



**THESE
PRESENTEE
A L'UNIVERSITE D'ORLEANS
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITE D'ORLEANS**

Discipline : *Physique des Plasmas*

PAR
PRAZERES LINO DA SILVA Mário António

**SIMULATION DES PROPRIÉTÉS RADIATIVES DU
PLASMA ENTOURANT UN VÉHICULE
TRAVERSANT UNE ATMOSPHÈRE PLANÉTAIRE À
VITESSE HYPERSONIQUE**

—
Application à la Planète Mars

Soutenue publiquement le 9 décembre 2004 à 14h30

MEMBRES DU JURY :

Mr Michel DUDECK	Professeur, Université Paris VI	(Directeur de thèse)
Mr Jean-Marie CORMIER	Professeur, Université Orléans	(Président)
Mr Pascal ANDRÉ	Professeur, Université Blaise Pascal	(Rapporteur)
Mr Aziz CHIKHAOUI	Professeur, Université de Provence	(Rapporteur)
Mr Jean-Marc CHARBONNIER	Docteur-Ingénieur CNES, Toulouse	(Examineur)
Mr Lionel MARRAFFA	Docteur-Ingénieur ESA/ESTEC Noordwijk, Pays-Bas	(Examineur)

Elsa,

Mère,

Père

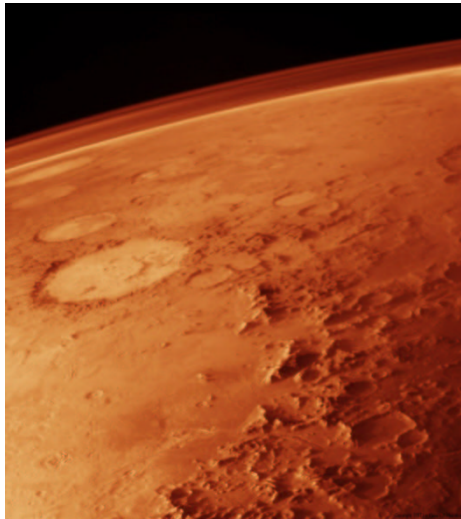


Image de l'atmosphère de Mars obtenue par l'orbiter de la mission Viking au dessus du bassin d'Argyre

JANVIER 1999

L'été de la fusée

L'instant d'avant c'était l'hiver en Ohio, avec ses portes et ses fenêtres closes, ses vitres diaprées de givre, ses toits frangés de stalactites, les gamins skiant sur les pentes, les femmes emmitouflées dans leurs fourrures arpentant les rues glacées comme de grands ours noirs. Puis une longue vague de chaleur balaya la petite ville. Un raz de marée d'air brûlant, comme si l'on venait d'ouvrir la porte d'un four. Le souffle chaud passa sur les maisons, les buissons, les enfants. Les glaçons se détachèrent, se brisèrent et se mirent à fondre. Les enfants rejetèrent leurs lainages, les femmes s'extirpèrent de leurs peaux d'ours, la neige se liquéfia, découvrant les pelouses vertes de l'été précédent.

L'été de la fusée. La nouvelle se propageait de bouche en bouche dans les maisons grandes ouvertes. L'été de la fusée. L'haleine embrasée du désert dissolvait aux fenêtres les arabesques du gel, effaçait l'œuvre d'art. Skis et luges devenaient soudain inutiles. La neige, tombant du ciel froid sur la ville, se transformait en pluie chaude avant d'atteindre le sol. L'été de la fusée. Sur le pas de leurs portes aux porches ruisselants, les habitants regardaient le ciel rougeoyer.

La fusée, sur sa plate-forme de lancement, crachait des tourbillons de flammes roses dans une chaleur torride. La fusée, dressée dans cette matinée glacée d'hiver, à chaque pulsation de ses puissants tubes d'échappement créait un nouvel été.

La fusée, génératrice de climats, apportait pour un court moment la canicule sur la Terre.

Ray Bradbury
Chroniques Martiennes

Remerciements

Je prie Monsieur Jean-Marie Cormier, Professeur à l'Université d'Orléans, d'accepter mes remerciements pour m'avoir fait l'honneur d'accepter de présider mon jury de thèse.

Je suis très sensible à l'honneur que m'ont fait Messieurs André Pascal, Professeur à l'Université Blaise Pascal, Directeur du Laboratoire Arc Électrique et Plasmas Thermiques (LAEPT), et Aziz Chikhaoui, Professeur à l'Université de Provence, en acceptant d'examiner avec soin mon travail en tant que rapporteurs. Leurs commentaires pertinents m'ont permis d'enrichir ce travail.

Je tiens à exprimer ma sincère reconnaissance à Messieurs Jean-Marie Charbonnier, Ingénieur de Recherche au CNES de Toulouse, et Lionel Marraffa, Ingénieur de Recherche à l'ESA-ESTEC de Noordwijk aux Pays Bas, de m'avoir fait l'honneur de se joindre au jury de ma thèse. Monsieur Jean-Marie Charbonnier a été le parrain CNES de mon projet de thèse. Monsieur Lionel Marraffa a coordonné plusieurs projets auxquels j'ai participé dans le cadre de ma thèse. Aussi, Monsieur Jean-Marie Charbonnier et Monsieur Lionel Marraffa ont pris l'initiative d'organiser conjointement les séries de conférences sur le rayonnement d'entrée atmosphérique qui ont lieu désormais sur une base régulière. Ces conférences auxquelles j'ai participé avec enthousiasme m'ont permis de prendre contact avec la communauté scientifique européenne travaillant sur ce domaine, mais aussi d'accroître mes connaissances sur ce domaine souvent multidisciplinaire.

Je tiens aussi à remercier les nombreux chercheurs avec qui j'ai eu de nombreuses discussions fructueuses, comme Messieurs Sergey Surzhikov, Olivier Rouzaud, et Pierre Omaly. Je tiens tout particulièrement à remercier Monsieur Damien Vacher, chercheur au LAEPT, avec qui j'ai eu l'honneur de participer à une étude numérique et expérimentale sur leur torche ICP, dont les résultats sont reproduits dans ce mémoire.

Une partie de ce travail n'aurait pas pu devenir une réalité sans l'assistance de mes collègues Ricardo Reis et Filipe Passarinho, et, plus encore, mon séjour au Laboratoire d'Aérodynamique n'aurait pas été aussi agréable sans leur présence.

Je remercie l'assistance que m'ont adressée Messieurs Alain Lebéhot, Olivier Antonin, et Nicolas Guillon, lors de mes campagnes expérimentales sur le moyen d'essai SR5. Aussi je remercie Messieurs Christophe Met et Lionel Vandelbulcke du Laboratoire de Combustion et Systèmes Réactifs (LCSR) pour

leur assistance lors de ma campagne expérimentale sur leur moyen d'essai microondes.

Je tiens aussi a remercier Monsieur Boujema Izrar, Professeur à l'Université d'Orléans, pour ses fructueuses discussions sur les simulations d'écoulements de plasma.

J'adresse une pensée particulière por Madame Maryline Soubirous, qui m'a assisté sur tous les aspects administratifs de mon travail de thèse avec compétence mais surtout beaucoup de gentillesse. Je tiens aussi à lui souhaiter un très prompt rétablissement.

Je remercie mes collègues doctorants Luc Albarède, Kevin Amic, Emmanuel Chabut, et mon collègue post-doctorant Emerson Barbosa pour ces trois années que nous avons passées en commun à Orléans.

Merci encore à mes parents pour leur soutien pendant cette période passée à Orleans. J'adresse quelques mots tendres à ma compagne Elsa, pour son appui tout au long de ces trois années, et pour les nombreuses nuits passées éveillée à mon côté, lors de la phase finale de la rédaction de ce manuscrit.

Je voudrais, pour finir, transmettre mes plus chaleureux remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur Michel Dudeck, professeur à l'Université Paris VI. Par sa vision de la recherche, son encadrement discret mais avisé, ses connaissances, son expertise, et finalement son soutien sans faille, il m'a permis de traverser sans encombre ces trois années de thèse, et a contribué de façon décisive au succès de ce travail de thèse.

Je ne saurais aussi oublier de souhaiter à tout le reste du personnel du Laboratoire d'Aérothermique une juste récompense pour toute l'attention qui m'a été dispensée.

Cette étude thèse a été réalisée au Laboratoire d'Aérothermique du CNRS, avec le concours financier du Centre National d'Études Spatiales (CNES) de Toulouse, et du Centre National de Recherche Scientifique (CNRS).

Table des matières

Introduction	1
1 Équilibre Thermodynamique au Sein d'un Plasma	7
1.1 Étude des conditions d'équilibre thermodynamique	8
1.1.1 Equilibre de translation	8
1.1.2 Equilibre des modes internes	10
1.1.3 Equilibre d'ionisation	14
1.1.4 Equilibre thermique	15
1.1.5 Equilibre chimique	15
1.1.6 Equilibre radiatif	18
1.2 Déséquilibre thermodynamique au sein d'un gaz	18
1.2.1 Définition des taux d'échange d'énergie	20
1.2.2 Étude des processus de relaxation	22
1.2.3 L'approche par niveaux	24
Bibliographie	27
2 Mise au Point du Code SESAM	31
2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM . .	31
2.1.1 Transitions lié-lié atomiques	32
2.1.2 Transitions lié-lié diatomiques	34
2.1.3 Transitions lié-lié polyatomiques	41
2.1.4 Phénomènes d'élargissement de raies	43
2.1.5 Modèles de rayonnement des transitions lié-libre	47
2.1.6 Modèles de rayonnement des transitions libre-libre	49
2.2 Description du code SESAM	50
2.2.1 Calcul des positions de raies	52
2.2.2 Stratégies de sélection de raies	58
2.2.3 Calcul des profils de raies	61
2.3 Description de la base de données du code SESAM	65
2.3.1 Mise au point de la base de données pour le calcul des positions de raies	67
2.3.2 Calcul des probabilités de transition pour les transitions liées diatomiques et polyatomiques	72
2.3.3 Calcul des sections efficaces de transition pour les transi- tions continuum	76
2.4 Validation du code de calcul	78
2.5 Rayonnement à l'équilibre d'un plasma de type Martien	80

2.5.1	Simulation de l'émission et absorption spectrales d'un plasma CO ₂ -N ₂ à l'équilibre	84
2.6	Conclusions	84
	Bibliographie	87
3	Simulation de Plasmas d'Entrée Atmosphérique	95
3.1	Classement de différents moyens d'essai	95
3.2	Spectroscopie d'émission dans un plasma à induction	99
3.2.1	La torche ICP du LAEPT	99
3.2.2	Spectrométrie d'émission dans la gamme du visible pour un plasma 97 % CO ₂ -3% N ₂	100
3.2.3	Estimation du degré d'équilibre thermodynamique du plasma	101
3.3	Spectroscopie d'émission dans un plasma microondes	104
3.3.1	Le moyen d'essai micro-ondes du LCSR	104
3.3.2	Spectrométrie d'émission dans la gamme du visible pour un plasma 97 % CO ₂ -3% N ₂	106
3.4	Spectroscopie d'émission dans un plasma arc-jet	106
3.4.1	Le moyen d'essai SR5 du laboratoire d'Aérothermique	109
3.4.2	Spectrométrie d'émission dans la gamme du visible pour un plasma 97 % CO ₂ -3% N ₂	113
3.5	Spectrométrie d'émission dans un tube à choc	118
3.5.1	Le tube à choc TCM2	118
3.5.2	Spectrométrie d'émission dans une couche de choc de type Martienne	119
3.6	Excitation des niveaux radiatifs d'un plasma Martien	119
3.6.1	Étude des états électroniquement excités de CO	120
3.6.2	Étude des états électroniquement excités de C ₂	123
3.6.3	Étude des états électroniquement excités de CN	125
3.7	Conclusions	127
	Bibliographie	127
4	Étude de l'Écoulement dans le Générateur Plasma SR5	131
4.1	Introduction	131
4.2	Description monodimensionnelle	132
4.2.1	Modèle unidimensionnel de l'écoulement	132
4.2.2	Modèles thermodynamiques mis en oeuvre	136
4.2.3	Mise en oeuvre du code quasi-1D	140
4.2.4	Analyse phénoménologique de l'importance des différents processus d'échange	142
4.2.5	Comparaison avec un modèle par niveaux	146
4.3	Description bidimensionnelle	147
4.3.1	Description du code ARES	148
4.3.2	Simulation d'un plasma de type Martien	149
4.3.3	Simulation d'un plasma d'argon-azote et comparaison avec des mesures expérimentales	152
4.4	Conclusions	154
	Bibliographie	155

