’injecteur (fig. 7.2). Nous nous limitons à une largeur de 10cm (± 5 cm par rapport à l’axe de l’écoulement) correspondant à la distance entre les deux tubes purgés à l’azote qui prolongent la cavité haute finesse à l’intérieur de la chambre limitant ainsi l’extension de la région absorbante. Il s’agit donc de la véritable distance parcourue par le laser au sein du jet.

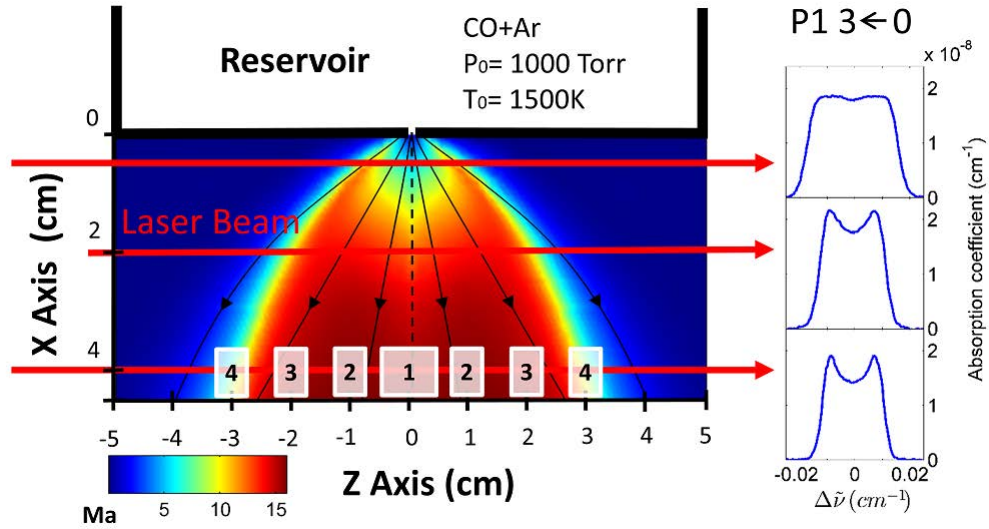


FIGURE 7.2 – Répartition du nombre de Mach dans un écoulement d'argon et de CO initialement à 1500 K. Les flèches rouges représentent le passage du faisceau laser et les lignes noires les lignes de courant. Sur le côté droit est tracé la raie expérimentale P1 pour trois positions différentes du laser : 5, 20 et 40 mm.

Les conditions expérimentales sont celles que nous avons définies précédemment comme notre expérience type. Celles-ci sont rappelées dans le tableau 7.1.

Débits volumiques standards injectés (slm)	Q_{Ar}	19
	Q_{CO}	1
	Q_{N_2}	3
Puissance appliquée au barreau	I (A)	80
	U (V)	18.8
Pressions mesurées (Torr)	P_{i0}	1010
	P_{ch}	0.077

TABLE 7.1 – Données expérimentales sur lesquelles reposent nos simulations numériques.

Nous nous concentrerons ici sur la position du laser conduisant à la dépression centrale maximale de la raie P1, c'est-à-dire à une position de 40 mm par rapport à la sortie de l'injecteur. En comparant les raies expérimentales avec les raies simulées, nous constatons une très bonne concordance aussi bien au niveau de la forme des raies que de leur amplitude (fig. 7.3). Nous n'obtenons bien entendu pas un accord parfait puisque les très basses températures rotationnelles enregistrées (environ 15 K), qui jouent un rôle crucial pour les transitions prenant naissance sur un niveau de basse énergie, ne coïncident pas totalement avec les températures translationnelles simulées. Signalons que les fonctions de partitions utilisées n'ont pas été vérifiées pour des températures inférieures à 70 K (voir [Gamache *et al.*, 2000]) mais les erreurs restent limitées sur des valeurs aussi faibles.

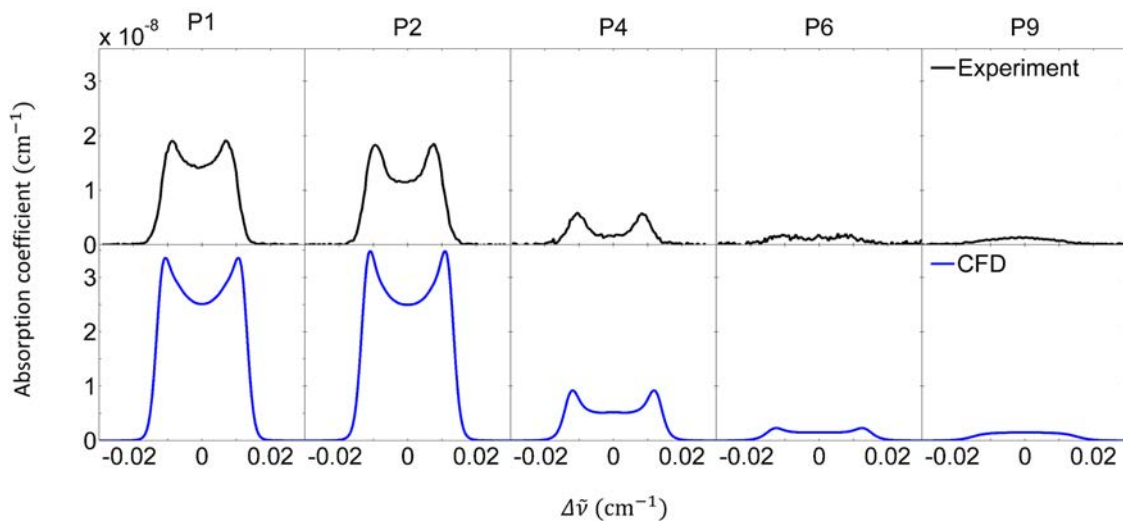


FIGURE 7.3 – Raies expérimentales et synthétiques correspondant à une distance de 40 mm entre laser et sortie d’injecteur.

Le tracé des paramètres thermodynamiques le long de l’axe du laser (fig. 7.4) permet de délimiter les différentes couches constituant notre jet supersonique. Au centre, nous retrouvons le cœur isentropique qui se caractérise par une augmentation de son nombre de Mach le long de la ligne de visée perpendiculaire à l’axe du jet. Cette augmentation est un effet purement géométrique (le gaz situé de part et d’autre de l’axe a parcouru une distance plus grande depuis l’injecteur, son nombre de Mach est donc plus élevé). Cette zone de silence définie par une viscosité (presque) nulle est entourée par des couches de choc dont le premier effet est une légère diminution de la vitesse transversale. En continuant au sein de ces régions visqueuses, cette décélération se poursuit jusqu’à la frontière des couches de cisaillement qui correspond à l’effondrement de la vitesse transversale. Les couches de cisaillement prennent leur origine dans les frottements entre le jet et le gaz résiduel (non représenté car se situant au delà de la zone sondée ici).

Les zones que nous allons principalement étudier, également reportées sur la figure 7.2, sont numérotées de 1 à 4. Chacune de ces quatre zones occupe une position clef au sein du jet pour expliquer nos profils de raie :

- 1 : le centre du cœur isentropique,
- 2 : la région périphérique du cœur isentropique limitée par la couche de choc,
- 3 : le début de la région visqueuse,
- 4 : le début de la couche de cisaillement.

La simulation nous autorise à étudier séparément l’influence de chaque région de l’écoulement. Nous allons donc évaluer la contribution de chacune de ces régions dans la construction d’une raie de basse valeur de J (P1) qui présente une forme en double pic et d’une raie de haute valeur de J (P9) pour laquelle seul un plateau est observé.

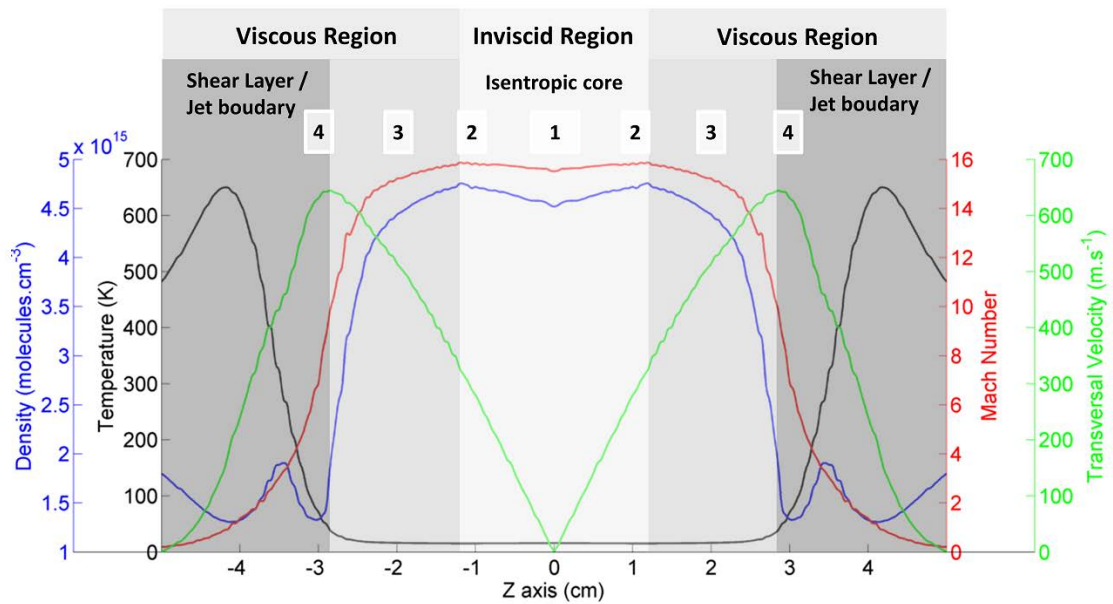


FIGURE 7.4 – Evolution des paramètres thermodynamiques le long de l'axe du laser.

7.3.2 Influence sur les transitions de basses valeurs de J

Les raies issues des niveaux d'énergie les plus bas dépendent majoritairement de la contribution du gaz froid. Le profil de ces raies reflète donc majoritairement les conditions thermodynamiques provenant du cœur isentropique et du début des couches limites où la température n'a pas encore augmenté de façon significative.

Les simulations de la bande de rotation-vibration $3 \leftarrow 0$ correspondant à chacune des quatre zones prises séparément sont relativement similaires pour les trois premières (fig. 7.5). Les rapports d'intensités des raies et les amplitudes des bandes sont en effet très voisines, ce qui s'explique par une relative uniformité des paramètres thermodynamiques, comme le montre bien la figure 7.4. Seule la quatrième zone se différencie du fait d'une baisse importante de la densité et d'une augmentation de la température au sein des couches de cisaillement.

Si nous nous attachons au zoom effectué sur la raie P1, la région 1 (i.e. le centre du jet) renvoie une seule gaussienne qui reflète la faible divergence du gaz le long de l'axe. Les trois autres régions présentent deux gaussiennes distinctes dont l'écart augmente avec la distance à l'axe. C'est une conséquence directe de l'augmentation de la vitesse transversale, comme nous le montre la figure 7.4, qui induit un effet Doppler croissant.

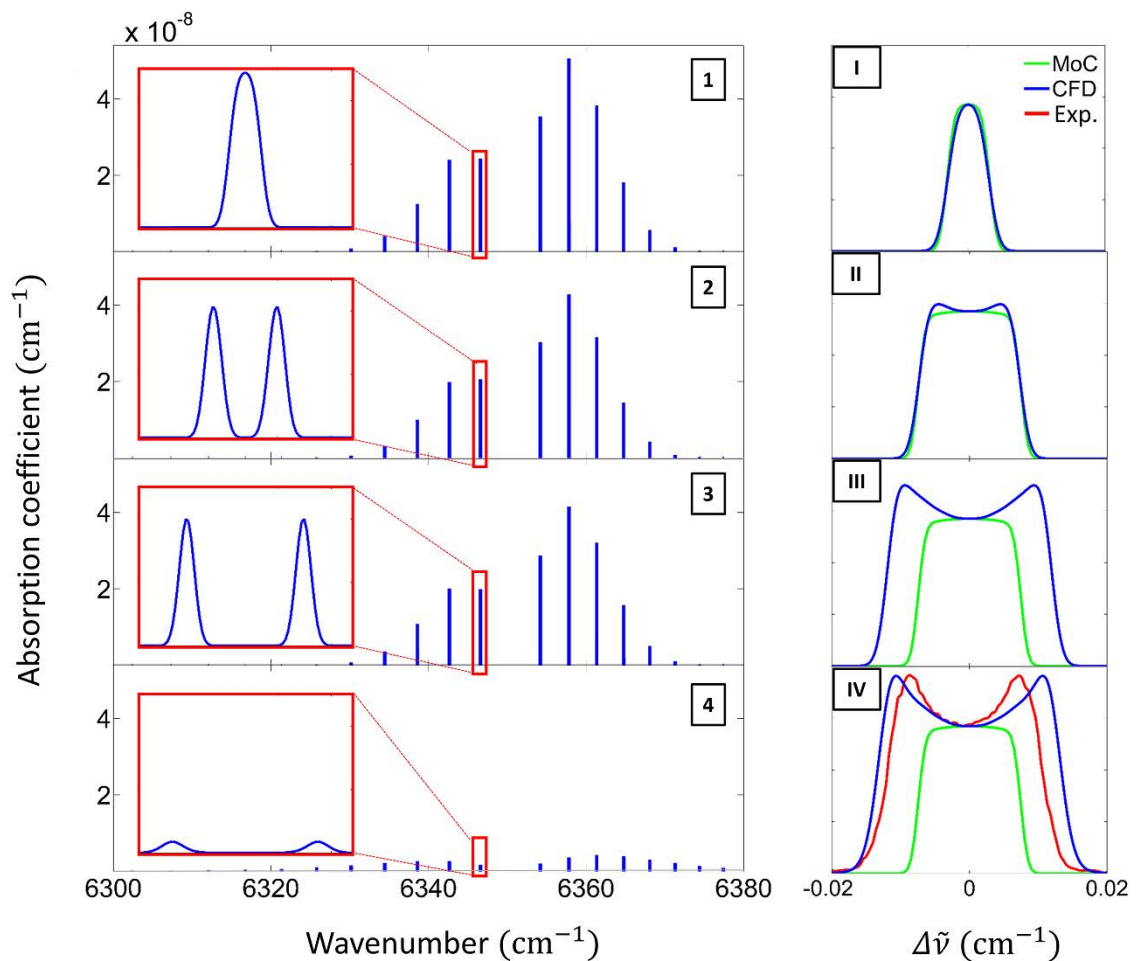


FIGURE 7.5 – A gauche, la bande rovibrationnelle $3 \leftarrow 0$ est simulée pour 4 zones spécifiques de la structure du jet libre à 40 mm de la sortie du réservoir. Pour ces quatre zones, un zoom sur la raie P1 permet de visualiser l'évolution de la forme des raies associée à chacune d'entre elles. A droite, 4 régions définies par des chiffres romains reprennent les zones décrites précédemment auxquelles s'ajoutent les espaces libres entre chacune d'elles. Le spectre synthétique obtenu par CFD (en bleu) y est comparé avec la méthode des caractéristiques (MoC) (en vert) et la raie expérimentale (en rouge).

La figure 7.6 met en évidence ce décalage par effet Doppler qui dépend de la zone de l'écoulement considérée. Quand on s'écarte de l'axe du jet, ce décalage augmente linéairement dans un premier temps, puis il se fait plus progressif au fur et à mesure que l'on se rapproche des couches périphériques du jet. Si nous avons poursuivi en étudiant une région au-delà de la zone 4, nous aurions même observé une diminution de l'écart entre les deux gaussiennes.

Les tracés identifiés par un chiffre romain sur la figure 7.5 correspondent aux différentes régions définies plus haut, enrichies des zones situées entre ces dernières (et au-delà pour la IV). Ainsi par exemple, la zone II inclut la région s'étendant du centre de l'axe du jet jusqu'à la fin de la zone 2. Nous notons pour la région I un très

bon accord entre la méthode des caractéristiques et le calcul CFD. Les profils MoC et CFD commencent à diverger au sein de la région II, où l'on voit apparaître deux pics satellites latéraux dont la contribution devient très marquée quand les régions externes du jet sont prises en compte (régions III et IV). La dépression de la raie (CFD) associée à la région II, s'explique d'après les simulations CFD (voir fig. 7.7) par une valeur de la densité légèrement inférieure sur l'axe de l'écoulement. Ceci est inattendu et en contradiction avec la méthode des caractéristiques, très fiable pour décrire la partie centrale non visqueuse de l'écoulement (fig 7.8)). Il s'agit plus vraisemblablement d'un artefact numérique provenant de Fluent qui ne gère pas convenablement les conditions axisymétriques. L'origine de cet artefact, également observé dans nos simulations OpenFOAM (voir fig. 8.1a) ainsi que chez [Maté *et al.*, 2001], est expliquée à la page 101. Au-delà, de la région II, il ne convient plus de faire référence à une dépression (numérique) mais à l'émergence de pics satellites latéraux très marqués.

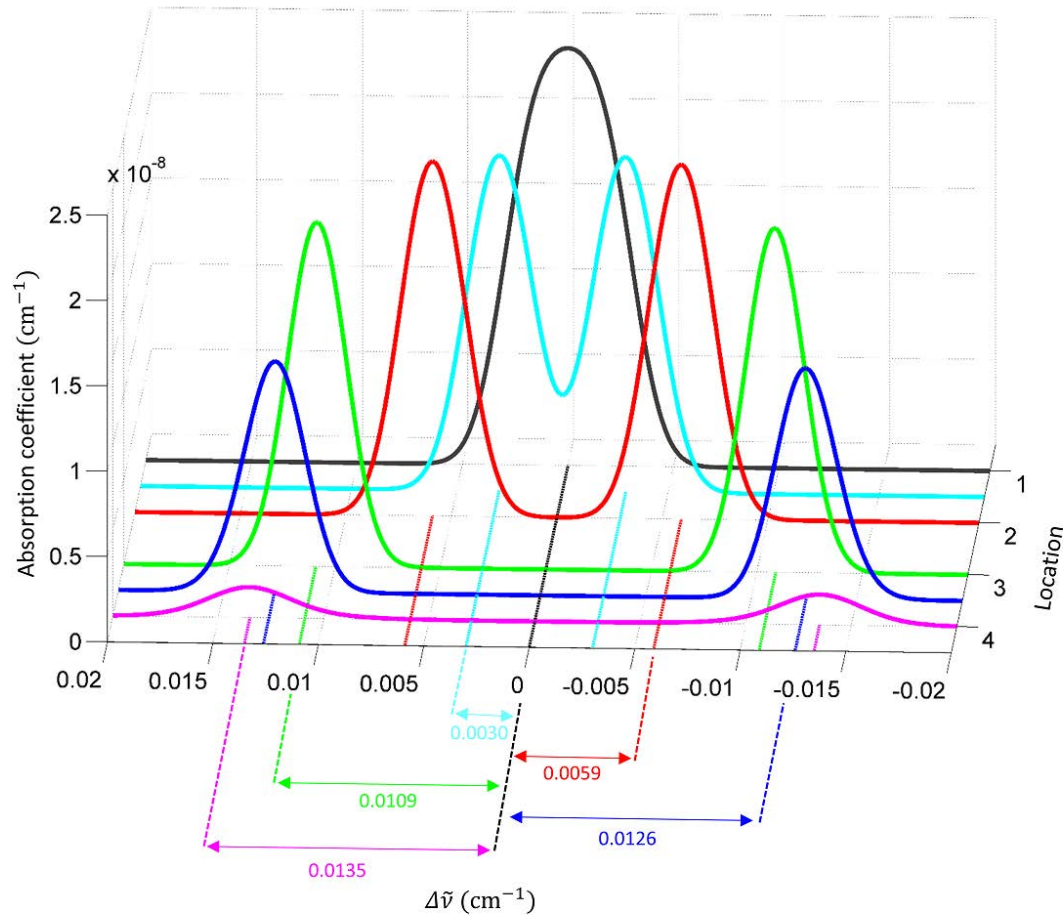


FIGURE 7.6 – Représentation 3D du profil de la raie P1 au sein des régions isolées pour notre étude (1 à 4) auxquelles s'ajoutent quelques zones intermédiaires. Cette figure met en évidence une évolution non linéaire de l'écart entre les gaussiennes correspondant aux deux composantes Doppler.

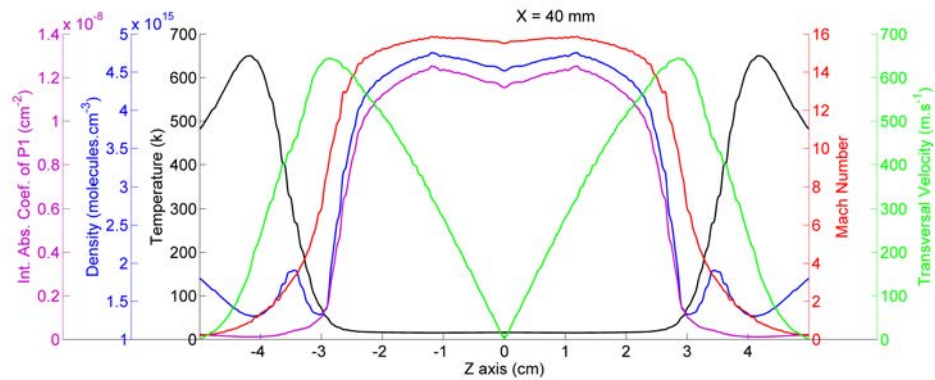


FIGURE 7.7 – Evolution des paramètres thermodynamiques le long de l'axe du laser à 40 mm de la sortie du réservoir auquel on a superposé le coefficient d'absorption intégré de la raie P1 (en violet). Nous remarquons que l'évolution de ce coefficient d'absorption est fortement liée à celle de la densité au sein du cœur isentropique.

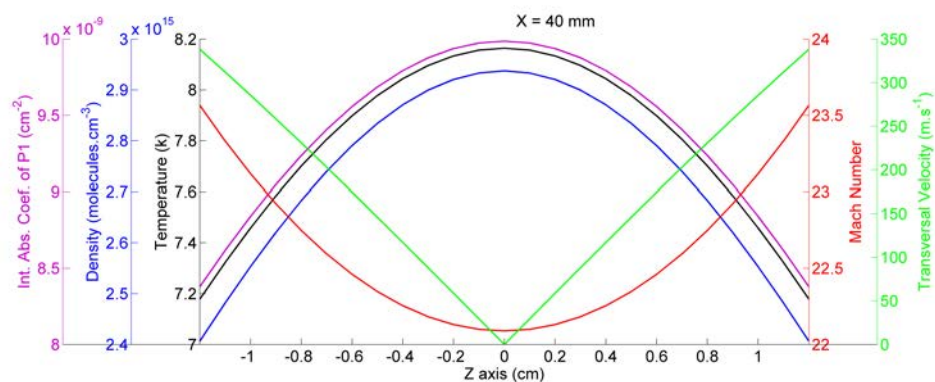


FIGURE 7.8 – Evolution des paramètres thermodynamiques de l'écoulement et du coefficient d'absorption intégré de la raie P1 le long de l'axe du laser à 40 mm obtenue par les équations déduites de la méthode des caractéristiques. Les limites de l'axe des abscisses correspondent à la limite du cœur isentropique déduite des calculs CFD.

Les simulations montrent que c'est la région 3 qui est principalement responsable de l'apparition de ces pics. Cette région est caractérisée par une température qui reste très basse, une diminution limitée de la densité et une décélération continue de la vitesse transversale. C'est donc ce dernier paramètre, la vitesse transversale, qui joue le premier rôle dans le profil de notre raie. Malgré une vitesse transversale maximale, la région 4 quant à elle, du fait de l'action combinée de l'augmentation de la température et de la diminution drastique de la densité, ne contribue que de façon très marginale à l'intensité des pics latéraux de la raie.

C'est donc la région visqueuse située entre le cœur isentropique et les couches de cisaillement (zone 3), caractérisée par une décélération entraînant une accumulation de l'intensité dans les zones périphériques de la raie, qui est la principale responsable de la structure à double pic des transitions de basses valeurs de J . Cette région, outre l'évolution de sa vitesse radiale, présente les conditions propices à la construction du profil d'une raie de J faible : une densité élevée associée à une très basse température.

7.3.3 Influence sur les transitions de hautes valeurs de J

La figure 7.9 et 7.10 montrent que le cœur isentropique n'a aucune influence sur la raie P9. Contrairement à la raie P1, le profil de la raie P9 résulte des conditions qui règnent dans les couches de cisaillement, sièges d'une élévation significative de la température qui affecte les transitions issues de niveaux à plus hautes valeurs de J .

Ainsi, les trois premières zones n'ont quasiment aucune incidence sur l'intensité de la raie P9. La zone 4 correspondant au maximum de vitesse radiale ne présente pas deux pics séparés, comme vu précédemment avec la raie P1, mais un plateau du fait du recouvrement des gaussiennes fortement élargies sous l'action des hautes températures. Nous avons ajouté une nouvelle zone (5) à 4 cm de l'axe du jet et de même extension spatiale que les 4 autres. Cette zone présente une gaussienne centrée avec une amplitude dépassant de loin celle des régions précédentes. La faible densité est ici compensée par la haute température avoisinant les 700 K.

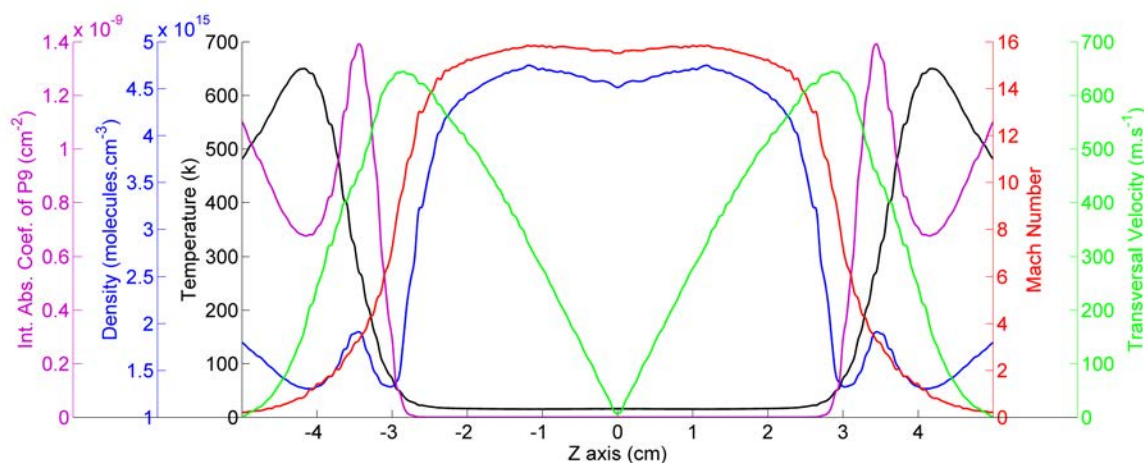


FIGURE 7.9 – Evolution des paramètres thermodynamiques de l'écoulement et du coefficient d'absorption intégré de la raie P9 le long de l'axe du laser à 40 mm de la sortie de l'injecteur.

Les paramètres thermodynamiques rencontrés au sein de la couche de cisaillement conduisent au profil de la raie P9 reportée sur la figure 7.3.

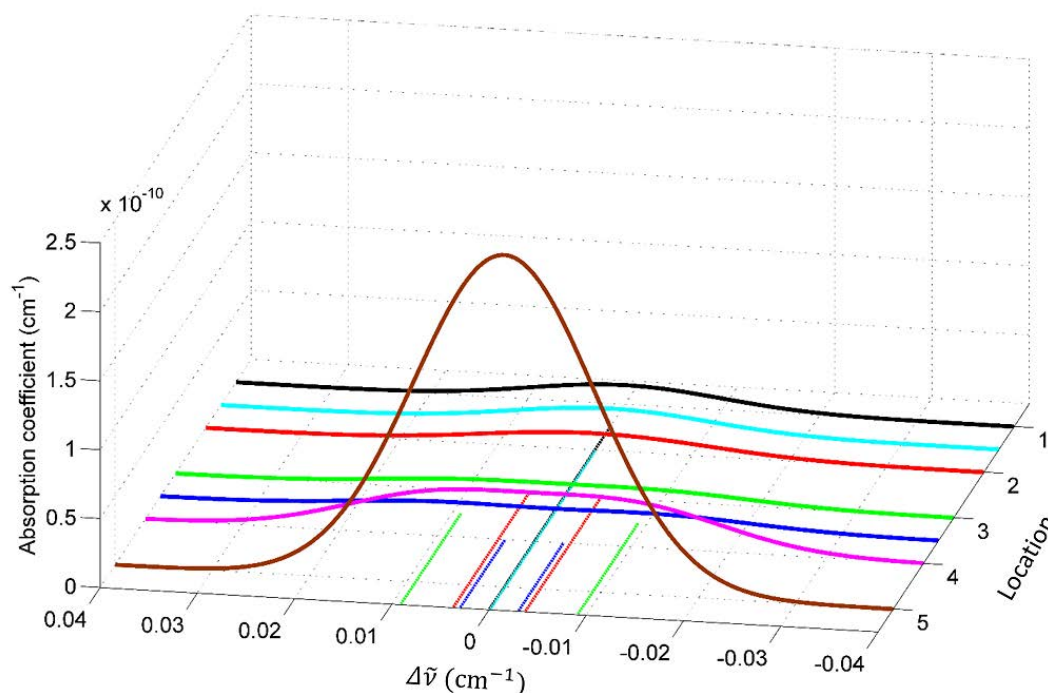


FIGURE 7.10 – Contribution au coefficient d’absorption de la raie P9 des différentes régions de l’écoulement le long de l’axe du laser (situé à 40 mm de la sortie de l’injecteur).

7.3.4 Evolution des profils de raie le long de l’axe du jet

L’extension spatiale des différentes couches composant nos écoulements évolue différemment le long de l’axe du jet. Alors que la longueur effective d’absorption des couches visqueuses augmente en s’éloignant du réservoir, le cœur isentropique présente un diamètre maximal à 20mm avant de diminuer (voir fig. 7.11).

L’évolution du profil de la raie P1 le long de l’écoulement (fig. 7.13) nous amène à deux constatations : la largeur de la raie diminue avec la distance et l’amplitude des pics latéraux présente un maximum à 40 mm de la sortie du réservoir. La largeur importante de la raie mesurée en sortie d’injecteur indique une vitesse transverse très élevée de l’ordre de 1000 m.s^{-1} (voir fig. 7.12). Ces vitesses transverses dépendent de la vitesse limite (voir éq. 1.34) de l’écoulement et des directions empruntées par les molécules qui sont visualisées par les lignes de courant (celles-ci sont confondues aux trajectoires en régime permanent). Les lignes de courant excentrées présentent une divergence maximale en sortie de réservoir comme le montre la figure 7.2.

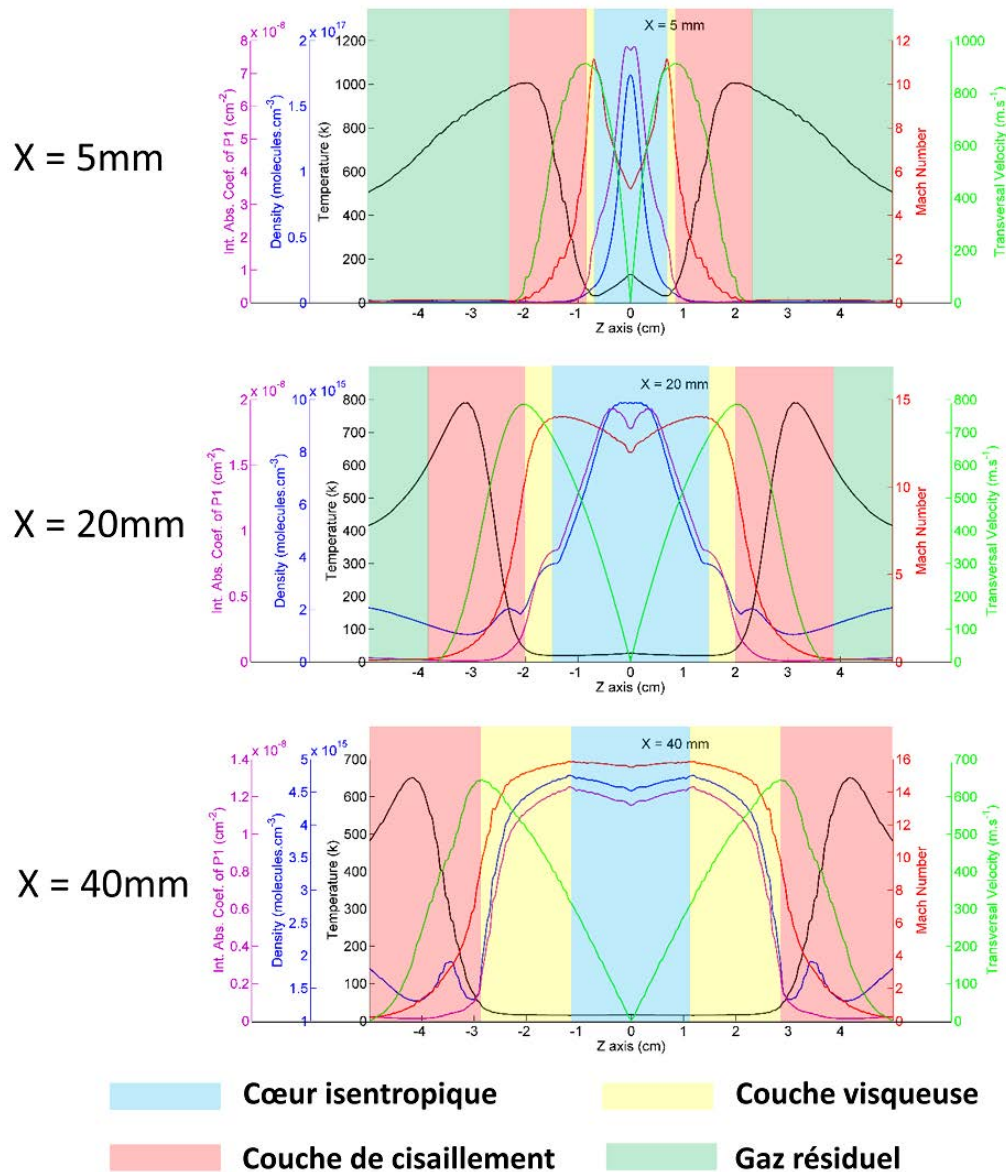


FIGURE 7.11 – Extension spatiale des différentes couches composant notre jet hypersonique à différentes distances de sortie de l’injecteur. Ces différentes parties sont repérées grâce à l’évolution des paramètres thermodynamiques rencontrés par le laser. Alors que la largeur du cœur isentropique diminue après 20mm, les couches visqueuses continuent de s’accroître, jouant un rôle déterminant dans l’apparition des pics latéraux pour les raies de faibles valeurs de J .

La profondeur du creux au centre de la raie P1 est corrélée à l’extension spatiale de la couche visqueuse correspondant à la zone précédemment identifiée par le chiffre 3 (en jaune sur la figure 7.11). L’accroissement de cette couche sur 40 mm à partir de la sortie de la buse (voir fig. 7.11) s’accompagne d’une diminution de la température et du gradient de vitesse, principaux responsables (voir plus haut) de l’apparition des pics latéraux.