5 Étude Expérimentale de la Plume Plasma du Moyen d'Essai SR5	159
5.1 Introduction	159
5.2 Diagnostics par sondes électrostatiques	159
5.2.1 Théorie des sondes de Langmuir	160
5.2.2 Description du dispositif de sondes	164
5.2.3 Diagnostics de sondes dans le jet de plasma	165
5.2.4 Mesure des fluctuations de plasma par sondes flottantes	170
5.3 Étude du Système CN Violet dans le jet libre	174
5.3.1 Détermination des propriétés radiatives locales du jet	176
5.3.2 Détermination du peuplement des niveaux de vibration de la molécule de CN dans le jet	177
5.3.3 Analyse quantitative de l'émission du Système CN Violet dans l'axe du jet	178
5.4 Conclusions	182
Bibliographie	183
Conclusion Générale	185
Contribution de la thèse	185
Développements futurs	188
Bibliographie	190
A Systèmes d'Unités Employés en Mécanique Quantique	191
A.1 Le système d'unités SI	191
A.2 Le système d'unités CGS	192
A.3 Le système d'unités Atomique	192
A.4 Autres unités employées	193
A.4.1 Unités d'énergie employées en mécanique quantique	194
A.5 Unités fondamentales et facteurs de conversion entre les différents systèmes décrits	195
A.6 Quelques facteurs de conversion utiles	195
B Structure Interne des Espèces Atomiques et Moléculaires	197
B.1 Description quantique des états d'une espèce atomique ou moléculaire	197
B.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer	198
B.2 Structure des espèces atomiques	199
B.2.1 Structure électronique	199
B.2.2 Calcul des énergies de niveaux électroniques	201
B.3 Structure des espèces diatomiques	204
B.3.1 Structure quantique de vibration et de rotation	204
B.3.2 Structure électronique	206
B.3.3 Structure rovibronique	209
B.3.4 Couplage entre rotation et mouvement électronique	211
B.3.5 Structure fine des états quantiques	214
B.3.6 Perturbations des niveaux d'énergie	217
B.4 Structure des espèces polyatomiques	218
B.4.1 Étude de la molécule de CO ₂	218
Bibliographie	219

C	Établissement de l'Équation de Transfert Radiatif	223
C.1	Deduction de la loi de Planck	223
C.2	Établissement de l'équation de transfert radiatif	225
C.2.1	Processus élémentaires d'interaction rayonnement-matière	225
C.2.2	Équilibre radiatif	226
C.2.3	Equation de transfert radiatif	227
C.3	Grandeurs employées pour le calcul de transfert radiatif	229
	Bibliographie	230
D	Calcul de Fonctions d'Onde d'États d'une Molécule Diatomique	231
D.1	Reconstruction des potentiels moléculaires	231
D.1.1	Mise en oeuvre numérique de la méthode	233
D.2	Calcul des fonctions d'onde vibrationnelles	234
D.3	Précision globale de la méthode	235
	Bibliographie	236
E	Branches et Facteurs de Hönl-London des Transitions Simulées	237
E.1	Transitions singulet	238
E.1.1	Transitions $^1\Sigma - ^1\Sigma$	238
E.1.2	Transitions $^1\Sigma - ^1\Pi$	238
E.1.3	Transitions $^1\Pi - ^1\Sigma$	238
E.1.4	Transitions $^1\Pi - ^1\Pi$	238
E.1.5	Transitions $^1\Pi - ^1\Delta$	238
E.1.6	Transitions $^1\Delta - ^1\Pi$	238
E.2	Transitions doublet	239
E.2.1	Transitions $^2\Sigma - ^2\Sigma$	239
E.2.2	Transitions $^2\Sigma - ^2\Pi$	239
E.2.3	Transitions $^2\Pi - ^2\Sigma$	239
E.2.4	Transitions $^2\Pi - ^2\Pi$	240
E.2.5	Transitions $^2\Pi - ^2\Delta$	240
E.2.6	Transitions $^2\Delta - ^2\Pi$	242
E.3	Transitions triplet	243
E.3.1	Transitions $^3\Sigma - ^3\Sigma$	243
E.3.2	Transitions $^3\Sigma - ^3\Pi$	243
E.3.3	Transitions $^3\Pi - ^3\Sigma$	243
E.3.4	Transitions $^3\Pi - ^3\Pi$	245
E.3.5	Transitions $^3\Pi - ^3\Delta$	247
E.3.6	Transitions $^3\Delta - ^3\Pi$	247
	Bibliographie	249
F	Profils de Raie	251
F.1	Combinaison de plusieurs profils d'élargissement de raie	252
F.1.1	Convolution de deux profils d'élargissement de Lorentz	252
F.1.2	Convolution de deux profils d'élargissement de Gauss	253
F.1.3	Convolution d'un profil d'élargissement de Lorentz avec un profil d'élargissement de Gauss	254

G	Base de Données Spectroscopiques du Code SESAM	257
G.1	Constantes pour le calcul des énergies de niveaux	258
G.1.1	États de la molécule N_2^+	258
G.1.2	États de la molécule NO	258
G.1.3	États de la molécule CN	259
G.1.4	États de la molécule C_2	260
G.1.5	États de la molécule CO	262
G.1.6	Énergies de dissociation des états électroniques de CO, CN et C_2	264
G.2	Base de données pour le calcul des transitions radiatives	265
G.2.1	Transitions radiatives de NO	265
G.2.2	Transitions radiatives de CO	269
G.2.3	Transitions radiatives de CN	275
G.2.4	Transitions radiatives de C_2	278
G.3	Coefficients d'Einstein pour les transitions de CO_2	285
	Bibliographie	287
H	Courbes de Potentiel des Molécules CO, CN, et C_2	291
I	Propriétés d'Équilibre Pour un Plasma de Type Martien	295
I.1	Composition d'un plasma Martien à l'équilibre chimique	295
I.2	Contribution de chaque système au rayonnement total	298
I.3	Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K	303
I.3.1	Coefficients d'émission à 1000 K	303
I.3.2	Coefficients d'absorption à 1000 K	303
I.3.3	Coefficients d'émission à 5000 K	306
I.3.4	Coefficients d'absorption à 5000 K	312
I.3.5	Coefficients d'émission à 10000 K	318
I.3.6	Coefficients d'absorption à 10000 K	324
J	Mesure Locale de l'Intensité de Rayonnement Absolue d'un Jet	331
J.1	Étalonnage en intensité d'un système optique de mesure	331
J.2	Mesure des propriétés locales d'un gaz par Inversion d'Abel	332
	Bibliographie	334
K	Base de données thermodynamique pour un écoulement Mar-	
	tien	335
K.1	Base de données utilisée dans le code ARES	335
K.2	Base de données utilisée dans le code Quasi-1D	337
K.2.1	Format de la base de données thermodynamiques utilisée dans le code quasi-1D	337
K.2.2	Base de données thermodynamiques IVTANTHERMO	339
K.3	Coefficients de réaction inverses du modèle chimique de Park	343
K.4	Coefficients des modèles d'échange V-T et V-V	345
K.4.1	Modèles d'échange V-T	345
K.4.2	Modèles d'échange V-V	346
	Bibliographie	348
L	Caractéristiques de la Planète Mars	349

Table des figures

1.1	Fonctions de distribution de vitesses à l'équilibre pour l'air	10
1.2	Fractions molaires à l'équilibre pour l'air et 97% CO ₂ -3% N ₂ . . .	19
1.3	Échanges entre les différents modes d'énergie d'un gaz ionisé	20
1.4	Exemple de superposition d'une fonction de distribution avec un section efficace	21
1.5	Exemple d'évolution des populations des niveaux électroniques de l'azote atomique	26
1.6	populations stationnaires des niveaux électroniques de l'azote atomique avec et sans prise en compte du rayonnement	27
2.1	Structure du code SESAM	51
2.2	Comparaison entre un spectre du Système CN Violet $\Delta v=0$ mesuré et des spectres simulés d'après des différents jeux constantes spectroscopiques	54
2.3	Comparaison entre le spectre des Bandes de Swan de C ₂ $\Delta v=0$ mesuré et des spectres simulés d'après des jeux de constantes spectroscopiques par niveau et à l'équilibre	55
2.4	Comparaison entre des constantes de rotation par niveau B _v et une interpolation par des constantes à l'équilibre pour les états électroniques a ³ Π _u et d ³ Π _g de C ₂	56
2.5	Comparaison entre le spectre du Système Premier Négatif de N ₂ ⁺ $\Delta v=0$ mesuré et des spectres simulés avec et sans prise en compte des perturbations de niveaux	58
2.6	Forces de raie des différentes branches de rotation pour une transition ³ Σ ↔ ³ Π à une température rotationnelle de 300 K	61
2.7	Différences entre deux profils de raie Voigt avec un écart de 10% sur leur largeur de raie Lorentz et Doppler	62
2.8	Répartition de points prise en compte pour le centre et les ailes de raie	64
2.9	Profils de raie calculés à basse résolution avec le code SESAM et écart par rapport au profil exact	66
2.10	Profils de raie calculés à haute résolution avec le code SESAM et écart par rapport au profil exact	66
2.11	Courbes de potentiel des états d ³ Π _g , a ³ Π _u et états triplets avoisinants	71
2.12	Courbes de potentiel et fonctions d'onde des états hauts et bas du Système CN Violet	73
2.13	Photoionisation de O à pression ambiante et T=10000 K d'après la base de données TOPBase	77

2.14	Comparaison entre le rayonnement mesuré et simulé par le code SESAM pour un plasma d'air à l'équilibre	80
2.15	Puissance radiative volumétrique d'un gaz d'air et de type Martien optiquement mince à pression atmosphérique	81
2.16	Contribution de chaque système à la puissance radiative totale d'un gaz de type Martien à 4300 Pa	83
2.17	Coefficient d'émission à l'équilibre d'un gaz de type Martien à pression atmosphérique et à 1000, 5000 et 10000 K	85
2.18	Coefficient d'absorption à l'équilibre d'un gaz de type Martien à pression atmosphérique et à 1000, 5000 et 10000 K	86
3.1	Simulation d'une manoeuvre d'aerocapture par des moyens d'essai complémentaires	96
3.2	Champ de pression autour de la sonde Mars Sample Return d'après un calcul DSMC	97
3.3	Classement des différents moyens d'essai pour la simulation d'un champ d'écoulement	99
3.4	Schéma de la torche ICP du LAEPT et de son dispositif optique	101
3.5	Spectre d'émission d'un plasma 97 % CO ₂ -3% N ₂ obtenu dans le moyen d'essai ICP du LAEPT	102
3.6	Simulation de l'émission radiative du Système CN Violet dans la torche ICP	103
3.7	Évolution de la composition chimique d'un plasma à l'équilibre à 3000 K porté instantanément à une température de 4500 K	104
3.8	Schéma du générateur plasma micro-ondes du LCSR	105
3.9	Spectre d'émission d'un plasma 97 % CO ₂ -3% N ₂ obtenu dans le moyen d'essai microondes du LCSR (800 et 1300 W)	107
3.10	Simulation du Système CO Angström 0-2 mesuré dans le moyen d'essai du LCSR	108
3.11	Simulation du Système CN Violet $\Delta v = 0$ mesuré dans le moyen d'essai du LCSR	108
3.12	Vue du moyen d'essai SR5	110
3.13	Groupe de pompage du moyen d'essai	111
3.14	Schéma du générateur plasma	111
3.15	Dispositif de spectrométrie d'émission du moyen d'essai SR5	113
3.16	Spectre d'émission d'un plasma 97 % CO ₂ -3% N ₂ obtenu dans le moyen d'essai SR5	114
3.17	Simulation des bandes de Swan $\Delta v=0$ de C ₂ mesurées dans le moyen d'essai SR5 et dans un plasma microondes	115
3.18	Simulation du spectre du Système CN Violet $\Delta v=0$ mesuré en sortie de tuyère du moyen d'essai SR5	117
3.19	Simulation des spectres des transitions rovibrationnelles de CO ₂ et CN	118
3.20	Processus d'échange entre les états électroniques de CO	123
4.1	Schéma du générateur plasma SR5	136
4.2	Processus d'échange entre les états vibrationnels de CO ₂	140
4.3	Diagramme de flux du code quasi-1D	142

4.4	Températures de vibration (haut) et de rotation (bas) des différentes espèces moléculaires dans le col (gauche) et la section divergente (droite) de la tuyère	143
4.5	Fractions molaires des différentes espèces chimiques au niveau du col de la tuyère et de la section divergente avec et sans couplage V-D	144
4.6	Tracés des températures, pressions, et nombres de Mach calculés avec la prise en compte des différents processus physico-chimiques	145
4.7	Tracés de température au col de la tuyère d'après le modèle de déséquilibre thermo-chimique et comparaison dans la section divergente entre ce modèle et le modèle par niveaux pour le calcul des températures de vibration T_{vib} et T_{v1}	146
4.8	Maillage de la tuyère	148
4.9	Champs de vitesse et de température sans et avec prise en compte d'effets dissipatifs – Plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$	150
4.10	Champs de pression et de densité – Plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$	151
4.11	Nombre de Mach et température de l'écoulement sur la ligne de courant centrale	151
4.12	Champs de vitesse et de température – Plasma Ar-N_2	152
4.13	Comparaison des profils de vitesse axiale calculés et mesurés pour un plasma de Ar-N_2	153
4.14	Nombre de Knudsen pour un plasma de Ar-N_2	154
5.1	Courbe caractéristique de sonde ($V, \log(I)$) typique	161
5.2	Courbes caractéristiques de sonde Maxwellienne et non-Maxwellienne	163
5.3	Densité électronique du jet plasma pour un mélange d'air et de type Martien	167
5.4	Évolution de la densité électronique le long de l'axe du jet pour différents plasmas type Martien	168
5.5	Forme d'un jet supersonique en sous-expansion	168
5.6	Température électronique du jet plasma pour un mélange d'air et de type Martien	169
5.7	Exemples de FDEE mesurées dans et en dehors du jet tracées avec une approximation par une maxwelienne	170
5.8	Potentiel plasma du jet pour un mélange d'air et de type Martien	171
5.9	Potentiel flottant du jet plasma pour un mélange d'air et de type Martien	172
5.10	Puissance spectrale intégrée et résolue en temps des fluctuations du plasma d'air	173
5.11	Photo de l'interaction du jet plasma avec une sphère métallique .	174
5.12	Émission du Système CN Violet sur la ligne de courant centrale pour différentes proportions d'un plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$	175
5.13	Exemple de transformée d'Abel sur le spectre de CN Violet pour un plasma de type Titan	176
5.14	Emission radiative du Système CN Violet $\Delta v=0$ dans la plume d'un plasma de type Martien et de type Titan	177
5.15	Mesure par caméra intensifiée de l'émission radiative de l'écoulement autour de la sphère	178