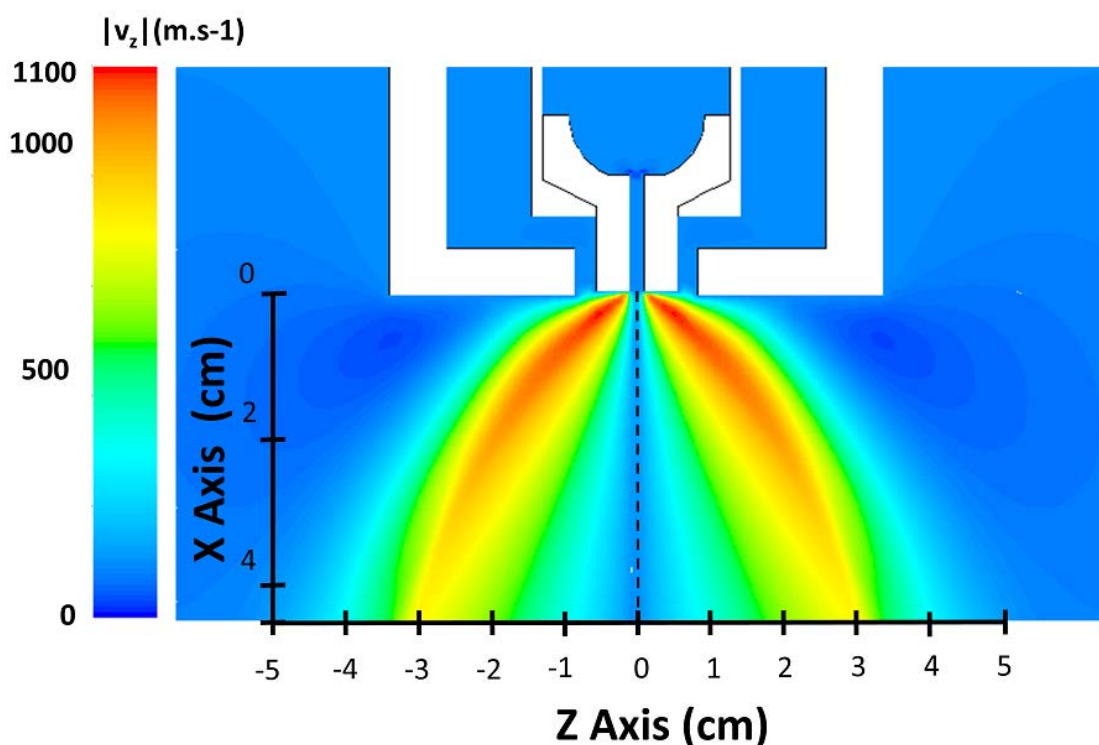


FIGURE 7.12 – Cartographie des vitesses transversales (parallèles au faisceau laser) du jet hypersonique. Les vitesses maximales (en rouge) se situent en sortie de réservoir et diminuent progressivement en s'éloignant.

La structure à double pic de la raie P9 en sortie de réservoir provient d'un faisceau de facteurs thermodynamiques dans lequel le gradient de vitesse joue un rôle négligeable. Le maximum d'intensité de la raie P9 se situe un peu au-delà de la zone 4, dans les couches de cisaillement, du fait d'une combinaison favorable de densité et température (voir fig. 7.9). Il s'avère que cette région voit sa vitesse radiale diminuer et sa température augmenter avec la distance à l'injecteur. L'association de ces deux facteurs mène à un recouvrement de plus en plus important des gaussiennes symétriques par rapport à l'axe. Au bout d'une certaine distance (40 mm), les deux contributions Doppler se superposent faisant disparaître le creux au centre de la raie.

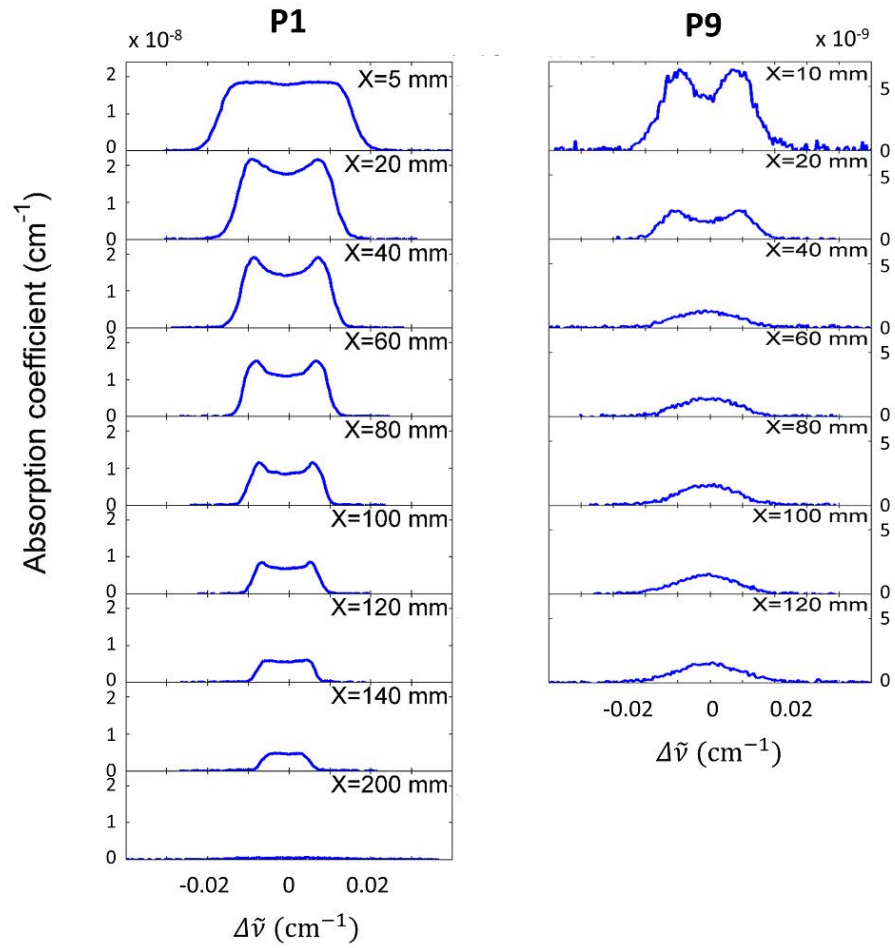


FIGURE 7.13 – Raies expérimentales P1 et P9 d'un jet de CO/Ar enregistrées à différentes distances de la sortie de l'injecteur.

7.3.5 Influence du gaz porteur

Nous allons à présent comparer nos observations quant aux profils de raies provenant d'un jet d'argon vu précédemment avec ceux provenant d'un jet d'hélium obtenu à partir des conditions expérimentales résumées dans le tableau 7.2.

Débits volumiques (slm)	Q_{He}	20
	Q_{CO}	1
	Q_{N_2}	3
Puissance appliquée au barreau	I (A)	78
	U (V)	18.9
Pressions mesurées (Torr)	P_{i0}	510
	P_{ch}	0.080

TABLE 7.2 – Données expérimentales d'un écoulement de CO/He.

La figure 7.14 nous montre qu'en sortie de réservoir, tout comme avec l'argon, l'élargissement est maximum et diminue ensuite avec la distance. Cet élargissement est plus important dans le cas de l'hélium du fait de la vitesse limite plus élevée (inversement proportionnelle à la racine carré de la masse).

L'évolution du profil de la raie P1 est similaire au cas de l'argon. Bien que deux pics distinctifs ne soient pas identifiables, les phénomènes engendrant le plateau et sa disparition progressive obéissent aux mêmes effets. La différence provient du fait que les gradients de vitesse qui résultent des couches limites sont beaucoup moins forts que dans le cas de l'argon ; ce qui entraîne un étalement plus important des contributions des différentes régions rencontrées par le laser et mène donc à l'absence de creux au centre de la raie.

L'évolution du profil de la raie P9 pour l'hélium suit un comportement inverse de celui de l'argon. Un semblant de double pic apparaît, non pas dès la sortie du réservoir, mais à environ 10mm en aval. Ce profil, très semblable à celui observé par [Thorpe *et al.*, 2009], présente 3 pics à 20 et 30 mm. Ils sont l'indicateur que le profil de la raie P9 en présence d'hélium provient d'une compétition entre la contribution des limites internes et externes des couches de cisaillement.

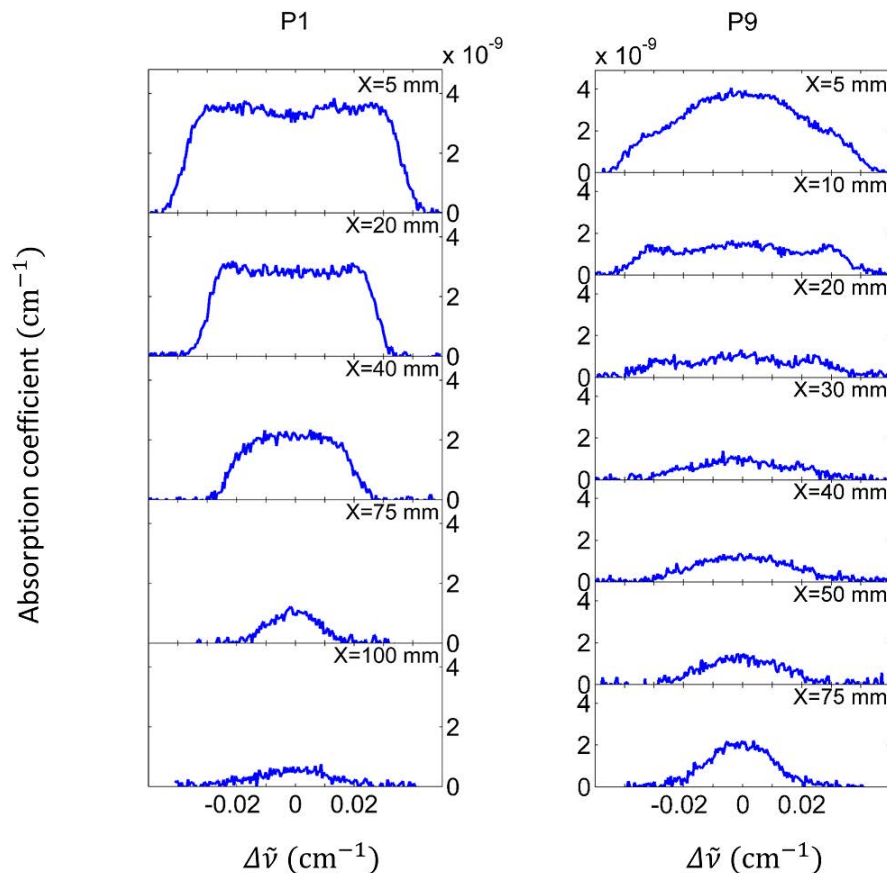


FIGURE 7.14 – Raies expérimentales P1 et P9 d'un jet de CO/He enregistrées à différentes distances de la sortie de l'injecteur.

7.4 Conclusion

Les simulations combinées des écoulements hypersoniques et des spectres CRDS nous ont permis de modéliser avec succès les profils de raies atypiques observés.

Ces simulations autorisent la discrimination de la contribution des différentes zones qui composent un écoulement de type jet libre. Notamment, elles ont montré le rôle prépondérant de la couche visqueuse dans l'apparition des pics latéraux.

La présence dans cette couche visqueuse d'une zone d'ondes de choc obliques et d'une zone de cisaillement induit des différences notables dans les profils de raie suivant les valeurs de J associées.

Ces profils sont étroitement liés à la géométrie de la sortie de l'injecteur. Les écoulements axisymétriques entraînent l'apparition d'une importante vitesse radiale provoquant un élargissement des raies enregistrées. Cet élargissement peut être aisément supprimé en recourant à des injecteurs dont l'ouverture est en forme de fente. Les écoulements qu'ils produisent s'expandent perpendiculairement à la longueur de la fente et donc à l'axe du faisceau laser. La largeur des raies n'est alors limitée que par la fonction instrumentale (négligeable dans le cas de la CRDS) et l'agitation thermique des molécules. Ainsi, bien que présentant des conditions beaucoup moins extrêmes que celles rencontrées en jet axisymétrique (température limite plus importante dans des conditions de réservoir identiques par exemple), les jets planaires sont mieux adaptés à des études spectroscopiques. Nous avons donc réalisé trois injecteurs en fente par ablation laser de carbone vitreux (voir photo 7.15). Ces injecteurs seront bientôt utilisés pour enregistrer des spectres haute résolution du méthane vibrationnellement chaud et rotationnellement froid.



FIGURE 7.15 – Buses en fente en carbone vitreux de 1cm de long et 100, 300 et 500 μm de large de gauche à droite sur la photo.

Bibliographie

- E. H. AHMED, J. HUENNEKENS, T. KIROVA, J. QI et A. M. LYYRA : The Autler–Townes Effect in Molecules : Observations, Theory, and Applications. In Ennio Arimondo PAUL BERMAN et Chun LIN, éditeurs : *Advances in Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 61 de *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, pages 467 – 514. Academic Press, 2012.
- H. ASHKENAS et F. S. SHERMAN : The structure and utilization of supersonic free jets in low density wind tunnels. In J. H. De LEEUW, éditeur : *Proceeding of the fourth International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, volume 2, pages 84–105, New-York, 1966. Academic Press.
- S.H. AUTLER et C.H. TOWNES : Stark effect in rapidly varying fields. *Physical Review*, 100(2), 1955.
- P.N. BAJAJ, R.K. TALUKDAR, P.K. CHAKRABORTI et V.B. KARTHA : Infrared diode laser absorption study of free jets of NH₃. *Journal of Molecular Structure*, 194:117–133, 1989.
- T. J. BALLE et W. H. FLYGARE : Fabry-Perot cavity pulsed Fourier transform microwave spectrometer with a pulsed nozzle particle source. *Review of Scientific Instruments*, 52(33), 1981.
- H. D. BARTH et F. HUISKEN : CARS spectroscopy in supersonic jet of ammonia monomers and clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 87:2549, 1987.
- E. J. CAMPBELL, L. W. BUXTON, T. J. BALLE, M. R. KEENAN et W. H. FLYGARE : The gas dynamics of a pulsed supersonic nozzle molecular source as observed with Fabry-Perot cavity microwave spectrometer. *The Journal of Chemical Physics*, 74(829), 1981.
- E. J. CAMPBELL et F. J. LOVAS : Experimental studies of line shapes from a Balle-Flygare spectrometer. *Review of Scientific Instruments*, 1993.
- C. DELSART et J.-C. KELLER : Observations of the optical Autler-Townes effect in neon gas with a cascade laser scheme. In *Optics Communications*, volume 18, 1976.
- K. DIDRICHE, C. LAUZIN, P. MACKO, W.J. LAFFERTY, R.J. SAYKALLY et M. HERMAN : On the role of molecular clustering on infrared absorption line shapes of acetylene in a supersonic expansion. *Chemical Physics Letters*, 463(4–6):345 – 348, 2008.
- K. DIDRICHE, P. MACKO, M. HERMAN, J. THIEVIN, A. BENIDAR et R. GEORGES : Investigation of the shape of the R0 absorption line in ν_3 N₂O recorded from an axisymmetric supersonic free jet expansion. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 105(1):128–138, 2007.

- K. O. DOUGLASS, J. C. KESKE, F. S. REES, K. WELCH, H. S. YOO, B. H. PATE, I. L. et R.D. SUENRAM : Rotational spectroscopy of vibrationally excited states by infrared-Fourier transform microwave-microwave triple-resonance spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 2003.
- R.R GAMACHE, S KENNEDY, R HAWKINS et L.S ROTHMAN : Total internal partition sums for molecules in the terrestrial atmosphere. *Journal of Molecular Structure*, 517-518:407 – 425, 2000.
- M.A. GAVEAU, D. BOSCHER et J.P. MARTIN : Shape and width of IR absorption lines across supersonic free jets. *Chemical Physics Letter*, 107(1), 1984.
- F. GHAFOOR : Autler-Townes triplet spectroscopy : An analytical approach. *Optics Communications*, 284(7):1913 – 1919, 2011.
- H.R. GRAY et Jr. C.R. STROUD : Autler-Townes effect in optical double resonance. *Optics Communications*, 25(3):359–362, 1978.
- F. J. LOVAS et R. D. SUENRAM : Pulsed Beam Fourier transform microwave measurement on OCS and rare gas of OCS with Ne, Ar, and Kr. *The Journal of Chemical Physics*, 1987.
- B. MATÉ, I. A. GRAUR, T. ELIZAROVA, I. CHIROKOV, G. TEJEDA, J. M. FERNÁNDEZ et S. MONTERO : Experimental and numerical investigation of an axisymmetric supersonic jet. *J. Fluid Mech.*, 426:177–197, 2001.
- Y. MIZUGAI, H. KUZE, H. JONES et M. TAKAMI : Diode-laser spectroscopy of supersonic free jets. *Applied Physics B*, 32(1):43–47, 1983.
- A. RAMOS, J. SANTOS, L. ABAD, D. BERMEJO, V. J. HERRERO et I. TANARRO : Lineshape analysis of stimulated Raman spectra of the near-nozzle region of free jet expansions. *Journal of Raman Spectroscopy*, 2009.
- R. E. SMALLEY, L. WHARTON et D. H. LEVY : Molecular Optical Spectroscopy with Supersonic Beams and Jets. *Accounts of Chemical Research*, 10(4):139–145, 1977.
- M. SNELS et G. BALDACCHINI : Shape and width of IR Absorption Lines of Ammonia expanded in Supersonic Jet. *Applied Physics B*, 47:277–282, 1988.
- N. SUAS-DAVID : Etude du rayonnement infrarouge d'étoiles froides. Mémoire de D.E.A., Université de Rennes 1, 2012.
- M. J. THORPE, F. ADLER, K. C. COSSEL, M. H.G. de MIRANDA et J. YE : Tomography of a supersonically cooled molecular jet using cavity-enhanced direct frequency comb spectroscopy. *Chemical Physics Letters*, 468(1–3):1–8, 2009.
- K. VEEKEN et J. REUSS : Determination of the rotational temperature and the molecular Density in an Expanding NH₃ Jet by infrared Absorption. *Applied Physics B*, 34:149–159, 1984.

Chapitre 8

Relaxation rovibrationnelle

Sommaire

8.1 Etude expérimentale	187
8.1.1 Températures rotationnelles	187
8.1.1.1 Cœur isentropique	187
8.1.1.2 Couches visqueuses	190
8.1.2 Températures vibrationnelles	191
8.1.2.1 Cœur isentropique	191
8.1.2.2 Couches visqueuses	191
8.2 Etude théorique	192
8.2.1 Méthodes et calculs	193
8.2.1.1 Surface d'énergie potentielle	193
8.2.1.2 Calculs MOLSCAT	193
8.2.1.3 Taux de collisions	193
8.2.1.4 Population des niveaux et températures d'excitation	194
8.2.2 Evolution des températures	195
8.2.2.1 Evolution de la température rotationnelle	195
8.2.2.2 Evolution de la température vibrationnelle	196
Bibliographie	197

Ce chapitre traite de l'évolution des températures rotationnelle et vibrationnelle de la molécule de CO le long de l'axe de l'écoulement hypersonique. Une première partie aborde les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie d'absorption infrarouge CRDS qui seront comparés dans une seconde partie aux résultats théoriques reposant sur l'association de simulations CFD et des taux de collision calculés à l'aide du programme Molscat.

8.1 Etude expérimentale

Dans la section 6.2, nous avons décrit la méthode expérimentale utilisée pour retrouver les températures de rotation et de vibration de nos écoulements hypersoniques. Nous avons pu valider le recours au tracé de Boltzmann (bien que surestimant quelque peu les températures d'environ 3%) par l'utilisation d'une méthode d'inversion d'Abel (6.2.3), plus précise mais plus coûteuse en temps d'acquisition. Ainsi les températures vibrationnelle et rotationnelle, aussi bien du cœur isentropique que des couches visqueuses, ont été déterminées à partir du seul recours au tracé de Boltzmann.

Les conditions expérimentales, correspondant aux conditions de référence utilisées tout au long de ce manuscrit, sont résumées dans le tableau suivant :

		CO/Ar	CO/He
Débits volumiques standards injectés (slm)	Q_{GP}	19	20
	Q_{CO}	1	1
	Q_{N_2}	3	3
Puissance appliquée au barreau	I (A)	80	78
	U(V)	18.8	18.8
Pressions mesurées (Torr)	P_{i0}	1010	510
	P_{ch}	0.077	0.080
Températures calculées (K)	T_{i0}	1800	1900
	T^*	1360	1450

TABLE 8.1 – Données expérimentales.

8.1.1 Températures rotationnelles

8.1.1.1 Cœur isentropique

La figure 8.2 résume les températures rotationnelles enregistrées pour un jet de CO mélangé dans de l'argon et dans de l'hélium (respectivement les courbes rouges et bleues à trait large). Ces températures sont comparées aux températures cinétiques (de translation) calculées le long de l'axe à l'aide de la méthode des caractéristiques (traits fins).

Inhomogénéité du cœur isentropique en sortie de réservoir En sortie de réservoir, entre 5 et 30mm pour l'argon, la température cinétique est supérieure aux températures rotationnelles (voir fig. 8.2). Ce résultat, qui semble manquer de cohérence, tire son origine des forts gradients le long de l'axe du laser. A faible distance du réservoir, la température cinétique diminue drastiquement en s'éloignant de l'axe du jet¹ (voir fig. 8.1a). Les intensités des premières transitions qui nous servent à extraire les températures rotationnelles du cœur isentropique par l'intermédiaire d'un tracé de Boltzmann, sont d'autant plus importantes que la température rotationnelle est basse. Cette température suit la même tendance que la température cinétique à savoir une forte diminution par éloignement de l'axe du jet. Ainsi, la contribution des premières raies provient majoritairement non pas de l'axe du jet mais des régions périphériques plus froides. Par conséquent, les valeurs expérimentales expriment non pas la température de l'axe mais celle des zones périphériques.

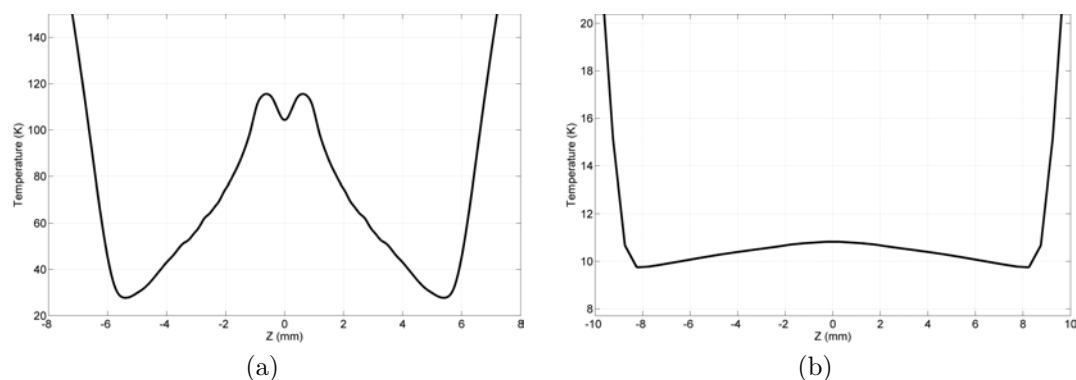


FIGURE 8.1 – Evolution des températures cinétiques le long de l'axe du laser à 5mm (a) et 40mm (b) de la buse de sortie du réservoir (données tirées de la simulation OpenFOAM). Le creux observable sur la figure (a) pour $Z=0$ mm provient d'un artefact numérique explicité section 5.2.

A partir de 30 mm, nos simulations CFD ont démontré que le cœur isentropique pouvait être considéré comme homogène (voir fig. 8.1b) et ainsi la comparaison avec la température cinétique le long de l'axe devient pertinente. Il semblerait que l'homogénéité de la zone de silence soit atteinte plus rapidement en présence d'hélium puisque la température cinétique se trouve être inférieure à la température rotationnelle plus près de l'orifice. Par manque de temps, nous n'avons pu analyser nos simulations CFD avec l'hélium en tant que gaz porteur et nous ne pouvons donc confirmer cette hypothèse.

Le recours à l'inversion d'Abel pour retrouver la véritable température rotationnelle le long de l'axe de l'écoulement présente ici un intérêt limité du fait de contraintes techniques et théoriques. En effet, d'une part le diamètre de notre faisceau sonde est trop important pour discriminer les forts gradients en sortie de réservoir et d'autre part, le pas très petit requis pour suivre ces gradients mènerait à un bruit, inhérent à la méthode d'inversion d'Abel, trop important pour retirer une information pertinente.

1. Ce phénomène est dû à la divergence des lignes de courant.

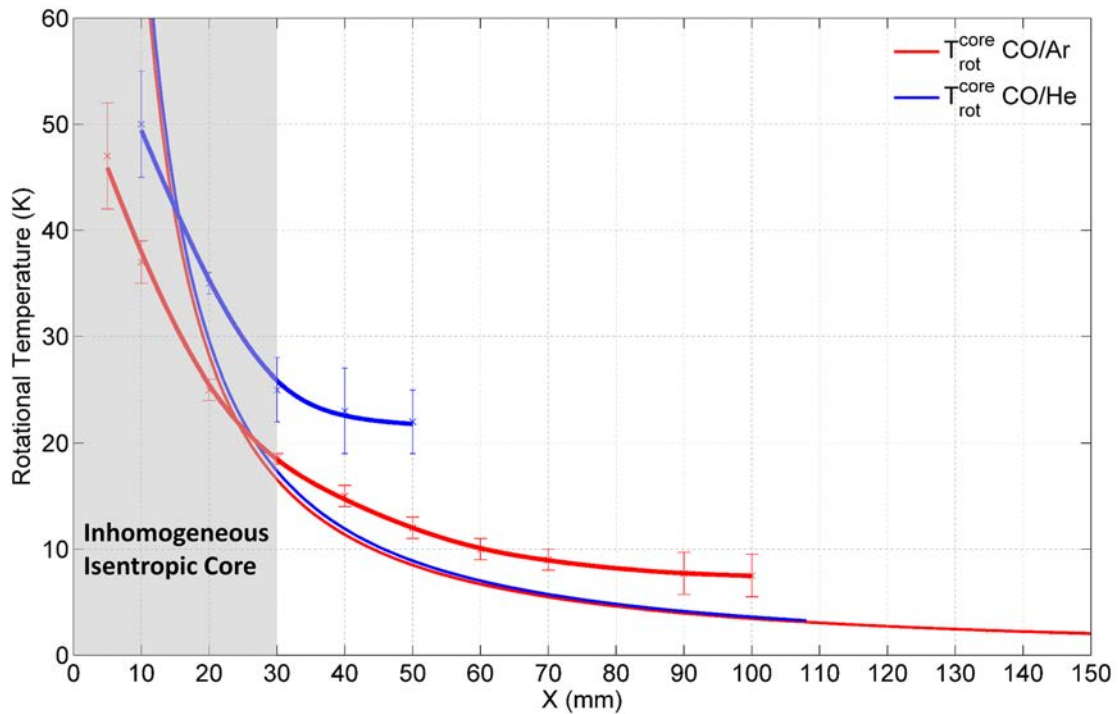


FIGURE 8.2 – Evolution des températures rotationnelles du CO du cœur isentropique d'écoulements hypersoniques utilisant l'argon (trait rouge large) et l'hélium (trait bleu large) en tant que gaz porteur. Les températures cinétiques le long de l'axe de l'écoulement calculées à l'aide de la méthode des caractéristiques sont indiquées pour les deux gaz porteurs : l'argon (trait rouge fin) et l'hélium (trait bleu fin). Les températures rotationnelles et cinétiques ne peuvent être comparées pour une distance inférieure à 30mm du fait des forts gradients présents au sein du cœur isentropique.

Relaxation rotationnelle : différences Ar/He En analysant les résultats au-delà de 30 mm du réservoir, nous pouvons remarquer que bien que l'évolution des températures cinétiques dans le cas de l'argon et de l'hélium soit identique, la température rotationnelle en présence d'hélium est supérieure d'environ 10 K. Cet écart augmente au fur et à mesure que l'on s'éloigne de la sortie de l'injecteur. Les températures limites sont de 8K et 23K respectivement pour l'argon et l'hélium.

On constate que les températures rotationnelles limites ne sont pas atteintes à la même distance sous l'orifice de sortie pour les deux gaz : environ 50 mm pour l'hélium et 90 mm pour l'argon. Deux raisons peuvent être invoquées *a priori* : d'une part la densité d'hélium est plus faible (car la densité de réservoir d'hélium est environ deux fois plus basse) et d'autre part les collisions avec l'hélium sont moins efficaces pour relaxer la rotation [Belikov et Sharafutdinov, 1995]. Il semble clair qu'un nombre moins élevé de collisions moins efficaces explique une température rotationnelle plus élevée figée plus tôt dans la détente.

8.1.1.2 Couches visqueuses

Le long de l'axe du laser, les couches visqueuses enveloppant le cœur isentropique présentent de très forts gradients comme le confirme les fortes incertitudes sur les températures rotationnelles mesurées (voir figure 8.3). Ces températures enregistrées à partir des transitions à forte valeur de J ne peuvent être considérées comme représentatives de l'ensemble des couches limites. Néanmoins, elles donnent une tendance intéressante à commenter. Pour un écoulement d'argon, nous pouvons remarquer que l'augmentation de la température cinétique maximale rencontrée au sein des couches visqueuses (la température maximale se trouve au sein des couches de cisaillement) extraite des simulations CFD (courbe verte) est suivie par celle de la température rotationnelle enregistrée par spectroscopie CRDS (courbe rouge). Cette comparaison n'a pu être pratiquée dans le cas de l'hélium (courbe bleue), néanmoins ici encore la température rotationnelle présente une forte augmentation. Il faut prendre garde à ne pas attribuer ces courbes à l'évolution de la température le long d'une ligne de courant. Ici le gaz caractérisé dans les couches visqueuses à 20 mm ne se retrouvera pas dans les couches visqueuses à 100 mm par exemple. Il est remarquable de constater que la température rotationnelle peut atteindre une valeur de 500 K dans les couches limites à 100 mm de l'orifice de sortie. Cette température élevée s'explique à la fois par la présence des ondes de choc obliques qui affectent les couches périphériques internes et par le freinage du gaz périphérique externe par le gaz résiduel statique de la chambre (conversion de son énergie cinétique en énergie interne).

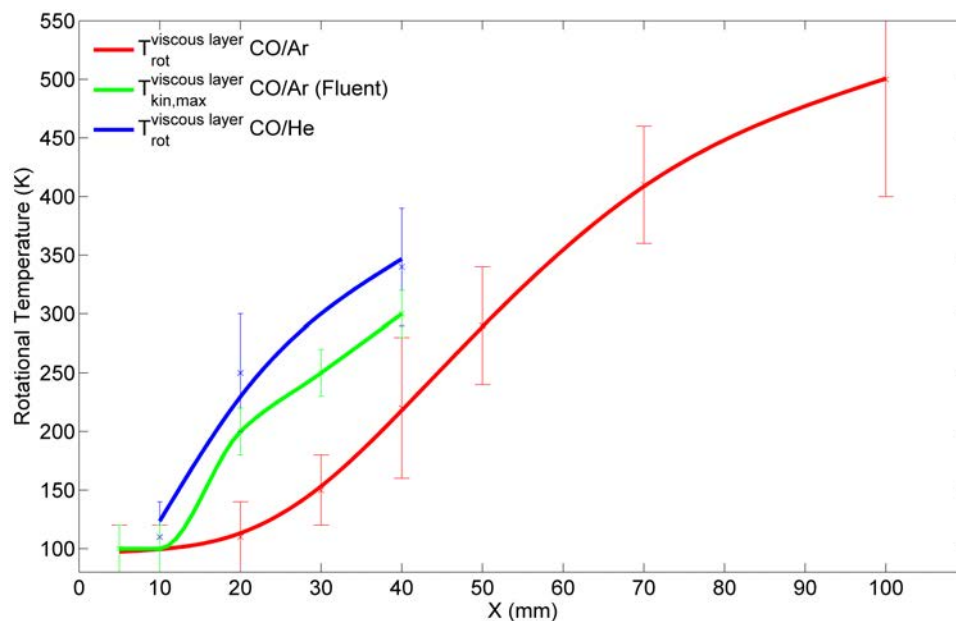


FIGURE 8.3 – Evolution des températures rotationnelles du CO au sein des couches visqueuses pour des écoulements hypersoniques utilisant l'hélium (en bleu) et l'argon (en rouge) en tant que gaz porteur. Cette dernière est comparée à l'évolution de la température cinétique maximale des couches de cisaillement calculée par CFD (en vert).

8.1.2 Températures vibrationnelles

8.1.2.1 Cœur isentropique

Alors qu'au sein du cœur isentropique les températures rotationnelles subissent une forte diminution sous l'action de la baisse de la température cinétique, les températures vibrationnelles restent constantes tout le long de l'axe de l'écoulement (voir fig. 8.4), aussi bien en présence d'argon que d'hélium. La température vibrationnelle du cœur isentropique est insensible aux forts gradients caractéristiques des écoulements hypersoniques aussi bien le long de l'axe du jet que perpendiculairement à ce dernier. Ainsi, cette température n'est pas impactée par les fortes variations de température cinétique notamment en sortie de buse du réservoir comme peut l'être la température rotationnelle. A noter que d'autres études avaient fait état de ce déséquilibre entre la rotation et la vibration (voir [Amrein *et al.*, 1988] et [Hulsman, 1997]) mais sans observer un « gel » de la température vibrationnelle.

La température vibrationnelle au sein de l'écoulement associée à l'hélium (1430 K) est légèrement supérieure à celle associée à l'argon (1340 K). Cette différence ne doit pas s'interpréter à ce stade par une meilleure relaxation vibrationnelle du CO en présence d'argon. Comme indiqué précédemment (voir tab. 8.1), la température de réservoir étant supérieure dans le cas de l'hélium, on peut légitimement s'attendre à ce que la température vibrationnelle atteinte dans l'écoulement soit supérieure.

8.1.2.2 Couches visqueuses

Les couches visqueuses présentent, quant à elles, une diminution de la température vibrationnelle. Alors que la température vibrationnelle avec l'hélium est plus importante qu'avec l'argon dans la zone de silence, le phénomène inverse se produit au sein des couches visqueuses, tendant à montrer que l'hélium relaxe mieux la vibration.

A noter que les données expérimentales dans le cas d'un jet d'argon proches de la buse du réservoir mettent en évidence que les températures vibrationnelles du cœur et des couches limites convergent vers une même valeur aux alentours de l'origine de notre axe.

On remarque que dans les couches limites la température vibrationnelle diminue alors que la température rotationnelle augmente. Il est raisonnable de supposer que ces deux températures convergent vers une même valeur d'équilibre à une distance de l'injecteur que nous n'avons pu sonder.

Il est donc à noter que l'équilibre thermodynamique n'est pas satisfait au sein des couches visqueuses bien que les phénomènes hors équilibres y soient moins importants qu'à l'intérieur de la zone de silence.

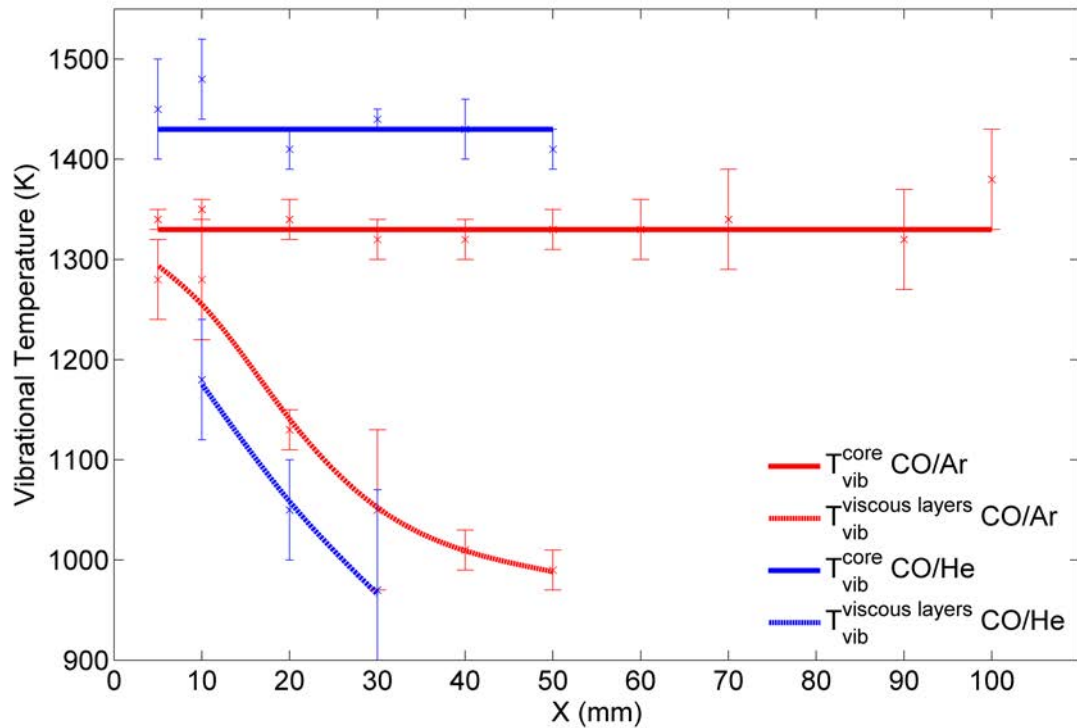


FIGURE 8.4 – Evolution des températures vibrationnelles du cœur isentropique (traits pleins) et des couches visqueuses (traits pointillés) de jets hypersoniques de CO mélangé à de l'argon (rouge) et de l'hélium (bleu).

8.2 Etude théorique

Le développement d'un modèle théorique de l'évolution des températures rotationnelles et vibrationnelles le long de nos jets hypersoniques demande trois étapes distinctes.

Dans un premier temps, il nous faut déterminer l'évolution des paramètres thermodynamiques (densité et température cinétique) en fonction du temps le long de l'axe de l'écoulement. Ces données sont extraites des simulations CFD et/ou de la méthode des caractéristiques. Dans les résultats présentés ici, c'est la deuxième option qui a été retenue. Les modalités d'obtention de ces paramètres ont été décrites dans un chapitre précédent (voir chapitre 5).

Dans un second temps, nous devons calculer les taux de collision (voir chapitre 3) entre le CO et Ar/He d'état à état à différentes températures cinétiques à l'aide d'un programme de chimie quantique : MOLSCAT [Hutson et Green, 1994] (voir section 3.3.4). Et enfin, nous devons coupler les paramètres thermodynamiques avec les taux de collision afin de retrouver les populations de chacun des niveaux en tout point de l'axe de l'écoulement et ainsi en déduire les températures rotationnelles et vibrationnelles (d'excitation) de nos écoulements. La présente partie s'attache à développer ces deux dernières étapes.

8.2.1 Méthodes et calculs

Ce travail a été mené en collaboration avec François Lique (Laboratoire Ondes et Milieux Complexes, Université du Havre) qui a procédé aux calculs des taux de collisions.

8.2.1.1 Surface d'énergie potentielle

La surface de potentiel a été obtenue à partir d'une approche CCSD(T)-F12 (méthode des clusters couplés) sur une base aug-ccpVTZ (voir section 3.2). Cette méthode permet une précision spectroscopique tout en utilisant une base limitée permettant de réduire les temps de calcul.

8.2.1.2 Calculs MOLSCAT

Cette surface de potentiel est injectée dans le programme MOLSCAT via la procédure VRTP ; l'utilisation de la méthode IOS (voir section 3.3.3) utilisée ne requérant pas le développement de la base des polynômes de Legendre. A partir de cette surface, MOLSCAT calcule la matrice S de diffusion qui contient l'information sur les sections efficaces d'absorption état à état. Les équations couplées sont exprimées par l'intermédiaire de l'approximation VCC-IOS (méthode close coupling pour la vibration et IOS pour la rotation). Dans cette approche, les niveaux rotationnels sont considérés comme dégénérés (IOS). Le problème se réduit donc à calculer les éléments vibrationnels inélastiques de la matrice S par l'intermédiaire de l'approche *close coupling* (voir section 3.3.1) à des valeurs θ fixes pour une valeur de L . La propagation de la matrice S de diffusion est réalisée par le propagateur de Manolopoulos. Ces éléments de la matrice S doivent être multipliés par les harmoniques sphériques appropriées et intégrés suivant l'angle θ afin d'obtenir les « sections efficaces fondamentales » : $\sigma^{IOS}(v, 0 \rightarrow v', L)$. La base rotationnelle utilisée s'étend jusqu'à $j = 80$ (environ 12000 cm^{-1}). Les calculs de température sont effectués d'état à état jusqu'à $j=10$.

8.2.1.3 Taux de collisions

Les sections efficaces de (des)excitations rovibrationnelles sont ainsi exprimées sous une forme réduite faisant apparaître le coefficient 3-j :

$$\sigma^{IOS}(v, j \rightarrow v', j') = \sum_L (2j' + 1) \begin{pmatrix} j' & j & L \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}^2 \sigma^{IOS}(v, 0 \rightarrow v', L) \quad (8.1)$$

avec vj et $v'j'$ les états initiaux et finaux de rotation et vibration. La sommation de l'équation 8.1 est réalisée pour $L = 160$ permettant d'obtenir des sections efficaces convergées jusqu'à $j = 80$. Les taux de collision sont obtenus en moyennant les sections efficaces ainsi obtenues sur une distribution de Maxwell-Boltzmann des vitesses à une température donnée :

$$k_{v,j \rightarrow v',j'} = \frac{\sqrt{\frac{8k_B T}{\mu\pi}}}{(k_B T)^2} \int_0^\infty \sigma(v, j \rightarrow v', j') E_c e^{-\frac{E_c}{k_B T}} dE_c \quad (8.2)$$

avec k en $\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$. Les transition inverses étant obtenues par la relation suivante :

$$k_{v',j' \rightarrow v,j} = k_{v,j \rightarrow v',j'} \frac{2j+1}{2j'+1} \exp\left(-\frac{E_{vj} - E_{v'j'}}{k_B T}\right) \quad (8.3)$$

8.2.1.4 Population des niveaux et températures d'excitation

A l'état initial, au col de la buse du réservoir, nous supposons que les populations sont à l'équilibre thermodynamique et se répartissent donc suivant la statistique de Maxwell-Boltzmann. La population totale est ici égale à 1.

$$N_{vj}(t=0) = \frac{(g_j) \exp\left(-\frac{E_{vj}}{k_B T^*}\right)}{Q(T^*)} \quad (8.4)$$

avec

- $N_{vj}(t=0)$: la population du niveau vj à l'état initial,
- $g_j = 2j + 1$: le facteur de dégénérescence du niveau rotationnel j ,
- $Q(T^*)$: la fonction de partition,
- T^* : la température au col de l'injecteur.

L'évolution du nombre de molécules (\bar{N}) d'un niveau donné passe par la prise en compte des désexcitations des niveaux supérieurs et excitation des niveaux inférieurs sur le niveau étudié (gain de population) et de sa propre excitation/désexcitation sur les niveaux supérieurs/inférieurs (perte de population) :

$$\begin{aligned} \bar{N}_{vj}(t) &= \bar{N}_{vj}(t - \delta t) \\ &\quad - \sum_{v'j'} k_{v,j \rightarrow v',j'} \times \delta t \times n(t) \times N_{vj}(t - \delta t) \\ &\quad + \sum_{v'j'} k_{v',j' \rightarrow v,j} \times \delta t \times n(t) \times N_{v'j'}(t - \delta t) \end{aligned} \quad (8.5)$$

Le rapport des populations ainsi obtenues :

$$\frac{\bar{N}_{vj}}{\bar{N}_{v'j'}} = \frac{g_j}{g_{j'}} \exp\left(\frac{E_{v'j'} - E_{vj}}{k_B T}\right) \quad (8.6)$$

permet d'exprimer la température d'excitation² T^{ex} rotationnelle entre les niveaux de rotation d'une même bande vibrationnelle ; ou la température de vibration entre les mêmes niveaux de rotation de bandes vibrationnelles différentes :

$$T^{ex} = \frac{E_{v'j'} - E_{vj}}{k_B \ln\left(\frac{\bar{N}_{vj} g_{j'}}{\bar{N}_{v'j'} g_j}\right)} \quad (8.7)$$

2. Notion utilisée en astrophysique

8.2.2 Evolution des températures

Les paramètres thermodynamiques sur lesquels reposent l'extraction des températures d'excitation diffèrent quelque peu de ceux utilisés dans ce manuscrit³. L'impact sur l'évolution de la densité et de la température cinétique est négligeable et nous autorise à comparer les résultats théoriques à nos résultats expérimentaux. Il en est tout autre pour la température vibrationnelle car cette dernière dépend (uniquement) des conditions initiales. Ainsi la température de 2000 K ne provient pas d'un artéfact dans le code d'extraction mais bien des données injectées. Ces premiers résultats obtenus en toute fin de thèse visent à informer le lecteur de l'avancée de nos travaux et ne doivent pas être considérés comme des résultats finaux.

8.2.2.1 Evolution de la température rotationnelle

L'évolution des températures rotationnelles diffère d'état à état et ce phénomène est d'autant plus marqué avec l'hélium qu'avec l'argon (voir fig. 8.5). Notre méthode expérimentale, reposant sur l'extraction de la température via le rapport d'intensité des premières transitions ne nous permet pas de valider ce résultat. Néanmoins, dans le cas d'un écoulement en présence d'argon, nous pouvons constater que la température rotationnelle extraite des 3 premiers niveaux (avoisinant les 10 K) est très proche des résultats expérimentaux (environ 8 K). Ce bon accord est moins marqué avec l'hélium.

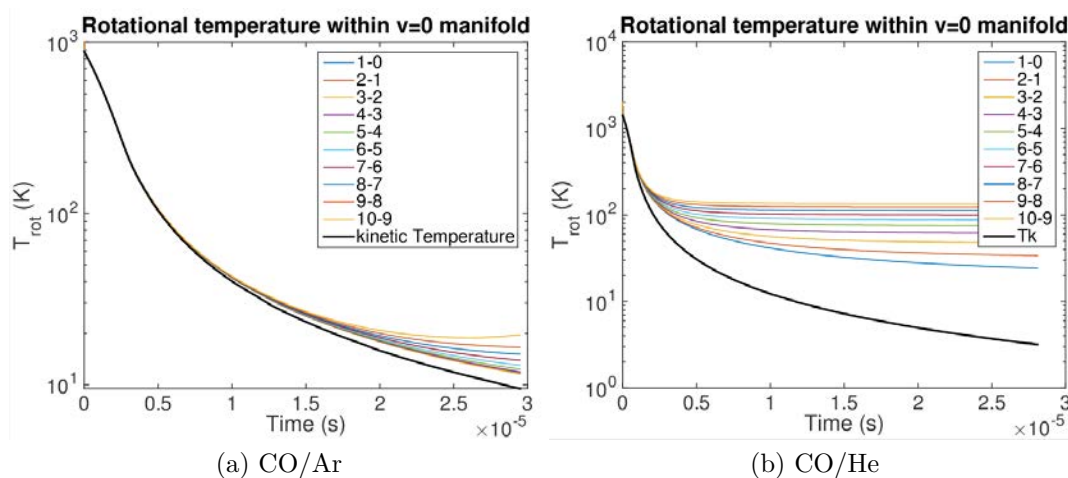


FIGURE 8.5 – Evolution des températures rotationnelles d'état à état le long de l'axe d'un jet (la distance ayant été convertie en temps) de CO/Ar (a) et CO/He (b) obtenue par une méthode *ab initio*.

3. La température de réservoir a été définie plus précisément après que ces premiers calculs aient été lancés. Les nouveaux calculs entrepris à partir d'une température initiale plus fiable n'ont pas encore convergé au moment de la rédaction de ce manuscrit.

8.2.2.2 Evolution de la température vibrationnelle

Malgré une température de col surévaluée (2000 K), la tendance de l'évolution de la température vibrationnelle présente un bon accord avec nos résultats expérimentaux, spécialement avec l'hélium. En effet, le CO associé à l'hélium présente une température vibrationnelle constante le long de l'axe de l'écoulement comme les mesures expérimentales l'ont montré. En présence d'argon, les calculs numériques renvoient une augmentation de la température vibrationnelle d'environ 10% que nous n'observons pas expérimentalement.

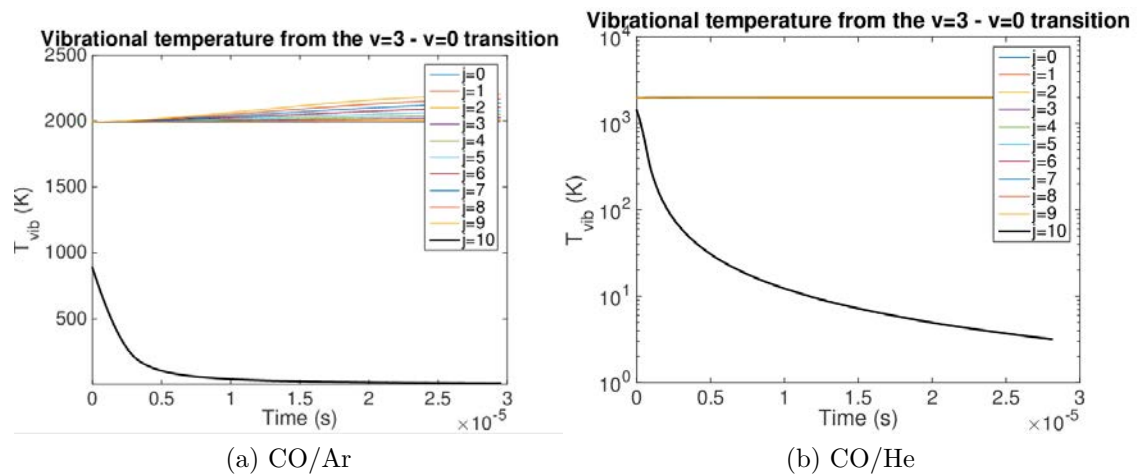


FIGURE 8.6 – Evolution des températures vibrationnelles d'état à état le long de l'axe d'un jet (la distance ayant été convertie en temps) de CO/Ar (a) et CO/He (b) obtenue par une méthode *ab initio*. La température cinétique est représentée par la courbe noire.

Les calculs théoriques ont confirmé la tendance de l'évolution des températures rotationnelle et vibrationnelle du CO enregistrées par spectroscopie CRDS au sein du cœur isentropique. La température vibrationnelle, constante tout au long de l'axe du jet quelque soit le gaz porteur, se relaxe davantage avec l'hélium dans les couches visqueuses. Au contraire, la température rotationnelle descend plus bas en présence d'argon dans le cœur isentropique tendant à montrer que ce gaz relaxe mieux la rotation comparativement à l'hélium.

Bibliographie

- A. AMREIN, M. QUACK et U. SCHMITT : High-Resolution Interferometric Fourier Transform Infrared Absorption Spectroscopy in Supersonic Free Jet Expansions : Carbon Monoxide, Nitric Oxide, Methane, Ethyne, Propyne, and Trifluoromethane. *J. Phys. Chem.*, 92:5455–5466, 1988.
- A. E. BELIKOV et R. G. SHARAFUNTDINOV : Rotational relaxation time in free jets of He+N₂. *Chemical Physics Letters*, 241:209–214, 1995.
- H. HULSMAN : Nonequilibrium distributions of rotational and vibrational energies in a free-jet expansion. *Chemical Physics*, 217:107–114, 1997.
- J. M. HUTSON et S. GREEN : MOLSCAT computer code, version 14, 1994.

Chapitre 9

Spectroscopie post-choc

Sommaire

9.1	Dispositif expérimental	199
9.2	Modélisations	201
9.2.1	Relation de Prandtl du choc droit	201
9.2.2	Modélisation OpenFOAM	201
9.3	Etude CO/Ar	202
9.4	Application au Méthane	206
9.4.1	Contexte	206
9.4.2	Conditions expérimentales et méthodes	206
9.4.3	Comparaison théorie/expérience	207
9.4.4	Comparaison hypersonique/post-choc	208
	Bibliographie	210

Les jets hypersoniques, par le découplage des modes de vibration et de rotation qui les accompagne, autorisent l'étude de bandes chaudes par simplification des structures rotationnelles des spectres. Nous allons à présent nous intéresser à un dispositif complémentaire permettant l'étude des transitions de hautes valeurs de J correspondant à de hautes températures rotationnelles, dans des conditions proches de l'équilibre thermodynamique.

Jusqu'à présent les données spectroscopiques infrarouges produites à haute résolution spectrale et à haute température se sont appuyées sur des interféromètres par transformée de Fourier (spectroscopie IRTF) couplés à différentes sources de température. Ainsi, de nombreuses études ont été réalisées en émission ou absorption à partir de flammes [Bailly *et al.*, 1997] et [Coheur *et al.*, 2005], de décharges radiofréquence [Bailly *et al.*, 2003], de torches plasma [Depraz *et al.*, 2012a] et [Depraz *et al.*, 2012b] ou bien encore par chauffage thermique d'une cellule de gaz [Hofmann *et al.*, 2010] et [Clausen et Bak, 2002] ou d'un barreau de graphite [Thiévin *et al.*, 2008], [Moudens *et al.*, 2011] et [Gardez *et al.*, 2012] (source HES utilisée également dans le cadre de cette thèse). La méthode spectroscopique que nous allons présenter propose une alternative inédite à la spectroscopie IRTF.

9.1 Dispositif expérimental

Cette nouvelle configuration expérimentale s'appuie sur le même dispositif qu'étudié précédemment. L'originalité provient de l'insertion d'un obstacle (voir fig. 9.1) sur le trajet de l'écoulement qui va provoquer la formation d'une onde de choc détachée en amont de cet obstacle (voir fig. 9.4). La mince couche de gaz « post-choc » située entre le choc et cet écran constitue une couche de choc subsonique au sein de laquelle la température cinétique recouvre théoriquement la valeur de la température de réservoir. De par la densité plus élevée du gaz dans cette zone, on s'attend à ce que la température rotationnelle s'équilibre à la température cinétique. Ainsi, les transitions rovibrationnelles de hautes valeurs de J , absentes du cœur isentropique de l'écoulement hypersonique, vont pouvoir être observées. Spectroscopies hypersonique et « post-choc » sont donc deux approches très complémentaires.

L'obstacle devant lequel se forme le choc détaché est un disque en dural de 10 cm de diamètre (fig. 9.2a) positionné au plus près du passage du faisceau sonde (fig. 9.2b). La position de l'écran est, dans un premier temps, ajustée à la main avant d'être affinée par extinction du signal de sortie du laser du spectromètre. Une fois la distance fixée, on fait pivoter l'écran afin d'observer deux extinctions (une dans chaque sens de rotation). Cette méthode permet à la fois de positionner l'écran de manière parfaitement parallèle au trajet du laser et de calculer (par simple calcul trigonométrique) la distance entre l'écran et le faisceau. L'écran est situé à 1 mm du laser car au-delà c'est le choc ou l'écoulement hypersonique qui seraient sondés.

Les conditions expérimentales sont identiques à celles utilisées pour l'étude de nos jets hypersoniques.

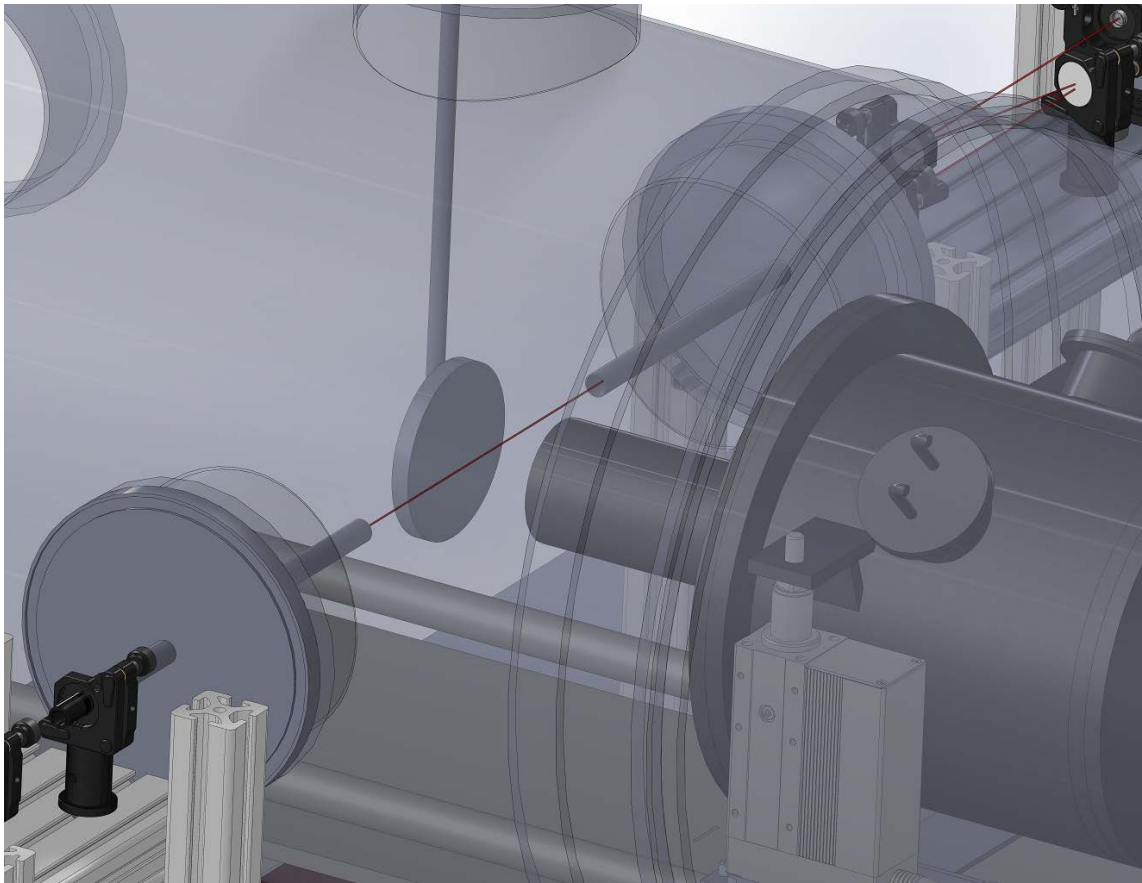
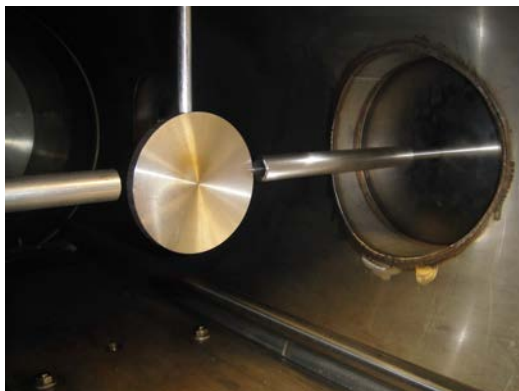
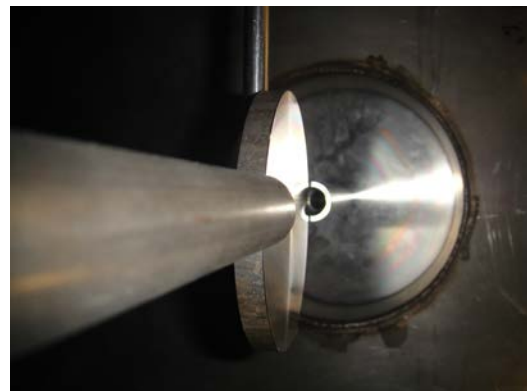


FIGURE 9.1 – Modélisation 3D du dispositif expérimental qui permet de sonder par CRDS une couche de choc haute température formée par impact du jet hypersonique sur un obstacle en forme de disque.



(a) Vue de face de l'écran positionné dans la chambre de détente.



(b) Vue de côté de l'écran tangent à l'axe de la cavité CRDS.

FIGURE 9.2 – Photos du disque permettant la formation d'une couche de choc subsonique haute température.

9.2 Modélisations

9.2.1 Relation de Prandtl du choc droit

A partir de la relation de Prandtl du choc droit, nous pouvons relier les paramètres thermodynamiques amont et aval du choc (voir section 1.2.3.1). Ainsi, d'après le calcul des paramètres thermodynamiques le long de l'écoulement reposant sur la méthode des caractéristiques (voir section 5.1), nous avons pu calculer les valeurs de ces paramètres post-chocs pour différentes distances entre l'écran et la buse de sortie (voir fig. 9.3). Nous remarquons qu'au-delà de 20 mm la température cinétique n'évolue quasiment plus alors que la densité diminue drastiquement. Nous avons donc choisi de travailler avec une distance injecteur-écran de 20 mm afin d'optimiser le signal d'absorption. Diminuer cette distance augmenterait encore la densité mais au détriment du diamètre de la couche de choc.

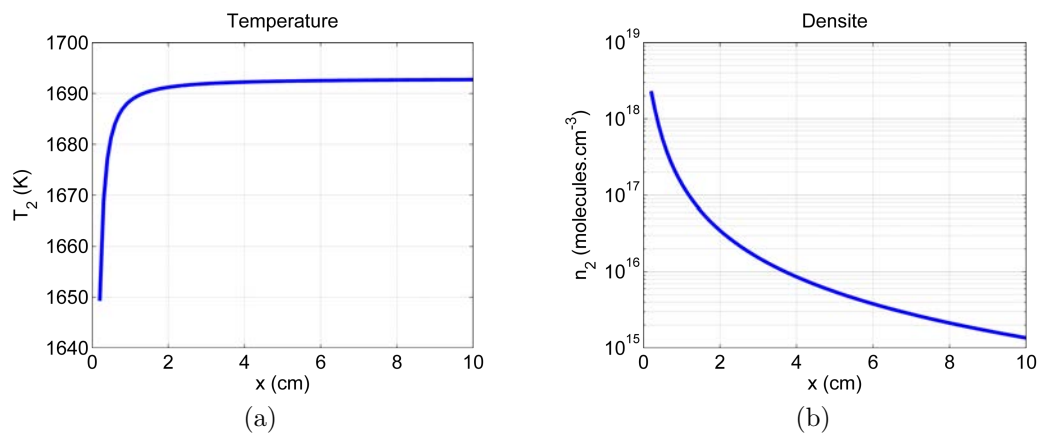


FIGURE 9.3 – Evolution de la température (a) et de la densité (b) post-choc en fonction de la position de l'écran.

9.2.2 Modélisation OpenFOAM

Une simulation OpenFOAM nous permet de mieux comprendre la structure de la couche post-choc. Les conditions et paramètres sont les mêmes que pour notre étude des jets libres ; seul l'écran, apparenté à un mur (`wall`), caractérisé par une vitesse normale et tangentielle nulle, a été ajouté à notre simulation.

La température cinétique au centre de la couche subsonique (1440K) dépend de la température totale du réservoir (1800K). Cette température est inférieure à celle retrouvée par la relation de Prandtl car notre simulation présente une vitesse radiale non négligeable (quelques 100m.s^{-1}) retransférant une partie de l'énergie interne en énergie cinétique. Cette simulation servira à reproduire les spectres post-chocs (de la même manière que pour les jets hypersoniques). De futures modélisations permettront d'améliorer la géométrie de l'obstacle afin d'éviter cette vitesse radiale qui abaisse la température de la couche post-choc et élargit les raies enregistrées par CRDS.

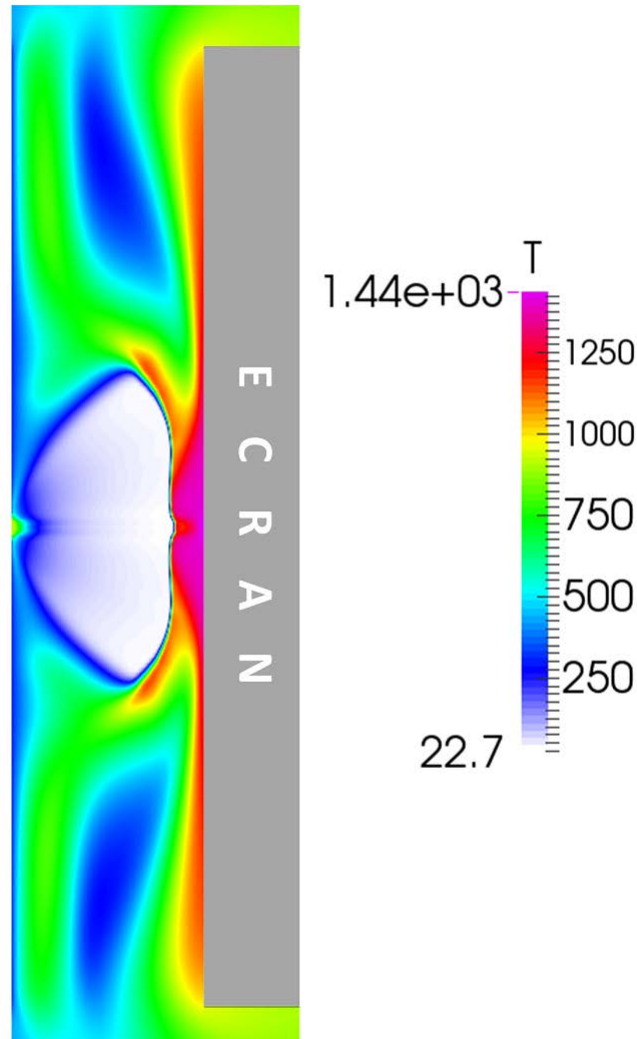


FIGURE 9.4 – Simulation OpenFOAM de l'écoulement hypersonique impactant un écran placé à 20 mm de la sortie de la buse.

9.3 Etude CO/Ar

Une première étude de la couche post-choc a été entreprise avec un mélange de CO et d'argon dans des conditions identiques à l'étude des jets hypersoniques.

La méthode pour extraire les températures rotationnelles est identique à celle présentée dans le cas des jets libres hypersoniques. Nous observons un seul alignement des intensités sur le tracé de Boltzmann permettant de supposer que les spectres enregistrés proviennent d'une unique région relativement homogène. Néanmoins, les incertitudes sur ces mesures sont plus importantes que dans le cas du cœur isentropique et pourraient provenir des gradients de températures générés par l'écoulement du gaz autour de l'obstacle. Mais les simulations CFD ont montré que ces régions présentent une densité plus faible qu'au voisinage de l'axe du jet, si bien qu'elles jouent un rôle secondaire dans la contribution des spectres expérimentaux.

Ces incertitudes semblent finalement provenir majoritairement de la forme des raies élargies et aplaties sous l'action combinée de la température et de la vitesse radiale importantes du gaz (le bruit ne pouvant plus être négligé vis-à-vis de l'amplitude des raies).

Pour limiter ces effets indésirables, nous nous sommes concentrés sur les raies de plus hautes valeurs de J , à savoir de la raie R6 à la raie R9, puisqu'il s'agit des raies les plus intenses. De même, nous nous sommes limités à l'étude de la bande froide $3 \leftarrow 0$ et de la première bande chaude $4 \leftarrow 1$ (voir fig. 9.5). Deux autres bandes chaudes ont été enregistrées mais du fait de leur faible intensité, ces données sont inexploitable pour la rotation.

Les quatre transitions de plus hautes valeurs de J nous renvoient une température rotationnelle d'environ 840K (voir fig. 9.6). Cette température est bien plus élevée que celle enregistrée en jet libre (environ 10K). Pour autant, la température rotationnelle n'est pas équilibrée avec celle de vibration (voir fig. 9.7). D'autre part, cette température vibrationnelle, que nous avons trouvée constante tout au long de l'écoulement, ne varie pas à travers le choc et reste bloquée à la valeur de 1340K (voir fig. 9.7).

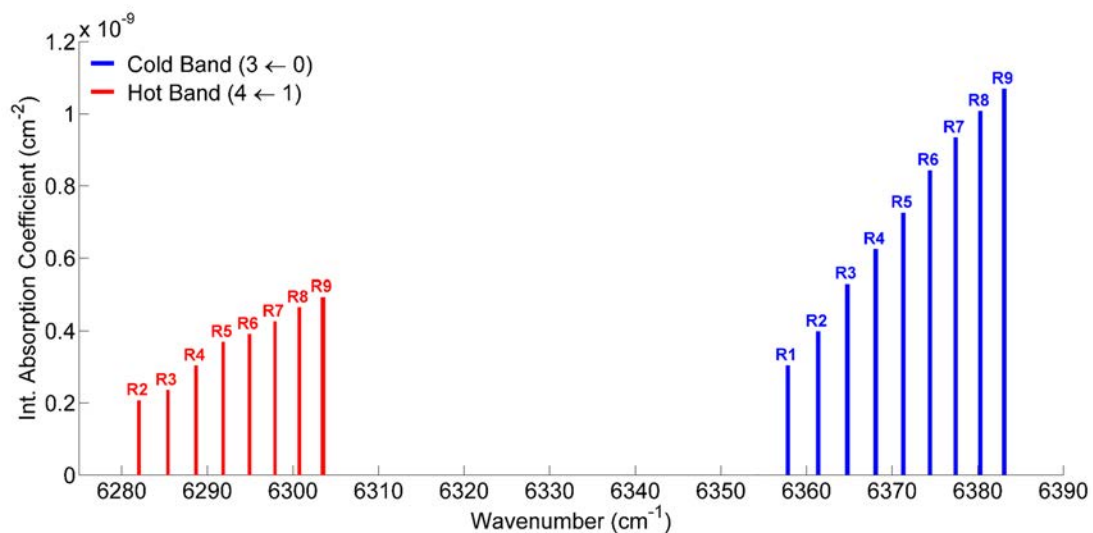
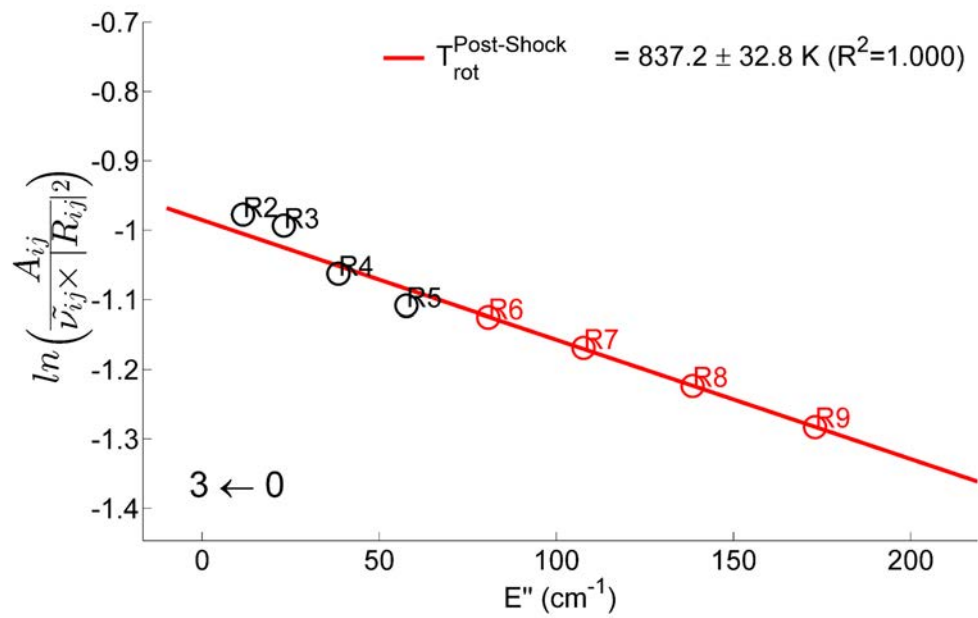
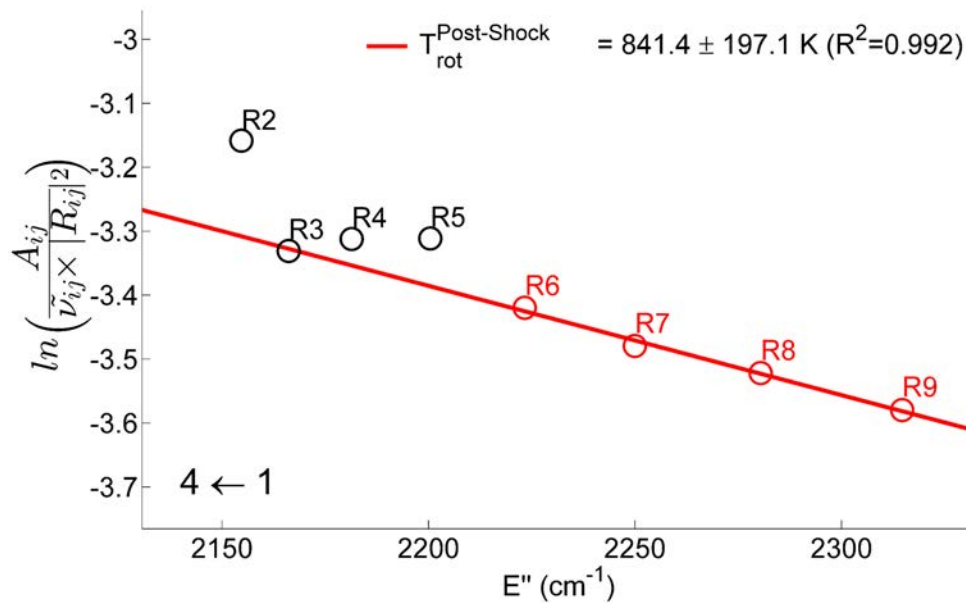


FIGURE 9.5 – Coefficients d'absorption intégrés des bandes $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$ d'une partie de la branche R du CO enregistrés par CRDS au sein d'une couche post-choc.