5.16	Exemple de simulation de l'émission du Système CN Violet $\Delta v=0$ pour un plasma de type Martien et de type Titan	179
5.17	Evolution du peuplement des niveaux de vibration de l'état $B^2\Sigma$ pour un plasma de type Martien et de type Titan	180
5.18	Evolution temporelle des niveaux électroniques du Système CN Violet dans le jet	181
A.1	Spectre électromagnétique	193
B.1	Interactions atome–électrons	202
B.2	Modes de vibration et de rotation d'une molécule diatomique	204
B.3	Courbes de potentiel de la molécule CN	207
B.4	Diagramme vectoriel du cas <i>a</i> de Hünd	212
B.5	Diagramme vectoriel du cas <i>b</i> de Hünd	213
B.6	Perturbations des courbes de potentiel de la molécule C_2	217
B.7	Modes de vibration de la molécule de CO_2	219
C.1	Schéma des trois processus élémentaires de rayonnement	226
C.2	Puissance radiative émise par un volume élémentaire de gaz	228
D.1	Intégrale de Rydberg	232
H.1	Courbes de potentiel de la molécule CO	292
H.2	Courbes de potentiel de la molécule CN	293
H.3	Courbes de potentiel de la molécule C_2	294
I.1	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (1000K)	303
I.2	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorp- tion global (1000K) – 1/2	304
I.3	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorp- tion global (1000K) – 2/2	305
I.4	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 1/6	306
I.5	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 2/6	307
I.6	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 3/6	308
I.7	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 4/6	309
I.8	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 5/6	310
I.9	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 6/6	311
I.10	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorp- tion global (5000K) – 1/6	312
I.11	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorp- tion global (5000K) – 2/6	313
I.12	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorp- tion global (5000K) – 3/6	314

I.13	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 4/6	315
I.14	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 5/6	316
I.15	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 6/6	317
I.16	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 1/6	318
I.17	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 2/6	319
I.18	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 3/6	320
I.19	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 4/6	321
I.20	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 5/6	322
I.21	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 6/6	323
I.22	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 1/7	324
I.23	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 2/7	325
I.24	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 3/7	326
I.25	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 4/7	327
I.26	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 5/7	328
I.27	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 6/7	329
I.28	Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 7/7	330
J.1	Radiance spectrale des lampes d'étalonnage de deuterium et de tungstène	332
J.2	Réponse spectrale du système optique pour les lampes d'étalonnage de deuterium et de tungstène	333
J.3	Schéma de la méthode de mesure radiale de l'émission d'un jet	334

Liste des tableaux

2.1	Règles de sélection des transitions atomiques	33
2.2	Notation des différentes branches rotationelles	34
2.3	Règles de sélection des transitions diatomiques de type dipolaire électrique	35
2.4	Facteurs de Hönl–London pour des transitions rovibrationnelles parallèles et perpendiculaires de CO ₂	42
2.5	Branches rotationelles regroupées pour des transitions $\Sigma - \Pi$ en négligeant le dédoublement de spin de l'état Σ	60
2.6	Branches rotationelles faibles pour des transitions $\Sigma - \Pi$	60
2.7	Discrétisation des raies de 5, 7, 9, et 11 points	63
2.8	Abondance des différentes espèces isotopiques de CO ₂ dans l'atmosphère Terrestre	72
2.9	Contribution maximale de chaque système radiatif au rayonnement total d'un gaz de type Martien	82
3.1	Profil radial de temperature du plasma	101
3.2	Paramètres du plasma CO ₂ –N ₂ simulé dans le moyen d'essai SR5	114
3.3	Constantes de réaction d'excitation des états électroniques de CO d'après Chernyi	122
3.4	Constantes de réaction d'excitation des états électroniques de C ₂ d'après Chernyi	125
3.5	Constantes de réaction d'excitation des états électroniques de CN d'après Chernyi	126
4.1	Températures du plasma avec la prise en compte de plusieurs processus physico-chimiques	145
4.2	Paramètres de l'écoulement pour un plasma CO ₂ –N ₂	149
4.3	Paramètres de l'écoulement pour un plasma Ar–N ₂	152
5.1	Paramètres du plasma N ₂ –O ₂ simulé dans le moyen d'essai SR5	166
5.2	Paramètres des plasmas CO ₂ –N ₂ et N ₂ –CH ₄ simulés dans le moyen d'essai SR5	175
A.1	Correspondance entre unités d'énergie	195
A.2	Correspondance des unités élémentaires pour les trois systèmes d'unités	195
A.3	Conversions d'unités vers le système SI	196
B.1	Notation spectroscopique du nombre quantique orbital l	200

B.2	Peuplement relatif des états s et a d'une molécule homonucléaire	209
B.3	Correspondance entre coefficients de Klein-Dunham et les constantes spectroscopiques traditionnelles	211
E.1	Facteurs de Hönl-London pour les transitions singulet	238
E.2	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$	239
E.3	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$	240
E.4	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Pi - {}^2\Pi$	241
E.5	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Pi - {}^2\Delta$	242
E.6	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$	243
E.7	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^3\Sigma - {}^3\Pi$	245
E.8	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^3\Pi - {}^3\Pi$	246
E.9	Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^3\Pi - {}^3\Delta$	249
G.1	Constantes spectroscopiques par niveaux des états $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Sigma_u^+$ de la molécule N_2^+	258
G.2	Matrice de Klein-Dunham de l'état $B^2\Pi_r$ de la molécule NO	258
G.3	Constantes spectroscopiques par niveaux des états $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ de la molécule CN	259
G.4	Matrices de Klein-Dunham et constantes de structure fine des états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_i$ et $B^2\Sigma^+$ de la molécule CN	259
G.5	Constantes spectroscopiques par niveaux et parité des états $a^3\Pi_g$ et $d^3\Pi_u$ de la molécule C_2	260
G.6	Matrices de Klein-Dunham et constantes de structure fine des états $X^1\Sigma_g^+$, $a^3\Pi_g$, $b^3\Sigma_g^-$, $A^1\Pi_u$, $d^3\Pi_u$, $C^1\Pi_g$, $e^3\Sigma_u^+$ et $D^1\Pi_g$ de la molécule C_2	261
G.7	Matrices de Klein-Dunham et constantes de structure fine des états $X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi_r$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta_i$, $A^1\Pi$, $b^3\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+$ de la molécule CO	263
G.8	Énergies de dissociation des états électroniques de CO, CN et C_2	264
G.9	Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule NO	265
G.10	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Gamma de NO	266
G.11	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Beta de NO	267
G.12	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Epsilon de NO	268
G.13	Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule CO	269
G.14	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système 4^{ieme} Positif de CO	270
G.15	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système 3^{ieme} Positif de CO	271
G.16	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Angström de CO	271
G.17	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Asundi de CO	272
G.18	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Triplet de CO	273

G.19	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour les transitions rovibrationnelles de CO	274
G.20	Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule CN	275
G.21	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Violet de CN	276
G.22	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Rouge de CN	277
G.23	Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule C ₂	278
G.24	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour les Bandes de Swan de C ₂	279
G.25	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Phillips de C ₂	280
G.26	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Ballik-Ramsay de C ₂	281
G.27	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Deslandres-d'Azambuja de C ₂	282
G.28	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Fox-Herzberg de C ₂	283
G.29	Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Mulliken de C ₂	284
G.30	Probabilités de transition des transitions rovibrationnelles de CO ₂	287
I.1	Fractions molaires et densité des espèces d'un plasma CO ₂ -N ₂ à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K et à pression atmosphérique	296
I.2	Fractions molaires et densité des espèces d'un plasma CO ₂ -N ₂ à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K et à 4300Pa	297
I.3	Contribution individuelle de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO ₂ -N ₂ à pression atmosphérique et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K	299
I.4	Contribution individuelle (en %) de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO ₂ -N ₂ à pression atmosphérique et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K	300
I.5	Contribution individuelle de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO ₂ -N ₂ à 4300 Pa et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K	301
I.6	Contribution individuelle de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO ₂ -N ₂ à 4300 Pa et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K	302
K.1	Données physiques des espèces chimiques de l'atmosphère de Mars	336
K.2	Coefficients du modèle de Blöttner pour les espèces chimiques de l'atmosphère de Mars	337
K.3	Format standard des propriétés thermodynamiques d'une espèce	338
K.4	Coefficients de réaction inverses pour le modèle chimique de Park	345
K.5	Coefficients du modèle de Millikan & White et Park pour les échanges V-T	345

K.6	Coefficients du modèle de Losev pour les échanges V-T	346
K.7	Coefficients du modèle de Losev pour les échanges V-V	347

Nomenclature

Variables Romaines

A	Coefficient d'Einstein	$[\text{s}^{-1}]$
A	Constante de vitesse de réaction	$[\text{cm}^3/\text{mol s} \text{ ou } \text{cm}^6/\text{mol}^2 \text{ s}]$
$A_{1,2,3,Q}$	Coefficients de Herman-Wallis au 1 ^{er} , 2 ^{eme} et 3 ^{eme} ordre	$[-]$
A_v	Coefficient d'interaction spin-orbite	$[\text{cm}^{-1}]$
B_e	Première constante de rotation	$[\text{cm}^{-1}]$
B_v	Constante de rotation d'un état de vibration v	$[\text{cm}^{-1}]$
C_p	Capacité calorifique massique a pression constante	$[\text{J}/\text{kg K}]$
C_v	Capacité calorifique massique a volume constant	$[\text{J}/\text{kg K}]$
D_0	Énergie de dissociation par rapport au fond du potentiel	$[\text{cm}^{-1}]$
D_a	Nombre de Damnköhler	$[-]$
D_e	Première constante de distortion centrifuge	$[\text{cm}^{-1}]$
D_e	Énergie de dissociation	$[\text{cm}^{-1}]$
D_v	Constante de distortion centrifuge au premier ordre	$[\text{cm}^{-1}]$
E	Champ électrique	$[\text{V}/\text{cm}]$
E	Énergie	$[\text{J} \text{ ou } \text{cm}^{-1}]$
E_i	Énergie d'ionization	$[\text{cm}^{-1}]$
$F_{J',J''}$	Facteur de Herman-Wallis	$[-]$
$F_v(J)$	Énergie de rotation d'un état de vibration v	$[\text{cm}^{-1}]$
G	Énergie libre de Gibbs	$[\text{J}]$
$G(v)$	Énergie de vibration	$[\text{cm}^{-1}]$
H	Enthalpie totale	$[\text{J}]$
H	Hamiltonien	$[\text{J}]$
H_v	Constante de distortion centrifuge au deuxième ordre	$[\text{cm}^{-1}]$
I	Intensité d'émission	$[\text{J}/\text{s}]$
I	Intensité	$[\text{A}]$
I	Spin nucléaire	$[-]$
I_a	Abondance isotopique	$[-]$
I_e	Courant électronique	$[\text{A}]$
I_i	Courant ionique	$[\text{A}]$
J	Nombre quantique de moment angulaire total (Nombre quantique de rotation), $\vec{J} = \vec{K} + \vec{S}$	$[-]$

K	Moment angulaire total sans le moment de spin (Nombre quantique de rotation effectif), $\vec{K} = \vec{N} + \vec{\Lambda}$	[-]
K_b	Vitesse de réaction inverse	[cm ³ /mol s ou cm ⁶ /mol ² s]
K_{eq}	Constante d'équilibre d'une réaction chimique	[-]
K_f	Vitesse de réaction directe	[cm ⁻³ /mol s]
K_n	Nombre de Knudsen	[-]
L	Moment angulaire total (Moment orbital électronique total), $\vec{L} = \sum \vec{l}$	[-]
L_ν	Luminance	[J/s cm ⁻² sr Hz]
L_v	Constante de distortion centrifuge au troisième ordre	[cm ⁻¹]
M	Nombre de Mach	[-]
M	Nombre quantique magnétique électronique total	[-]
M_v	Constante de distortion centrifuge au quatrième ordre	[cm ⁻¹]
N	Moment angulaire total de rotation nucléaire	[-]
N	Nombre de particules	[-]
N_v	Constante de distortion centrifuge au cinquième ordre	[cm ⁻¹]
P_ν	Puissance radiative	[J/s cm ⁻³ sr Hz]
Q	Fonction de partition	[-]
Q	Terme source d'échanges d'énergie	[J/cm ³ s]
$R_e(r)$	Moment de transition électronique	[ea ₀]
$R_e^{v'v''}$	Moment de transition vibronique	[ea ₀]
$R_{v'v''}$	Moment de transition rovibrationnel	[ea ₀]
S	Entropie	[J/K]
S	Nombre quantique de spin total, $\vec{S} = \sum \vec{s}$	[-]
S	Surface	[cm ²]
$S_{\ell'', J''}^{\ell', J'}$	Facteur de Hönl-London (Transitions rovibrationnelles)	[-]
$S_{\Lambda'', J''}^{\Lambda', J'}$	Facteur de Hönl-London (Transitions vibroniques)	[-]
$S_{v'v''}^o$	Force de bande vibrationnelle de référence	[cm ⁻¹ /cm ⁻²]
$S_v(J)$	Force de raie	[-]
T	Température cinétique	[K]
T	Énergie cinétique	[cm ⁻¹]
$T(e)$	Énergie électronique	[cm ⁻¹]
T_{exc}	Température des niveaux électroniques	[K]
T_e	Température des électrons	[K]
T_p	Température de paroi	[K]
T_{rot}	Température de rotation	[K]
T_{vib}	Température de vibration	[K]
U	Énergie interne	[J]
V	Potentiel, Énergie potentielle	[cm ⁻¹]
V	Voltage	[V]
V	Volume	[cm ³]
V_e	Potentiel de liaison d'une molécule	[cm ⁻¹]
V_f	Potentiel flottant	[V]
V_p	Potentiel plasma	[V]
V_s	Potentiel de sonde	[V]