(a)



(b)

FIGURE 9.6 – Tracés de Boltzmann pour les bandes $3 \leftarrow 0$ et $4 \leftarrow 1$ de la branche R du CO desquels est extraite la température rotationnelle de la couche post-choc.

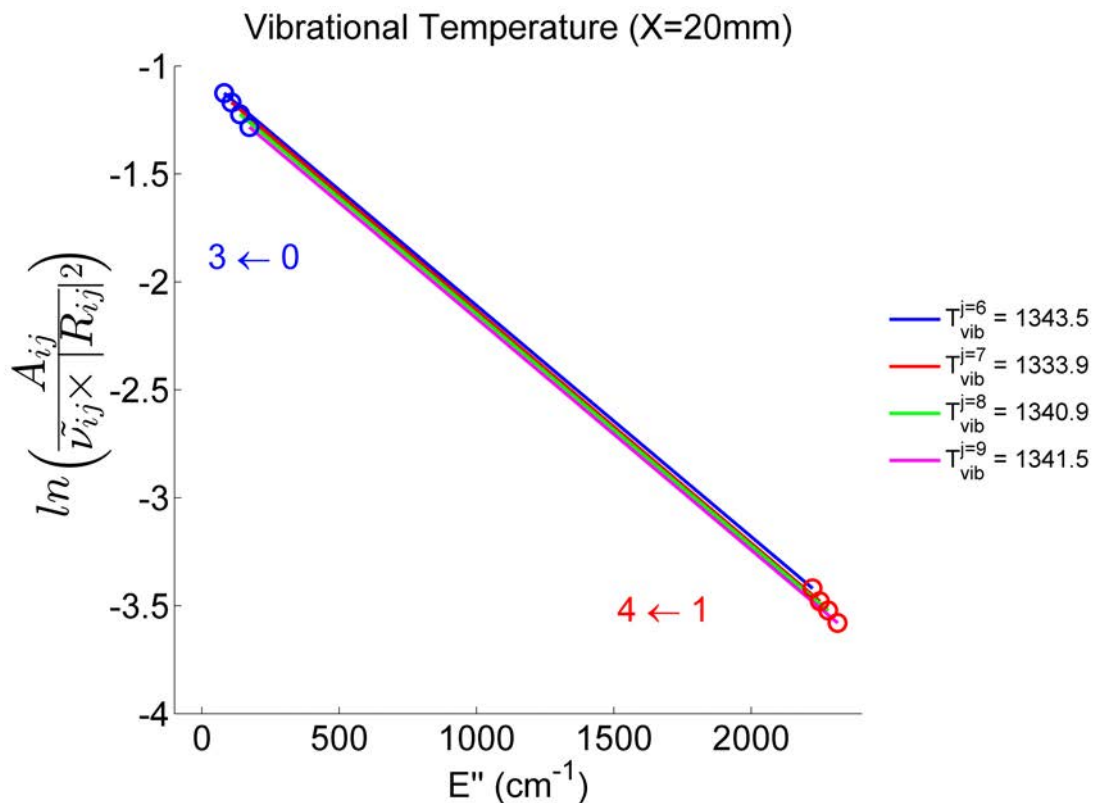


FIGURE 9.7 – Tracés de Boltzmann entre les bandes 3 ← 0 et 4 ← 1 desquels est extraite la température vibrationnelle de la couche post-choc.

Ces premiers essais valident notre démarche car la température rotationnelle a bien effectué un « saut » important vers de hautes valeurs à la traversée du choc (de 13 à 840 K), ce qui était le but recherché. Cette température rotationnelle est extraite de deux bandes vibrationnelles distinctes et il semble raisonnable de supposer que l'ensemble des états vibrationnels sont caractérisés par une même population rotationnelle. Il est par contre surprenant de constater que le gaz n'a pas atteint l'équilibre thermodynamique dans la couche de choc qui se caractérise pourtant par une densité plus élevée. La température vibrationnelle (1340 K) n'est pas affectée par le choc et la température rotationnelle lui reste bien inférieure. On se retrouve dans la situation particulière où la température cinétique (la température de réservoir, soit 1800 K) est supérieure à la température vibrationnelle, elle-même supérieure à la température rotationnelle.

D'autres études ont montré que de tels déséquilibres existaient également à la traversée d'une onde de choc froide formée à partir de gaz initialement à la température ambiante. [Ramos *et al.*, 2000] et [Ramos *et al.*, 2010] ont caractérisé par spectroscopie Raman l'évolution des températures de H_2 et N_2 à travers un disque de Mach. Makarov et Petin ont mis en évidence par fluorescence laser l'important déséquilibre thermodynamique du SF_6 au sein de la couche de choc formée par impact d'un écoulement supersonique sur une plaque ([Makarov et Petin, 2000]).

9.4 Application au Méthane

9.4.1 Contexte

Le méthane est une molécule présente dans les environnements de nombreux objets astrophysiques tels que des exoplanètes (Jupiters chauds), les naines brunes et les enveloppes circumstellaires des étoiles AGBs. La température de ces environnements peut atteindre plusieurs milliers de kelvins, températures pour lesquelles les données spectroscopiques n’existent pas et les modèles théoriques *ab initio* nécessitent une confirmation expérimentale afin d’être validés. Il existe donc un manque de données à hautes températures et notamment concernant les bandes chaudes du méthane. La couche post-choc se révèle complémentaire au jet hypersonique dans le sens où les hautes températures rotationnelles qui lui sont associées révèlent les transitions à hautes valeurs de J absentes du cœur isentropique des jets libres.

9.4.2 Conditions expérimentales et méthodes

Les conditions expérimentales utilisées dans le cas de l’étude du méthane sont relativement proches des conditions de référence utilisées tout au long de ce manuscrit et sont résumées dans le tableau suivant. La gamme sondée [5950-6030 cm^{-1}] correspond aux bandes froides qui concernent la tétradécade du méthane et aux bandes chaudes qui atteignent des polyades supérieures.

Débits volumiques standards (slm)	Q_{Ar}	19
	Q_{CH_4}	1
	Q_{N_2}	3
Puissance appliquée au barreau	I (A)	100
	U (V)	15
Pressions mesurées (Torr)	P_{i0}	870
	P_{ch}	0.090

TABLE 9.1 – Conditions expérimentales utilisées pour générer un choc détaché à partir d’un mélange CH_4/Ar .

La complexité et la richesse des spectres du méthane, et *a fortiori* à haute température, dépasse de loin celle du CO. En l’absence de données spectroscopiques haute température pour le méthane dans cette région spectrale, nous avons fait appel aux compétences de Michaël Rey (GSMA, URCA) qui a développé un modèle *ab initio* très performant pour simuler les spectres du méthane à haute température [Rey *et al.*, 2014]; l’objectif étant d’estimer dans un premier temps les températures rotationnelle et vibrationnelle des spectres.

9.4.3 Comparaison théorie/expérience

La comparaison du spectre expérimental et théorique montre un bon accord pour une température vibrationnelle de 600 K et rotationnelle de 500 K (voir fig. 9.8). En premier lieu, il est intéressant de remarquer que, comme démontré avec le CO, la température rotationnelle est quelque peu inférieure à la température vibrationnelle. Deuxièmement, ces températures sont bien inférieures à celles enregistrées avec le CO. Les nombreux modes de rotation-vibrations très rapprochés du méthane (comparativement au CO) permettent certainement une meilleure relaxation des niveaux excités.

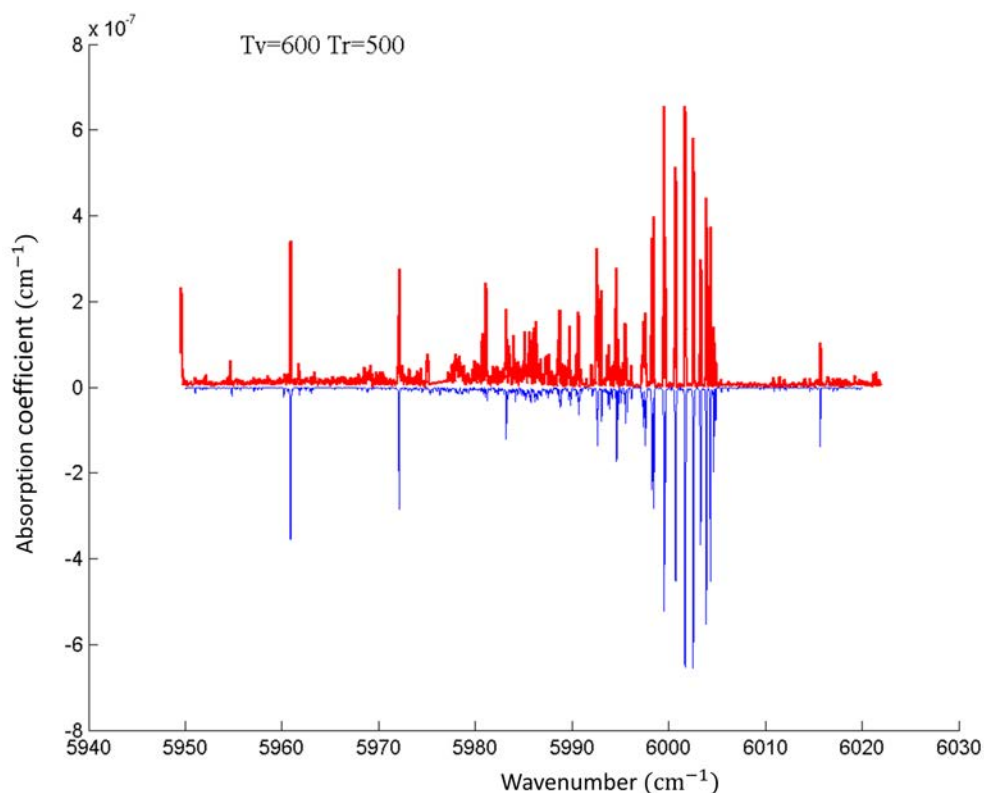


FIGURE 9.8 – Comparaison d’un spectre expérimental post-choc (en rouge) et théorique (en bleu) de méthane. Un bon accord est trouvé pour une température rotationnelle de 500 K et vibrationnelle de 600 K.

Cette comparaison théorie-expérience contribue à valider la méthode *ab initio* utilisée, même s’il reste à comprendre l’origine des raies mal ou non reproduites par le modèle. Ce travail est un premier résultat qui va maintenant être poursuivi pour identifier les transitions observées afin d’alimenter les bases de données spectroscopiques à haute température.

9.4.4 Comparaison hypersonique/post-choc

La figure 9.9 compare la région de la tétradécade enregistrée en jet hypersonique [Louviot *et al.*, 2015] et en post-choc à partir de conditions expérimentales similaires. Le spectre post-choc est, comme attendu, plus complexe avec des raies qui sont plus élargies. Cet élargissement s'explique par les effets Doppler thermique (température cinétique élevée) et convectif (vitesse radiale non négligeable).

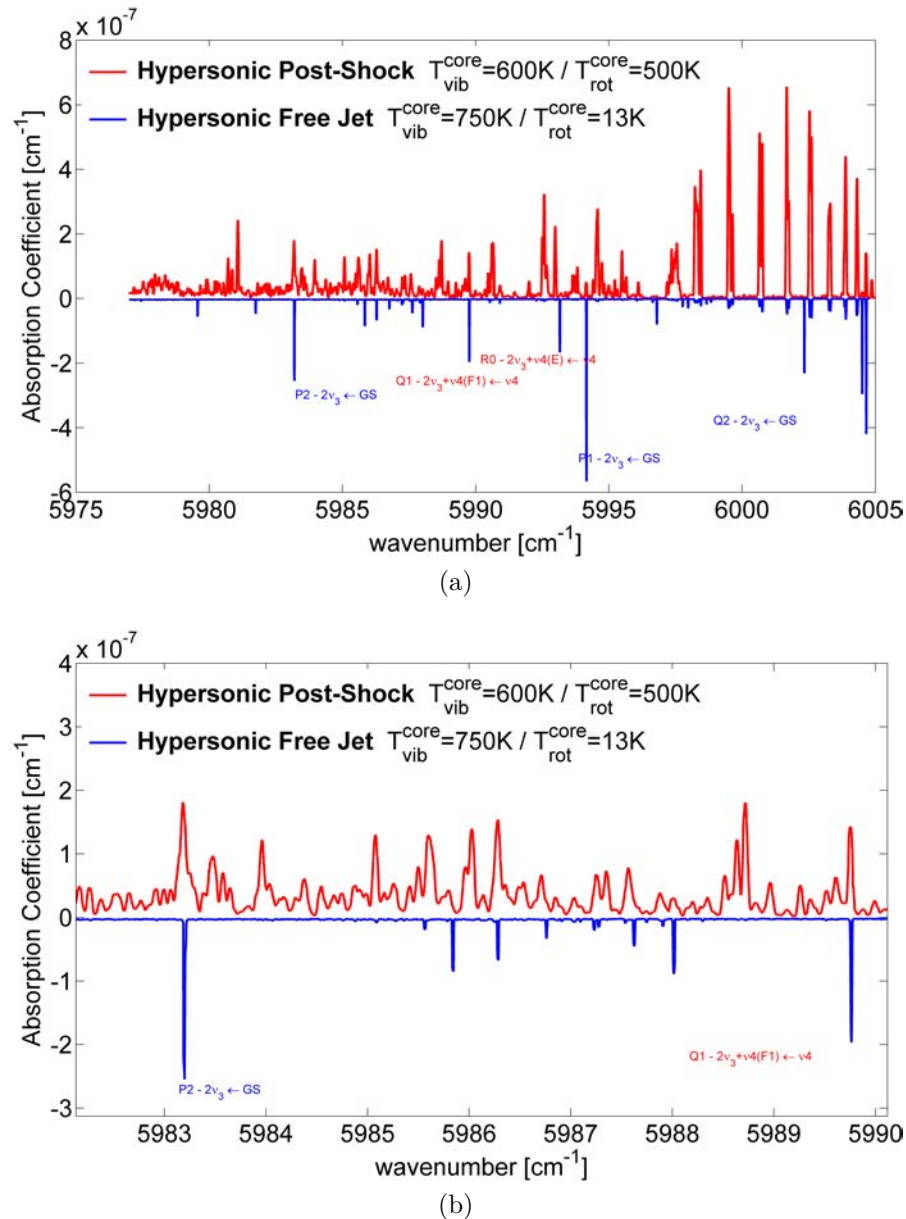


FIGURE 9.9 – Comparaison d'un spectre du méthane dans la région de la tétradécade en jet hypersonique (en bleu) et en post-choc (en rouge). La figure (b) est un élargissement de la figure (a) mettant en évidence la richesse du spectre de méthane à haute température. Le bruit est ici imperceptible, toutes les fluctuations de la ligne de base correspondent à un signal du méthane.

La structure dépouillée des spectres en jet permet de repérer très rapidement les différentes bandes vibrationnelles (froides mais surtout chaudes) du spectre. Ces bandes chaudes sont indispensables pour accéder aux états vibrationnels très excités du méthane et ainsi améliorer les modèles *ab initio* ou effectifs. Les spectres post-choc haute température sont, quant à eux, indispensables pour entreprendre une analyse détaillée de la structure rotationnelle. Ils constituent une base de référence pour éprouver la fiabilité des modèles à haute température.

La spectroscopie CRDS post-choc est une alternative aux approches plus conventionnelles pour produire des données spectroscopiques à haute température et à haute résolution. Les premiers spectres du méthane sont actuellement en cours d'analyse. Nous souhaitons améliorer cette méthode en limitant la vitesse radiale du gaz qui s'échappe autour de l'obstacle. Pour cela, la plaque en dural sera remplacée par une grille qui produira une onde de choc identique mais qui permettra au gaz subsonique de s'échapper à travers les trous de la grille.

Bibliographie

- D. BAILLY, C. CAMY-PEYRET et R. LANQUETIN : Temperature Measurement in Flames through CO₂ and CO Emission : New Highly Excited Levels of CO₂. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 182(1):10 – 17, 1997.
- D. BAILLY, O. PIRALI et M. VERVLOET : ¹⁴N₂¹⁶O emission in the 4.5 μm region : high excitation of the bending mode transitions $v_1v_2'v_3 \rightarrow v_1v_2' (v_3 - 1)$ with $(2v_1 + v_2) = 5$. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 222(2):180–190, 2003.
- S. CLAUSEN et J. BAK : A hot gas facility for high-temperature spectrometry. *Measurement Science and Technology*, 13(8):1223, 2002.
- P-F. COHEUR, P. F. BERNATH, M. CARLEER, R. COLIN, O. L. POLYANSKY, N. F. ZOBOV, S. V. SHIRIN, R. J. BARBER et J. TENNYSON : A 3000K laboratory emission spectrum of water. *J. Chem. Phys*, 122, 2005.
- S. DEPRAZ, M.Y. PERRIN, Ph. RIVIÈRE et A. SOUFIANI : Infrared emission spectroscopy of CO₂ at high temperature. Part II : Experimental results and comparisons with spectroscopic databases. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(1):14 – 25, 2012a.
- S. DEPRAZ, M.Y. PERRIN et A. SOUFIANI : Infrared emission spectroscopy of CO₂ at high temperature. Part I : Experimental setup and source characterization. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 113(1):1 – 13, 2012b.
- A. GARDEZ, G. SAIDANI, L. BIENNIER, R. GEORGES, E. HUGO, V. CHANDRASEKARAN, V. ROUSSEL, B. ROWE, K. P. J. REDDY et E. ARUNAN : High-Temperature Kinetics of the Reaction between CN and Hydrocarbons Using a Novel High-Enthalpy Flow Tube. *Int. J. Chem. Kin.*, 2012.
- J. P. HOFMANN, B. EIFERT et G. Ch. MELLAU : Near infrared emission spectrum of H¹³CN. *Journal of Molecular Spectroscopy*, 262(2):75 – 81, 2010.
- M. LOUVIOT, N. SUAS-DAVID, V. BOUDON, R. GEORGES, M. REY et S. KASSI : Strong thermal nonequilibrium in hypersonic CO and CH₄ probed by CRDS. *The Journal of Chemical Physics*, 142(21), 2015.
- G. N. MAKAROV et A. N. PETIN : TEA CO₂ laser-induced isotopically selective dissociation of SF₆ in a cold shock wave. *Chemical Physics Letters*, 323:345–350, 2000.
- Audrey MOUDENS, Robert GEORGES, Abdessamad BENIDAR, Badr AMYAY, M. HERMAN, André FAYT et Bertrand PLEZ : Emission spectroscopy from optically thick laboratory acetylene samples at high temperature. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 112(3):540 – 549, 2011.
- A. RAMOS, B. MATÉ, G. TEJEDA, J.M. FERNÁNDEZ et S. MONTERO : Raman spectroscopy of hypersonic shock waves. *Physical Review E*, 2000.

- A. RAMOS, G. TEJEDA, J. M. FERNÁNDEZ et S. MONTERO : Nonequilibrium Processes in Supersonic Jets of N_2 , H_2 , and N_2+H_2 Mixtures : (II) Shock Waves. *J. Phys. Chem. A*, 2010.
- M. REY, A. V. NIKTIN et V. G. TYUTEREV : Theoretical hot methane line lists up to $T = 2000K$ for Astrophysical Applications. *The Astrophysical Journal*, 789(2), 2014.
- Jonathan THIÉVIN, Robert GEORGES, Sophie CARLES, Abdessamad BENIDAR, Bertrand ROWE et Jean-Paul CHAMPION : High-temperature emission spectroscopy of methane. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 109 (11):2027 – 2036, 2008.

Chapitre 10

Jet hypersonique de Méthane

Durant cette thèse, un nouveau dispositif expérimental couplant un spectromètre d'absorption infrarouge ultrasensible (CRDS) à une source haute enthalpie (HES) portant le gaz à près de 2000 K a été développé afin d'étudier les bandes chaudes rotationnellement froides de molécules polyatomiques dans une gamme comprise entre 1,5 et 1,7 μm .

Une première analyse d'un jet hypersonique de CO et d'argon a validé notre approche expérimentale en mettant en évidence le fort découplage des degrés de liberté internes de la molécule CO au sein du cœur isentropique. La faible température rotationnelle élimine des spectres les transitions issues des niveaux rovibrationnels excités (hautes valeurs du nombre quantique J) alors que la température vibrationnelle élevée permet l'émergence de bandes chaudes impliquant des niveaux vibrationnels fortement excités.

Le CO a été par la suite remplacé par le méthane, molécule clef dans de nombreux environnements astrophysiques « chauds » tels que les atmosphères de naines brunes ou d'exoplanètes de type Jupiter chaud ou Neptune chaud. Un spectre théorique développé par des méthodes *ab initio* a permis d'identifier certaines transitions d'une bande froide ($2\nu_3 \leftarrow GS$) et d'une bande chaude ($2\nu_3 + \nu_4 \leftarrow \nu_4$). L'ajustement des intensités sur des raies expérimentales renvoie des températures de rotation et vibration de 13 et 750 K respectivement.

Des raies appartenant à des bandes chaudes, non reproduites par le modèle et logiquement absentes de la base de données basse température WKLMC ont été mises en évidence. Des études ultérieures permettront d'une part d'améliorer les modèles théoriques et d'autre part d'identifier ces transitions encore inconnues. Notre dispositif permettra en outre de fournir des informations manquantes du méthane dans la région de l'icosade.



Strong thermal nonequilibrium in hypersonic CO and CH₄ probed by CRDS

M. Louviot,¹ N. Suas-David,² V. Boudon,^{1,a)} R. Georges,^{2,b)} M. Rey,³ and S. Kass⁴

¹Laboratoire Interdisciplinaire Carnot de Bourgogne, UMR 6303 CNRS-Université de Bourgogne Franche-Comté, 9 Avenue Alain Savary, BP 47870, F-21078 Dijon Cedex, France

²Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, Campus de Beaulieu, Bât 11C, Université de Rennes 1/CNRS, F-35042 Rennes Cedex, France

³Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, UMR CNRS 7331, Université de Reims, UFR Sciences Exactes et Naturelles, BP 1039, F-51687 Reims Cedex 2, France

⁴Université Grenoble Alpes, LIPhy, F-38000 Grenoble, France and CNRS, LIPhy, F-38000 Grenoble, France

(Received 14 April 2015; accepted 19 May 2015; published online 3 June 2015)

A new experimental setup coupling a High Enthalpy Source (HES) reaching 2000 K to a cavity ring-down spectrometer has been developed to investigate rotationally cold hot bands of polyatomic molecules in the [1.5, 1.7] μm region. The rotational and vibrational molecular degrees of freedom are strongly decoupled in the hypersonic expansion produced by the HES and probed by cavity ring-down spectroscopy. Carbon monoxide has been used as a first test molecule to validate the experimental approach. Its expansion in argon led to rotational and vibrational temperatures of 6.7 ± 0.8 K and 2006 ± 476 K, respectively. The tetradecad polyad of methane (1.67 μm) was investigated under similar conditions leading to rotational and vibrational temperatures of 13 ± 5 K and 750 ± 100 K, respectively. The rotationally cold structure of the spectra reveals many hot bands involving highly excited vibrational states of methane. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4921893>]

I. INTRODUCTION

High temperature infrared (IR) spectra are of high relevance for modeling the hot atmospheres of various astrophysical environments such as exoplanets,^{1,2} brown dwarfs,³ carbon stars⁴ (C-type stars), and circumstellar envelope of AGBs (Asymptotic Giant Branch) stars.⁵ It is now well established that polyatomic molecules actually dominate the IR spectra of these specific atmospheres which are characterized by temperature up to a few thousand kelvin. It has been shown since long that the complex and strong rovibrational IR absorption spectra of HCN and C₂H₂ have a considerable impact on the thermal structure of C-type stars through their enormous blanketing of the IR spectral region.⁶ Since this early study, the accuracy of atmospheric radiative transfer models has been considerably increased, largely through the use of more complete and reliable molecular spectroscopic data at high temperature. Thus, radiative transfer calculations combined to spectral retrieval methods are currently used for the IR detection of molecular species in the atmosphere of hot Jupiters, such as HD189733b^{7,8} or HD209458b^{7,9} which are probably the most studied hot exoplanets to date, evidencing the presence of H₂O, CO, CO₂, and CH₄.

However, the observed spectra from “cool” objects often suffer from very limited resolution and spectral coverage. This is particularly true regarding exoplanets which are observed using space telescopes, either by transit spectroscopy¹⁰ or by direct emission spectroscopic measurements.⁸ The hot Jupiters HD189733b and HD209458b were first observed in the

1.4–2.5 μm range with a limited resolving power of 40 by the NICMOS (Near Infrared Camera and Multi-Object Spectrometer) camera equipping the Hubble Space Telescope. As a consequence outlined by Bernath,² observational constraints are not sufficient to converge towards a univocal atmosphere modeling. It appears that the retrieval compositions and thermal structure for exoplanet atmospheres strongly depend on the molecular opacities included in the radiative transfer calculations. It is then of primary importance to produce reliable spectroscopic data of relevant molecules up to temperature as high as 3000 K, for which very high excited vibrational levels are populated, even for light molecules, yielding to IR spectra largely dominated by the contribution of hot bands (see, e.g., Ref. 11).

Significant theoretical efforts are being made to model the excited vibrational states structure of a series of polyatomic molecules and to produce high temperature synthetic spectra, which can be composed of several millions of rovibrational lines. Full *ab initio* methods^{12,13} and global effective hamiltonians^{14,15} are used to generate high temperature molecular line-lists.¹⁶ In parallel, laboratory data are generated at thermal equilibrium by means of different experimental approaches coupling high resolution Fourier transform spectrometers to tube furnace,^{17–19} high enthalpy source (HES),^{20,21} or microwave plasma torch.²² Laboratory data remain the raw material for the development of global effective models^{14,15} which are able to generate synthetic spectra within the experimental uncertainty. Laboratory data are also definitely essential to test *ab initio* models consistency. However, comparison between *ab initio* synthetic and experimental spectra has to overcome the hurdle of the identification of several thousands of measured rovibrational lines which in turn requires

a)Electronic address: Vincent.Boudon@u-bourgogne.fr

b)Electronic address: robert.georges@univ-rennes1.fr

an appropriate theoretical model. The development of molecular models which are valid at high temperature is a heavy task, especially for molecular systems with many degrees of freedom which are complicated by an increasing number of interacting states with energy. The extraction of relevant information from experimental data without the support of theoretical models remains therefore an important issue.

When induced and spontaneous emissions processes are negligible, a full empirical determination of lower state energies is possible, as the line intensity is directly connected to the population of the lower state energy, which in turn depends on the temperature. Wang *et al.*²³ used the temperature dependence of absorption line intensities to obtain the lower state energies from near-infrared transitions of low temperature methane. Hargreaves *et al.*¹⁸ developed a similar method to derive the lower state energies from high temperature emission spectra of NH_3 in the mid-infrared. The present work describes a complementary experimental approach devoted to the inventory of the many hot bands observable in high temperature IR spectra of polyatomic molecules. It takes advantage of the strong non-equilibrium thermodynamic state induced by the adiabatic expansion of a gas. As the number of two-body collisions decreases drastically downstream the nozzle exit of a free expansion, vibrational populations are unable to relax fully down to the translational temperature (T_{trans}) achieved by the flow.²⁴ By contrast, rotational relaxation is by far more efficient^{25,26} and the rotational temperature (T_{rot}) is very close or equal to the translational one, depending on the rotational relaxation parameter $P_0 d^*$,²⁷ where P_0 is the stagnation pressure and d^* the nozzle diameter. Thus, after a typical distance of a few nozzle diameters, rotational and vibrational (T_{vib}) temperatures do not evolve anymore, so that $T_{\text{vib}} > T_{\text{rot}} \approx T_{\text{trans}}$.²⁸ The basic idea is then to populate thermally the gas at high temperature before to freely expand it through a sonic nozzle into a vacuum chamber. As an interesting consequence, the spectrum of the expanded gas reveals rotationally cooled hot bands which are not masked by the very complex rovibrational lines pattern characterizing hot spectra of polyatomic molecules under equilibrium conditions.

This approach was proposed to reveal the hot band structure of molecules probed either by axisymmetric²⁹ or slit³⁰ jet FTIR absorption spectroscopy starting from moderated stagnation temperature of 500 K. Instead of thermal population, excitation of a specific vibrational state of ethylene by a high power CO_2 laser was used by Oomens *et al.*^{31,32} to populate its low-lying modes by intermolecular vibrational-energy transfer; collisional energy transfer from excited ethylene to another molecule, such as acetylene,³² was also used for the IR investigation of the hot bands of this collision partner. A pulsed slit-nozzle was used to produce a planar supersonic expansion of pure methane, pre-heated up to 900 K, and probed by tunable diode lasers in the $8 \mu\text{m}$ region of the Dyad.^{33,34} A series of pentad-dyad and octad-pentad rotationally cold hot bands transitions could be assigned. In this study, rotational and translational temperatures of the jet were measured to be identical (~ 200 K), indicating a full rotational relaxation of methane, while the vibrational temperature was found to be specific to each polyad of interacting vibrational levels. Different vibrational temperatures, slightly higher than T_{rot} ,

were actually extracted from each specific polyad, while a much higher vibrational temperature value, very close to the stagnation one (900 K), was needed to describe the vibrational distribution population between polyads. Very recently, a 1000–1800 K flash pyrolysis nozzle³⁵ has been coupled to a chirped-pulse millimeter-wave spectrometer to investigate the pyrolysis products of ethyl nitrite.³⁶ Molecular rotations have been found to be thermalized to the translational temperature of the carrier gas (~ 4 K) while the vibration temperatures have been found to be both species- and vibrational mode-dependent, confirming that the extent of vibrational cooling depends on the nature of the vibration.

The present work focuses on the use of a HES capable to deliver hypersonic (high-velocity) flows of polyatomic gases, pre-heated to temperatures as high as 2000 K, leading to strong uncoupling between vibrational and rotational degrees of freedom. The hypersonic expansion is probed by the highly sensitive cw-cavity ring-down spectroscopy (cw-CRDS) around $1.6 \mu\text{m}$ to access the structure of the hot bands of various polyatomic species of astrophysical interest. The performances of this new HES/cw-CRDS combination are first described using a hypersonic expansion of carbon monoxide and then applied to the hot-band spectroscopy of methane in the tetradecad region.

II. EXPERIMENTAL DETAILS

The setup used for expanding various gases at hypersonic speeds is schematized in Figure 1. A HES facility, described in Ref. 20, is used to heat gases at very high temperature, up to 2000 K, prior to their expansion in a vacuum chamber. The continuous expansion is probed by cw-CRDS.

The HES facility is mounted on a stainless steel mixing volume which is maintained at high pressure ($P_0 \sim 1000$ Torr) by a continuous gas supply. The ensemble HES/mixing volume is installed in a low pressure chamber ($P_{\text{ch}} \sim 0.1$ Torr) made of a stainless steel tube of 500 mm diameter, which is evacuated by a set of roots pumps delivering an effective pumping capacity of $15\,000 \text{ m}^3/\text{h}$. Pressures are measured with capacitance manometers (MKS instruments, full scale ranges of 10 and 1000 Torr). The central piece of the HES facility is a cylindrical heat exchanger made of porous graphite which is heated electrically by a stabilized power supply (maximum 2 kW). Gases, formally at room temperature, are heated by migrating radially from the periphery of the graphite rod down to its central cavity, which constitutes actually the high-temperature stagnation reservoir. This radial filling ensures a uniform gas temperature,²⁰ which is not the case when the gas is injected through one end of a capillary tube heated at high temperature. In such a case, the formation of thermal boundary layers in which the heat is transferred from the hot tube walls to the cold flow leads to radial and axial temperature gradients, which might complicate the interpretation of relaxation phenomena taking place in a subsequent free-jet expansion.³⁶ One of the electrodes maintaining the graphite rod (right side electrode in Figure 1) is made of non-porous glassy carbon in which a 2 mm diameter hole has been drilled. This element plays the role of a sonic nozzle ejecting the hot gases in the vacuum chamber.

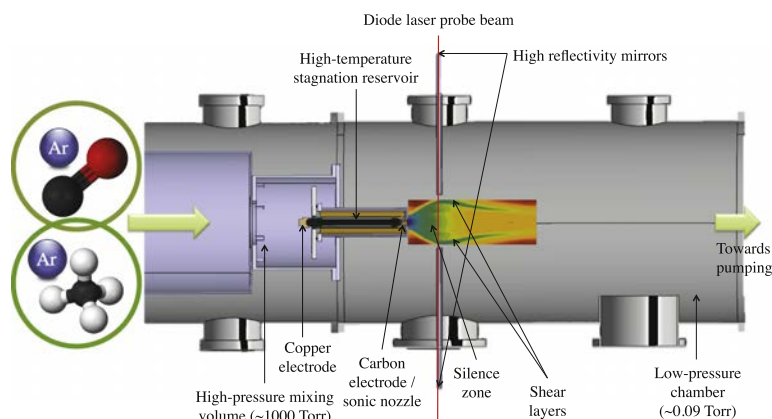


FIG. 1. Schematic drawing of the experimental setup. The flow is visualized through a Pitot map which was scaled to the dimension of the vacuum chamber.

The total enthalpy (or stagnation enthalpy) of the gas, given by $c_p T_0$, where c_p is the specific heat at constant pressure of the gas and T_0 the reservoir temperature (or stagnation temperature), represents the available energy of the flow which can be converted into kinetic energy during the expansion process. By raising the stagnation temperature, the available enthalpy increases leading to high speed flows whose limit velocity, defined as resulting from a full conversion of the enthalpy into kinetic energy ($T \rightarrow 0$ K, Mach number $\rightarrow \infty$), is given by $\sqrt{2c_p T_0}$. Hypersonic flows are then characterized by both high Mach numbers and high velocities. Velocities achieved in our expansions by heating the reservoir at 2000 K are typically 1.4, 4.5, and 6.4 km s⁻¹ for Ar, He, and H₂, respectively, while for “standard” supersonic free-jet expansions generated from room temperature gases, these values are lowered by a factor of $\sqrt{300/2000}$.

Two gas mixtures have been studied: first, a mixture of argon (Air Liquide, 99.998% purity) and carbon monoxide (Air Liquide, 99.997% purity) and second, a mixture of argon and high purity methane (Air Liquide, 99.995% purity). Experimental details are given in Table I. Lines of gas connecting to the mixing volume are regulated independently by a series of mass flow controllers (MKS instruments). Argon is used as carrier gas. In the present study, it was preferred to helium because of its ability to efficiently relax the rotational degrees of freedom of molecules while not relaxing much their vibrational degrees of freedom, as demonstrated, for example,

in Ref. 37 for the radical CN. Moreover, rate constants for the vibrational relaxation of the bending modes ν_2 and ν_4 of CH₄ were measured at low temperature for various collision partners.³⁸ In static conditions at 165 K, the vibrational relaxation of CH₄(ν_2, ν_4) is about 15 and 10 times faster with CH₄($(4.3 \pm 0.6) \times 10^{-15}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) and ⁴He($(2.6 \pm 0.4) \times 10^{-15}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹) as respective collision partners than with Ar ($(2.7 \pm 0.6) \times 10^{-16}$ cm³ molecule⁻¹ s⁻¹). The same trend is likely to affect the collision zone of our free-jet expansion.

The jet expansion is probed by a highly sensitive method of detection: a cw-CRD spectrometer similar to the one widely used in Grenoble³⁹ has been adapted to the jet assembly.

The light source is provided by a set of telecom grade fibered Distributed Feedback (DFB) diode lasers, each covering about 7 nm (~ 30 cm⁻¹) by sweeping its temperature from -10 to 60 °C using a home-made proportional integral differential (PID) stabilizer while injecting a constant pumping current. Each DFB emits about 10 to 20 mW. Using a fibered power splitter, 10% of the light is sent into a wavemeter (Burleigh WA-1600) while 90% is injected into a high finesse optical cavity ($\mathcal{F} > 200\,000$) composed of two high reflectivity (>99.9987%), plano-concave (1000 mm radius) mirrors separated by about 800 mm. An optical isolator protects DFB diodes from optical feedback. A single lens and two steering mirrors are used to mode-match the laser beam to the TEM₀₀ mode of the optical cavity. The output mirror is mounted on a

TABLE I. Experimental conditions for the cw-CRDS spectra of CO and CH₄. I/A : electrical current through the graphite rod. Q_{Ar}/slm : mean flow rate of the argon gas, Q_{gas}/slm : mean flow rate of the studied gas. $P_0/Torr$: measured pressure in the reservoir, $P_{ch}/Torr$: measured pressure in the chamber.

Number	Molecule	I	Q_{Ar}	Q_{gas}	P_0	P_{ch}	Observed transitions
1	CO	0	13	0.4	509	0.084	$3 \leftarrow 0: P(1), P(2), P(3), P(4), P(5), P(6), P(7), P(8), P(9)$
2	CO	50	13	0.4	849	0.090	$3 \leftarrow 0: R(0), P(1), P(2), P(3), P(4),$ $4 \leftarrow 1: R(0), P(1)$
3	CO	80	13	0.4	1053	0.090	$3 \leftarrow 0: R(0), P(1), P(2), P(3), P(4) P(5), P(6), P(7), P(8), P(9),$ $4 \leftarrow 1: R(0), P(1), P(2)$
4	CH ₄	80	13	0.4	1055	0.090	$2\nu_3(F_2) \leftarrow GS: Q(2), P(1), P(2), \dots,$ $2\nu_3 + \nu_4(A_1) \leftarrow \nu_4: R(0), Q(1), \dots$

piezoelectrical transducer that permits the length of the cavity to be modulated. This allows a single optical cavity mode to be set in resonance with the laser frequency at a rate of about 20 Hz. A second lens focuses the beam exiting the output mirror onto an InGaAs photodiode.

Whenever the mode matching is achieved, the output intensity exceeds a threshold intensity that triggers an acousto-optical modulator (AOM) which switches off in turn the laser beam to let the photons evolve freely inside the cavity. The time decay, i.e., the ring-down time τ , is obtained by an exponential fit of the signal intensity measured by the photodiode. About ten hundred ring-down events are averaged for each wavelength in order to improve the signal to noise ratio.

Ring-down events are sampled by a 16 bit, 1.25 MS/s analog-to-digital converter (PCI-6251). The acquisition software, LabView based, is identical to the one used in Grenoble.³⁹ The experimental absorption coefficient, α_l , giving the spectrum is directly calculated using

$$\alpha_l(\tilde{\nu}) = \frac{1}{c\tau} = \frac{\int \alpha(x, \tilde{\nu}) dx}{l} + \frac{1-R}{l}, \quad (1)$$

in which l is the length of the cavity, $\alpha(x, \tilde{\nu})$ the absorption coefficient at position x , and R the reflectivity of the mirrors.

The maximum sensitivity achieved by the spectrometer corresponds to an absorption coefficient $\alpha_{min} = 1 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$, measured under jet conditions. The optical cavity of the spectrometer is oriented perpendicularly to the axis of the jet, about 4 cm downstream from the exit of the nozzle. Each of the mirrors forming the high finesse cavity is mounted at one end of a stainless steel tube (inner and outer diameters of 10.5 and 13.5 mm, respectively). The other end of each tube is prolonged through a vacuum flange up to the expansion jet, slightly before the shear layers delimiting the hypersonic flow to the static gas present in the vacuum chamber. Both tubes are continuously flushed by a small 3 standard liter per minute (slm) flow of argon to prevent intrusion of spectroscopically active molecules. The absorption signal is therefore limited to an 8 cm length region including the silence zone (cooled gas) and the shear layers (hotter gas). The effective sensitivity is thus 10^{-9} cm^{-1} .

Depending on the studied species, we used from five to eight different diode lasers to record a full cw-CRDS spectra. Carbon monoxide has been investigated in the $[6260\text{-}6360] \text{ cm}^{-1}$ spectral range and methane in the $[5920\text{-}6030] \text{ cm}^{-1}$ spectral range (corresponding to the so-called tetradecad region) with an inaccessible gap limited to the $[6004.7\text{-}6015.0] \text{ cm}^{-1}$ range due to a lack of the corresponding diode laser. Three absorption spectra of CO with different stagnation temperature conditions (fixed by setting the intensity current I applied to the carbon rod to 0, 50, and 80 A) and one absorption spectrum of CH₄ ($I = 80$ A) have been recorded. See Table I for experimental details. The CH₄ CRD spectrum is shown in Figure 2.

A map of impact pressures was recorded using a Pitot probe in order to visualize the hydrodynamic structure and the geometric extension of the flow. The probe is constituted of a capillary stainless steel tube (o.d. ~ 1 mm) connected to a baratron pressure gauge (MKS instruments, 100 Torr full scale range). The probe was displaced automatically in the flow by steps of 1 mm in both perpendicular directions. The HES was supplied by a mass flow of 3 slm of pure argon ($P_0 = 157$ Torr, $P_{ch} = 0.113$ Torr).

III. EXPLOITATION OF THE CARBON MONOXIDE SPECTRA

In this section, we show, through the analysis of carbon monoxide gas lines, the strong thermodynamic nonequilibrium induced by the hypersonic expansion. This gas was chosen as a first test molecule because of its very simple and well-known infrared spectrum.

The baseline, corresponding mainly to the loss of the detected photons, due to the reflectivity of the CRDS mirrors (but also, to a lesser extent, to the refraction of the laser beam through the temperature gradient into the gas jet), was extracted and systematically subtracted from the spectra.

Figure 3 shows the non-initially heated CO spectrum (panel (b), corresponding to spectrum number 1 of Table I), the $I = 80$ A initially heated CO spectrum (panel (d), corresponding to spectrum number 3 of Table I), and simulations at thermodynamic equilibrium using HITRAN 2012 lines⁴⁰

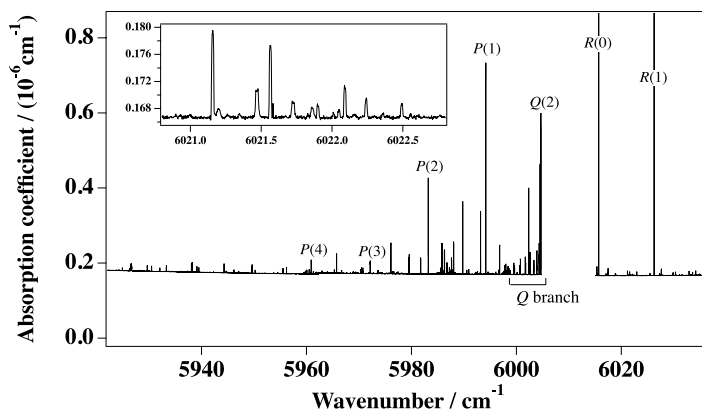


FIG. 2. Raw cw-CRDS spectrum of CH₄, corresponding to spectrum number 4 in Table I. The gap in the $[6004.7\text{-}6015.0] \text{ cm}^{-1}$ spectral range is due to a lack of the corresponding laser diode. The identified lines belong to the $2\nu_3$ cold band. The very intense $R(0)$ and $R(1)$ lines are out of scale. The inset displays a few weak lines in this last region, illustrating the very good signal-to-noise ratio.

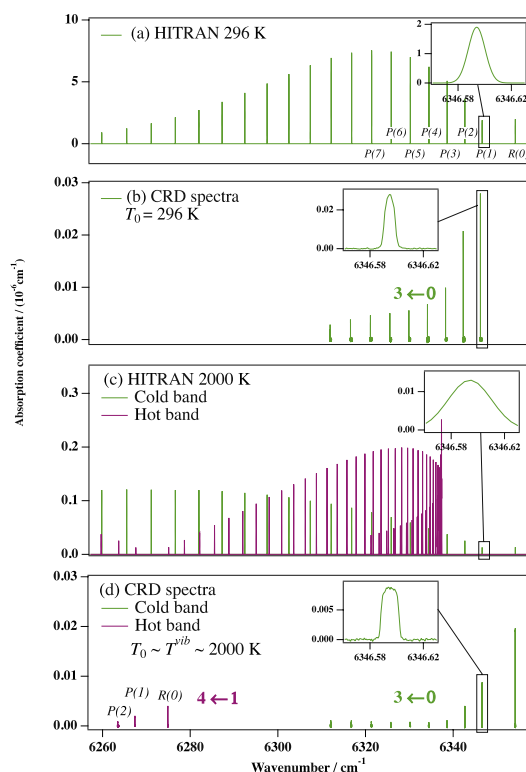


FIG. 3. Comparison of a simulated CO gas spectrum at room temperature and thermodynamic equilibrium (panel (a)), simulation from the HITRAN 2012 database⁴⁰) with the CO gas jet spectrum (panel (b)), corresponding to spectrum number 1 of Table I, a simulated CO spectrum at 2000 K and thermodynamic equilibrium (panel (c)), simulation from the HITRAN 2012 database⁴⁰), and with the initially heated CO gas jet (panel (d)), corresponding to spectrum number 3 of Table I. The $P(1)$ line from the $3 \leftarrow 0$ transition is zoomed on each panel. For the $4 \leftarrow 1$ band, the $R(1)$ and $R(2)$ lines are missing because the appropriate diode laser was not available.

(panels (a) and (c)). In this region, we only considered the $3 \leftarrow 0$ cold band and the $4 \leftarrow 1$ hot band. One can notice, from the cold line intensities, the strong rotational cooling for both the cold and hot bands (panels (b) and (d)). Obviously, the hot band is not visible in panel (b), since in this case, the temperature is expected to be lower than the initial temperature of the gas in the reservoir, leading to a negligible population of the $v = 1$ level. On the other side, the hot band lines appear on panel (d), revealing a high vibrational temperature, for this initially heated gas, and thus a strong decoupling of the vibrational and rotational degrees of freedom (it has to be reminded that all the rotational lines could not be measured due to a lack of the corresponding DFB lasers; this explains why the R branches are missing in Figure 3). Such a decoupling is known since a long time for free jet expansions in which the number of binary collisions decreases rapidly downstream from the nozzle exit.^{24,28} Since vibrational relaxation is less efficient than rotational relaxation, rotational levels depopulate more easily through collisions with the carrier gas (argon atoms) than the vibrational levels. In panel (d), the relative intensities of the cold and hot bands are comparable, as in panel (c) (although simulated for static conditions thus with a high rotational temperature of 2000 K), showing that the nonequilibrium is strongly enhanced in our experiment.

Figure 3 also shows the line profile of the $P(1)$ line of the cold band in each case. The line width depends on the translational temperature. However, in the jet experiment (panels (b) and (d), in comparison with panels (a) and (c) using a simple simulation with lines from the HITRAN 2012 database⁴⁰), the width exceeds the thermal Doppler broadening value and, for the initially heated gas, the line exhibits a flat shape, sometimes combined with two satellite peaks located on either side of the center line (as it can be seen in Figure 4). The line broadening can be easily explained, considering the divergence of the flow, typical for a circular nozzle, inducing a geometric Doppler effect.⁴¹

In order to determine the rotational and vibrational temperatures of the CO gas in the jet, we performed Boltzmann

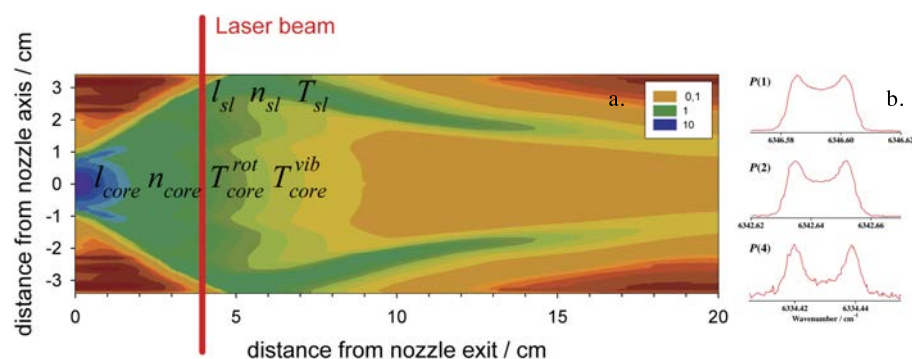


FIG. 4. (a) Pitot map of the jet revealing its structure. The flow is from left to right. The colors correspond to the impact pressure values (in Torr). The parameters (length, molecular concentration, rotational temperature, and vibrational temperature) for the rotationally cold central part (the core) and the rotationally hotter surrounding parts (the shear layers) are indicated. The laser beam is positioned 4 cm downstream from the nozzle exit. (b) Line shape of the $P(1)$, $P(2)$, and $P(4)$ transitions of the cold band of CO initially heated at high temperature ($I = 80$ A). The absorption coefficient has been scaled arbitrarily for clarity. The double peak structure is a contribution of the central part of the flow rather than a consequence of the lateral shear layer. It should be mentioned that the experimental conditions in this case are different from those used for Figure 3.

plots for these CO spectra, using a procedure which is fully described in Appendix A.

A. Rotational temperatures

Boltzmann plot analyses for the rotational temperatures are given in Figure 5. Here, we highlight the presence of two different rotational temperatures in the jet since Boltzmann plots show two distinct slopes. As expected, it demonstrates that the jet is not homogeneous: the isentropic core (or silence zone) is rotationally colder than the shear layers surrounding the core and resulting from the interaction between the high velocity flow and the static residual gas in the vacuum chamber. Unlike Raman jet spectroscopy,^{42,43} the integration of the infrared signal along the line of sight is intrinsic to any absorption spectroscopy, so that the measured spectrum is the contribution of several spatial zones. The jet structure is nicely revealed by the impact pressures measurement depicted in Figure 4. The hypersonic central flow, characterized by a high velocity (~ 1440 m/s in argon for a stagnation temperature of 2000 K), a high Mach number ($M = 23.5$ at 4 cm downstream the nozzle exit), and a low translational temperature, is clearly isolated from the static residual gas by a “barrel” shock. At its largest lateral extension, the diameter of the expansion is about 8 cm as it can be seen from the Pitot map in Figure 4. For this reason, we have decided to position the tubes prolonging the high finesse cavity in the vacuum chamber up to 8 cm from each other. The contribution of the surrounding shear layer to the absorption can be observed in Figure 3. Indeed the high- J lines of the spectra are rather intense, compared to the rapid intensity decrease of the low- J lines with the J value. From the Pitot map, it can be seen that the infrared laser beam encounters almost no gradient when crossing the central and cold part of the flow. The two lateral regions, corresponding to the shear layer, are spatially limited to a width of few millimeters. It is thus consistent to attribute the lower (T_{core}^{rot}) and higher (T_{sl}^{rot}) rotational temperature extracted from the Boltzmann plots to the isentropic core and to the shear layer, respectively. In the shear layer, the gas flow is slowed, leading to its recompression and warming. This zone is therefore no more collision free, so that translational, rotational, and vibrational temperatures are considered hereafter as equilibrated at $T_{sl} = T_{sl}^{rot} = T_{sl}^{vib}$.

We first performed a fit on the linear part of the plots, corresponding to the high- J lines ($J \geq 4$, corresponding to triangles in Figure 5). This leads to the determination of the rotational temperature of the rotationally hot gas (T_{sl}^{rot}), matching the jet shear layers. Indeed, we considered that only the rotationally hot gas contributes to the high- J line intensities. Nevertheless, the contribution of hot molecules is not negligible for the low- J lines corresponding to circles in Figure 5. In Figure 5, the determination of the temperature through the linear regression fitting circles in this figure leads to an over-estimated temperature. The hot gas contribution to those data has to be taken into account. Thus, we extrapolated the hot integrated absorption coefficients of the low- J lines, inverting Eq. (A1) in order to subtract them from the experimental values. Finally, we plotted the corrected absorption coefficient

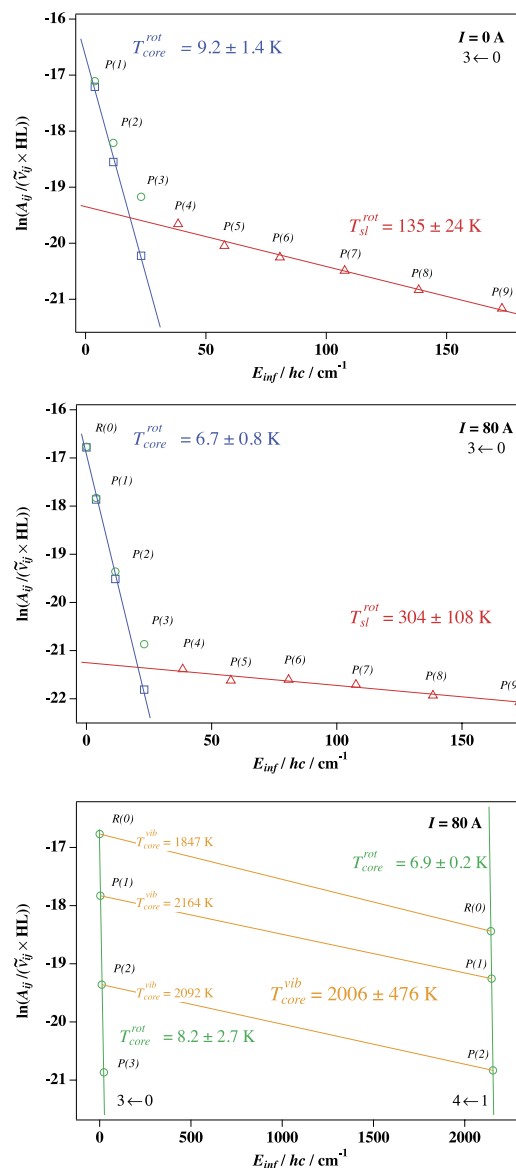


FIG. 5. Examples of the determination of the rotational and vibrational temperatures of CO spectra numbers 1 and 3 of Table I, respectively, through the Boltzmann plot method. In the first two panels (rotational temperature), triangles correspond to experimental data of the hot gas data corrected from the cold gas; circles, to the experimental data of the cold gas; and squares, to the hot gas-corrected data of the cold gas. Solid lines show the corresponding linear regressions. In the third panel (vibrational temperature), circles correspond to experimental data of the cold gas, with no hot correction. Horizontal lines join point pairs of $3 \leftarrow 0$ lines with the corresponding ones of $4 \leftarrow 1$. h and c are the Planck and the speed of light constants, respectively.

values, once more, through Eq. (A1) (corresponding to squares in Figure 5) and extracted the rotational temperature of the rotationally cold gas, matching the jet core (T_{core}^{rot}).

TABLE II. Results of the analysis of the CO spectra numbers 1, 2, and 3 of Table I.

Number	T_{core}^{rot}/K	T_{core}^{vib}/K	T_{sl}/K	$n_{core}^{l_{core}l}$ (molecule cm^{-2})	$n_{sl,sl}$ (molecule cm^{-2})
1	9.2 ± 1.4	222 ^a	135 ± 24	$(2.50 \pm 0.14) \times 10^{14}$	$(2.30 \pm 0.19) \times 10^{14}$
2	4.3 ± 0.5	1175 ± 196	116	$(1.83 \pm 0.14) \times 10^{14}$	$(0.70 \pm 0.78) \times 10^{14}$
3	6.7 ± 0.8	2006 ± 476	304 ± 108	$(2.01 \pm 0.22) \times 10^{14}$	$(0.62 \pm 1.23) \times 10^{14}$

^aFixed value.

Results are given in Table II. Uncertainties on the temperatures have been estimated as three times the standard deviation of the fit. The uncertainty on the rotational temperature of the rotationally hot gas of spectrum number 2 could not be determined since only two “hot” lines ($P(3)$ and $P(4)$) could be measured. Moreover, the corresponding value of 116 K is underestimated as the contribution of the cold gas to the $P(3)$ line intensity is far from being negligible (as it can be seen on the $I = 0$ A and $I = 80$ A plots). T_{sl}^{rot} should logically fall between 135 ($I = 0$ A) and 304 K ($I = 80$ A).

In the case corresponding to $I = 80$ A, the contribution of the cold gas to the $P(1)$ line intensity is about 98%, showing that the two satellite peaks depicted in Figure 4 are definitely not a manifestation of the hotter shear layer but should find an origin on the central part of the cold flow. A molecular depletion on the jet axis due to complex formation has been mentioned in some other jet-cooled spectroscopic studies.⁴⁴ Such clustering effect cannot be totally excluded, although our conditions are characterized by very high vibrational temperature (see Sec. III B) and no absorption signatures could be attributed to clusters. A more complete investigation will be, however, undertaken in a next contribution to address this question.

As expected, the rotational temperature achieved in the isentropic core is very low. It does not exceed 10 K, whatever the stagnation conditions used. But surprisingly, the temperature evolution does not seem to correlate to the stagnation temperature. Indeed, the lowest temperature (4.3 K) is observed for a heating current intensity of 50 A while the highest value (9.2 K) is obtained for a stagnation gas at room temperature (0 A). The translational temperature evolution of the isentropic expansion of a gas is given by $T/T_0 = 2/(2 + (\gamma - 1)M^2)$, where γ is the specific heat ratio of the gas and M the Mach number of the flow. The Mach number characterizing an axisymmetric free-jet expansion is well known.⁴⁵ Its evolution downstream the nozzle exit is fixed by the nozzle diameter d^* and the specific heat ratio of the gas. It means that for a given gas (CO in the present case) and an unchanged nozzle geometry, the Mach number is fixed for a given position under the nozzle aperture. As a direct consequence, the translational temperature of the flow is proportional to the stagnation one. Thus, it is expected to increase progressively when heating the reservoir from 0 to 80 A. However, as mentioned previously, the rotational temperature relaxes according to the relaxation parameter $P_0 d^*$. In the other hand, as the injected mass flow is kept constant, the heating of the reservoir leads to an increase of its pressure P_0 (see Table I). The rotational temperature evolution observed with the increase of the stagnation temperature results therefore from two antagonist effects: an increase of the translational temperature of the flow combined to a better rotational relaxation.

B. Vibrational temperatures

To determine the vibrational temperatures, the Boltzmann plot method was performed using experimental pair of lines (same branch and same lower J value) of the $3 \leftarrow 0$ cold band and the $4 \leftarrow 1$ associated hot band of CO, following a procedure described in Refs. 33 and 24. The $v = 1$ vibrational level being not enough populated at room temperature, hot band transitions could not be measured for the non-initially heated spectrum (number 1 in Table I); therefore, only the vibrational temperature for CO spectra numbers 2 and 3 has been determined. For spectrum number 1, since the CO gas was not initially heated, vibrational temperature is most likely close to the temperature of the flow at the nozzle exit (sonic throat, Mach number = 1), where the number of molecular collisions is high enough to equilibrate the various molecular degrees of freedom (translation, vibration, and rotation). For a supersonic gas expansion, the temperature at the nozzle exit is given by $2T_0/(\gamma + 1)$, which is close to $0.75 \times T_0 = 222$ K for a reservoir of monoatomic gas at room temperature.

We emphasize here that high- J lines of the $4 \leftarrow 1$ band were too weak to be detected by the experimental device. As a matter of fact, the vibrational temperature in the shear layers is too low for a detection of the hot band of this region. Consequently, the observed hot bands are exclusively due to the rotationally cold part of the flow, so there is no hot gas correction to apply in this case.

Results are shown in Figure 5. The yellow lines correspond to the joining of the point pairs: for instance, $P(1)$ of the $3 \leftarrow 0$ band with $P(1)$ of the $4 \leftarrow 1$ band. The vibrational temperature has been extracted from their slopes. The different values obtained, as well as the average one, have been displayed in Figure 5. Numerical results are given in Table II. Uncertainties are taken as three times the standard mean deviation. The vibrational temperatures of 1175 (50 A) and 2006 K (80 A) have to be compared to the respective rotational temperatures of 4.3 and 6.7 K, highlighting a striking decoupling of the internal motions of the molecules. A similar out-of-equilibrium situation has been observed previously for the molecule OCS in a flash pyrolysis jet experiment.³⁶

C. Cold and hot gas proportion

As explained previously, there is no rotationally hot gas (shear layer) contribution in the hot band lines. Thus, we use the $3 \leftarrow 0$ band lines to estimate the proportions of the rotationally cold and hot gas. One can determine the column densities $n_{sl,sl}$ and $n_{core}^{l_{core}l}$ from Eq. (B3) in Appendix B, with $l = 80$ cm (distance between the two CRD mirrors), through a bilinear regression, by plotting the function $\bar{\alpha}_{ij}^{exp} = f(\bar{\sigma}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib}), \sigma_{v_{ij}}(T_{sl}))$.

Results of those plots are shown in Figure 6 and resulting values of the regression are given in Table II. We notice that the proportion of the cold gas is higher than the proportion of the hot gas in each case, but as already mentioned this only concerns the cold band lines.

IV. ANALYSIS OF THE METHANE SPECTRUM

The recorded spectra of methane (number 4 in Table I) cover the tetradecad region and more especially, the $2\nu_3$ infrared-active band. Contrary to the CO spectrum, the CH_4 spectrum is more dense and complex, especially in this region, which is not well known yet. The latest line-by-line spectroscopic study of methane is given in Ref. 46 and goes up to the tetradecad region. The difficulty to analyse this region and more particularly, the complex mixture of the hot band and cold band lines, explained in this reference, was the main motivation of the present work. Our aim is to obtain a simplified (rotationally cold) spectrum with hot band lines (thus vibrationally hot), in order to allow a first identification of these hot lines.

However, since the spectrum of methane does not show well isolated lines due to the presence of several bands in the tetradecad region, unlike the CO spectrum and since the current analysis of this region is incomplete, the Boltzmann plot method is not usable to analyse the CH_4 spectrum. The procedure used to determine the rotational and the vibrational temperatures is the comparison of the simulated spectrum of the corresponding region with the experimental spectrum. These two parameters are adjusted, independently of one another, so that the simulation best matches the experimental spectrum.

Parameters determined for the CO spectra, in Sec. III, gave a starting point for the analysis of the methane spectrum. Since CO spectrum number 3 and CH_4 spectrum number 4 in Table I were recorded with the same heating condition, we applied the rotational and vibrational temperatures of the spectrum number 3 as a starting point to perform an initial simulation of the spectrum of CH_4 (that is to say $T_{core}^{rot} = 6.7$ K, $T_{core}^{vib} = 2006$ K, and $T_{sl} = 304$ K).

All simulations were performed from a linelist at T_0 taken from the HITRAN 2012 database⁴⁰ and converted at T^{rot} , T^{vib} through Eq. (B4). Since the pressure is non-homogeneous in the jet and is extremely low, only a gaussian profile was applied to the lines, thanks to the XTDS software,⁴⁷ assuming that the flat line shape observed experimentally does not significantly modify the line intensity. We also took into account the contribution of the $^{13}\text{CH}_4$ isotopologue. See Appendix C for details about intensity calculations.

A. Rotational temperatures

As in the case of the CO expansion, a rotationally hot gas is surrounding the cold core of the jet. A quick look on the raw cw-CRDS spectrum of CH_4 (Figure 2) confirms this. The strong intensity of the $2\nu_3$ band $J = 0$ and 1 lines indicates a quite low rotational temperature in the core, while the presence of lines up to $J = 9$ corresponds to a higher rotational temperature in the shear layer.

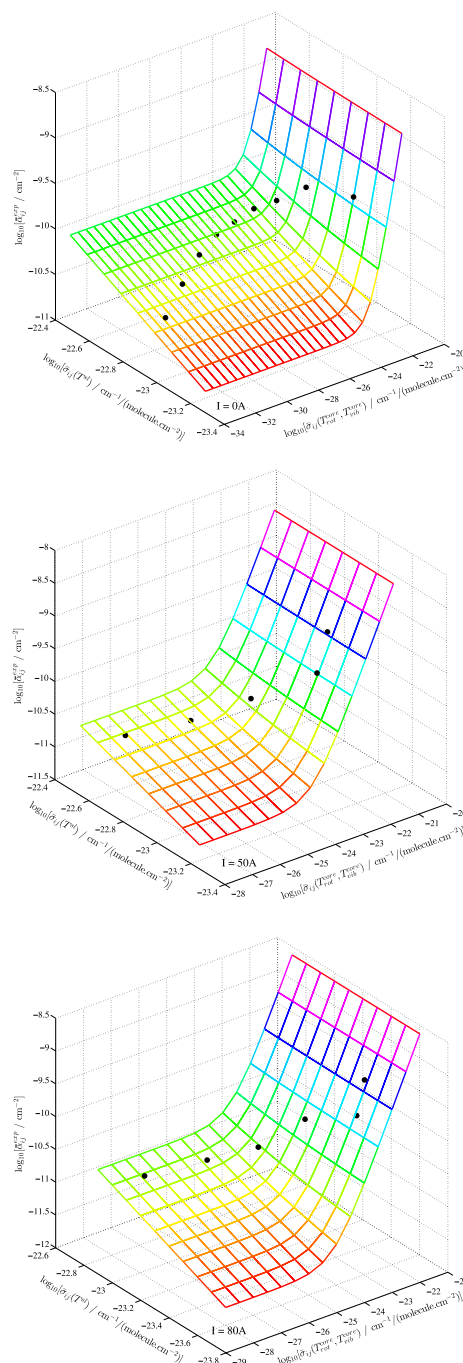


FIG. 6. Three-dimensional representation of formula (B3) with logarithmic scales for the determination of n_{core} and n_{sl} for CO spectra numbers 1, 2, and 3. Full circles stand for the coordinate points $[\bar{\sigma}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib}), \bar{\sigma}_{ij}(T_{sl}), \alpha_{ij}^{exp}]$. Mesh grids represent the result of the bilinear regression of the experimental values α_{ij}^{exp} according to the calculated values $\bar{\sigma}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib})$ and $\bar{\sigma}_{ij}(T_{sl})$.

TABLE III. Temperatures and hot and cold column-densities extracted from the methane spectrum.

T_{core}^{rot}/K	T_{core}^{vib}/K	T_{sl}/K	$n_{core}l_{core}/(\text{molecule cm}^{-2})$	$n_{sl}l_{sl}/(\text{molecule cm}^{-2})$
13 ± 5	750 ± 100	350 ± 100	5.28×10^{14}	0.792×10^{14}

As a first step, we extracted the cold core rotational temperature. For this purpose, we performed several simulations at different rotational temperatures (vibrational temperature has been fixed to an arbitrary value). Considering only the lines that are less affected by the cold gas contribution, that is to say, the low- J lines ($Q(2)$, $P(1)$, $P(2)$), we attempted to approach the same line intensity ratio as the experimental one through the simulations. We thus estimated the temperature which best matches the experimental spectrum. As a second step, we extracted the shear layer rotational temperature in the same way, by considering higher J lines (up to $J = 10$).

B. Vibrational temperature

A similar method has been used to determine the vibrational temperature. Here, we compared line intensities from the tetradecad-GS cold bands and from the icosad-dyad hot bands. Since the HITRAN 2012 database⁴⁰ does not contain spectroscopic data about these hot bands, we used data from a variational calculation performed at the GSMA laboratory in Reims described in Ref. 48.

The translational temperature was adjusted manually at 300 K by comparing the full-width-half-maximum (FWHM) of the simulation to the FWHM of the experimental spectrum. This value is effective since the shape of the lines becomes affected by the geometric Doppler effect described in Sec. III.

The final results of the estimation of temperatures are given in Table III. We observed that the rotational temperature (13 K) is about 60 times lower than the vibrational temperature (750 K). Not surprisingly, for the same heating conditions as for CO, the vibrational relaxation in methane is more efficient because of the higher density of vibrational states.

C. Cold and hot gas proportion

In this part, we explain how we extracted the proportions of the rotationally cold and hot gas. We used the same approach as the CO analysis explained in Appendix B. We started from Eq. (B3).

- For the determination of the proportion of the rotationally cold gas, we considered the low- J lines of the $2\nu_3$ band ($Q(2)$, $P(1)$, $P(2)$), considered as free from the contribution of the rotationally hot gas, as explained in Sec. IV A. For these lines, Eq. (B3) becomes

$$\bar{\alpha}_{ij}^{exp} = \bar{\sigma}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib}) \frac{n_{core}l_{core}}{l}. \quad (2)$$

Thus, $\bar{\alpha}_{ij}^{exp}$ corresponds to the area under the considered lines; $\bar{\sigma}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib})$ is calculated through the conversion equation (B4), with $T_{core}^{rot} = 13$ K, $T_{core}^{vib} = 750$ K, and $n_{core}l_{core}$ is the quantity to extract. We average the $n_{core}l_{core}$ for each line to get the final value (in Table III,

uncertainty was obtained as three times the standard deviation of the mean).

- For the determination of the proportion of the rotationally hot gas, we considered the high- J lines of the $2\nu_3$ band ($Q(5)$, $P(6)$, $Q(7)$, $Q(8)$, $Q(9)$) since they come only from the contribution of the rotationally hot gas as explained in Sec. IV A. For these lines, Eq. (B3) becomes

$$\bar{\alpha}_{ij}^{exp} = \bar{\sigma}_{ij}(T_{sl}) \frac{n_{sl}l_{sl}}{l}. \quad (3)$$

$\bar{\sigma}_{ij}(T_{sl})$ is also calculated through the conversion equation (B4), with $T_{sl} = 350$ K, since the rotationally hot gas is considered at thermodynamic equilibrium. The final value of $n_{sl}l_{sl}$ is obtained as for $n_{core}l_{core}$.

However, we noticed that with these values, the simulation does not match satisfactorily the experiment. Indeed, the initial assumption of no contribution of rotationally hot lines to the low J lines intensity should be reconsidered. Therefore, we slightly adjusted those values by hand, and we found the best compromise for $n_{core}l_{core} = 5.28 \times 10^{14}$ molecule cm^{-2} and $n_{sl}l_{sl} = 0.792 \times 10^{14}$ molecule cm^{-2} . But these corrected values fall close to the uncertainty interval (one standard deviation on the mean) of the calculated value anyway, considering also the quite large uncertainty on the temperatures (see Table III).

D. Results and discussion

Figure 7 displays the final simulated spectrum compared with the experimental spectrum of methane. The rotational temperature of 13 K achieved in our expansion is by far lower than the one, of about 200 K, obtained in previous pulsed slit-nozzle studies^{33,34} of pure methane pre-heated at 900 K. This is not surprising as slit-jet expansions are characterized by smaller Mach numbers than axisymmetric jet expansions,⁴⁵ leading to lower cooling rates. A polyatomic gas is also more difficult to cool in a supersonic expansion than a monoatomic one⁴⁵ as the translational bath is warmed up by the rotational, and in a lesser extent, by the vibrational energy released during the expansion process.

The vibrational temperature obtained for CH₄ (750 K) is much lower than the vibrational temperature of CO (~2000 K) obtained starting from similar stagnation conditions (80 A). Unlike carbon monoxide, methane can follow several pathways to redistribute its vibrational energy. Boursier *et al.*⁴⁹ investigated vibrational relaxation in methane-oxygen mixtures by means of a time-resolved pump-probe technique. They highlighted several processes involved in the depopulation of vibrational state of methane responsible for the existence of distinct intra-polyad and inter-polyads vibrational temperatures reported in Refs. 33 and 34.

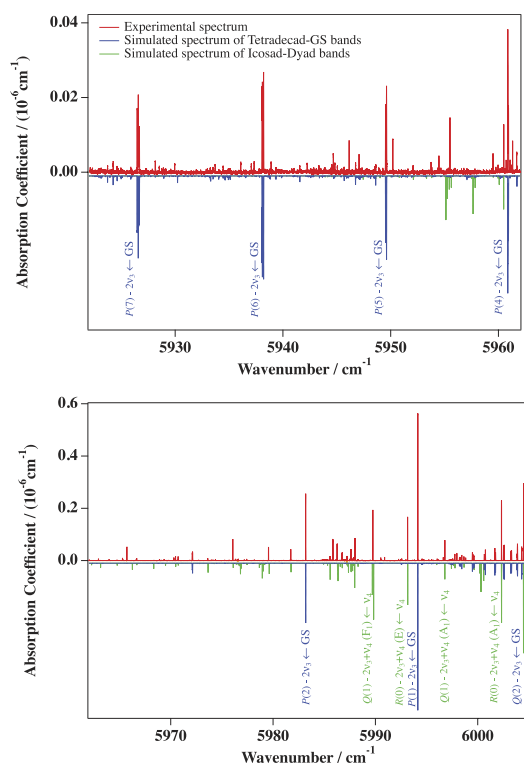


FIG. 7. Comparison of experimental spectrum of methane (on the upper parts) with simulated spectra calculated (on the lower parts) using the following parameters: $T_{core}^{vib} = 750$ K, $T_{core}^{rot} = 13$ K, $n_{core}^{I-core} = 5.28 \times 10^{14}$ molecule cm^{-2} , $T_{sl} = 350$ K, and $n_{sl}^{sl} = 0.792 \times 10^{14}$ molecule cm^{-2} . The line width has been adjusted to match the experimental spectrum. Some lines of the cold and hot band have been identified and indicated.