X_i	Fractions molaires	[-]
Y_v	Rapport de couplage spin-moment électronique spin-moment de rotation	[-]
Z	Nombre atomique	[-]
$Z(T, T_v)$	Facteur de couplage vibration-dissociation	[-]
Z_R	Nombre de collisions nécessaires à l'établissement d'un équilibre de rotation	[-]
\hat{R}	Constante massique du gaz	[J/kg K]
e	Niveau électronique	[-]
e_{rot}	Énergie de rotation	[J/K]
e_{vib}	Énergie de vibration	[J/K]
$f(v)$	Fonction de distribution de vitesses	[-]
g	Dégénérescence d'un état	[-]
$g(\bar{v})$	Profil d'élargissement de Gauss	[-]
g_{bf}	Facteur de Gaunt lié-libre	[-]
g_{ff}	Facteur de Gaunt libre-libre	[-]
h	Enthalpie spécifique	[J/kg ou J/mol]
j	moment cinétique électronique, $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$	[-]
k	Conductivité thermique	[W/m K]
l	Moment électronique orbital individuel (Nombre quantique orbital), $l = 0, 1, \dots, n - 1$	[-]
m	Masse	[kg]
n	Densité de particules	[cm ⁻³]
n	Nombre quantique électronique	[-]
p	Pression	[Pa]
r	Distance internucléaire	[a ₀]
r_e	Distance internucléaire d'équilibre	[a ₀]
s	Moment de spin individuel	[-]
t	Temps	[s]
u_ν	Densité d'énergie par unité de fréquence	[J/cm ³ Hz]
v	Nombre quantique de vibration	[-]
v	Vitesse	[m/s]
$v(\bar{v})$	Profil d'élargissement Voigt	[-]
\bar{n}	Densité molaire	[mol/cm ⁻³]
$\bar{r}_{v'v''}$	Moment r-centroïde	[a ₀]

Variables Grecques

Λ	Nombre quantique de la composante axiale du moment angulaire orbital (Nombre quantique électronique)	[-]
Ω	Nombre quantique de la composante axiale du moment angulaire total, $\vec{\Omega} = \vec{\Lambda} + \vec{\Sigma}$	[-]
Σ	Nombre quantique de la composante axiale du moment de spin total (Nombre quantique de spin), $\Sigma = -S, -S + 1, \dots, S$	[-]

$\alpha(\lambda)$	Coefficient d'absorption en unités de longueur d'onde	[cm ⁻¹]
$\alpha(\nu)$	Coefficient d'absorption en unités de fréquence	[cm ⁻¹]
$\alpha(\bar{\nu})$	Coefficient d'absorption en unités de nombre d'onde	[cm ⁻¹]
α_e	Premier terme anharmonique de rotation	[cm ⁻¹]
β_e	Premier terme anharmonique de distortion centrifuge	[cm ⁻¹]
$\Delta\lambda_S$	Élargissement Stark à mi-hauteur de raie	[Å]
$\Delta\bar{\nu}_C$	Élargissement collisionnel à mi-hauteur de raie	[cm ⁻¹]
$\Delta\bar{\nu}_G$	Élargissement Gauss à mi-hauteur de raie	[cm ⁻¹]
$\Delta\bar{\nu}_L$	Élargissement Lorentz à mi-hauteur de raie	[cm ⁻¹]
$\Delta\bar{\nu}_N$	Élargissement naturel à mi-hauteur de raie	[cm ⁻¹]
$\Delta\bar{\nu}_R$	Élargissement de résonance à mi-hauteur de raie	[cm ⁻¹]
$\Delta\bar{\nu}_V$	Élargissement Voigt à mi-hauteur de raie	[cm ⁻¹]
$\Delta\bar{\nu}_W$	Élargissement de Van der Waals à mi-hauteur de raie	[cm ⁻¹]
δ_e	Troisième terme anharmonique de rotation	[cm ⁻¹]
ℓ	Moment angulaire associé au mode de flexion	[-]
$\ell(\bar{\nu})$	Profil d'élargissement de Lorentz	[-]
ϵ_ν	Émissivité	[J/s kg Hz]
η	Rendement	[-]
η_e	Quatrième terme anharmonique de rotation	[cm ⁻¹]
γ	Coefficient isentropique, $\gamma = \frac{C_p}{C_v}$	[-]
γ_{D_v}	Première correction de distortion centrifuge du coefficient d'interaction spin-rotation	[cm ⁻¹]
γ_e	Deuxième terme anharmonique de rotation	[cm ⁻¹]
γ_{H_v}	Deuxième correction de distortion centrifuge du coefficient d'interaction spin-rotation	[cm ⁻¹]
γ_v	Coefficient d'interaction spin-rotation	[cm ⁻¹]
j	Densité de courant	[A/cm ³]
$\kappa(\nu)$	Opacité	[cm ² /kg]
λ	Conductivité du gaz	[W/m K]
λ	Longueur d'onde	[Å]
λ_D	Longueur de Debye	[cm]
λ_G	Libre parcours moyen	[cm]
λ_v	Coefficient d'interaction spin-spin	[cm ⁻¹]
μ	Potentiel chimique	[J]
μ	Viscosité d'un gaz	[K]
$\mu_{i,j}$	Masse réduite d'une molécule diatomique, $\mu_{i,j} = \frac{m_i m_j}{m_i + m_j}$	[kg]
$\mu_{x,y,z}$	Projections du moment dipolaire électronique	[ea ₀]
ν	Fréquence	[Hz]
ν_{col}	Fréquence de collision d'une particule	[Hz]
ν_{eh}	Fréquence de collision électron-lourd	[Hz]
ν_{ei}	Fréquence de collision électron-ion	[Hz]
$\nu_{i,j}$	Coefficients stochiométriques	[-]
ω_e	Énergie d'oscillateur harmonique	[cm ⁻¹]

$\omega_e a_e$	Quatrième correction anharmonique		[cm ⁻¹]
$\omega_e b_e$	Cinquième correction anharmonique		[cm ⁻¹]
$\omega_e c_e$	Sixième correction anharmonique		[cm ⁻¹]
$\omega_e x_e$	Première correction anharmonique		[cm ⁻¹]
$\omega_e y_e$	Deuxième correction anharmonique		[cm ⁻¹]
$\omega_e z_e$	Troisième correction anharmonique		[cm ⁻¹]
ψ	Fonction d'onde		[-]
ρ	Densité massique ou molaire	[kg/cm ³ ou mol/cm ³]	
σ	Conductivité électrique		[Ω ⁻¹ m ⁻¹]
σ	Section efficace		[cm ²]
τ	Temps caractéristique		[s]
τ_ν	Profondeur optique du milieu		[-]
τ_C	Temps caractéristique de réaction chimique		[s]
τ_{el}	Temps de relaxation des électrons		[s]
τ_{exc}	Temps de relaxation d'excitation/déexcitation de niveau électronique		[s]
τ_L	Temps caractéristique d'un processus		[s]
τ_P	Temps caractéristique de réaction d'ionisation/recombinaison		[s]
τ_{rot}	Temps de relaxation rotationnelle		[s]
τ_{RT}	Temps de relaxation de rotation-translation		[s]
τ_{tr}	Temps de relaxation translationnelle		[s]
τ_{vib}	Temps de relaxation vibrationnelle		[s]
τ_{VT}	Temps de relaxation de vibration-translation		[s]
θ_d	Température caractéristique de dissociation		[K]
θ_e	Température caractéristique de niveau électronique		[K]
θ_r	Température caractéristique de rotation		[K]
θ_v	Température caractéristique de vibration		[K]
ε	Énergie spécifique		[J ou cm ⁻¹]
ε_λ	Coefficient d'émission en unités de longueur d'onde	[J/cm ³ s sr Å]	
ε_ν	Coefficient d'émission en unités de fréquence	[J/cm ³ s sr Hz]	
$\varepsilon_{\bar{\nu}}$	Coefficient d'émission en unités de nombre d'onde	[J/cm ³ s sr cm ⁻¹]	
$\bar{\nu}$	Nombre d'onde		[cm ⁻¹]

Constantes

c	Vitesse de la lumière dans le vide	$2.99792458 \times 10^{10}$	[cm/s]
h	Constante de Planck	$6.626176(36) \times 10^{-34}$	[J s]
k_B	Constante de Boltzmann	$1.3806505(24) \times 10^{-23}$	[J/K]
m_e	Masse de l'électron	$9.1093826(16) \times 10^{-31}$	[J/K]
q_e	Charge de l'électron	$1.60217653(14) \times 10^{-19}$	[J/K]
R	Constante universelle des gaz	8.314472(12)	[J/K mol]
Ry	Constante de Rydberg	$1.0973731568525(73) \times 10^5$	[cm ⁻¹]
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide	$8.854187817 \times 10^{-12}$	[F/m]
\hbar	Constante de Dirac, $\hbar = \frac{h}{2\pi}$	$1.05457168(18) \times 10^{-34}$	[J s]

Indices

'	État initial
"	État final
°	État de référence ou d'équilibre
0	Valeur de référence
<i>an</i>	Anode
<i>arc</i>	Arc électrique
<i>bf</i>	Processus lié-libre
<i>cat</i>	Cathode
<i>eff</i>	Effectif
<i>el</i>	Modes électroniques
<i>e</i>	Niveau électronique
<i>e</i>	Électron
<i>fb</i>	Processus libre-lié
<i>ff</i>	Processus libre-libre
<i>HH</i>	Hulburt et Hirschfelder
<i>h</i>	Espèce lourde
<i>int</i>	Modes internes
<i>i</i>	Ion
<i>J</i>	Niveau de rotation
<i>l</i>	État inférieur
<i>max</i>	Maximum
<i>min</i>	Minimum
<i>nuc</i>	Mode nucléaire
<i>rep</i>	Repulsif
<i>rot</i>	Modes de rotation
<i>sat</i>	Saturation
<i>tr</i>	Modes de translation
<i>u</i>	État supérieur
<i>vib</i>	Modes de vibration
<i>v</i>	Niveau de vibration

Introduction

Des programmes d'exploration du système solaire pilotés par le Centre National d'Études Spatiales (programme MARS PREMIER) ou l'Agence Spatiale Européenne (programme AURORA) prévoient de nombreuses missions d'exploration du système Solaire, avec un intérêt plus particulier sur l'étude de la planète Mars devant à terme déboucher sur une mission humaine d'exploration de cette planète.

La définition des missions d'exploration du système Solaire est devenue de plus en plus exigeante à l'égard des contraintes de masse et de volume des véhicules d'exploration, et donc de coût mais aussi, et cela est lié, de fiabilité.

Ainsi, des manoeuvres de freinage par rétrofusées ne sont plus nécessaires à l'approche d'une planète ou d'un satellite si ceux-ci possèdent une atmosphère. Il est alors possible de minimiser la masse d'ergols emportés. On définit alors des trajectoires d'aérofreinage ou même d'aérocapture à travers des hautes couches de l'atmosphère planétaire pour une mise en orbite de ces véhicules, ou bien une entrée directe à des vitesses superorbitales (en général supérieures à 10 km/s) pour un atterrissage en surface. La définition de ce type de trajectoires demande de prendre en compte un échauffement cinétique plus conséquent du gaz entourant le véhicule pendant ces phases de vol en régime hypersonique. Cependant, les phénomènes physico-chimiques des gaz à haute enthalpie sont encore mal connus à ce jour. Ce problème a été pris en compte dans le passé en considérant des marges de sécurité élevées pour la définition des protections thermiques des véhicules d'exploration traversant des atmosphères planétaires à haute vitesse. Les missions d'exploration en cours ou à venir prévoient toutefois des marges de sécurité plus restreintes, au prix d'une meilleure prédiction des phénomènes rencontrés dans ce type d'environnements à haute enthalpie.

Il se pose ainsi un problème où des trajectoires plus critiques en termes de flux de chaleur sont prévues, tout en considérant des protections thermiques plus optimisées, et avec des marges de sécurité plus réduites.

Un problème additionnel se pose pour ce type d'écoulements hyperenthalpiques si on considère que les flux radiatifs au sein de ces types d'écoulement peuvent égaler voire dépasser les flux convectifs pour des entrées atmosphériques à vitesse superorbitale.

Même si les propriétés hydrodynamiques de ce type d'écoulements d'entrée atmosphérique commencent à être bien estimées, des incertitudes très élevées subsistent concernant les phénomènes radiatifs de ce type d'écoulements. Un problème se pose du fait que ces écoulements à haute enthalpie sont souvent

en fort déséquilibre thermodynamique, du fait de la basse densité des hautes couches des atmosphères planétaires où ce type d'entrées atmosphériques a lieu.