We highlight the distinct presence of the cold band lines and the hot band lines. The identification of the latter is thus made much easier and can even be performed unambiguously in some cases, which are indicated in the figure. In particular, several lines of the Q branch of the $2\nu_3 + \nu_4 - \nu_4$ hot band are easily assigned. One should keep in mind, however, that the hot band simulation is still very preliminary, preventing us from performing a complete detailed assignment. But, obviously, the present experimental technique will be of invaluable help for further analyses of the methane hot bands, allowing assignments and comparisons with refined calculations. Moreover, this technique should also allow to provide missing information on methane cold bands in the icosad region. Indeed this could lead to an accurate determination of some vibrational band centers in this region from very low- J icosad-dyad transitions.

As it can be seen in the upper panel of Figure 7, this vibrationally hot spectrum is quite rich, with many unidentified faint lines. Attempts to identify them with other species, as the second more abundant isotopologue of methane ($^{13}\text{CH}_4$) or products formed from an eventual pyrolysis of CH_4 (C_2H_2 , C_2H_4 , ...) proved to be unsuccessful. They most likely correspond to other $^{12}\text{CH}_4$ hot band lines, probably implying

even higher vibrational levels. We hope this will stimulate new theoretical investigations of the excited states of methane.

Finally, the hypersonic spectrum of methane has also been compared to WKLMC, which is the most complete and accurate database of methane to date.⁵⁰ WKLMC has been built on the basis of CRD spectra recorded under static conditions at low temperature (80 K) and room temperature (296 K). WKLMC contains therefore mainly cold band transitions for which the lower state energy level and the lower rotational quantum number J have been determined using the so-called “2 temperatures model.”⁵¹

In this linelist, a number of transitions were observed at room temperature only, not permitting a lower energy level to be derived. Such lines were marked with an “A” and were expected to involve high J rotational energy levels or excited vibrational energy levels (hot bands), which are very depopulated at 80 K. In Figure 8, for readability, the observed spectrum (panel (a)) is again compared (panel (b)) to the same theoretical predictions at 13 K as in Figure 7. In panels (c) and (d), a simulation is shown, based on WKLMC at 13 K and 360 K, respectively. The latter accounts for residual surrounding gas contribution. Because WKLMC is based on experimental data, a residual spectrum could be obtained (panel (e)), explicitly

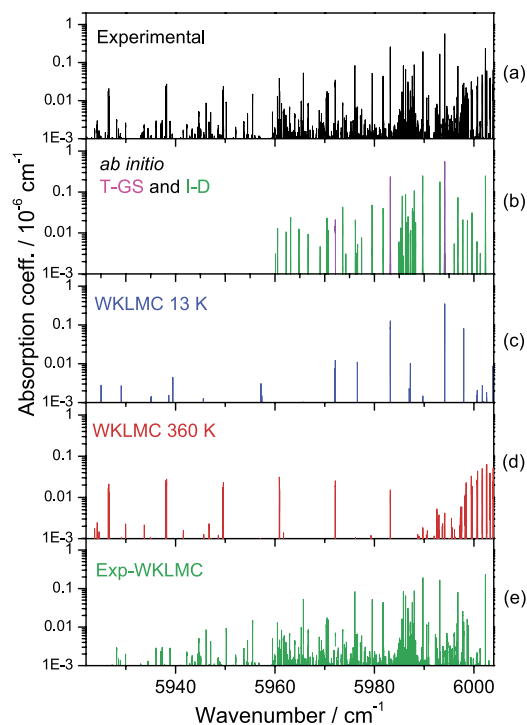


FIG. 8. (a) Hypersonic CH_4 spectrum whose richness is magnified by a logarithmic scaling. (b) *Ab initio* calculated spectra limited to the tetradecad-GS (pink) and icosad-dyad (green) transitions. (c) and (d) Cold band contributions of the isentropic core (13 K) and shear layer (360 K), respectively, simulated using the WKLMC database. (e) Residuals obtained by subtracting the simulated WKLMC spectra from the observed spectrum. These residuals correspond therefore to the “rotationally cold” hot bands of CH_4 .

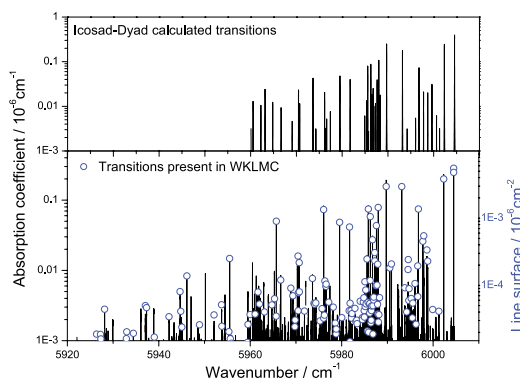


FIG. 9. Top panel: icosad-dyad calculated transitions. Bottom panel: hyper-sonic spectrum. The white circles refer to the line surface values. They have been depicted to mark transitions present in the WKLMLC list but not labelled as belonging to cold band transitions. These transitions are therefore pertaining to hot bands, which have been already observed at 296 K in a static absorption cell.

revealing series of lines expected to belong to high energy levels. This assumption is confirmed as the remaining lines are in good agreement with hot band theoretical calculations of panel (b). Interestingly, Figure 9 shows that almost all the remaining lines are actually listed in WKLMLC, at room T . This assignment is based on robust line position coincidence between the present experimental lines and the WKLMLC positions. Robust stands for closer than $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$ and no ambiguous neighbor line. In such a situation, a line surface was derived and is indicated (right blue scale) with a blue circle. From this, one deduces that the icosad-dyad hot band is actually present in the WKLMLC line list. It also confirms that the lines observed in the jet most probably belong to methane and not another species as a complex or a foreign molecule. For technical reasons, the jet spectra suffered of a slight frequency axis deformation ($\pm 5 \times 10^{-3} \text{ cm}^{-1}$) that prevents us, at this stage, to provide a fully reliable line list.

V. CONCLUSION AND PERSPECTIVES

Internal degrees of freedom of polyatomic molecules are strongly decoupled in hypersonic free-jet expansions when argon is used as a carrier gas. Rotation is cooled very efficiently down to few kelvin while vibration is poorly relaxed. As outlined by other studies, the vibrational temperature achieved in the free-jet expansion is molecule-dependent. In this work, vibrational temperatures of 2000 K and 750 K were obtained, respectively, for CO and CH₄, starting from similar initial heating conditions. This decoupling was exploited to achieve out-of-equilibrium infrared spectroscopy (1.5–1.7 μm) of molecular species of hot environments of astrophysical relevance, such as methane. The spectrum of methane recorded in the tetradecad region is composed of many rotationally cold hot bands which have never been observed so far. They give new insights on the excited vibrational states of methane for improving the theoretical modeling of the molecule. The high sensitivity of the implemented cw-CRD spectrometer appears

to be ideal to compensate the low column-density probed in such rarefied gas flow experiments. A new nozzle geometry (slit nozzle) has been designed to reduce the flow divergence and to narrow the linewidth. It will be used to produce new infrared spectroscopic data of methane as well as other relevant polyatomic molecules with an improved spectral resolution.

ACKNOWLEDGMENTS

M.L. and V.B. wish to thank the “Observatoire des Sciences de l’Univers, Terre-Homme-Environnement-Temps-Astronomie, de Franche-Comté Bourgogne” (OSU THETA) for financial support during their stays in Rennes. This work has benefited from the continued support of the “Programme National de Physique Stellaire, INSU CNRS” and the “Programme National de Planétologie, INSU CNRS.” R.G. and S.K. warmly thank CEFIPRA for its financial support (Project No. 4905-1 “Kinetics and spectroscopy in extreme environments: Applications to astrophysics and astrochemistry”).

APPENDIX A: BOLTZMANN PLOT PROCEDURE TO EXTRACT CO TEMPERATURES

By analyzing each CO line from spectra numbers 1, 2, and 3 of Table I, we extracted the temperatures through a linear regression using the following formula:

$$\ln\left(\frac{\bar{\alpha}_{ij}}{\tilde{\nu}_{ij} \times \text{HL}}\right) = -\frac{E_i}{kT} + C, \quad (\text{A1})$$

with

- $\bar{\alpha}_{ij}$, the integrated absorption coefficient (the area under the line) of the transition line with wavenumber $\tilde{\nu}_{ij}$;
- HL, the “Hönl-London” factor.⁵² Here, $\text{HL} = J_i$ for the P branch and $J_i + 1$ for the R branch, with J_i , the lower rotational quantum number of the transition;
- E_i , the lower rovibrational state energy and k , the Boltzmann constant;
- T , the temperature to be determined;
- C , a constant depending on the molecular parameters.

$\bar{\alpha}_{ij}$ values were determined through numerical integration, since flat line shapes prevent us from fitting a gaussian profile for the spectral lines. E_i and $\tilde{\nu}_{ij}$ values were taken from the HITRAN 2012 database.⁴⁰

APPENDIX B: EXTRACTION OF THE ROTATIONALLY COLD AND HOT GAS PROPORTIONS

The absorption coefficient provided by the CRD spectrometer, as a function of wavenumber $\tilde{\nu}$ is given by

$$\alpha_l(\tilde{\nu}) = \frac{\alpha_{core}(\tilde{\nu})l_{core} + \alpha_{sl}(\tilde{\nu})l_{sl}}{l} + \frac{1-R}{l}, \quad (\text{B1})$$

with

- α_{core} and α_{sl} the absorption coefficient integrated over the rotationally cold core and rotationally hot shear layer, respectively;

- l , the path length of the laser beam, which is equal to $l_{core} + l_{sl} + l'$, where l' is the path length outside the gas flow flushed by argon;
- l_{sl}, l_{core} , the thickness of the shear layers and of the core, respectively;
- R the CRD mirror reflectivity.

In the following, we consider the integrated absorption coefficient over the line profile, $\bar{\alpha}_{ij}$, for each transition at wavenumber $\tilde{\nu}_{ij}$.

In order to extract both cold and hot gas proportions, we consider that each low- J line is composed of two contributions, as illustrated in Figure 4, so that both absorption coefficients, $\bar{\alpha}_{ij}(T_{sl})$ and $\bar{\alpha}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib})$, can be summed,

$$\bar{\alpha}_{ij}^{exp} = \bar{\alpha}_{ij}(T_{sl}) \frac{l_{sl}}{l} + \bar{\alpha}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib}) \frac{l_{core}}{l}, \quad (\text{B2})$$

which is equivalent to

$$\bar{\alpha}_{ij}^{exp} = \bar{\sigma}_{ij}(T_{sl}) \frac{n_{sl} l_{sl}}{l} + \bar{\sigma}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib}) \frac{n_{core} l_{core}}{l}, \quad (\text{B3})$$

with

- $\bar{\alpha}_{ij}^{exp}$, the experimental integrated absorption coefficient, corresponding to the area under the considered line;
- n_{sl}, n_{core} , the molecular density of the boundary layers and of the core, respectively;
- $\bar{\sigma}_{ij}(T_{sl}), \bar{\sigma}_{ij}(T_{core}^{rot}, T_{core}^{vib})$, the integrated line cross section taken from the HITRAN 2012 database⁴⁰ and converted at the appropriate temperatures through the formula

$$\begin{aligned} \bar{\sigma}_{ij}(T^{rot}, T^{vib}) &= \bar{\sigma}_{ij}(T_0) \frac{Q(T_0)}{Q^{rot}(T^{rot}) \times Q^{vib}(T^{vib})} \\ &\times \exp \left[\frac{E_i}{kT_0} - \frac{1}{k} \left(\frac{E_i^{vib}}{T^{vib}} + \frac{E_i^{rot}}{T^{rot}} \right) \right] \\ &\times \left[\frac{1 - \exp \left[- \left(\frac{E_f^{vib} - E_i^{vib}}{kT^{vib}} + \frac{E_f^{rot} - E_i^{rot}}{kT^{rot}} \right) \right]}{1 - \exp \left(- \frac{hc \tilde{\nu}_{ij}}{kT_0} \right)} \right], \end{aligned} \quad (\text{B4})$$

with

- $\bar{\sigma}_{ij}(T_0)$, the integrated line cross section found at $T_0 = 296$ K in the HITRAN 2012 database;⁴⁰
- $Q(T_0)$, the total partition function of the considered molecule at $T_0 = 296$ K;
- $Q^{rot}(T^{rot})$, the rotational partition function of the considered molecule at T^{rot} according to the considered zone (gas in the core or in the shear layers);
- $Q^{vib}(T^{vib})$, the vibrational partition function of the considered molecule at T^{vib} ;
- E_i^{vib}, E_f^{vib} , the lower and higher vibrational state energy of the considered transition, respectively;
- E_i^{rot}, E_f^{rot} , the lower and higher rotational state energy of the considered transition, respectively;
- h the Planck's constant and c the speed of light in vacuum.

The higher vibrational state energy is expanded as follows:

$$E_f^{vib}/hc = \omega_e v - \omega_e x_e v(v+1), \quad (\text{B5})$$

with ω_e and x_e taken from Ref. 53. The higher rotational state energy is calculated through

$$E_f^{rot} = hc \tilde{\nu}_{ij} - E_f^{vib} + E_i^{rot}. \quad (\text{B6})$$

The vibrational partition function is thus approximated through the following formula taken from Ref. 53, with $v_{max} = 10$:

$$Q^{vib}(T^{vib}) = \sum_{v=0}^{v_{max}} \exp \left(- \frac{hc}{kT^{vib}} [\omega_e v - \omega_e x_e v(v+1)] \right), \quad (\text{B7})$$

whereas the rotational partition function is approximated this way,

$$Q^{rot}(T^{rot}) = \sum_{J_i=0}^{J_{max}} (2J_i + 1) \exp \left(- \frac{hc}{kT^{rot}} [B_0 J_i(J_i + 1) - D_0 J_i^2(J_i + 1)^2] \right), \quad (\text{B8})$$

with $B_0 = 1.922\,521$ cm⁻¹, the inertia constant, and $D_0 = -6.1193 \times 10^{-6}$ cm⁻¹, the centrifugal distortion constant, for CO, taken from Ref. 54.

APPENDIX C: INTENSITY CALCULATIONS FOR METHANE

We used Eq. (B4) and

- $Q(T_0)$ was taken from Ref. 55,
- $Q^{vib}(T^{vib})$ and $Q^{rot}(T^{rot})$ were obtained by considering, as for CO, the total partition function as a product of the rotational partition function and the vibrational partition function at the considered temperature,

$$Q(T^{vib}, T^{rot}) = Q^{vib}(T^{vib}) \times Q^{rot}(T^{rot}). \quad (\text{C1})$$

This approximation allows us to extract T^{vib} and T^{rot} .

- (1) $Q^{vib}(T^{vib})$ is calculated as a harmonic oscillator vibrational partition function for the four normal modes of CH₄,

$$Q^{vib}(T^{vib}) = \prod_{l=1}^{I_{max}=4} \frac{1}{\left(1 - \exp \left(- \frac{\tilde{\nu}_l hc}{kT^{vib}} \right) \right)^{d_l}}, \quad (\text{C2})$$

with d_l the degeneracy of the normal mode of vibration l ($d_1 = 1, d_2 = 1, d_3 = d_4 = 3$), with wavenumber $\tilde{\nu}_l$;

- (2) $Q^{rot}(T^{rot})$ is extracted from Eq. (C1), with the total partition function $Q(T^{vib}, T^{rot})$ calculated, thanks to the method presented in Ref. 55 and $Q^{vib}(T^{vib})$, from Eq. (C2) just below;

- the second and third terms are calculated differently according to the considered transition:

- (1) if the considered transition belongs to the cold band:
 - (a) $\sigma_{ij}(T_0)$ is taken from the HITRAN 2012 database,⁴⁰
 - (b) $E_i^{vib} = 0$,

- (c) $E_i/hc = E_i^{rot}/hc = B_0 \times J_i(J_i + 1) - D_0 \times J_i^2$ ($J_i + 1$)² (centrifugal distortion approximation, with $B_0 = 5.241 \text{ cm}^{-1}$ and $D_0 = -1.110 \times 10^{-2} \text{ cm}^{-1}$, taken from Ref. 46),
- (d) $E_f^{vib} = E_f^{v_1, v_2, v_3, v_4}$, taken from Ref. 46,
- (e) $E_f^{rot} = hc\tilde{\nu}_{ij} - E_f^{vib} + E_i^{rot}$;
- (2) if the considered transition belongs to the cold band but with no higher energy level assigned (purely experimental value with no known assignment):
- (a) $\sigma_{ij}(T_0)$ is taken from the HITRAN database 2012,⁴⁰
- (b) $E_i^{vib} = 0$,
- (c) $E_i^{rot} = E_i$, taken from the HITRAN database 2012,⁴⁰
- (d) E_f^{vib}, E_f^{rot} are not defined so we neglect the third term in Eq. (B4), which approaches 1 in the considered region ($E_f \approx 6000 \text{ cm}^{-1}$) anyway;
- (3) if the considered transition belongs to a Icosad-Dyad hot band:
- (a) $\sigma_{ij}(T_0)$ is taken from a variational calculation performed in the GSMA group in Reims, Ref. 48,
- (b) $E_i^{vib}/hc = 1533.333 \text{ cm}^{-1}$ or 1310.762 cm^{-1} , if the lower energy state is $v_2 = 1(E)$ or $v_4 = 1(F_2)$, respectively, as taken from Ref. 46,
- (c) $E_i/hc = E_i^{rot}/hc = B_0 \times J_i(J_i + 1) - D_0 \times J_i^2$ ($J_i + 1$)², as explained above,
- (d) the third term is neglected since it approaches 1;
- (4) if the considered transition belongs to the spectrum of ¹³CH₄:
- (a) $\sigma_{ij}(T_0)$ is taken from the HITRAN database 2012 Ref. 40,
- (b) $E_i^{vib} = 0$,
- (c) $E_i^{rot} = E_i$ is also taken from Ref. 40,
- (d) the third term is neglected since it approaches 1.

¹G. Tinetti, T. Encrenaz, and A. Coustenis, *Astron. Astrophys. Rev.* **21**, 63 (2013).

²P. Bernath, *Philos. Trans. R. Soc., A* **372**, 20130087 (2013).

³P. H. Hauschildt, R. Warmbier, R. Schneider, and T. Barman, *Astron. Astrophys.* **504**, 225 (2009).

⁴U. Jørgensen, *Astrophys. J.* **344**, 901 (1989).

⁵J. van Loon, J. Marshall, M. Cohen, M. Matsuura, P. Wood, I. Yamamura, and A. Zijlstra, *Astron. Astrophys.* **447**, 971 (2006).

⁶D. Lambert, B. Gustafsson, K. Eriksson, and K. Hinkle, *Astrophys. J., Suppl. Ser.* **62**, 373 (1986).

⁷G. Tinetti and C. Griffith, in *Pathways Toward Habitable Planets*, Astronomical Society of the Pacific Conference Series Vol. 430, edited by V. C. du Foresto, D. Gelino, and I. Ribas (Astronomical Society of the Pacific, 2010), pp. 115–121.

⁸M. Swain, G. Vasisht, G. Tinetti, J. Bouwman, P. Chen, Y. Yung, D. Deming, and P. Deroo, *Astrophys. J. Lett.* **690**, L114 (2009).

⁹M. Swain, G. Tinetti, G. Vasisht, P. Deroo, C. Griffith, J. Bouwman, P. Chen, Y. Yung, A. Burrows, L. Brown *et al.*, *Astrophys. J.* **704**, 1616 (2009).

¹⁰M. Swain, G. Vasisht, and G. Tinetti, *Nature* **452**, 329 (2008).

¹¹A. Borysov, J.-P. Champion, U. Jørgensen, and C. Wenger, *Mol. Phys.* **100**, 3585 (2002).

¹²J. Tennyson, *WIREs Comput. Mol. Sci.* **2**, 698 (2012).

¹³M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Astrophys. J.* **789**, 2 (2014).

¹⁴B. Amyay, S. Robert, M. Herman, A. Fayt, B. Raghavendra, A. Moudens, J. Thiévin, B. Rowe, and R. Georges, *J. Chem. Phys.* **131**, 114301 (2009).

¹⁵S. A. Tashkun and V. I. Perevalov, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112**, 1403 (2011).

¹⁶J. Tennyson and S. Yurchenko, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **425**, 21 (2012).

¹⁷G. C. Mellau, B. Winnewisser, and M. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **249**, 23 (2008).

¹⁸R. Hargreaves, G. Li, and P. Bernath, *Astrophys. J.* **735**, 111 (2011).

¹⁹R. Nassar and P. Bernath, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **82**, 279 (2003).

²⁰J. Thiévin, R. Georges, S. Carles, A. Benidar, B. Rowe, and J.-P. Champion, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109**, 2027 (2008).

²¹A. Moudens, R. Georges, A. Benidar, B. Amyay, M. Herman, A. Fayt, and B. Plez, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **112**, 540 (2011).

²²S. Depraz, M. Perrin, and A. Soufiani, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **113**, 1 (2012).

²³L. Wang, S. Kassí, A. Liu, S. Hu, and A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **261**, 41 (2010).

²⁴P. Wallraff, K. M. T. Yamada, and G. Winnewisser, *J. Mol. Spectrosc.* **126**, 78 (1987).

²⁵D. Bassi, A. Boschetti, S. Marchetti, G. Scoles, and M. Zen, *J. Chem. Phys.* **74**, 2221 (1981).

²⁶T. Gough and R. Miller, *J. Chem. Phys.* **78**, 4486 (1983).

²⁷A. Belikov and R. Sharafutdinov, *Chem. Phys. Lett.* **241**, 209 (1995).

²⁸H. Hulsmann, *Chem. Phys.* **217**, 107 (1997).

²⁹D. McNaughton, D. McGilvery, and E. Robertson, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **90**, 1055 (1994).

³⁰M. Hepp, F. Herregodts, and M. Herman, *Chem. Phys. Lett.* **294**, 528 (1998).

³¹J. Oomens, L. Oudejans, J. Reuss, and A. Fayt, *Chem. Phys.* **187**, 57 (1994).

³²J. Oomens and J. Reuss, *J. Mol. Spectrosc.* **173**, 14 (1995).

³³J.-C. Hilico, G. Baronov, D. Bronnikov, S. Gavrikov, I. Nikolaev, V. Rusanov, and Y. Filimonov, *J. Mol. Spectrosc.* **161**, 435 (1993).

³⁴D. Bronnikov, D. Kalinin, V. Rusanov, Y. Filimonov, Y. G. Selivanov, and J.-C. Hilico, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **60**, 1053 (1998).

³⁵D. W. Kohn, H. Clauberg, and P. Chen, *Rev. Sci. Instrum.* **63**, 4003 (1992).

³⁶K. Prozument, G. Park, R. Shaver, A. Vasilou, J. Oldham, D. David, J. Muentzer, J. Stanton, A. Suits, G. Ellison *et al.*, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 15739 (2014).

³⁷G. Saidani, Y. Kalugina, A. Gardez, L. Biennier, R. Georges, and F. Lique, *J. Chem. Phys.* **138**, 124308 (2013).

³⁸R. Siddles, G. Wilson, and C. Simpson, *Chem. Phys.* **188**, 99 (1994).

³⁹S. Kassí and A. Campargue, *J. Chem. Phys.* **137**, 234201 (2012).

⁴⁰L. S. Rothman, I. E. Gordon, Y. Babikov, A. Barbe, D. C. Benner, P. E. Bernath, M. Birk, L. Bizocchi, V. Boudon, L. R. Brown *et al.*, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **130**, 4 (2013).

⁴¹K. Didriche, P. Macko, M. Herman, J. Thiévin, A. Benidar, and R. Georges, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **105**, 128 (2007).

⁴²A. Ramos, G. Tejada, J. M. Fernández, and S. Montero, *J. Phys. Chem. A* **113**, 8506 (2009).

⁴³K. E. Otto, Z. Xue, P. Zielke, and M. A. Suhm, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **16**, 9849–9858 (2014).

⁴⁴K. Didriche, C. Lauzin, P. Macko, W. Lafferty, R. Saykally, and M. Herman, *Chem. Phys. Lett.* **463**, 345 (2008).

⁴⁵D. R. Miller, in *Atomic and Molecular Beam Methods*, edited by G. Scoles, D. Bassi, U. Buck, and D. C. Laine (Oxford University Press, New York, 1988), Vol. 1.

⁴⁶A. V. Nikitin, V. Boudon, C. Wenger, S. Albert, L. R. Brown, S. Bauerecker, and M. Quack, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10071 (2013).

⁴⁷C. Wenger, V. Boudon, M. Rotger, M. Sanzharov, and J.-P. Champion, *J. Mol. Spectrosc.* **251**, 102 (2008).

⁴⁸M. Rey, A. V. Nikitin, and V. G. Tyuterev, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 10049 (2013).

⁴⁹C. Boursier, J. Ménard, and F. Ménard-Bourcin, *J. Phys. Chem. A* **111**, 7022 (2007).

⁵⁰A. Campargue, O. Leshchishina, L. Wang, D. Mondelain, and S. Kassí, *J. Mol. Spectrosc.* **291**, 16 (2013).

⁵¹B. Gao, S. Kassí, and A. Campargue, *J. Mol. Spectrosc.* **253**, 55 (2009).

⁵²G. Herzberg, *Molecular Spectra and Molecular Structure. II. Spectra of Diatomic Molecules* (Van Nostrand, Princeton, 1950).

⁵³J. B. Tatum, *Dom. Astrophys. Obs.* **13**, 1 (1966).

⁵⁴D. H. Rank, A. G. S. Pierre, and T. A. Wiggins, *J. Mol. Spectrosc.* **18**, 418 (1965).

⁵⁵C. Wenger, J. Champion, and V. Boudon, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109**, 2697 (2008).

Chapitre 11

Spectroscopie du dimère de l'eau

Le dimère de l'eau jouerait un rôle prépondérant au sein d'atmosphères planétaires et en premier lieu celle de la Terre. Sa présence est susceptible d'avoir une influence sur le bilan radiatif de la planète concernée, sur la dynamique de nucléation d'aérosols ainsi que sur les mécanismes de certaines réactions chimiques.

Deux dispositifs basés sur la spectroscopie par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) ont été utilisés à Bruxelles et à Rennes pour enregistrer le spectre d'absorption du dimer de l'eau, formé et stabilisé par détente supersonique, dans des gammes comprises entre 7188 et 7285, et entre 7357 et 7386 cm^{-1} . Quelques 19 signatures d'absorption sont rapportées, étendant ainsi de manière significative le nombre de données disponibles dans la littérature. La résolution est limitée ici d'une part par le recouvrement des multiples structures induites par différents effets tunnels de vibration-rotation et d'autre part par l'élargissement spectral induit par les faibles durées de vie des états vibrationnels supérieurs, estimées entre 20 et 100 ps.

Les analyses des contours des bandes rotationnelles partiellement résolues ont été réalisées. Elles impliquent les états vibrationnels supérieurs d'ordre 0 $\nu_1\nu_2\nu_3, \nu_f\nu_b = 000,11; 200,00; 000,20$ and $101,00$ associés aux nombres d'onde 7192,34, 7225,86, 7240,57 et 7256,99 cm^{-1} respectivement.

The Water Dimer Investigated in the 2OH Spectral Range Using Cavity Ring-Down Spectroscopy

Published as part of *The Journal of Physical Chemistry A* virtual special issue "Spectroscopy and Dynamics of Medium-Sized Molecules and Clusters: Theory, Experiment, and Applications".

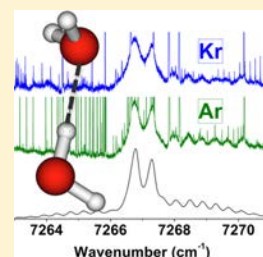
N. Suas-David,^{†,||} T. Vanfleteren,^{‡,||} T. Földes,^{‡,#} S. Kassi,[§] R. Georges,[†] and M. Herman^{*,‡}

[†]Institut de Physique de Rennes, UMR 6251, Campus de Beaulieu, Bât. 11C, Université de Rennes 1/CNRS, F-35042 Rennes Cedex, France

[‡]Laboratoire de Chimie quantique et Photophysique, CP160/09 Faculté des Sciences, Université Libre de Bruxelles, 50, ave. Roosevelt, B-1050 Bruxelles, Belgium

[§]Laboratoire Interdisciplinaire de Physique, UMR 5588, Université de Grenoble Alpes/CNRS, F-38041 Grenoble, France

ABSTRACT: Two setups based on CW cavity ring-down spectroscopy were used at Bruxelles and Rennes to record jet-cooled water dimer absorption between 7188 and 7285, and between 7357 and 7386 cm^{-1} . Some 19 absorption features are reported, significantly more than in the literature. Limited high-resolution information is available due to strong overlap between neighboring vibration-rotation-tunneling (VRT) structures and to spectral broadening induced by short upper state vibrational predissociation lifetimes, likely to range between 100 and 20 ps. Rotational band contours analyses are performed to assign the partly resolved VRT structures to the $\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5 = 000,11; 200,00; 000,20;$ and 101,00 zero-order vibrational states. Their wavenumbers are found to be 7192.34, 7225.86, 7240.57, and 7256.99 cm^{-1} , respectively. Both so-called acceptor-switching tunneling components are involved in the assignments whose tentative character is discussed.



1. INTRODUCTION

The water dimer is represented in Figure 1. It contains proton acceptor (PA) and proton donor (PD) monomers.

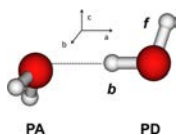


Figure 1. "Trans-linear" structure of the water dimer. The water monomers are labeled PA (proton acceptor) and PD (proton donor). In the latter monomer, the H atoms are labeled *f* (free OH) and *b* (bound OH). The directions of the *a*, *b*, and *c* principal axes of inertia are indicated (with *ac* axes in the plane of the PD monomer), with the axes system translated above the molecular frame for clarity.

The latter shows free (*f*) and bound (*b*) OH bondings. The first experimental determination of the structure was by Dyke and co-workers from high-resolution electric resonance spectroscopy.¹ Structural parameters were since improved using *ab initio* calculations, in particular^{2,3} (only some of the many available references are being listed in this introduction, with emphasis on earlier and recent ones). Tunneling effects in the water dimer have been reported, initially in the microwave and far-infrared spectroscopic literature.^{4,5} The pattern of vibration-rotation-tunneling (VRT) sublevels in the ground state (GS) is today well characterized.⁶ Extensive experimental

and theoretical work was devoted over the years to measure, predict, and unravel various properties of the water dimer.^{7–13} The experimental work was recently reviewed by Saykally and co-workers.¹⁴ Larger water multimers were also experimentally characterized in the literature.^{15–26} This includes, at high spectral resolution, the heptamer²³ and octamer.²⁴ The role of the water dimer in the atmospheric water absorption continuum also stimulated extensive work.^{27–31} This work includes the near-infrared absorption range,^{32–34} also concerned in the present work. The present results thus might turn to be relevant in that context.

In the infrared, the 1OH absorption region of the water dimer was unraveled, back in 1989, by Huang and Miller.⁶ These authors recorded and analyzed high-resolution spectra, detailing and accounting for VRT subtleties. The present work focuses on the spectroscopic study of the next, 2OH absorption range around 7250 cm^{-1} . This range was previously investigated by Nesbitt and co-workers in 2005 under medium resolution conditions (0.2 cm^{-1}).³⁵ These authors used infrared-ultraviolet vibrationally mediated dissociation. They report on four broad features assigned to the water dimer between 7180 and 7300 cm^{-1} . One of these shows partly resolved structure that was tentatively analyzed in terms of VRT components. Perchard and co-workers published Ne

Received: July 14, 2015

Revised: September 7, 2015

Published: September 8, 2015



matrix data over a broad excitation range, including 2OH, in 2004 and 2011.^{36,37} They assigned dimer features using a zero-order normal mode description supported by *ab initio* calculations. Finally, a series of *ab initio*-based investigation by Kjaergaard, Halonen, and their co-workers (see refs 38 and 10 and references therein) assigned all published data, thus including those in the 2OH range. This time, the assignment was performed in terms of eigenstates using a local-mode basis description. In the following text, the most critical literature results for the present work just mentioned will be labeled (in italic) HM for Huang and Miller,⁶ NK for Nizkorodov, Ziewkiewicz, Nesbitt, and Knight,³⁵ BP for Bouteiller, Tremblay, and Perchard,³⁷ and KH for Mackeprang, Kjaergaard, Salmi, Hänninen, and Halonen.³⁸

We have recorded jet-cooled water absorption around 7250 cm^{-1} using high-resolution continuous-wave (cw)-cavity ring-down spectroscopy in both Bruxelles (ULB) and Rennes (IPR). Preliminary reports of the ULB work have been published.^{39–41} Different jet-cooled arrangements were used, and slightly different, partly overlapping energy ranges were scanned at IPR and ULB. The experimental details are provided in section 2. The absorption features previously and newly reported are also listed in this section. Next, the expected vibrational states in the range investigated are highlighted in section 3. Details on the energy pattern in the water dimer and other criteria relevant to the analysis are also provided in this section. The assignment of the sub-bands is then presented in section 4. The most reliable ones, from lower to higher energy, are first detailed. Remaining bands between are then assigned, more tentatively. The results are discussed in section 5, before concluding.

2. EXPERIMENTAL DETAILS AND OBSERVATIONS

A. ULB Experiments. We used the FANTASIO+ (for “Fourier trANsform, Tunable diode and quAdrupole masS spectrometers Interfaced to a supersOnic expansion”) setup^{42,43} to investigate a supersonic expansion with H_2O (“ultrapure” Milli-Q water, with a resistivity of 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) and Ar, Kr, or in some ranges, Ne (Air liquide) as carrier gases. The main setup and bubbling injection procedure were as described by Didriche and Földes.⁴⁴ Most experimental conditions were detailed in a preliminary report.³⁹ Some are repeated here for the sake of completeness.

About 5 slm (where slm denotes liter per minute at standard conditions for temperature and pressure) of carrier gas was injected in the supersonic expansion, so that the reservoir (p_0) and residual (p_∞) pressures were kept constant at 70 kPa and below 2 Pa, respectively. H_2O was seeded into the gas stream by passing about 5% of the carrier gas through the 30 cm long bubbler filled with liquid H_2O . The gas lines, as well as the nozzle, were kept at room temperature. Wedged concave mirrors were used (Layertec 109204, radius = 1000 mm; reflectivity = 99.999%). The ring-down time was typically around 190 μs . This corresponds to about a 1 km effective absorption path length below the 1 cm long slit (about 12 μm wide), thus in the jet-cooled molecules. To increase the ring-down event rate, the same tracking circuit as previously reported was used,⁴⁵ allowing typically some 150 ring-downs per spectral point to be recorded in less than 1.5 s. It yielded $\alpha_{\text{min}} = 5 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1}$ (considering the full length of the cavity as effective absorption path length), with α the absorption coefficient defined as in ref 42. It corresponds to a noise equivalent absorption (NEA) of $3 \times 10^{-10} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$. The sensitivity of the setup was limited by the photosensitivity of

the InGaAs PIN photodiode (Hamamatsu G8376-03) in the transimpedance circuit monitoring the ring-down events. The spectra were recorded with a resolution of about $1 \times 10^{-4} \text{ cm}^{-1}$. Line positions were calibrated to better than 0.001 cm^{-1} using spectral lines of the jet-cooled water monomer with wavenumbers from HITRAN.⁴⁶

Different from a preliminary report³⁹ is the use of four different telecom grade fibered distributed feedback diode (DFB) lasers instead of only one previously. The scanned spectral range was thus significantly broadened, now from 7188 to 7216 and from 7229 to 7285 cm^{-1} (NTT Electronics, centered at 1375 and 1380 nm; 10 mW, 1 MHz line width and Eblana Photonics, centered at 1388 and 1392 nm, 10 mW, 1 MHz line width).

B. IPR Experiments. The cavity ring-down spectrometer newly implemented in Rennes⁴⁷ was used. It probed a supersonic planar expansion of water (resistivity of 20 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) and Ar issued from a 60 mm \times 18 μm slit nozzle. The 60 mm \times 18 μm nozzle slit is new. It was machined using digital milling in a very rigid hardened aluminum block (FORTAL) to limit flexion. The nozzle is composed of two symmetric parts screwed together after inserting in between two aluminum spacers whose thickness fixes the nozzle aperture (18 μm in the present case). A continuous water vapor production was provided by a vapor generation W202A CEM-system (Controlled Evaporation and Mixing, Bronkhorst). It consists of a Coriolis liquid flowmeter (mini Cori-Flow M12 Bronkhorst), a gas mass flow controller (F-202AV Bronkhorst) and a temperature controlled mixing and evaporation device. This system was used to set the mass flow rates of water vapor and argon to 0.31 and 25 slm, respectively. These conditions led to reservoir and residual pressures of 39.3 kPa and 12.1 Pa, respectively. They were selected to maximize the absorption signal corresponding to the Q-branch of the water dimer located at 7256.26 cm^{-1} .³⁹ The gas lines, as well as the nozzle, were kept at room temperature. The partial pressure of injected water vapor (4.8 hPa) was set well below its vapor pressure (23.4 hPa at 20 $^\circ\text{C}$).

We used three different DFB lasers (NTT Electronics and FITEL, 20 mW, <2 MHz line width), centered at 1351, 1357, and 1381 nm, each covering about 7 nm ($\sim 30 \text{ cm}^{-1}$). Concave mirrors (Layertec, radius = 1000 mm; reflectivity >99.998%) separated by about 800 mm were used to match the investigated spectral range. The ring-down time was typically around 130 μs and 30 ring-downs per spectral point were averaged. Compared to the setup in our previous study,⁴⁷ the mirrors were mounted on bellows to filter the vibrations caused by the roots pumping system and transmitted to the vacuum chamber. As a result, the noise level was decreased by a factor of about 2, leading to $\alpha_{\text{min}} = 4 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1}$, as measured under jet-conditions (considering the full length of the cavity as effective absorption path length). The corresponding NEA is $3 \times 10^{-11} \text{ cm}^{-1} \text{ Hz}^{-1/2}$. The experimental resolution was limited to 10^{-2} cm^{-1} , which is high enough to record the relatively broad water dimer absorption features.

When the two experiments are compared, the spectral ranges scanned at ULB and IPR are complementary and partly overlap. Altogether, the full range from 7188 to 7285 cm^{-1} is covered. One more range was scanned at IPR, between 7357 and 7386 cm^{-1} . A better signal-to-noise was achieved at IPR, mostly thanks to the longer slit. The corresponding data are usually selected, except when the range was only scanned at ULB. One of the ULB spectra using Ar, Ne, and Kr as carrier gases will be

Table 1. Overview of the Information Available on the 2OH Excitation Range in the Water Dimer and Tentative Assignments^a

peak	$\tilde{\nu}_0^{\text{obs}}$ (cm^{-1})	comments	$\alpha_{\text{max}} \times 10^8$ (cm^{-1}) IPR/ ULB	$\tilde{\nu}_0^{\text{sim}}$ (cm^{-1})	VRT	$K'_a \leftarrow K''_a$	ΔB (cm^{-1})	$\nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5$	$ \nu_1\nu_2\nu_3\nu_4\nu_5\rangle_{\pm}$
–	6749.5 ^b		–	–	–	–	–	020,01	$ 00\rangle_0 0\rangle_1 1\rangle_2$
–	6789.6 ^b		–	–	–	–	–	120,00	$ 10\rangle_+ 0\rangle_1 0\rangle_2$
–	6888.0 ^b		–	–	–	–	–	021,00	$ 10\rangle_- 0\rangle_1 0\rangle_2$
–	6894.7 ^b		–	–	–	–	–	020,10	$ 00\rangle_1 1\rangle_0 0\rangle_2$
–	7018.0 ^b		–	–	–	–	–	000,02	$ 00\rangle_0 0\rangle_1 2\rangle_2 0\rangle_3$
1	7194.6	//band partly resolved structure	–/25	7191.067	E [–]	0–0	0.0137	000,11	$0.57 2\rangle_1 0\rangle_2 + 0.37 1\rangle_1 1\rangle_2$
				7192.527	B ₂ [–]	0–0	0.0007		
				7193.437	A ₂ [–]	0–0	–0.0026		
2	7224.52	Q branch with R/P structures	20/–	7224.570	B ₂ [–]	0–1	–0.0026	200,00	$0.79 20\rangle_+ - 0.17 11\rangle$
3	7225.04	Q branch with R/P structures	19.5/–	7225.110	A ₂ [–]		–0.0026		
4	7225.34	Q branch with R/P structures	13.7/–	7225.310	E [–]		0.002		
5	7226.50	Q branch with R/P structures	31.7/–	7226.499	B ₂ [–]	1–0	0		
6	7227.00	Q branch with R/P structures	33.7/–	7226.700	E [–]		0.002		
				7226.996	A ₂ [–]		0		
7	7233.90	Q branch	6.6/19.2	–	–	–	–	–	–
8	7239.95	overlapping Q branches with R/P structures	21.2/29.5	7240.030	B ₂ [–]	0–1	–0.0026	000,20	$0.57 1\rangle_1 1\rangle_2 - 0.40 2\rangle_1 0\rangle_2$
						1–0			
9	7240.35		16.6/15	7240.350	E [–]	0–1	0		
10	7240.69		17.2/20.7	7240.690	E [–]	1–0	0		
11	7241.10		19.3/18.8	7241.170	A ₂ [–]	0–1	–0.0026		
						1–0			
12	7247.97	broad absorption	9.9/13.5	–	–	–	–	–	–
13	7249.79	Q branch with R/P structures	28.6/43	7249.770	A ₂ [–]	0–1	0	101,00	$ 20\rangle_-$
					B ₂ [–]				
14	7250.42	Q branch with R/P structures	13.2/11	7250.420	E [–]		0		
15	7256.53	Q branch with R structure (missing R(0) line)	11/45.5	7256.261	E ⁺	0–1	0.0014		
16	7266.77	Q branch with R/P structures	–/63	7266.760	B ₂ [–]	1–0	–0.0016		
				7266.810	A ₂ [–]		0		
17	7267.29	Q branch with R/P structures	–/58	7267.320	E [–]		0		
				7267.320	E ⁺		–0.003		
18	7277.66	Q branch with R/P structures (missing R(0) and R(1) lines)	–/19	7277.659	E ⁺	2–1	–0.0017		
19	7366.0	broad absorption	1.3/–	–	–	–	–	multimer	multimer
–	7442.1 ^b	–	–	–	–	–	–	002,00	$0.80 11\rangle - 0.18 20\rangle_+$

^aPeaks are listed and numbered in column 1 by increasing order of energy. Their centers ($\tilde{\nu}_0^{\text{obs}}$) are provided in column 2. In column 3, the apparent rotational structure of the peaks and surrounding features is commented on. The maximum absorption coefficient, α_{max} is listed in the fourth column. Values from IPR/ULB are provided (“–” means not recorded). The present assignments are then detailed by mentioning in columns 5–7 the sub-band centers resulting from the simulation ($\tilde{\nu}_0^{\text{sim}}$), the tunneling levels (VRT) and the K_a values. The variation of $\Delta B = \bar{B}' - \bar{B}''$ used in the band contour simulation procedure is provided in the next column. Finally, the assigned upper vibrational state is given using normal and local mode notations in the next to last and last columns, respectively. ^bBouteiller et al. (BP).³⁷

displayed. Because of the different recording conditions, 10^{-2} cm^{-1} vs 10^{-4} cm^{-1} resolution at IPR and ULB, respectively, the baseline and signals on the former spectra look significantly smoother. Also, sharp lines from monomer or other dimer absorption ($\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$) look reduced in intensity on IPR vs ULB spectra.

The absorption coefficient α in the figures and tables to come was calculated by considering the single pass effective path length in the jet-cooled molecules to be equal to the slit length (6 and 1 cm at IPR and ULB, respectively), as in previous works (see, e.g., ref 43). Values corresponding to Ar carrier gas experiments were used for ULB.

The ratio between IPR and ULB α values looks sometimes quite different. This applies, in particular for peak #15 which appears to be much stronger under ULB experimental conditions. Because the ULB stagnation pressure is larger (70 kPa instead of 39 kPa at IPR), this might indicate absorption by

a larger multimer. This band, already published,³⁹ however, shows a resolved R branch with spacing typical of that of the dimer. It is thus assigned to the dimer. Most of the other observed bands present much similar behavior from IPR and ULB experiments. They will also be assigned to the dimer. The discrepancies between IPR and ULB α values, as listed in Table 1, probably arise because of the different experimental conditions at ULB and IPR. This includes the injection systems, slit lengths, pumping systems and laser to slit relative positions.

The probing distances are similar in both Brussels and Rennes experiments. As our former objective was to improve the signal absorption (i.e., the number density of probed water dimers) rather than to reach very low flow temperatures, we choose to set the laser beam relatively close to the nozzle exits, at about 1 mm from the gas exhaust. Not surprisingly, the rotational temperature extracted from the spectral simulations

leads to a same value of the rotational temperature, $T_{\text{rot}} = 10 \pm 3$ K for the two sets of experiments. The pumping system used in Rennes is based on an association of roots pumps delivering an effective pumping rate of about 15 000 m^3/h allowing the injection of important mass flow rates (25 slm in the present study) without a too important increase of the residual pressure (12.1 Pa in the present study) whose effect is to limit the spatial extension of the supersonic expansion. The counterpart is the production of important mechanical vibrations. In Brussels, the use of turbomolecular pumping limits the mechanical vibrations and leads to very low residual pressures (2 Pa presently) but implying limited mass flow rates (5 slm in the present study).

C. Observed Bands. An overview of the spectral features presently observed is presented in columns 2–4 of Table 1. They are named peaks and numbered 1–19 in column 1 of this table. There are more spectral features in the present data than reported in the same range in BP and NK. This is most probably thanks to the increased resolution and sensitivity. In most cases, the peaks show broad rotational contours. These often overlap when close to each other. Table 1 also lists in the second column features reported by BP close to but outside of the range we have investigated. One should notice that, in addition to the broader features listed in Table 1, many sub-bands of $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ ^{35,40} and $\text{H}_2\text{O}-\text{Kr}$,⁴¹ as well as H_2O monomer lines⁴⁸ are observed on the spectra. They correspond to distinct narrower features and are easily identified. They are not further considered in the present report.

3. GENERAL FEATURES OF THE ANALYSIS

A. Notations. In Table 1, the peaks are listed and numbered in column 1 by increasing order of energy. Their centers ($\tilde{\nu}_0^{\text{obs}}$) are provided in column 2, corresponding to the maximum absorption value in each main feature. This maximum absorption coefficient, α_{max} is listed in the fourth column. Values from both IPR and ULB are provided. In column 3, the apparent rotational structure of the peaks and surrounding features is commented on. The present assignments are then detailed by mentioning in columns 5–7 the sub-band centers resulting from the simulation detailed in section 4 ($\tilde{\nu}_0^{\text{sim}}$), the tunneling levels (VRT) and the K_a values, with K_a defined as in the usual asymmetric prolate top notation. The variation of $\Delta\bar{B} = \bar{B}' - \bar{B}''$ used in the band contour simulation procedure, as later explained, is provided in the next column. Finally, the assigned upper vibrational state is given using normal and local mode notations in the prelast and last columns, respectively. The former corresponds to zero-order states. The latter is taken directly from the results by KH and characterizes eigenstates. One should note that the selected KH results are slightly different from those that the same research group published earlier.²

Concerning vibrational notations, one should remember the correspondence between normal and local mode notations as defined in the literature,^{49–51} which is used in Table 1 and in the text, i.e., respectively

- (i) for the PA monomer: $(\nu_1\nu_2\nu_3)$ and $lv_i\nu_j$, with, approximately

$$(200) \equiv |20\rangle_+, (101) \equiv |20\rangle_-, \text{ and } (002) \equiv |11\rangle \quad (1)$$

- (ii) for the PD monomer: $(\nu_a\nu_b)$ and $lv_i\nu_j$, with ν_i/ν_b the number of excitation quanta in the OH_i/OH_b bond.

Vibrational levels in the dimer will thus be labeled $(\nu_1\nu_2\nu_3\nu_i\nu_b)$ and/or $lv_i\nu_j$, $lv_i\nu_j$. Only the relevant, i.e., nonzero, vibrational quantum numbers are sometimes provided in the last column of Table 1.

The five first spectral features and the last one in Table 1, which are not numbered, correspond to bands reported by BP in Ne matrix just outside of the range explored in the gas phase. Among these six bands, those at 7018 and 7442 cm^{-1} are assigned as involving 2OH excitation. They are labeled in Table 1 using notations just introduced. The assignment of the other four, lower energy bands from BP involves some of the OH fundamental modes, noted as just defined. It also involves excitation of the bending vibration in the PA monomer simply noted through the ν_2 numbering in normal mode, by zero-order notation or with an additional lv term in the eigenstate, local mode basis set, as in KH. The assignments for these six additional bands from the literature are strictly as previously published. Only the zero-order state notation from BP (prelast column), which did not specify the excitation levels in the PD monomer, has been completed to agree with the eigenstate assignments later published by KH. The normal to local mode correspondence is unique for these sub-bands, preventing from any possible misinterpretation.

In the remaining of the text, “state” will refer to vibration. The terms “component” and “level” will include the first and both, respectively, tunneling effects mentioned hereafter. Also, each vibrational transition will consist in ΔK_a bands made of different VRT sub-bands, as defined hereafter.

B. Vibrational States and Expected Transitions. HM reported on all 1OH expected vibrational states. Using zero-order, normal mode notation these are, by increasing order of energy as reported by HM: 000,01; 100,00; 000,10; 001,00. In the present, first overtone region, more states are expected. We shall assume, as reported for other homodimers such as $(\text{C}_2\text{H}_2)_2$,^{52,53} that vibrational excitation simultaneously involving each of the two monomers is not relevant. This could be because such an excitation scheme would correspond to very weak absorption features. It could also occur because the corresponding sub-bands should be observed significantly away from the range corresponding to double excitation in a single monomer. This could possibly arise because of lower mixed anharmonicity constants. Next, one should consider states involving bending excitation in either PA or PD monomers, such as 120,00. These can be expected to be observed with reasonable intensity from the ground state (GS) because of intensity borrowing through anharmonic resonances within the corresponding polyads.⁵⁴ All such states are expected to appear at lower excitation energy. They actually correspond to bands reported in the four first lines of Table 1, from BP. Therefore, in zero-order, normal mode notation, only the following 2OH states should be relevant in the analysis of the sub-bands we have observed (nos. 1–19 in Table 1): 000,02; 000,11; 200,00; 000,20; 101,00; 002,00. Among these, the first and last listed states are those of lowest and highest energy in the 2OH series, respectively. Transitions from GS to them, at 7018 and 7442 cm^{-1} , were already reported by BP, as mentioned above. The corresponding bands are away from the presently scanned energy ranges. The corresponding identifications are here unchanged and reproduced in Table 1.

There remain thus four vibrational states to be dealt with in the range presently investigated. It is not straightforward to predict their relative energies. Only 200,00 can be expected to lie at lower energy than 101,00, as for the water monomer. The

identification of the 000,11 and 101,00 zero-order states, in the next section, will involve VRT criteria to be later detailed in the text. In the analysis, we shall keep the energy ordering from the KH results. Accounting for the dominant contribution to the eigenstates these authors list, this corresponds to setting the 200,00 state below the 000,20 one.

There will be no evidence for hot bands. All sub-band assignments will thus involve the ground vibrational state (GS). Also, all combination bands involving some intramolecular, low-frequency mode in addition to OH mode excitation are weak.^{55–58} We shall assume that none is observed on the recorded spectral range, in agreement with the results in the 1OH range, by HM.

C. VRT Structures. Another key point in the analysis is the pattern of VRT sub-bands. As demonstrated by HM, the pattern only depends on the symmetric or asymmetric character of the upper vibrational state wave function involved. This is summarized in Figure 2 for perpendicular-type sub-

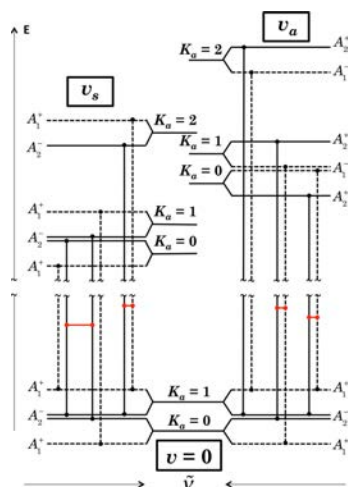


Figure 2. Perpendicular transition schemes in the water dimer involving upper symmetric (ν_s) and asymmetric (ν_a) vibrational states. A_1 and A_2 AS-components and sub-bands are represented using plain and dashed lines, respectively. The horizontal lines (red online) connect sub-bands with about the same energy. Sub-bands are arranged from left to right by increasing and decreasing wavenumber for symmetric and asymmetric cases, respectively.

bands. There are two parts in Figure 2, one for each case. They are respectively labeled ν_s and ν_a . The VRT structure in the GS K -stacks is the same for both cases. All labels in Figure 2 are from the G_{16} permutation-inversion group,^{59,60} including contributions from vibration and the main tunneling effect, only.

As detailed by HM, this main tunneling splitting defines A_1^+/A_2^- and A_1^-/A_2^+ components in symmetric/asymmetric vibrational states. It is due to H-exchange in the PA monomer, called “internal-rotation-like tunneling” by HM. We shall rather refer to this effect using the terminology from Saykally and co-workers in their recent review,¹⁴ i.e., acceptor-switching (AS) tunneling. This splitting is approximately 7 cm^{-1} in the GS. It is not expected to be significantly modified when the OH

stretching is excited. The H-exchange tunneling levels connected are different for different K_a bands and upper state vibrational symmetries. It is interesting to notice that the conventional asymmetric-top ($A - \bar{B}$) parameter is also close to 7 cm^{-1} in the GS (with $\bar{B} \approx 0.21\text{ cm}^{-1}$).⁶ We assume this approximate value also holds in the upper states. As a result, some of the sub-bands can be expected to be close in energy. Horizontal lines connect such sub-bands with about the same energy in Figure 2. Other separations can be easily predicted, which are multiples of about 7 cm^{-1} . These features are relevant for the assignment procedure to come in the next section. More precise values on level energies in the GS are reviewed in ref 14.

The next relevant VRT structure is that induced by the PA/PD proton exchange tunneling. It is named interchange, I. It leads to split each of the AS component into three levels with 20 GHz approximate spacing.⁶ These levels are not indicated in Figure 2. As detailed in HM, the levels are labeled A_1^+ , E^+ , and B_1^+ for A_1 AS and A_2^- , E^- , and B_2^- for A_2 AS components, by increasing energy order. The symmetry labels used for the levels include both tunneling effects. In $K_a = 0$, GS, the tunneling I-dependent intensity alternation with J even:odd is 1:0 (A_1^+), 3:3 (E^+), 0:1 (B_1^+), 3:6 (A_2^-), 3:3 (E^-), and 6:3 (B_2^-). Similar weights occur in other K_a VRT levels. As a useful summary, relative sub-band and thus Q branch intensities are expected to go as 9:6:9 for $A_2^-:E^-:B_2^-$ and 1:6:1 for $A_1^+:E^+:B_1^+$ levels in A_2 and A_1 components, respectively. In other words, three Q-branches are expected to be observed in the first case, and only one in the second case.

The final, third tunneling structure evidenced in the literature arises from H-exchange in the PD monomer. It is named “bifurcation tunneling motion”,¹⁴ B. It corresponds to much smaller splitting.⁶¹ It will not be relevant to the assignment procedure detailed in the present section.

D. Band Contours. The band-type should also be accounted for. It depends, as usual on the symmetry of the upper vibrational state involved. It can be predicted from the principal axes directions indicated in Figure 1. Each of the a , b , and c -types obey well-known selection rules.

Merging all of these elements and using the ν_s or ν_a character as defined in Figure 2 for perpendicular bands result in the following characteristics for the four zero-order vibrational transitions from GS expected to be observed on the spectrum we have recorded:

000,11	transition	dominant a -type
200,00	\perp transition, ν_s	dominant c -type
000,20	\perp transition, ν_s	dominant c -type
101,00	\perp transition, ν_a	dominant b -type

(2)

The simulation of band contours presented in the next section proceeded as follows. An appropriate, perpendicular or parallel, linear type approximation was selected in the PGOPHER program.⁶² For perpendicular bands, differences when contours are simulated using b - or c -type selections rules of an asymmetric top-type Hamiltonian actually appeared to be meaningless, making this linear-type approximation satisfactory. Typically, except when later indicated, the same rotational constants (\bar{B} and D) were imposed for the upper and lower levels of the transition. We selected the only values that were published, i.e., those of $K_a'' = 1$ as provided for the three VRT levels by HM (see Table 2 in ref 6). All statistical weights detailed above were imposed during the band contour

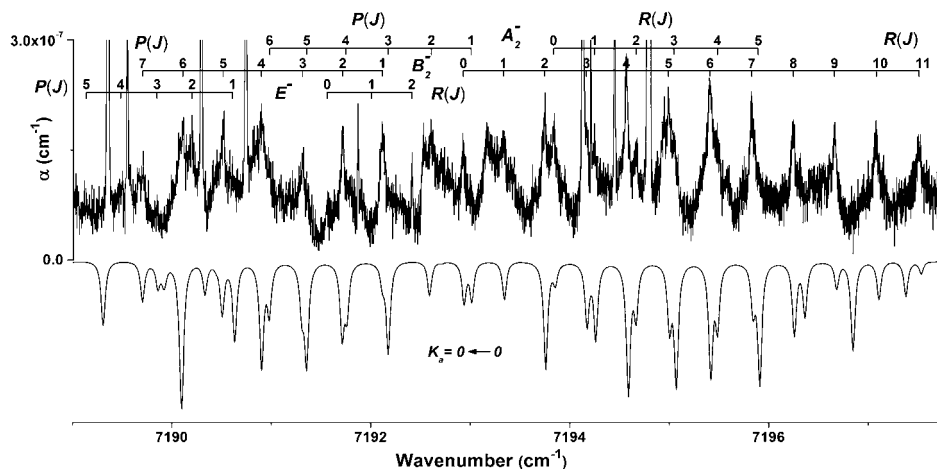


Figure 3. Tentative VRT sub-band analysis in the water dimer, as observed using Ar carrier gas. The range is that of peak 1 as listed in Table 1. The intensity scale corresponds to ULB experimental conditions. Observed (top) and simulated (bottom) spectra are presented. The simulation using parallel-type selection rules corresponds to $T_{\text{rot}} = 10$ K and FWHM of 0.05 cm^{-1} . Narrower, sometimes partly erased spectral features correspond to water monomer or water–Ar lines.

Table 2. VRT Constants (cm^{-1}) Resulting from the Tentative Analysis of Sub-bands Assigned to the 000,11 (left) and 101,00 (right) Vibrational States^a

	A_2^-	B_2^-	E^-	E^+	
ground level	$K_a'' = 0$	$K_a'' = 0$	$K_a'' = 0$	$K_a'' = 1$	
B	0.20974(81)	0.20386(26)	0.2294(18)	0.20676 ^b	
D	$7.6(17) \times 10^{-5}$	0 ^b	$7.76(80) \times 10^{-4}$	8×10^{-6} ^b	
upper level	$K_a' = 0$	$K_a' = 0$	$K_a' = 0$	$K_a' = 0$	$K_a' = 2$
B	0.20717(35)	0.20457(21)	0.2431(26)	0.2082(1)	0.20508(3)
D	0 ^b	0 ^b	$1.55(18) \times 10^{-3}$	$1.37(9) \times 10^{-5}$	0 ^b
$\bar{\nu}_0$	7193.4366(49)	7192.5265(29)	7191.0671(64)	7256.261(2)	7277.659(2)
no. of lines (σ)	12 (7.6×10^{-3})	19 (4.3×10^{-3})	8 (7.2×10^{-3})	8 (2.1×10^{-3})	7 (2.5×10^{-3})

^aStandard deviations are provided in units of the last quoted digits. The number of fitted lines (no. of lines) and the standard deviation on the fit (σ , in units of the last printed digit) are indicated on the last line. All lower levels involved were set to zero energy during the fitting procedure.

^bConstrained value.

simulations. Also, whenever close $K_a = 0 \leftarrow 1$ and $1 \leftarrow 0$ bands were compared, the intensity correction for the lower Boltzmann population on the AS $K_a'' = 1$ vs $K_a'' = 0$ VRT levels was accounted for, using the related energy differences (ΔE) as extracted from Figure 2 in ref 14. Note that this correction has a minor influence on relative intensities because ΔE is less than 1 cm^{-1} . Finally, the full width half-maximum (FWHM) for individual lines leading to optimal match with the observed data was adjusted. It was selected to be 0.25 cm^{-1} in most but not all simulations, as will be specified.

So, accounting for all criteria and elements just highlighted, the band contour simulation process consisted in manually adjusting the overlapping Q branch positions to optimally reproduce their relative intensities and widths. We also attempted to broadly reproduce the intensity alternation or absence of intensity alternation in the R/P branches whenever observed. A specific case was that when only one perpendicular sub-band was observed without intensity alternation in the R/P branches, then assigned to E^+ levels in the A_1 AS tunneling components, in agreement with previous considerations.

4. RESULTS

A. 000,11 Vibrational State. Peak 1 from Table 1 presents some individual line structure shown in Figure 3.

This structure was already considered in the literature by NK. The present instrumental-based resolution is improved by more than 3 orders of magnitude over that of NK. Such conditions allow us to access the natural line profile (see ref 43 for more details). This profile is here broadened by vibrational predissociation, strongly limiting the instrumental gain in resolution. FWHM line widths are measured to be indeed around 0.05 cm^{-1} for the lines in peak 1, corresponding to upper state dissociation lifetimes of 100 ps.

Although some (limited) perpendicular contribution to the band type cannot be excluded, peak 1 consists of three sub-bands. They look as parallel, a -type bands. The upper set of $K_a = 0$ GS AS tunneling component (A_2^-) was selected for the assignments because the resulting intensity alternation led to a better observed-simulated agreement. This analysis agrees with that of NK. The parameters resulting from the rotational analysis, not detailed in NK, are listed in Table 2 (left columns). All lower levels involved were set to zero energy

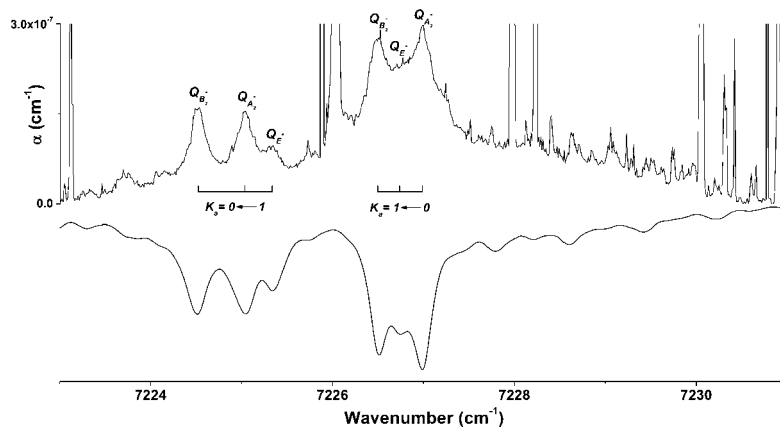


Figure 4. Tentative VRT band contour analysis in the water dimer, as observed using Ar carrier gas. The range is that of peaks nos. 2–6 as listed in Table 1. The intensity scale corresponds to IPR experimental conditions. Observed (top) and simulated (bottom) spectra are presented. The simulation using perpendicular-type selection rules corresponds to $T_{\text{rot}} = 10$ K and FWHM of 0.25 cm^{-1} . Narrower, sometimes partly erased spectral features correspond to water monomer or water–Ar lines.

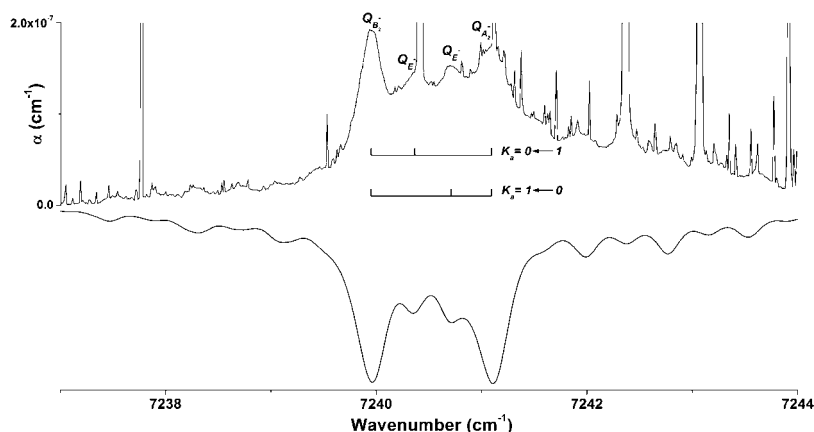


Figure 5. Tentative VRT band contour analysis in the water dimer, as observed using Ar carrier gas. The range is that of peaks 8–11 as listed in Table 1. The intensity scale corresponds to IPR experimental conditions. Observed (top) and simulated (bottom) spectra are presented. The simulation using perpendicular-type selection rules corresponds to $T_{\text{rot}} = 10$ K and FWHM of 0.25 cm^{-1} . Narrower, sometimes partly erased spectral features correspond to water monomer or water–Ar lines.

during the fitting procedure. The spectrum in Figure 3 corresponds to Ar carrier gas. Those recorded using Ne and Kr demonstrated the presence of the same structures but appeared noisier, due to instrumental problems. The assignment of the E^- sub-band looks less reliable. Many of the related lines are indeed overlapped by those of the A_2^- and B_2^- sub-bands. It cannot be excluded that the single expected sub-band (E^+) of the other AS tunneling component is also present. There is also some disagreement between the observed and simulated spectra, probably demonstrating perturbations. They could not be unraveled.

According to the previous section, the only parallel transition expected among those to be assigned in the studied range is to the $000,11$ zero-order state. It corresponds to the $0.57|2\rangle_0|0\rangle_b + 0.37|1\rangle_1|1\rangle_b$ eigenstate as calculated by KH. This vibrational

assignment is thus fully supported by the band-type. It is listed in Table 1. It agrees with that of NK but disagrees with those of BP and KH. Both of these involve the $200,00$ zero-order state that would lead to perpendicular transitions. It is the next, higher energy sub-bands that will be assigned here to $200,00$.

B. $200,00$ Vibrational State. Next is a series of five peaks (nos. 2–6) around 7226 cm^{-1} . Water dimer absorption in this range was not previously reported. It possibly corresponds to features assigned at the time by NK to $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$. The structures are the strongest observed on IPR data. Thanks to the present high-resolution conditions, they appear most different from $\text{H}_2\text{O}-\text{Ar}$ structures. They are, on the contrary, similar to most others structures presently considered. Actually, two series of sub-bands can be tentatively identified, about 1.5 cm^{-1} apart from each other. Each of them probably contains three close Q

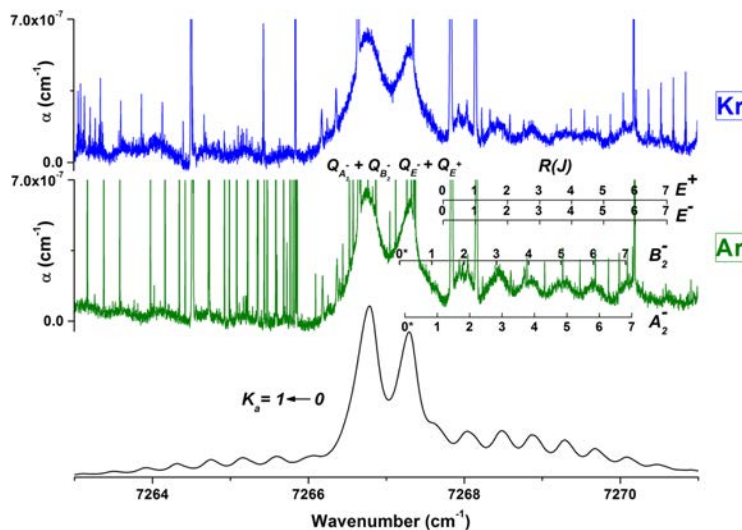


Figure 6. Tentative VRT band contour analysis in the water dimer, as observed using Kr and Ar carrier gases. The range is that of peaks 16 and 17 as listed in Table 1. The intensity scale corresponds to ULB experimental conditions. Observed (top, Kr; middle, Ar) and simulated (bottom) spectra are presented. The simulation using perpendicular-type selection rules corresponds to $T_{\text{rot}} = 10$ K and FWHM of 0.25 cm^{-1} . Narrower, sometimes partly erased spectral features correspond to water monomer or water–Ar lines.

branches, with accompanying broad, overlapping R/P structures. The range is displayed in Figure 4. Such a scheme is typical of very close $K_a = 0 \leftarrow 1$ and $1 \leftarrow 0$ sub-bands. It is likely to involve the A_2^- AS tunneling component and ν_s excitation scheme (Figure 2, left part). This pattern resembles that reported in the IOH (100,00) excitation range by HM. Two series of three corresponding (B_2^- , E^- , and A_2^-) Q and related R/P branches were simulated, as previously explained. Their position was visually adjusted to optimally match the observed band contour. The comparison simulated/observed is presented in Figure 4. In addition to compact Q branches, some broad and weak R/P structure is observed with some alternation that is all reasonably well reproduced in the simulation.

The 200,00 zero-order assignment is readily selected in Table 1 because it is by increasing energy order the first expected vibrational state leading to perpendicular (c -)type transitions in the range investigated. It must correspond to the $0.79|20\rangle_a|0\rangle_b - 0.17|11\rangle_a|1\rangle_b - 0.40|2\rangle_a|0\rangle_b$ eigenstate from KH, as selected in Table 1. The pattern agrees with the expected perpendicular (b -)type band. It looks similar to that of the set just discussed in section 4B. The $K_a = 0 \leftarrow 1$ and $1 \leftarrow 0$ assignments are therefore again suggested. The two series of sub-bands look here severely overlapping, unfortunately giving more freedom and therefore less reliability to the band contour analysis presented in Figure 5. Again, compact Q branches and the

broad and weak R/P structure are all reasonably well reproduced in the simulation.

D. 101,00 Vibrational State. The next in energy and last remaining vibrational state to be identified on the spectrum is the zero-order $101,00$ state or $|20\rangle_-$ eigenstate. It should lead to a strong transition from the GS, as in the water monomer. It is likely to correspond to the higher energy set of peaks in the spectrum, nos. 16 and 17 presented in Figure 6. It is indeed the strongest set observed in the range investigated at ULB. It consists of perpendicular (b -)type sub-bands, in agreement with the expected shapes. As discussed in section 3D and previously exemplified, the presence of three sub-bands rather than only one suggests that the set arises from the A_2 AS tunneling component. This time, the ν_a panel of Figure 2 applies. This means that contrary to the perpendicular transition cases already encountered, the corresponding $K_a = 0 \leftarrow 1$ and $K_a = 1 \leftarrow 0$ sets should now appear with some 14 cm^{-1} energy gap rather than be close in energy. The respective lower levels have almost the same energy. Both sets should thus have similar intensities. Because only one such set is observed, there is no way to assign it to either $K_a = 0 \leftarrow 1$ or $K_a = 1 \leftarrow 0$. We have no explanation for the absence of the missing series other than invoking some perturbation or faster predissociation rate.

It is interesting to note that to improve the observed/simulated band contour match, another E-type Q branch needed to be accounted for. The origin was set on top of that of the E^- sub-band, at 7267.32 cm^{-1} . Because there is only one additional Q branch, it is tempting to attribute it to an E^+ type sub-band involving the other, A_1 AS tunneling component of the same vibrational transition. Figure 2 shows that such an A_1 AS tunneling transition should be almost coincident with the corresponding A_2 AS one, whether being within the $K_a = 0 \leftarrow 1$ or $K_a = 1 \leftarrow 0$ series. This additional Q branch therefore does not bring relevant information to help in the K_a assignment.