Les effets de déséquilibre thermodynamique ont un effet peu marqué sur les propriétés convectives d'un gaz, qui dépendront surtout des propriétés des espèces chimiques dans leur état fondamental. En effet, même en présence de déséquilibres thermodynamiques forts, la majeure partie de ces espèces chimiques restera dans son état fondamental et pilotera les propriétés globales de l'écoulement. Ceci n'est plus le cas lorsque l'on s'intéresse aux propriétés radiatives de l'écoulement. En effet, l'émission radiative de l'écoulement sera proportionnelle au peuplement de ces états excités pouvant transiter radiativement vers un état plus bas. Le peuplement de ces états excités dépend fortement des conditions de déséquilibre thermodynamique au sein du gaz, et peut varier de plusieurs ordres de grandeur. Ainsi l'incertitude concernant les phénomènes radiatifs d'un écoulement d'entrée atmosphérique est très élevée et demande une étude approfondie des processus de peuplement et de transition radiative des niveaux excités des différentes espèces chimiques présentes dans le gaz.

Le présent travail aborde l'étude des processus radiatifs en déséquilibre dans le cadre d'une entrée atmosphérique de la planète Mars. A l'instar des propriétés radiatives des écoulements de rentrée Terrestre, qui ont été étudiés en détail depuis de nombreuses décennies, l'étude et la simulation des propriétés radiatives d'un plasma d'entrée Martienne est un domaine d'étude qui n'a pas été abordé en détail, et où de nombreuses incertitudes subsistent.

Des mesures en vol des propriétés macroscopiques d'un écoulement d'entrée dans la planète Mars n'ayant jamais été réalisées, il faut alors avoir recours à des moyens d'essai complémentaires (tubes à choc, moyens d'essai plasma) pour reproduire les propriétés d'un écoulement d'entrée Martienne. Des mesures du rayonnement émis peuvent être réalisées, et les systèmes atomiques et moléculaires émissifs peuvent être déterminés. Une fois que ces systèmes ont été identifiés, il faut alors déterminer les processus d'excitation des états excités de la transition pour pouvoir prédire dans sa globalité le rayonnement émis dans ces différents moyens d'essai. Un modèle assez généralisé pouvant expliquer les processus radiatifs dans de différents moyens d'essai doit être obtenu.

En effet, aucun des moyens d'essai n'étant capable de reproduire dans l'intégralité l'environnement d'une sonde pendant sa phase de rentrée, il faut recouper les informations obtenues sur chacun de ces moyen d'essais pour obtenir un schéma cinétique adéquat et extrapolable au cas d'une entrée atmosphérique.

D'un autre côté, il est nécessaire de développer un modèle de rayonnement adéquat pour la prise en compte de ce phénomène dans un code de calcul global simulant les propriétés hydrodynamiques et radiatives d'un écoulement d'entrée atmosphérique. La prise en compte des phénomènes radiatifs dans une simulation hydrodynamique d'écoulement pose quelques problèmes au niveau des besoins en capacité de mémoire et puissance de calcul. Prendre en compte le rayonnement d'un écoulement équivaut à additionner une dimension (le spectre d'émission du rayonnement résolu en fréquence) au calcul hydrodynamique. D'autre part alors que l'information des phénomènes convectifs se déplace à la vitesse du son, l'information des phénomènes radiatifs se propage à la vitesse de la lumière et on peut considérer que cette information se propage instantanément à toutes les régions de l'écoulement. L'interaction radiative entre tous

les points de la discrétisation utilisée doit être prise en compte dans le calcul à l'instar du calcul hydrodynamique, qui ne prend en compte que l'interaction entre points adjacents.

Les modèles les plus précis et plus physiques sont les modèles "raie par raie" qui simulent exactement le rayonnement émis par un gaz. Ces modèles présentent cependant une complexité certaine en termes de modèles physiques et surtout de temps de calcul, puisque il faut prendre en compte un maillage spectral qui peut atteindre plus d'un million de points pour résoudre les raies d'émission et d'absorption du gaz étudié. Néanmoins, l'augmentation de la puissance de calcul disponible au fil des ans rend ce type de calculs abordables et il a été décidé de mettre au point un code de calcul "raie-par-raie" qui soit assez flexible pour simuler de façon complète des processus radiatifs rencontrés lors de entrées atmosphériques (Terre, Mars, Titan) en n'ayant recours à aucune restriction considérant "à priori" un équilibre thermodynamique de n'importe quel type atteint. Le développement d'un tel outil a abouti à la mise au point du code SESAM (Simulation de l'Émission Spectrale de l'Atmosphère de Mars) qui est capable de simuler l'émission radiative d'un écoulement de rentrée pour une atmosphère Terrestre et Martienne en déséquilibre thermodynamique (en considérant uniquement une fonction de distribution de vitesses Maxwellienne pour les différentes espèces) et pouvant être utilisé pour la simulation de entrées atmosphériques dans des atmosphères planétaires autres que celle de Mars.

Dans la pratique, le développement du code SESAM a répondu à un besoin exprimé par le Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) dans le cadre du programme MARS PREMIER. Dans le cadre de la mission Mars Sample Return, il était nécessaire de mettre au point un code de calcul "raie-par-raie" interfacé avec un code de calcul hydrodynamique, afin d'estimer les flux radiatifs endurés par une sonde au cours d'une manoeuvre d'aérocapture pour sa mise en orbite autour de Mars. Le programme de recherche présenté dans ce mémoire a par conséquent été défini autour de la mise au point et validation d'un code de calcul de ce type applicable à la simulation du rayonnement d'un écoulement d'entrée atmosphérique sur Mars. Même si cette mission définie par le CNES a été abandonnée depuis, plusieurs missions d'exploration de la planète Mars sont prévues dans le cadre du programme AURORA. Ainsi, le code SESAM pourra être utilisé pour la simulation du rayonnement de l'environnement de ces différents véhicules d'exploration Martienne pendant les différentes phases d'aérofreinage, aérocapture, ou entrée directe de ces missions.

Une grande partie de cette étude a été menée avec le moyen d'essai SR5 du Laboratoire d'Aérothermique. Ce moyen d'essai arc-jet supersonique permet d'obtenir un jet de plasma basse pression avec une composition chimique proche de celle de l'atmosphère Martienne. L'étude de l'émission spectrale de ce jet dans la gamme du visible a été entreprise en détail, et plusieurs simulations de l'écoulement interne dans le générateur plasma du moyen d'essai ont été réalisées de façon à estimer les propriétés macroscopiques et le degré de déséquilibre thermodynamique du jet en sortie du tuyère.

La première partie de ce mémoire de thèse présente les fondements théoriques nécessaires à la simulation de rayonnement en déséquilibre thermodynamique en introduisant les commentaires ou les corrélations avec le code SESAM, puis présentera la structure et les modèles de rayonnement du code SESAM. Une

application du code au calcul des propriétés radiatives d'un gaz à haute enthalpie de type Martien sera ensuite présentée.

S'il était nécessaire de résumer par une équation les études menées dans le cadre de ce mémoire de thèse, l'équation de l'émission de rayonnement serait choisie :

$$I = N_u A_{ul} \Delta E_{ul}$$

Les trois termes du membre de droite de cette équation posant des problèmes très particuliers et différents pour leur détermination, ainsi :

1. le dernier terme ΔE_{ul} dépend directement de la différence d'énergies entre les configurations internes initiales et finales de l'espèce étudiée;
2. le premier terme n_u dépend de la distribution du peuplement relatif des différentes configurations internes de l'espèce. Cette distribution peut être calculée à l'aide des lois de la thermodynamique statistique;
3. le terme intermédiaire A_{ul} est une probabilité de transition qui peut être nulle (transition interdite) ou non-nulle. Les règles et probabilités de transition sont calculées d'après les lois de la mécanique quantique.

L'identification et la discrétisation des différentes configurations internes qu'une espèce atomique ou moléculaire peut considérer est un premier cap qui doit préalablement être franchi avant toute autre étude. La caractérisation de la structure interne d'une espèce chimique est en effet nécessaire autant pour les études de thermodynamique statistique (calcul des fonctions de partition) que pour les études de rayonnement (calculs des positions spectrales de raies ou autres).

L'étude des configurations internes des différentes espèces chimiques, avec des rappels généralistes de la théorie de la mécanique quantique, mais aussi quelques remarques adaptées au cadre de cette étude est présentée en annexe (voir annexe B) afin de ne pas alourdir ce manuscrit.

Le chapitre 1 décrit la théorie des différents équilibres qui peuvent être atteints au sein d'un gaz ainsi que les différents écarts à l'équilibre qui sont susceptibles d'être rencontrés dans un écoulement d'entrée atmosphérique. Des applications au calcul des propriétés thermodynamiques de l'air et de l'atmosphère de Mars y sont présentés. Les bases de modèles par niveaux appliquées au problème étudié y sont succinctement présentées et une application simplifiée au calcul de populations de niveaux pour un atome y est décrite.

Le chapitre 2 présente la théorie générale du rayonnement (une discussion plus complète des aspects plus théoriques du rayonnement est présentée dans l'annexe C) puis décrit la mise au point du code SESAM et de sa base de données spectrale. La simulation du rayonnement à l'équilibre d'un gaz de type Martien y est aussi présentée avec l'identification des principaux systèmes radiatifs atomiques et moléculaires.

Le chapitre 3 aborde le résultat de la campagne expérimentale de mesures de rayonnement dans la gamme du proche-UV au proche-IR avec des moyens d'essai complémentaires. Une interprétation des spectres des systèmes radiatifs

observés y est présentée, et une analyse des mécanismes de réaction proposés par différents auteurs sera décrite pour expliquer le peuplement des états excités de ces systèmes radiatifs.

Le chapitre 4 présente une étude numérique de l'écoulement interne du générateur plasma du moyen d'essai SR5. Une étude de type fluide parfait des différents processus d'échange entre les différentes espèces présentes dans l'écoulement thermodynamiques est proposée pour estimer les écarts à l'équilibre en sortie de tuyère. Cette étude est complétée par des calculs prenant en compte les effets dissipatifs de l'écoulement qui permettent d'identifier la structure de l'écoulement et ses propriétés macroscopiques.

Les résultats expérimentaux des propriétés du jet de plasma obtenu dans la chambre à vide du moyen d'essai SR5 sont donnés dans le chapitre 5. Une étude des propriétés électriques de ce plasma en utilisant des diagnostics de sondes électrostatiques y est présentée. Cette étude est complétée par une étude spectroscopique du rayonnement du système CN Violet dans le jet, le choix de ce système se justifiant par le fait qu'il s'agit du système le plus émissif dans le jet de plasma du moyen d'essai SR5 pour la gamme spectrale étudiée.

Finalement, les principaux résultats obtenus, et les perspectives de développements ultérieurs sont résumés dans la conclusion. Certains aspects plus théoriques du rayonnement sont présentés en annexe de ce mémoire, et les bases de données quantiques et thermodynamiques mises au point dans le cadre de cette étude sont aussi présentées en annexe.

Chapitre 1

Équilibre Thermodynamique au Sein d'un Plasma

Par définition, une situation d'Équilibre Thermodynamique Complet (ETC) au sein d'un gaz est atteinte lorsque toutes les grandeurs définissant son état (température, pression, densité, concentrations, vitesse d'ensemble) sont à la fois stationnaires et uniformes, et qu'un équilibre entre les processus radiatifs d'émission et absorption est présent.

Un état d'équilibre thermodynamique total est rencontré très rarement dans l'univers (les lieux les plus propices à l'établissement de cet équilibre étant situés à l'intérieur des étoiles, un milieu à haute température et à haute pression) et dans la pratique, on retrouve plutôt des situations d'Équilibre Thermodynamique Local (ETL) qui correspond au cas de l'ETC, à l'exclusion de l'équilibre entre les processus radiatifs. Les milieux à haute pression sont ainsi généralement en ETL, puisque les pressions élevées favorisent les échanges entre particules, menant à un rapide établissement d'une situation d'équilibre. C'est notamment le cas pour l'air à température ambiante et en situation de repos.

Lorsque la température d'un gaz augmente, l'énergie cinétique des particules en son sein augmente également, et les énergies échangées lors de collisions entre particules augmentent également. Pour l'air à température ambiante, l'énergie échangée lors des collisions entre différentes molécules ne suffit qu'à exciter les modes de translation et de rotation. L'énergie échangée lors des collisions est en général inférieure au minimum d'énergie nécessaire à l'excitation des niveaux de vibration, et encore plus faible que le minimum nécessaire à l'excitation des niveaux électroniques. Une première estimation des minima d'énergie nécessaire à l'excitation des différents modes internes d'une molécule est donnée par les constantes spectroscopiques $T(e)$, ω_e , B_e avec $T(e) \geq \omega_e \gg B_e$. Ainsi, les niveaux électroniques et de vibration plus élevés d'une molécule ne seront excités sensiblement que si l'agitation cinétique du gaz (définie par sa température T) augmente suffisamment.

Des conditions de déséquilibre thermodynamique (NETL) pourront dans ce cas être atteintes lorsque un gaz est soumis à des forces ou des flux externes,

et que sa pression n'est pas assez élevée pour assurer une redistribution efficace des énergies contenues dans les différents modes internes des molécules.

Ce chapitre aborde les différentes conditions d'équilibre qui peuvent être atteintes au sein d'un gaz, ainsi que les différents écarts à l'équilibre susceptibles d'être rencontrés dans le cadre de l'étude d'écoulements d'entrée dans une atmosphère planétaire. Les différents modèles existant pour décrire un gaz à l'équilibre ou en déséquilibre y seront présentés succinctement.

1.1 Étude des conditions d'équilibre thermodynamique

Lorsque un système fermé évolue vers un équilibre thermodynamique complet, ses grandeurs thermodynamiques répondent aux conditions suivantes [1]:

- a volume et énergie interne constante, l'entropie du système est maximale, soit $(dS)_{V,U} \leq 0$;
- a volume et entropie constantes, l'énergie interne d'un système est minimale, soit $(dU)_{V,S} \geq 0$;
- a entropie et pression constantes, l'enthalpie du système est minimale, soit $(dH)_{S,p} \geq 0$;
- a volume et température constantes, l'énergie libre du système est minimale, soit $(dF)_{V,T} \geq 0$;
- a pression et température constantes, le potentiel thermodynamique de Gibbs est minimal, soit $(dG)_{p,T} \geq 0$.

Un gaz partiellement ionisé, qui fera l'objet de notre étude, est composé d'électrons libres de densité n_e et de fonction de distribution de vitesses $f(v_e)$, et d'atomes et molécules neutres ou ionisées de densité n_h et de fonction de distribution de vitesses $f(v_h)$. Les différents niveaux d'énergie des espèces "lourdes" (niveaux électroniques pour les atomes, niveaux électroniques, de vibration et rotation pour les molécules) sont peuplés d'après une fonction de distribution a priori inconnue. Ce gaz émet et absorbe du rayonnement de fréquence ν .

Plusieurs types d'équilibres peuvent être atteints au sein de ce gaz, et plusieurs grandeurs supplémentaires du gaz doivent alors être introduites. Ainsi il est possible dans certains cas de définir deux températures cinétiques T_e et T qui résultent d'une fonction de distribution de vitesses particulière pour les électrons et les espèces lourdes et trois températures T_{exc} , T_{vib} et T_{rot} par atome ou molécule neutre ou ionisée qui résultent d'un peuplement particulier des niveaux électroniques, de vibration et de rotation des espèces atomiques et moléculaires.

1.1.1 Equilibre de translation

Dans un gaz parfait en équilibre thermodynamique, les vitesses stochastiques des différentes particules présentes en son sein sont exprimées statistiquement grâce à une fonction de distribution particulière. Celle-ci a été déterminée

par *Maxwell* et *Boltzmann* de façon indépendante en utilisant les lois de la mécanique statistique (une démonstration peut être trouvée dans [2]).

Ainsi, d'après la loi de Maxwell-Boltzmann, le nombre de particules par unité de volume, dont l'extrémité du vecteur vitesse est située à l'intérieur du domaine élémentaire $d\vec{v} = d^3v = dv_x dv_y dv_z$ centré sur le point de coordonnées v_x, v_y, v_z est donné par :

$$d^3n(v_x, v_y, v_z) = nA \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \quad (1.1)$$

où la grandeur T désigne comme la température cinétique du gaz. Ce paramètre résulte d'une distribution de Maxwell des particules d'un gaz par rapport à leurs vitesses et énergies de translation [1].

Compte tenu de la règle de normalisation de la fonction¹, le nombre de particules dont la vitesse est comprise entre \vec{v} et $\vec{v} + d\vec{v}$ est alors donné par

$$\begin{aligned} d^3n(v_x, v_y, v_z) &= n f(v_x, v_y, v_z) dv_x dv_y dv_z \\ &= n \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv_x dv_y dv_z \end{aligned} \quad (1.2)$$

qui est alors appelée de fonction de distribution des vitesses cinétiques à l'équilibre ou encore fonction de Maxwell-Boltzmann.

En se plaçant dans un repère eulérien (r, θ, φ) et en intégrant l'équation 1.2 sur ces deux angles on obtient l'équation

$$dn(v) = n f(v) dv = \left(\frac{m}{2\pi k_B T}\right)^{\frac{3}{2}} 4\pi v^2 \exp\left(-\frac{mv^2}{2k_B T}\right) dv \quad (1.3)$$

qui représente la fonction de distribution du module des vitesses cinétiques à l'équilibre.

On peut alors déduire certaines grandeurs caractéristiques d'après l'expression $f(v) = \frac{1}{n} \frac{dn}{dv}$.

La vitesse la plus probable est donnée par $f'(v) = 0$ soit

$$v_p = \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \quad (1.4)$$

La valeur moyenne du module de la vitesse est quant à elle donnée par :

$$\bar{v} = \int_0^{+\infty} v f(v) dv = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m}} \quad (1.5)$$

1.

$$A \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left[-\frac{m(v_x^2 + v_y^2 + v_z^2)}{2k_B T}\right] dv_x dv_y dv_z = A \left(\frac{2\pi k_B T}{m}\right)^{\frac{3}{2}} = 1$$

en s'aidant de l'intégrale $I = \int_0^{\infty} \exp(-ax^2) dx = \frac{1}{2} \sqrt{\frac{\pi}{a}}$.

La Fig. 1.1 présente une distribution de vitesses Maxwellienne pour l'air à 300 et 1000 K. Les vitesses moyennes pour chaque fonction de distribution sont indiqués en pointillés.

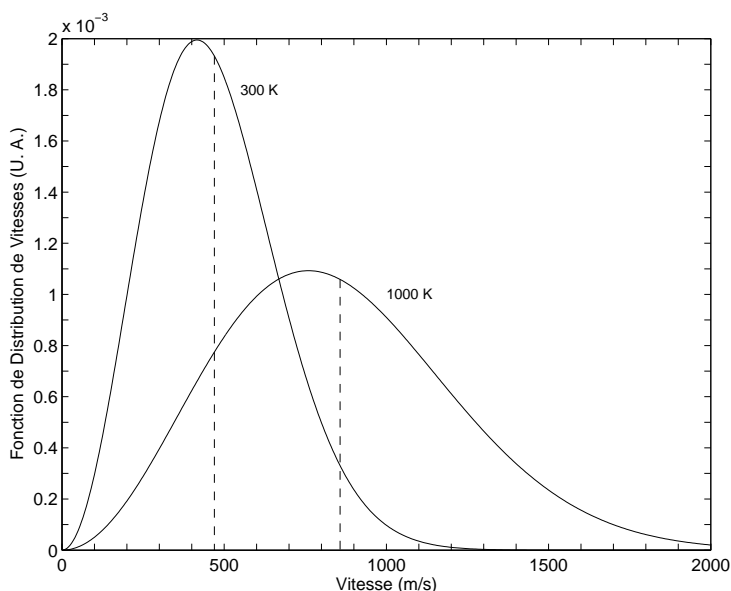


FIG. 1.1 – Fonctions de distribution de vitesses à l'équilibre pour l'air

L'énergie cinétique de translation du gaz composé de N particules peut aussi se déduire depuis cette fonction de distribution :

$$E_{tr} = \frac{1}{2}Nm\overline{v^2} = \frac{1}{2}Nm \int_0^{+\infty} v^2 f(v)dv = \frac{3}{2}Nk_B T \quad (1.6)$$

1.1.2 Équilibre des modes internes

Le peuplement des différentes configurations internes d'un atome ou une molécule suit une loi définie par la mécanique statistique de Boltzmann. On dit dans ce cas qu'un équilibre de Boltzmann est atteint pour les différents niveaux d'énergie internes. On se limitera ici à l'étude d'une molécule diatomique, les lois de peuplement des niveaux étant identiques pour une espèce atomique, à l'exception de l'absence de niveaux de vibration et de rotation.

Lorsque l'équilibre de Boltzmann est atteint, on considère que le système étudié atteint son état macroscopique le plus probable, qui correspond à une distribution particulière de ses différentes espèces sur les différents niveaux d'énergie du système. Cette distribution plus probable se détermine en introduisant une quantité associée à chaque niveau d'énergie et appelée de fonction de partition. L'expression de cette quantité s'écrit pour un niveau $Q_i = g_i \exp(-\frac{E_i}{k_B T})$. Le peuplement d'un niveau d'énergie s'écrit alors :

$$\frac{N_i}{N} = \frac{Q_i}{\sum_i Q_i} \quad (1.7)$$

Une discussion plus complète sur l'équilibre de Boltzmann peut être trouvée dans [3].

Le peuplement d'un niveau quantique (e,v,J) d'une molécule peut être décomposé en le produit de ses fractions moléculaires à l'état électronique, vibrationnel et rotationnel respectivement :

$$N_{e,v,J} = N \frac{N_e}{N} \frac{N_{e,v}}{N_e} \frac{N_{e,v,J}}{N_{e,v}} \quad (1.8)$$

Le calcul des différentes fractions moléculaires est alors donné par :

$$\frac{N_e}{N} = \frac{Q_{el}^e \sum_{v,J} Q_{vib}^{e,v} Q_{rot}^{e,v,J}}{\sum_{e,v,J} Q_{el}^e Q_{vib}^{e,v} Q_{rot}^{e,v,J}} \quad (1.9)$$

$$\frac{N_{e,v}}{N_e} = \frac{Q_{vib}^{e,v} \sum_{v,J} Q_{rot}^{e,v,J}}{\sum_{v,J} Q_{vib}^{e,v} Q_{rot}^{e,v,J}} \quad (1.10)$$

$$\frac{N_{e,v,J}}{N_{e,v}} = \frac{Q_{rot}^{e,v,J}}{\sum_J Q_{rot}^{e,v,J}} \quad (1.11)$$

On n'a pas pris en compte l'énergie de translation de la molécule dans le calcul, car on s'intéresse uniquement à la distribution de ses différents modes internes d'énergie. Néanmoins, la fonction de partition totale de la molécule résulte du produit de ses fonctions de partition interne et de translation $Q = Q_{tr} Q_{int}$. La fonction de partition de translation d'une particule s'écrit [3] :

$$Q_{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} V \quad (1.12)$$

où V représente le volume du système.

Calcul des fonctions de partition

Lors du calcul des fonctions de partition des différents niveaux d'énergie associés aux différentes configurations d'une espèce (configurations électroniques, de vibration et de rotation), il est nécessaire d'introduire les températures T_{exc} , T_{vib} et T_{rot} . Ces paramètres, à l'identique de la température de translation T dans des conditions d'équilibre, se définissent respectivement d'après les distributions de Boltzmann des niveaux d'énergie électronique, de vibration, et de rotation de l'espèce [1].

On rappelle que seul le calcul des fonctions de partition pour une molécule diatomique est explicité ici. Le calcul de la fonction de partition totale d'une espèce atomiques s'effectue à l'identique en sommant les fonctions de partition de chaque niveau d'énergie électronique, en prenant en compte la température d'excitation T_{exc} définie.

Le calcul des fonctions de partition s'effectue en négligeant le dédoublement Λ et la structure fine des niveaux d'énergie dérivée de dégénérescence de spin (puisque les écarts de niveaux d'énergie sont négligeables pour ce type de calcul). Compte tenu de la structure interne d'une espèce diatomique définie, les fonctions de partition des niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels de la molécules sont alors données par :

$$\begin{aligned} Q_{el}^e &= g_e \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_{exc}} T(e)\right) \\ &= (2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1) \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_{exc}} T(e)\right) \end{aligned} \quad (1.13a)$$

$$\begin{aligned} Q_{vib}^v &= g_v \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_{vib}} G(v)\right) \\ &= \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_{vib}} G(v)\right) \end{aligned} \quad (1.13b)$$

$$\begin{aligned} Q_{rot}^J &= g_J \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_{rot}} F_v(J)\right) \\ &= (2J + 1) \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_{rot}} F_v(J)\right) \end{aligned} \quad (1.13c)$$

Le calcul de la somme des fonctions de partition rotationnelles étant assez fastidieux, si $hcB_v \ll k_B T_{rot}$, il est commun de considerer que :

$$\sum_J Q_{rot}^{e,v,J} \cong \frac{k_B T_{rot}}{hcB_v} \quad (1.14)$$

Le calcul de la somme des fonctions de partition vibrationnelles exige quant à lui une connaissance de niveau de vibration maximum que la molécule peut atteindre avant de se dissocier.

Si D_0 est l'énergie de dissociation de la molécule par rapport au niveau rovibronique le plus bas de l'état électronique considéré on a :

$$v_{max} = \frac{D_0}{\omega_e} - \frac{1}{2} \quad (1.15)$$

Ici, l'expansion du terme de l'énergie de vibration au premier ordre est utilisée, car les corrections de ce terme sont ajustées sur les niveaux de vibration peu élevés et ne sont plus valables pour les niveaux plus élevés.² Cette approche diffère de celle souvent utilisée [4] où l'on considère le niveau de vibration maximal v_{max} atteint (et la molécule dissociée) dès lors que l'énergie de vibration exprimée au deuxième ordre atteint un maxima fictif :

$$G(v + 1) \geq G(v)$$

avec

2. Dans une première approximation, car il est préférable de prendre en compte la valeur exacte des niveaux d'énergie jusqu'à la dissociation lorsque ceux-ci sont connus.

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2$$

Cependant, il faut tenir compte du fait que la constante spectroscopique $\omega_e x_e$ est souvent interpolée sur des niveaux de vibration plus bas, et n'est généralement plus valable pour les niveaux de vibration élevés proches de la dissociation. D'autre part, cette constante vibrationnelle fait souvent partie d'une interpolation avec des termes d'ordre plus élevé ($\omega_e x_e, \omega_e y_e, \dots$), et couper l'expression au deuxième ordre faussera complètement le calcul des énergies de vibration pour des valeurs de v plus élevées. La méthode prenant en compte uniquement la contribution du terme harmonique ω_e avec la prise en compte du niveau de dissociation D_0 a été retenue pour le calcul de la contribution vibrationnelle à la fonction de partition dans le code SESAM. Il est aussi possible dans le code de prendre en compte explicitement les énergies des niveaux de vibration ce qui permet d'obtenir une précision encore plus élevée sur le calcul des fonctions de partition.