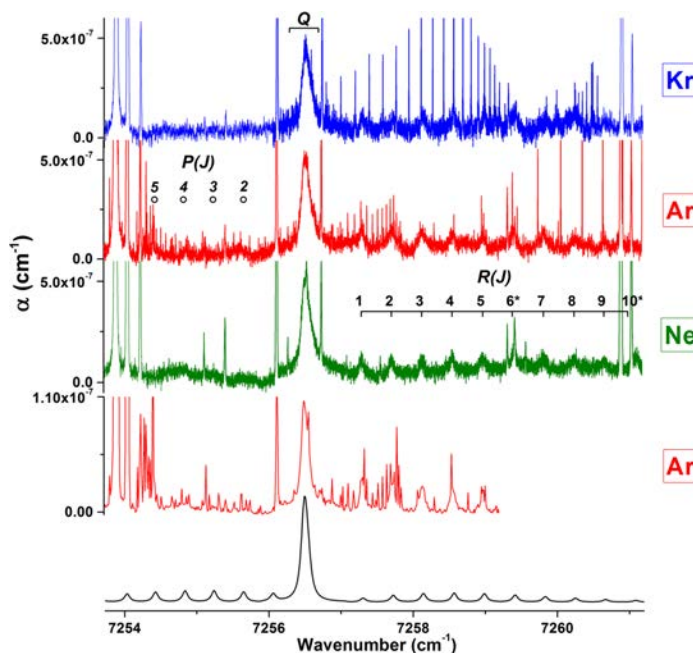


Figure 7. Tentative VRT sub-band analysis in the water dimer, as observed using Kr, Ar, and Ne carrier gases. The range is that of peak 15, as listed in Table 1. The intensity scales correspond to ULB experimental conditions for the three upper panels and to IPR ones for the panel below these. The bottom panel shows the simulation using perpendicular-type selection rules corresponding to $T_{\text{rot}} = 10$ K and FWHM of 0.1 cm^{-1} . Narrower, sometimes partly erased, spectral features correspond to water monomer or water–Ar lines.

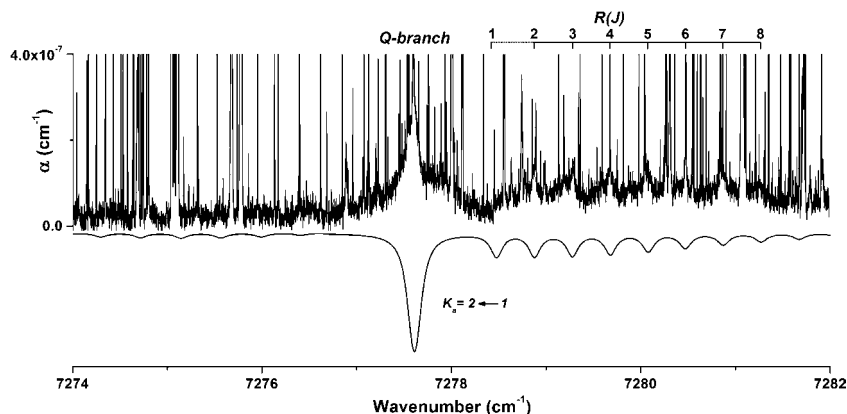


Figure 8. Tentative VRT sub-band analysis in the water dimer, as observed using Ar carrier gas. The range is that of peak 18 as listed in Table 1. The intensity scale corresponds to ULB experimental conditions. Observed (top) and simulated (bottom) spectra are presented. The simulation using perpendicular-type selection rules corresponds to $T_{\text{rot}} = 10$ K and FWHM of 0.15 cm^{-1} . Narrower, sometimes partly erased spectral features correspond to water monomer or water–Ar lines.

Next, one can refer to two more sub-bands, corresponding to peaks 15 and 18. They are both single sub-bands shown in Figures 7 and 8, respectively. They are thus each assigned to an E^+ type sub-band from the A_1 AS tunneling component. These bands both present R-lines in addition to the Q-branch,

allowing a tentative rotational analysis to be performed. The results of the rotational analysis are listed in Table 2 (right columns). All lower levels involved were set to zero energy during the fitting procedure using PGOPHER.⁶² The lower level constants were taken as the mean between those provided

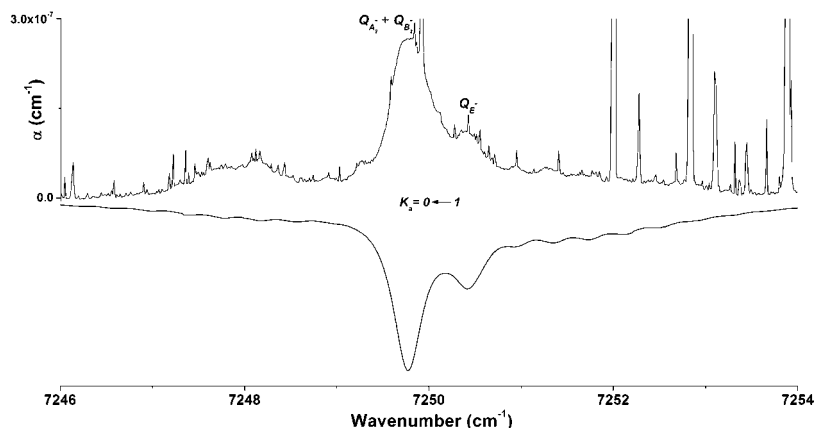


Figure 9. Tentative VRT band contour analysis in the water dimer, as observed using Ar carrier gas. The range is that of peaks 12–14, as listed in Table 1. The intensity scale corresponds to IPR experimental conditions. Observed (top) and simulated (bottom) spectra are presented. The simulation using perpendicular-type selection rules corresponds to $T_{\text{rot}} = 10$ K and FWHM of 0.4 cm^{-1} . Narrower, sometimes partly erased spectral features correspond to water monomer or water–Ar lines.

in their Table 2 by HM for the $K'_a = 1$ levels of the A_2 tunneling component. The energy difference between peaks 15 and 18 is about 21 cm^{-1} . This value can only be matched by the expected gap between $K_a = 0 \leftarrow 1$ and $2 \leftarrow 1$ bands in the ν_a scheme (Figure 2). We therefore tentatively assign peaks 15 and 18 to the same 101,00 transition as peaks 16 and 17. In this case, a closer look at Figure 2 shows that the latter peaks should be with $K_a = 1 \leftarrow 0$. Unfortunately, in this scheme the $K_a = 1 \leftarrow 0$ E^+ sub-band (within peak 17) should lie some 3 cm^{-1} higher in energy. Because we have found no other way to explain the observed pattern in this specific range, we have kept this series of assignment in Table 1. It thus implies that the upper level with $K_a = 1$ of the A_1 AS tunneling component in 101,00 is perturbed and pushed up by some 3 cm^{-1} . We emphasize again that, although it is reasonable to assign the strongest bands to 101,00, these extra assignments remain most tentative.

In Figure 7, the comparison highlights the complementarity of the experimental work at IPR and ULB. The S/N is larger for IPR data but the range recorded is limited by the used DFB diode. On the contrary, the full range of the sub-band is recorded at ULB, using three carrier gases. This band was the one included in a preliminary report by ULB.³⁹ The IPR data confirm the absence of R(0) line, as expected for a transition with $K_a = 0 \leftarrow 1$. They also confirm that the P branch is either extremely weak or absent. Such extreme R/P relative intensities are most probably due to peculiar Herman–Wallis factors⁶³ and encountered in many spectra of weakly and of normally bound species. They usually indicate Coriolis resonances, not further characterized in the present case. In Figure 8, the presence of the R(1) line expected in the case of $K_a = 2 \leftarrow 1$ assignment is questionable. Its absence would either dismiss the tentatively suggested K_a assignment for peaks 15 and 18 or highlight a specific perturbation scheme. A remarkable feature is the absence of intensity alternation in both sub-bands presented in Figures 7 and 8, supporting their present assignment as involving E levels.

Along the same most tentative assignment lines, we could not explain the presence of the weaker peaks 13 and 14 but assume they belong to $K_a = 0 \leftarrow 1$ of the A_2 AS tunneling

component in 101,00. They would thus complete the expected pattern. The energy separation with the corresponding $K_a = 1 \leftarrow 0$ series (17 cm^{-1}) appears to be 3 cm^{-1} higher than expected. This again implies some perturbation, now in this A_2 AS tunneling component. These bands are presented for completeness in Figure 9. Also, only one corresponding band was reported in the literature, with different wavenumbers in NK (7282 cm^{-1}) and BP (7242 cm^{-1}).

E. Additional Bands. Finally, there are three remaining peaks, i.e., no. 12 presented on Figure 9, and nos. 7 and 19, not shown. These are about the weakest observed peaks. They all look like single Q branches, thus possibly indicating transitions between components of E^+ symmetry. The first two are separated by 21 cm^{-1} and could therefore correspond to a pair of transitions fitting various schemes in Figure 2. They, however, must involve some eigenstate that was not considered in the previous assignments. The higher energy peak (no. 19) demonstrates a larger and different shape from those we have so far assigned and probably originates from a larger water multimer.

5. DISCUSSION

In their work, HM critically used the detailed VRT structures to support the sub-band analysis and vibrational assignment in the 1OH spectral range. Similar information was readily predicted here for the analysis of the 2OH excitation range in section 3 and Figure 2. However, despite the present experimental conditions showing 1 order of magnitude improved resolution over that of HM, line broadening happens to be controlled by vibrational predissociation rather than by instrumental parameters. It is usually larger in the 2OH range, as could be expected, by sometimes more than 1 order of magnitude as estimated from the present analysis. FWHM that were either measured on single bands or optimized from the band contour simulation indeed range between 0.05 and 0.25 cm^{-1} , corresponding to 100 and 20 ps vibrational predissociation lifetimes, respectively. For comparison, FWHM of the order of ~ 0.002 were typically reported in the 1OH range by HM, extending up to ~ 0.03 cm^{-1} for some of the VRT levels. The

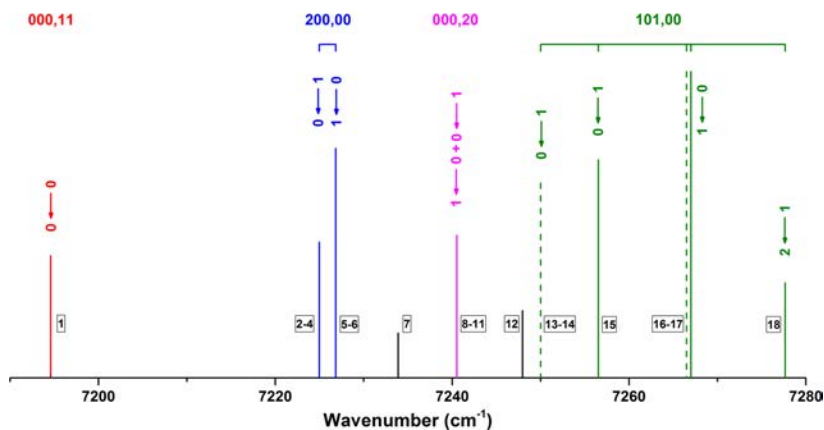


Figure 10. Stick spectrum summarizing observed sub-bands in the 2OH excitation range of the water dimer and their tentative assignment. The notation indicates the $(\nu_1\nu_2\nu_3,\nu_4\nu_5)$ vibrational and $K_a'-K_a''$ rotational quantum numbers. A_1 and A_2 AS-components and sub-bands are represented using plain and dashed lines, respectively. Colors (on line) help visualizing the sub-bands from the same vibrational transition. The related peak labelings (from Table 1) are also provided in boxes.

corresponding lifetimes in the 2OH range of the water dimer are about the shortest ones we have observed in the van der Waals species studied using FANTASIO+. There are also more excitation schemes in the 2OH than 1OH excitation ranges and sub-band overlap appears to be the rule rather than the exception. Furthermore, transitions involving both AS tunneling components are involved in the present analysis, whereas only one (A_2) was observed in the 1OH range.

As a result, only band contours are observed in most present cases and key criteria such as specific intensity alternation with J and, to some respect, the absence of low- J lines are missing. The extent of the information available to unravel the VRT structure and to vibrationally assign the vibrational transitions is thus drastically reduced in the 2OH excitation range compared to the case for the 1OH one. The resulting more or less tentative character of the assignments was highlighted in section 4.

The sub-band pattern is summarized in Figure 10. In this figure, the relative sub-band intensity is approximate. It results from the merge of IPR and ULB data using some mean intensity ratio factor. The tentative assignment and the peak labels are indicated in the figure.

From the assigned pattern highlighted in Figure 10 and also using Figure 2, one can estimate the tunneling free vibrational state energies:

- (i) 000,11: the vibrational state energy taken as the mean between all $K_a = 0 \leftarrow 0$ sub-band origins is 7192.34 cm^{-1}
- (ii) 200,00: the vibrational state energy taken as the mean between all $K_a = 1 \leftarrow 0$ and $0 \leftarrow 1$ sub-band origins is 7225.86 cm^{-1}
- (iii) 000,20: the vibrational state energy taken as the mean between all $K_a = 1 \leftarrow 0$ and $0 \leftarrow 1$ sub-band origins is 7240.57 cm^{-1}
- (iv) 101,00: the vibrational state energy taken as the mean between all $K_a = 0 \leftarrow 1$ sub-band origins originating from the A_2 AS tunneling component and adding the AS tunneling splitting in the ground state (7 cm^{-1}) is 7256.99 cm^{-1}

The upper state rotational constants presented in Table 2 all look reasonable. They will not be further commented on. We did not attempt estimating further upper state parameters from the band origins listed in Table 1. Still, it is interesting to comment on the relative origin of the E^\pm sub-bands. E^\pm levels are between those of the two other levels in each AS tunneling component of the GS. The relative origin of the E^\pm sub-bands in the spectrum, which is not always in the middle of the pattern, indicates that a different behavior occurs in some of the upper states. As highlighted in the literature,⁴ this is to be related to the third evidenced, B tunneling splitting, not further commented on in this paper.

Obviously perturbations could occur that would scramble several of the features just highlighted. This was already the case in the 1OH range analyzed by HM. Indeed, they could not spot any transitions involving one of the AS tunneling components (A_1). In addition, some of the expected sub-bands involving the other AS component were missing. The role of faster predissociation and excessive line broadening was tentatively suggested as an explanation by HM. It is interesting to point out that different FWHM for the different tunneling transitions could make the intensity in the spectrum look at first sight different from the values expected from the statistical weights, as actually demonstrated by a closer look at the 1OH spectrum from HM. In the present case, perturbations were also invoked to explain some of the energy shifts. They could arise from interaction with a number of dark states, including those involving intermolecular vibrational modes.

Finally, one could wonder if more bands could not be observed in the nearby ranges not presently scanned. As stated in section 2, the ranges from 7188 to 7285 cm^{-1} and from 7357 to 7386 cm^{-1} were experimentally covered. Thus, the intermediate range from 7285 to 7357 cm^{-1} as well as those beyond the 7188 and 7386 cm^{-1} lower and upper limits, respectively, were not recorded. All expected bands were assigned in Table 1 within the first of the scanned ranges (7188 to 7285 cm^{-1}). It is thus assumed that no relevant 2OH band will appear elsewhere. In this respect, it is reassuring that the other recorded range (7357 to 7386 cm^{-1}) only showed one

band with a very different contour, which was therefore assigned to a larger water multimer.

6. CONCLUSION

We have used two set-ups based on CW cavity ring-down spectroscopy to record high-resolution jet-cooled water absorption between 7188 and 7285, and between 7357 and 7386 cm^{-1} . Some 19 absorption features are reported and 18 are assigned to the water dimer. Limited high-resolution information is available due to strong overlap between neighboring VRT structures and to spectral broadening induced by short upper state vibrational predissociation lifetimes, likely to range between 100 and 20 ps. We therefore relied on rotational band contour analyses to assign the partly resolved vibration–rotation–tunneling (VRT) structures. Four vibrational states were expected to be highlighted in the studied ranges, i.e., $\nu_1\nu_2\nu_3\nu_{\text{ph}}$ = 000,11; 200,00; 000,20 and 101,00 in zero-order notation. Many sub-bands were assigned to each transition from the GS to these states, some more tentatively than others. Both so-called acceptor-switching tunneling components were involved in the assignments. The vibrational assignment was partly modified compared to that of the literature, also using eigenstate notations as highlighted by KH. In any case, the presently resolved or partly resolved K_a and tunneling AS and I structures imposed a much more detailed and complete assignment procedure and whose tentative character was discussed. It is hoped that the present joined work will stimulate further studies, of theoretical nature, in particular.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: mherman@tulb.ac.be.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

||First authors.

[†]F.R.I.A. Ph.D. student.

[#]INNOVIRIS Researcher.

ACKNOWLEDGMENTS

We are indebted to Prof. L. Halonen (Helsinki) for useful discussions and to Prof. J. Liévin (Brussels) for providing a figure of the water dimer. IPR thanks the French national programs “Physique stellaire” and “Planétologie” (INSU CNRS) for the partial financing of the CRD spectrometer developed in Rennes. This work was sponsored in Brussels by the “Wiener-Anspach” foundation (ACME project).

REFERENCES

- (1) Dyke, T. R.; Mack, K. M.; Muenter, J. S. The structure of water dimer from molecular beam electric resonance spectroscopy. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66* (2), 498–510.
- (2) Salmi, T.; Hanninen, V.; Garden, A. L.; Kjaergaard, H. G.; Tennyson, J.; Halonen, L. Calculation of the O-H Stretching Vibrational Overtone Spectrum of the Water Dimer. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112* (28), 6305–6312.
- (3) Salmi, T.; Hanninen, V.; Garden, A. L.; Kjaergaard, H. G.; Tennyson, J.; Halonen, L. Calculation of the O-H Stretching Vibrational Overtone Spectrum of the Water Dimer [Erratum to document cited in CA149:234072]. *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116* (1), 796–797.

(4) Coudert, L. H.; Lovas, F. J.; Suenram, R. D.; Hougen, J. T. New measurements of microwave transitions in the water dimer. *J. Chem. Phys.* **1987**, *87* (11), 6290–6299.

(5) Busarow, K. L.; Cohen, R. C.; Blake, G. A.; Laughlin, K. B.; Lee, Y. T.; Saykally, R. J. Measurement of the perpendicular rotation-tunneling spectrum of the water dimer by tunable far infrared laser spectroscopy in a planar supersonic jet. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3937–3943.

(6) Huang, Z. S.; Miller, R. E. High-resolution near-infrared spectroscopy of water dimer. *J. Chem. Phys.* **1989**, *91*, 6613–6631.

(7) Kelly, R. E. A.; Tennyson, J.; Groenenboom, G. C.; van der Avoird, A. Water dimer vibration-rotation tunnelling levels from vibrationally averaged monomer wavefunctions. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2010**, *111* (9), 1262–1276.

(8) Leforestier, C. Water dimer equilibrium constant calculation. A quantum formulation including metastable states. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (7), 074106.

(9) Jankowski, P.; Murdachaew, G.; Bukowski, R.; Akin-Ojo, O.; Leforestier, C.; Szalewicz, K. Ab Initio Water Pair Potential with Flexible Monomers. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119* (12), 2940–2964.

(10) Mackeprang, K.; Hanninen, V.; Halonen, L.; Kjaergaard, H. G. The effect of large amplitude motions on the vibrational intensities in hydrogen bonded complexes. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (9), 094304.

(11) Potapov, A.; Asselin, P. High-resolution jet spectroscopy of weakly bound binary complexes involving water. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2014**, *33* (2), 275–300.

(12) Ruscic, B. Active Thermochemical Tables: Water and Water Dimer. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (46), 11940–11953.

(13) Roncaratti, L. F.; Cappelletti, D.; Pirani, F. The spontaneous synchronized dance of pairs of water molecules. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (12), 124318.

(14) Mukhopadhyay, A.; Cole, W. T. S.; Saykally, R. J. The Water Dimer I: Experimental Characterization. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *633*, 13–26.

(15) Pugliano, N.; Saykally, R. J. Measurement of quantum tunneling between chiral isomers of the cyclic water trimer. *Science* **1992**, *257* (5078), 1937–40.

(16) Cruzan, J. D.; Braly, L. B.; Liu, K.; Brown, M. G.; Loeser, J. G.; Saykally, R. J. Quantifying hydrogen bond cooperativity in water: VRT spectroscopy of the water tetramer. *Science* **1996**, *271* (5245), 59–62.

(17) Paul, J. B.; Collier, C. P.; Saykally, R. J.; Scherer, J. J.; O’Keefe, A. Direct Measurement of Water Cluster Concentrations by Infrared Cavity Ringdown Laser Absorption Spectroscopy. *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101* (29), 5211–5214.

(18) Fellers, R. S.; Leforestier, C.; Braly, L. B.; Brown, M. G.; Saykally, R. J. Spectroscopic determination of the water pair potential. *Science* **1999**, *284* (5416), 945–948.

(19) Nauta, K.; Miller, R. E. Formation of cyclic water hexamer in liquid helium: the smallest piece of ice. *Science (Washington, DC, U. S.)* **2000**, *287* (5451), 293–295.

(20) Keutsch, F. N.; Cruzan, J. D.; Saykally, R. J. The Water Trimer. *Chem. Rev. (Washington, DC, U. S.)* **2003**, *103* (7), 2533–2577.

(21) Moudens, A.; Georges, R.; Goubet, M.; Makarewicz, J.; Lokshantov, S. E.; Vigasin, A. A. Direct absorption spectroscopy of water clusters formed in a continuous slit nozzle expansion. *J. Chem. Phys.* **2009**, *131* (20), 204312.

(22) Saykally, R. J.; Wales, D. J. Chemistry. Pinning down the water hexamer. *Science* **2012**, *336* (6083), 814–5.

(23) Perez, C.; Lobsiger, S.; Seifert, N. A.; Zaleski, D. P.; Temelso, B.; Shields, G. C.; Kisiel, Z.; Pate, B. H. Broadband Fourier transform rotational spectroscopy for structure determination: the water heptamer. *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *571*, 1–15.

(24) Richardson, J. O.; Wales, D. J.; Althorpe, S. C.; McLaughlin, R. P.; Viant, M. R.; Shih, O.; Saykally, R. J. Investigation of Terahertz Vibration-Rotation Tunneling Spectra for the Water Octamer. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (32), 6960–6966.

(25) Ch’ng, L. C.; Samanta, A. K.; Wang, Y.; Bowman, J. M.; Reisler, H. Experimental and Theoretical Investigations of the Dissociation

- Energy (D0) and Dynamics of the Water Trimer, (H₂O)₃. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (32), 7207–7216.
- (26) Otto, K. E.; Xue, Z.; Zielke, P.; Suhm, M. A. The Raman spectrum of isolated water clusters. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (21), 9849–58.
- (27) Vaida, V. Perspective: Water cluster mediated atmospheric chemistry. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135* (2), 020901.
- (28) Ptashnik, I. V.; Shine, K. P.; Vigasin, A. A. Water vapour self-continuum and water dimers: 1. Analysis of recent work. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2011**, *112* (8), 1286–1303.
- (29) Serov, E. A.; Koshelev, M. A.; Odintsova, T. A.; Parshin, V. V.; Tretyakov, M. Y. Rotationally resolved water dimer spectra in atmospheric air and pure water vapour in the 188–258 GHz range. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (47), 26221–26233.
- (30) Tretyakov, M. Y.; Koshelev, M. A.; Serov, E. A.; Parshin, V. V.; Odintsova, T. A.; Bubnov, G. M. Water dimer and the atmospheric continuum. *Phys.-Usp.* **2014**, *57* (11), 1083–1098.
- (31) Odintsova, T. A.; Tretyakov, M. Y.; Krupnov, A. F.; Leforestier, C. The water dimer millimeter-wave spectrum at ambient conditions: A simple model for practical applications. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2014**, *140*, 75–80.
- (32) Mondelain, D.; Aradi, A.; Kassi, S.; Campargue, A. The water vapour self-continuum by CRDS at room temperature in the 1.6 μm transparency window. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2013**, *130*, 381–391.
- (33) Ptashnik, I. V.; Petrova, T. M.; Ponomarev, Y. N.; Shine, K. P.; Solodov, A. A.; Solodov, A. M. Near-infrared water vapour self-continuum at close to room temperature. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2013**, *120*, 23–35.
- (34) Ptashnik, I. V.; Petrova, T. M.; Ponomarev, Y. N. Water vapor continuum absorption in near-IR atmospheric windows. *Atmos. Oceanic Opt.* **2015**, *28* (2), 115–120.
- (35) Nizkorodov, S. A.; Ziemkiewicz, M.; Nesbitt, D. J.; Knight, A. E. W. Overtone spectroscopy of H₂O clusters in the $\nu\text{OH} = 2$ manifold: Infrared-ultraviolet vibrationally mediated dissociation studies. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194316.
- (36) Bouteiller, Y.; Perchard, J. P. The vibrational spectrum of (H₂O)₂: comparison between anharmonic ab initio calculations and neon matrix infrared data between 9000 and 90 cm^{-1} . *Chem. Phys.* **2004**, *305* (1–3), 1–12.
- (37) Tremblay, B.; Bouteiller, Y.; Perchard, J. P. Identification of two quanta simultaneous vibrational transitions in the dimer water trapped in inert matrices. *Chem. Phys.* **2011**, *382* (1–3), 15–19.
- (38) Mackeprang, K.; Kjaergaard, H. G.; Salmi, T.; Hanninen, V.; Halonen, L. The effect of large amplitude motions on the transition frequency redshift in hydrogen bonded complexes: A physical picture. *J. Chem. Phys.* **2014**, *140* (18), 184309.
- (39) Földes, T.; Vanfleteren, T.; Herman, M. Communication: A rotationally resolved (2OH) overtone band in the water dimer (H₂O)₂. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (11), 111103.
- (40) Vanfleteren, T.; Földes, T.; Herman, M. Analysis of a perpendicular band in Ar-H₂O with origin close to the $\nu_1 + \nu_3$, R(0) line in H₂O. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *627*, 36–38.
- (41) Vanfleteren, T.; Földes, T.; Vander Auwera, J.; Herman, M. Analysis of a remarkable perpendicular band in Kr-H₂O with origin close to the $\nu_1 + \nu_3$ R(0) line in H₂O. *Chem. Phys. Lett.* **2015**, *618*, 119–122.
- (42) Herman, M.; Didriche, K.; Hurtmans, D.; Kizil, B.; Macko, P.; Rizopoulos, A.; Van Poucke, P. FANTASIO: a versatile experimental set-up to investigate jet-cooled molecules. *Mol. Phys.* **2007**, *105* (5–7), 815–823.
- (43) Didriche, K.; Földes, T.; Lauzin, C.; Golebiowski, D.; Lievin, J.; Herman, M. Experimental 2CH excitation in acetylene-containing van der Waals complexes. *Mol. Phys.* **2012**, *110*, 2781–2796.
- (44) Didriche, K.; Földes, T. High resolution spectroscopy of the Ar-D₂O and Ar-HDO molecular complexes in the near-infrared range. *J. Chem. Phys.* **2013**, *138* (10), 104307.
- (45) Földes, T. Note: A very simple circuit for piezo actuator pseudo-tracking for continuous-wave cavity ring-down spectroscopy. *Rev. Sci. Instrum.* **2013**, *84*, 016102.
- (46) Rothman, L. S.; Gordon, I. E.; Babikov, Y.; Barbe, A.; Chris, B. D.; Bernath, P. F.; Birk, M.; Bizzocchi, L.; Boudon, V.; Brown, L. R. The HITRAN2012 molecular spectroscopic database. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2013**, *130*, 4–50.
- (47) Louviot, M.; Suas-David, N.; Boudon, V.; Georges, R.; Rey, M.; Kassi, S. Strong thermal nonequilibrium in hypersonic CO and CH₄ probed by CRDS. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (21), 214305.
- (48) Mikhailenko, S. N.; Mondelain, D.; Kassi, S.; Campargue, A. An accurate and complete empirical for water vapor between 5850 and 7920 cm^{-1} . *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **2014**, *140*, 48–57.
- (49) Schinke, R.; Vander Wal, R. L.; Scott, J. L.; Crim, F. F. The effect of bending vibrations on product rotations in the fully state-resolved photodissociation of the $\sim A$ state of water. *J. Chem. Phys.* **1991**, *94* (1), 283–8.
- (50) Child, M. S.; Halonen, L. Overtone frequencies and intensities in the local mode picture. *Adv. Chem. Phys.* **1984**, *57*, 1–58.
- (51) Schofield, D. P.; Kjaergaard, H. G. Calculated OH-stretching and HOH-bending vibrational transitions in the water dimer. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5* (15), 3100–3105.
- (52) Didriche, K.; Lauzin, C.; Földes, T.; de Ghellinck D'Elseghem Vaernewijck, X.; Herman, M. The FANTASIO+ set-up to investigate jet-cooled molecules: focus on overtone bands of the acetylene dimer. *Mol. Phys.* **2010**, *108* (17), 2155–2163.
- (53) Didriche, K.; Lauzin, C.; Földes, T.; Golebiowski, D.; Herman, M.; Leforestier, C. High resolution overtone spectroscopy of the acetylene van der Waals dimer, ((12)C₂H₂)₂. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13* (31), 14010–8.
- (54) Herman, M.; Perry, D. S. Molecular spectroscopy and dynamics: a polyad-based perspective. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15*, 9970–9993.
- (55) Anderson, D. T.; Davis, S.; Nesbitt, D. J. Probing hydrogen bond potentials via combination band spectroscopy: A near infrared study of the geared bend/van der Waals stretch intermolecular modes in (HF)₂. *J. Chem. Phys.* **1996**, *104* (16), 6225–43.
- (56) Lauzin, C.; Didriche, K.; Földes, T.; Herman, M. Torsional excitation in the 2CH vibrational overtone of the C₂H₂-CO₂ and C₂H₂-N₂O van der Waals complexes. *Mol. Phys.* **2011**, *109* (17–18), 2105–2109.
- (57) Lauzin, C.; Coudert, L. H.; Herman, M.; Lievin, J. Ab Initio Intermolecular Potential of Ar-C₂H₂ Refined Using High-Resolution Spectroscopic Data. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (50), 13767–13774.
- (58) Moazzen-Ahmadi, N.; McKellar, A. R. W. Spectroscopy of dimers, trimers and larger clusters of linear molecules. *Int. Rev. Phys. Chem.* **2013**, *32* (4), 611–650.
- (59) Longuet-Higgins, H. C. The symmetry groups of nonrigid molecules. *Mol. Phys.* **1963**, *6* (5), 445–60.
- (60) Bunker, P. R.; Jensen, P., Eds. *Fundamentals of Molecular Symmetry*; Institute of Physics Publishing: London, 2005; 358 pp.
- (61) Coudert, L. H.; Hougen, J. T. Tunneling splittings in the water dimer: further development of the theory. *J. Mol. Spectrosc.* **1988**, *130* (1), 86–119.
- (62) Western, C. M. PGOPHER, a program for simulating rotational structure; <http://pgopher.chm.bris.ac.uk>; DOI 10.5523/bris.hufggvpcuclzvliqed497r2.
- (63) Herman, R. C.; Wallis, R. F. Influence of vibration-rotation interaction on line intensities in vibration-rotation bands of diatomic molecules. *J. Chem. Phys.* **1955**, *23*, 637–46.

Conclusion

La motivation première de ce travail est de produire des données spectroscopiques de laboratoire d'intérêt pour les atmosphères chaudes des naines brunes, des Jupiters chauds et des étoiles de type AGB.

Nous avons dans ce but couplé un spectromètre infrarouge ultrasensible par temps de déclin d'une cavité optique (CRDS) à une source de haute enthalpie capable de générer des écoulements hypersoniques. Le signal mesuré est une intégration du coefficient d'absorption le long du faisceau laser perpendiculaire à l'axe de l'écoulement. Ce dernier peut être sondé dans son ensemble, le long et hors de l'axe, grâce à un déplacement motorisé du réservoir. La haute sensibilité de ce nouveau dispositif expérimental, mesurée égale à 4.10^{-11}cm^{-1} , s'avère particulièrement bien adaptée aux faibles densités moléculaires caractéristiques des détentes de type jet libre.

En parallèle, plusieurs méthodes ont été développées afin de caractériser le plus finement possible la structure des écoulements produits et de faciliter l'interprétation des spectres :

- Il s'agit d'une part de méthodes numériques de simulation des écoulements (calculs CFD menés à partir des logiciels OpenFOAM et Fluent) qui prennent en compte les phénomènes dissipatifs comme la viscosité et la conductivité thermique.
- Il s'agit d'autre part de la modélisation du spectromètre CRDS qui, associée aux calculs CFD, permettent l'obtention de spectres synthétiques autorisant une compréhension plus fine de la structure des jets hypersoniques.
- Il s'agit ensuite des tracés de Boltzmann, associés ou non à la méthode d'inversion d'Abel, utilisés pour accéder aux propriétés thermodynamiques en chaque point de nos écoulements axisymétriques.
- Il s'agit enfin de la méthode expérimentale de cartographie 2D par mesure de pression totale par sonde de Pitot.

Plusieurs résultats ont pu être dégagés :

La très soudaine et violente détente générée s'accompagne d'un très important découplage des degrés de liberté internes des molécules polyatomiques. Nous avons mesuré des températures vibrationnelle et rotationnelle de 1350 K et 8 K pour le CO et de 750 K et 13 K pour le méthane. Cet effet conduit à une spectroscopie « hors équilibre » des plus intéressantes pour l'identification rapide des bandes chaudes du spectre débarrassées de leur structure rotationnelle très complexe dans le cas du méthane.

Nous avons attribué le profil atypique en double pic des raies du CO à la structure particulière du jet libre. Ces pics satellites s'expliquent par la présence des couches visqueuses (qui englobent les couches de choc et de cisaillement) qui enveloppent le cœur isentropique. C'est un effet combiné de la température, de la densité et de la vitesse radiale du gaz dans ces couches qui conduit à cette forme particulière, qui ne s'explique, dans notre cas, sans invoquer la formation de complexes moléculaires.

Nous avons suivi l'évolution des températures rotationnelle et vibrationnelle du CO en fonction de la distance sous l'injecteur, à la fois sur l'axe de l'écoulement et dans les couches visqueuses. Dans le cœur isentropique, la température vibrationnelle reste figée à la valeur de la température cinétique atteinte au col sonique (sortie de l'injecteur) alors que la température rotationnelle tend à s'équilibrer à la température translationnelle du gaz ($T_{vib} > T_{rot} > T_{trans}$). Dans les couches visqueuses, la température vibrationnelle s'abaisse et la température rotationnelle s'élève vers la température translationnelle ($T_{trans} > T_{vib} > T_{rot}$). Ces observations sont appuyées par des calculs *ab initio* des taux de collision entre le CO et le gaz porteur Ar/He qui, couplés aux données CFD/MoC de l'écoulement, permettent de modéliser l'évolution des températures d'excitation associées aux populations des niveaux de rotation/vibration.

Une approche complémentaire et originale, baptisée spectroscopie post-choc, a été développée pour produire des données à haute température rotationnelle. Elle est basée sur la formation d'une onde de choc détachée créée en amont d'un obstacle placé dans l'écoulement hypersonique. Une température rotationnelle de 850 K a été obtenue pour le CO dans un jet d'argon. Cette approche a été appliquée au méthane, une température rotationnelle de 600 K a été atteinte. Ces premiers essais ont conduit à repenser la conception de l'obstacle (utilisation d'une grille) afin que le gaz de la couche de choc ne soit pas évacué en le contournant, ce qui conduit à un élargissement des raies par effet Doppler convectif.

Perspectives Ce dispositif expérimental permettra, dans un proche avenir, de réaliser la spectroscopie hors équilibre de HAPs comme le naphthalène. Il serait en effet extrêmement intéressant de bénéficier de spectres vibrationnellement chauds et rotationnellement froids de ce type de molécules caractérisées par un très grand nombre de modes vibrationnels. Cette approche pourrait ensuite être dédiée au premier enregistrement à haute résolution du fullerène C₆₀ en phase gazeuse. L'intérêt astrophysique de cette molécule n'est plus à démontrer depuis la récente confirmation expérimentale de son implication dans deux bandes interstellaires diffuses. Enfin, ce dispositif sera bien entendu dédié à l'étude des premières étapes de la formation des grains carbonés interstellaires. Un mélange d'acétylène et d'hydrogène remplacera alors l'argon et le CO.