La somme des niveaux d'énergie de vibration est donc donnée par :

$$\sum_{v,J} Q_{vib}^{e,v} Q_{rot}^{e,v,J} = \sum_{v=0}^{v_{max}} \frac{k_B T_{rot}}{hc B_v} \exp \left(-\frac{hc}{k_B T_{vib}} \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) \quad (1.16)$$

La somme des niveaux d'énergie électroniques se fait quant à elle en prenant en compte les états électroniques que peut assumer la molécule en question :

$$\begin{aligned} \sum_{e,v,J} Q_{el}^e Q_{vib}^{e,v} Q_{rot}^{e,v,J} = \\ \frac{1}{\sigma} \sum_e g_e \exp \left(-\frac{hc}{k_B T_{exc}} T(e) \right) \sum_{v=0}^{v_{max}} \frac{k_B T_{rot}}{hc B_v} \exp \left(-\frac{hc}{k_B T_{vib}} \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \right) \end{aligned} \quad (1.17)$$

Calcul approché des énergies de vibration et rotation à l'équilibre

L'énergie moyenne de vibration par particule est donnée par :

$$E_{vib} = \frac{1}{N} \sum_v N_v E(v) = \frac{1}{N} \sum_v N_v hc G(v) \quad (1.18)$$

soit, en considérant la molécule comme un oscillateur harmonique, et en négligeant la limite de dissociation D_0 , et en introduisant la grandeur $\theta_v = \frac{hc\omega_e}{k_B}$ qui représente la température critique de vibration :

$$\begin{aligned}
E_{vib} &= \frac{1}{N} \sum_v N_v E(v) \\
&= \frac{1}{N} \sum_v N_v hc\omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \\
&= k_B \theta_v \left[\exp \left(\frac{\theta_v}{T_{vib}} \right) - 1 \right]^{-1}
\end{aligned} \tag{1.19}$$

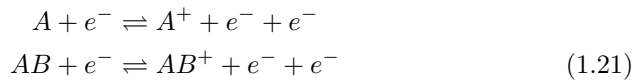
Pour une molécule polyatomique, l'énergie de vibration totale est donnée par la somme de l'énergie de chacun de ces modes de vibration exprimée d'après l'expression 1.19 avec sa propre température critique de vibration $(\theta_v)_i$.

À l'identique, en introduisant la grandeur $\theta_r = \frac{2hcB_e}{k_B}$ qui représente la température critique de rotation l'énergie de rotation d'une molécule considérée comme un rotateur rigide est donnée par :

$$\begin{aligned}
E_{rot} &= \frac{1}{N} \sum_J N_J E(J) \\
&= k_B T_{rot}
\end{aligned} \tag{1.20}$$

1.1.3 Équilibre d'ionisation

L'équilibre d'ionisation, aussi appelé d'équilibre de Saha du nom de celui qui l'a introduit en premier lieu, s'établit lorsque les processus d'ionisation d'une espèce sont contrebalancées à chaque instant par les processus de recombinaison entre électrons et ions.



À l'équilibre, les rapports des différentes populations peuvent être exprimés d'après leurs fonctions de partition totales (translation et modes internes)³

$$\frac{N_e N_i}{N_h} = \frac{Q_{0e}^{tr-int} Q_{0i}^{tr-int}}{Q_{0h}^{tr-int}} = \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} V \frac{Q_{0e}^{int} Q_{0i}^{int}}{Q_{0h}^{int}} \tag{1.22}$$

où on prend en compte la même origine pour les niveaux d'énergie de l'ion et du neutre (indice 0). En prenant en compte comme origine le niveau d'énergie le plus bas de l'espèce neutre, on exprime la fonction de partition de l'espèce ionique comme $Q_{0i}^{int} = Q_i \exp(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T_e})$. La fonction de partition de l'électron est quant à elle égale à 2 (deux états de spin). En remplaçant N par le nombre de particules par unité de volume $n = N/V$ on obtient l'expression

3. On considère $m_h \simeq m_i$.

$$n_e \left(\frac{n_i}{n_h} \right) = \frac{2Q_i}{Q_h} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T_e} \right) \quad (1.23)$$

où Q_i et Q_h représentent les fonctions de partition internes de l'espèce neutre et de l'ion par rapport à leur niveau d'énergie fondamental propre. L'abaissement du potentiel d'ionisation ΔE_i introduit par l'Eq. B.13 du chapitre B est pris en compte dans cette relation.

Pour un plasma où $T \neq T_e$, deux formules sont avancées par de différents auteurs pour le calcul d'un équilibre d'ionisation. Certains auteurs soutiennent que l'Eq. 1.23 reste valable dans ces conditions (voir [5] et références incluses), d'autres (voir [6] et références incluses) proposent une expression légèrement différente :

$$n_e \left(\frac{n_i}{n_h} \right)^{T/T_e} = \frac{2Q_i}{Q_h} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_i - \Delta E_i}{k_B T_e} \right) \quad (1.24)$$

1.1.4 Equilibre thermique

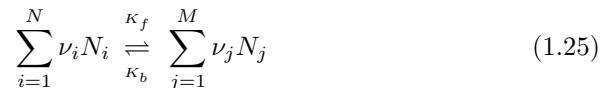
Trois conditions sont nécessaires pour qu'une condition d'équilibre thermique soit atteinte :

- les vitesses des électrons et des espèces lourdes sont représentées par une fonction de distribution de Maxwell avec des températures caractéristiques T et T_e ;
- le peuplement des niveaux électroniques pour les atomes, des niveaux électroniques, de vibration et de rotation pour les molécules suit une distribution de Boltzmann avec des températures caractéristiques T_{exc} , T_{vib} et T_{rot} ;
- les différentes températures caractéristiques sont équivalentes, soit $T = T_e = T_{exc} = T_{vib} = T_{rot}$.

On définit souvent les temps caractéristiques τ_{tr} , τ_{rot} , τ_{vib} , τ_{exc} , τ_{el} comme les temps caractéristiques nécessaires à l'établissement de conditions d'équilibre thermique pour ces différentes températures.

1.1.5 Equilibre chimique

Une réaction chimique considérée comme "réversible"⁴ est représentée symboliquement par la relation :



où K_f représente la vitesse de réaction directe et K_b la vitesse de réaction de réaction inverse.

Ces taux de réaction sont alors donnés par la loi d'Arrhénius :

4. Bien que le processus puisse être thermodynamiquement irréversible.

$$K = AT^n \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right) \quad (1.26)$$

où θ_d représente la température caractéristique de dissociation pour une réaction de type $\text{CO}_2 \rightarrow \text{CO} + \frac{1}{2}\text{O}_2$. Pour les autres réactions (recombinaison, échange) cette température est souvent négative⁵. A et n sont des constantes ajustées expérimentalement pour chaque réaction.

L'évolution temporelle d'une espèce N_i est alors donnée par la somme des réactions chimiques consommant et produisant cette espèce :

$$\frac{dN_i}{dt} = \sum \left(K_{f_i} \prod_{i=1}^n N_i^{\nu_{ij}} - K_{b_i} \prod_{j=1}^n N_j^{\nu_{ji}} \right) \quad (1.27)$$

L'équilibre chimique au sein d'un gaz est atteint lorsque tous les processus de production et de destruction des différentes espèces s'équilibrent. On a alors

$$K_{f_i} \prod_{i=1}^n N_i^{\nu_{ij}} = K_{b_i} \prod_{j=1}^n N_j^{\nu_{ji}}$$

soit

$$\frac{(K_f)_i}{(K_b)_i} = \frac{\prod_{j=1}^n N_j^{\nu_{ji}}}{\prod_{i=1}^n N_i^{\nu_{ij}}} = (K_{eq})_i \quad (1.28)$$

Les vitesses de réactions étant invariantes à température T constante, on vérifie facilement que les taux de production et de destruction des différentes espèces ne s'équilibrent que pour une concentration donnée de ces espèces chimiques.

Pour connaître les concentrations d'équilibre, on peut s'aider de la relation:

$$(dG)_{p,T} \leq 0 \quad (1.29)$$

et calculer le minima de l'énergie libre de Gibbs. Cette technique de calcul des concentrations chimiques d'équilibre est appelée de "*minimisation de l'énergie libre de Gibbs*" ou encore "*méthode de White*". Elle supplante d'autres méthodes développées antérieurement comme la "*méthode de Brinkley*" ou la "*méthode directe*" [7] en raison de ses propriétés de convergence rapide du calcul de concentrations.

Pour un système multi-composants, l'énergie libre de Gibbs est donnée par :

$$G = \sum_{i=1}^l \mu_i dN_i \quad (1.30)$$

5. En toute rigueur, la définition de température dérive d'un rapport de populations entre deux états d'après une distribution de Boltzmann. Pour une réaction de recombinaison, il y aura une inversion de populations (les états excités seront plus peuplés) et obtiendra une température critique négative.

et la relation de Gibbs–Dunhem

$$-SdT + Vdp - \sum_{i=1}^l \mu_i dN_i = 0 \quad (1.31)$$

permet d'écrire, à température constante, et en s'aidant de la loi de gaz parfaits $pV = \bar{n}RT$:

$$RTdn_i = \bar{n}_i d\mu_i \quad (1.32)$$

en intégrant cette équation entre deux états o et x et en introduisant les pressions partielles p_i pour un modèle de type "mélange idéal" de gaz parfaits on a alors :

$$\mu_i^x - \mu_i^o = RT \ln \left(\frac{\bar{n}_i^x}{\bar{n}_i^o} \right) = RT \ln \left(\frac{p_i^x}{p_i^o} \right) \quad (1.33)$$

et l'énergie libre de Gibbs par unité de volume s'écrit

$$G = \sum_{i=1}^N \left[\bar{n}_i \mu_i^o + \bar{n}_i RT \ln \left(\frac{p_i}{p_i^o} \right) \right] \quad (1.34)$$

soit, par rapport aux fractions molaires X_i des différentes espèces chimiques du gaz :

$$G = \sum_{i=1}^N \bar{n}_i \left[\mu_i^o + RT \ln X_i + RT \ln \left(\frac{p}{p^o} \right) \right] \quad (1.35)$$

où μ_i^o est le potentiel chimique calculé à la pression de référence p^o .

Le potentiel chimique μ_i se calcule quant à lui à l'aide de la relation

$$\mu_i = RT \ln [(Q_{int})_i] + RT \ln \left[\frac{(Q_{tr})_i}{N_i} \right] + h_i^o \quad (1.36)$$

On peut s'aider de la relation

$$\mu^o = \frac{G(p)^o}{\bar{n}} = \frac{H^o}{\bar{n}} + \frac{S^o T}{\bar{n}} \quad (1.37)$$

pour réécrire l'Eq. 1.35:

$$G = \sum_{i=1}^N RT \left[\frac{H^o}{RT} + \frac{S^o}{R} + \bar{n}_i \ln X_i + \bar{n}_i \ln \left(\frac{p}{p^o} \right) \right] \quad (1.38)$$

ce qui permet l'utilisation de valeurs tabléées de l'enthalpie H^o et l'entropie S^o de référence des différentes espèces [8] au lieu de recourir au calcul des fonctions de partition de chaque espèce, ce qui peut devenir assez fastidieux.

En minimisant l'Eq. 1.35 ou l'Eq. 1.38 pour une température T et une pression P fixée on obtient alors les fractions molaires X_i correspondant à un état

d'équilibre chimique en tenant compte des relations de conservation des atomes dans le milieu étudié.

La même méthode peut aussi être employée pour calculer les concentrations chimiques d'équilibre pour un gaz à deux températures (électrons de température T_e et espèces lourdes de température T). Elle a été développée antérieurement au Laboratoire d'Aérothermique par S. Cayet et est décrite en détail dans [7].

Courbes de concentration à l'équilibre chimique pour un mélange 80% N₂-20% O₂ et 97% CO₂-3% N₂

La méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs a été utilisée dans le cadre de cette étude pour déterminer les concentrations chimiques à l'équilibre pour un mélange d'air (80% N₂-20% O₂) et de type Martien (97% CO₂-3% N₂) pour la gamme de températures 250-10000 K, et à pression atmosphérique. Le calcul est basé sur les propriétés thermodynamiques calculées pour chaque espèce et tabulées dans [8]. Ainsi, le calcul des fonctions de partition n'a pas été pris en compte explicitement, tout comme le phénomène d'abaissement du potentiel d'ionisation. La gamme de températures étant relativement basse, cet effet peut être négligé. Néanmoins, à plus hautes températures, un calcul explicite des fonctions de partition de chaque espèce, avec la prise en compte de l'abaissement du potentiel d'ionisation est nécessaire. Ce calcul de fractions molaires à l'équilibre servira à la détermination des propriétés radiatives à l'équilibre pour l'atmosphère de Mars, présentée dans le chapitre 2. Les fractions molaires à l'équilibre pour ces deux gaz sont présentées dans la Fig. 1.2

1.1.6 Equilibre radiatif

Dans des conditions d'équilibre radiatif, la densité volumique d'énergie radiative u_ν du gaz est déterminée par la loi de Planck et ne dépend que de la température T du gaz et de la fenêtre spectrale ν considérée:

$$u_\nu^\circ(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (1.39)$$

La démonstration de la loi de Planck est présentée dans l'annexe C.

1.2 Déséquilibre thermodynamique au sein d'un gaz

Une situation de déséquilibre thermodynamique peut être atteinte lors d'un changement abrupt des conditions macroscopiques (vitesse v , pression p , température T) d'un gaz que l'on considérera comme ionisé. Ce cas de figure peut se présenter lors d'une compression (choc hydrodynamique) ou une détente soudaine du gaz, lorsque l'on force l'établissement d'un flux thermique en appliquant un chauffage ou un refroidissement aux frontières du gaz, ou lorsque l'on applique une force externe au gaz (application d'un champ électrique ou

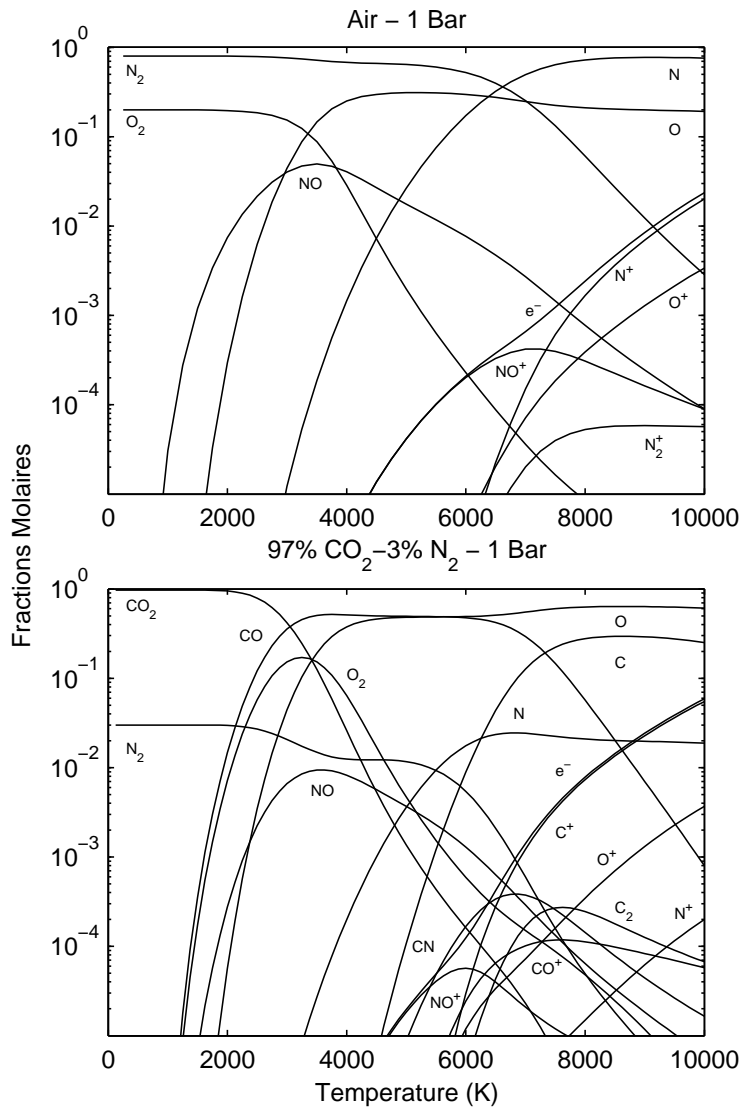


FIG. 1.2 – Fractions molaires à l'équilibre pour l'air et 97% CO_2 -3% N_2

magnétique au gaz s'il est ionisé). Tous ces processus peuvent être thermodynamiquement assimilés à une addition ou soustraction d'énergie au gaz, mais par des modes différents. Un choc correspond à une augmentation de l'énergie de translation des espèces lourdes, une détente correspond à une diminution de cette énergie. Un champ électrique accélère les électrons libres de l'écoulement, augmentant leur énergie de translation, etc... La redistribution de cette énergie selon les différents modes peut s'effectuer lors des processus de collision entre particules du gaz ou des processus radiatifs (excitation/dé-excitation par émission/absorption de rayonnement).

On définit ainsi les principaux processus d'échange d'énergie par collisions :

TT	échanges d'énergie de translation
RT	échanges d'énergie rotation–translation
VT	échanges d'énergie vibration–translation
ET	échanges d'énergie électrons libres–translation
RR	échanges d'énergie rotation–rotation
VR	échanges d'énergie vibration–rotation
ER	échanges d'énergie électrons libres–rotation
VV	échanges d'énergie vibration–vibration
EV	échanges d'énergie électrons libres–vibration
VD	dissociation en déséquilibre thermique pour des molécules excitées vibrationnellement
ED	dissociation par impact électronique

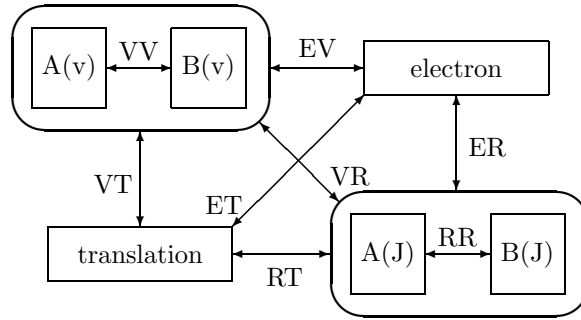


FIG. 1.3 – Échanges entre les différents modes d'énergie d'un gaz ionisé

Ces processus d'échange d'énergie n'ont pas tous la même efficacité, et tant que l'énergie n'est pas totalement redistribuée sur tous les modes d'énergie du gaz, on reste en situation de déséquilibre thermodynamique. Néanmoins, du fait de la différente efficacité des divers processus d'échange, certains équilibres partiels peuvent être atteints au cours de la transition vers un équilibre thermodynamique (en considérant que le gaz n'est que transitoirement soumis à des forces ou flux externes).

1.2.1 Définition des taux d'échange d'énergie

Le taux d'échange d'énergie (translation, électronique, vibration ou rotation) ou taux de réaction entre deux espèces i et j ayant chacune une fonction de distribution d'énergie de translation ε_i et ε_j (équivalente de la fonction de distribution de vitesses) est défini par l'expression :

$$K(\varepsilon) = \int_0^\infty \int_0^\infty \sigma(\varepsilon) f(\varepsilon_i) f(\varepsilon_j) d\varepsilon_i d\varepsilon_j \quad (1.40)$$

où l'on introduit la section efficace de réaction $\sigma(\varepsilon)$ qui varie en fonction de l'énergie ε échangée lors de la collision.

Si les deux espèces ont une fonction de distribution Maxwellienne à une température de translation T , ce taux de réaction peut être réécrit :

$$K(T) = \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{8}{\pi \mu_{i,j} k_B T}} \int_0^\infty \varepsilon \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T}\right) d\varepsilon \quad (1.41)$$

Lorsque une des particules est un électron ayant une fonction de distribution Maxwellienne à une température de translation T_e et une autre est une espèce lourde ayant une fonction de distribution Maxwellienne à une température de translation T , le taux de réaction s'écrit à son tour (en s'aidant du fait que $m_e \ll m_h$) :

$$K(T_e) = \frac{1}{k_B T_e} \sqrt{\frac{8}{\pi m_e k_B T_e}} \int_0^\infty \varepsilon \sigma(\varepsilon) \exp\left(-\frac{\varepsilon}{k_B T_e}\right) d\varepsilon \quad (1.42)$$

Les différents niveaux d'énergie d'une espèce étant discrets, comme il en a été discuté dans le chapitre B, la section efficace de réaction $\sigma(\varepsilon)$ sera nulle si l'énergie ε est inférieure au seuil d'énergie nécessaire à la transition entre deux états. Ainsi, seule la queue de la fonction de distribution à plus haute énergie contribuera au processus de réaction qui ne sera efficace que pour des hautes valeurs de T (lorsque celle-ci est définie), et qui dépendra également de l'espacement des niveaux énergétiques considérés.

Une illustration de l'importance de la queue de la FDEE est présentée dans la Fig. 1.4. La plupart des sections efficaces d'excitation ont une énergie minimale d'activation en dessous de laquelle leur valeur est nulle. Dans cet exemple, une section efficace constante avec une énergie d'activation de 4 eV est superposée à une FDEE maxwelienne de 1.5 eV. On constate ainsi que seule la queue de la FDEE contribuera pour l'intégrale de l'Eq. 1.40.

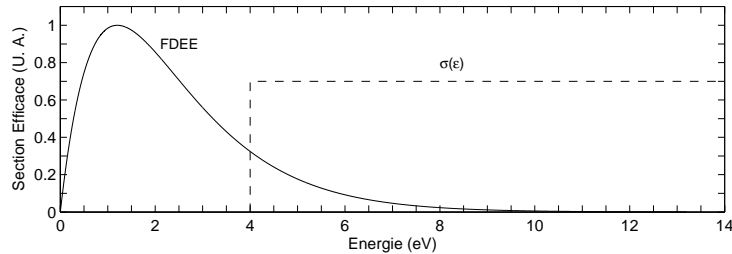


FIG. 1.4 – Exemple de superposition d'une fonction de distribution avec une section efficace constante

1.2.2 Étude des processus de relaxation

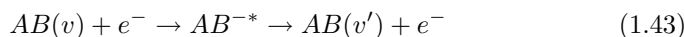
Le temps de relaxation τ est défini comme le temps caractéristique d'un processus chimique⁶ qui est inversement proportionnel au taux de réaction du processus.

On définit dans le cadre de cette étude les temps de relaxation :

τ_T	temps de relaxation de translation
τ_{RT}	temps de relaxation de rotation-translation
τ_{VT}	temps de relaxation de vibration-translation
τ_E	temps caractéristique de excitation/déexcitation de niveau électronique
τ_C	temps caractéristique de réaction chimique
τ_P	temps caractéristique de réaction d'ionisation/recombinaison

Les processus RT sont très efficaces pour la relaxation des niveaux de rotation en raison du court l'espacement énergétique entre niveaux de rotation consécutifs ($\approx 2B_e$ pour les niveaux inférieurs de rotation) et des sections efficaces élevées pour ce type de collisions (dans une approche de mécanique classique, les collisions seront d'autant plus efficaces que les masses des deux particules en collision seront voisines). Pour les hauts niveaux de rotation, ces processus deviennent moins efficaces en raison de l'espacement plus élevé entre deux niveaux de rotation consécutifs (voir chapitre B). Les processus ER sont quant à eux moins efficaces, surtout si comparés aux processus EV (en partie puisque $m_e \ll m_h$). Les processus RR de redistribution d'énergie sur les niveaux de rotation sont quant à eux très efficaces. Les niveaux d'énergie de rotation auront ainsi tendance à atteindre très rapidement un équilibre de Boltzmann avec une température T_{rot} en équilibre avec la température de translation des lourds T .

Les processus VT sont quant à eux moins efficaces pour la relaxation des niveaux de vibration en raison du plus grand espacement des bas niveaux de vibration ($\approx \omega_e$). Cette tendance s'inverse pour les hauts niveaux de vibration proches de la limite de dissociation ou les processus VT deviennent dominants. À l'inverse, dans un plasma les processus EV sont beaucoup plus efficaces lorsque ceux-ci mettent en jeu des mécanismes résonants : En effet, la formation d'un ion négatif excité peut résulter de l'interaction entre une molécule et un électron. L'électron se détache ensuite en laissant la molécule dans un état de vibration excité :



Ce processus est d'autant plus efficace que les distances internucléaires d'équilibre des courbes de potentiel de la molécule AB et de l'ion négatif AB^{-*} diffèrent. La distance internucléaire variant peu au cours de la transition selon l'hypothèse de Born-Oppenheimer (voir section B.1.1) la transition aura lieu d'une molécule AB avec un bas niveau de vibration vers un ion négatif AB^{-*}

6. En toute rigueur la notion de temps de relaxation n'est définie que lors d'un processus de transition d'un système vers un état stationnaire.

avec un haut niveau de vibration. En fonction de la durée de vie τ^* de l'ion négatif, l'ion pourra se déexciter vibrationnellement en retournant à une distance internucléaire proche de sa distance d'équilibre. lorsque l'électron se détache à nouveau, cette distance de la molécule reste identique, et la molécule AB aura une distance internucléaire loin de sa distance d'équilibre, et aura ainsi un état de vibration élevé.

Les processus VV mènent à un peuplement des niveaux d'énergie plus élevés, en raison de l'espacement entre niveaux qui diminue lorsque l'on se déplace vers les niveaux d'énergie plus élevés. Les processus d'échange VR entre les énergies de rotation et vibration sont en général peu importants et peuvent dans la plupart des cas être négligés.

Finalement, l'équilibre de Boltzmann sera plus difficile à atteindre pour la vibration que pour la rotation, en raison de l'espacement plus grand entre niveaux. Les bas niveaux de vibration seront peuplés par des processus d'impact électronique et suivront une distribution de Boltzmann avec une température caractéristique équivalente à T_e . Les hauts niveaux de vibration sont dominés par les processus VT et suivront une distribution de Boltzmann avec une température caractéristique équivalente à T .

Les processus de peuplement des différents niveaux électroniques sont dominés par des collisions avec les électrons libres de l'écoulement, et par des réactions de déexcitation radiative qui dépeuple les niveaux électroniques plus excités. Les processus radiatifs peuvent en général être négligés à haute pression par rapport aux processus collisionnels lorsque les fréquences de collision sont assez élevées. L'équilibre de Boltzmann des différents niveaux d'énergie électronique n'est en général atteint que pour des hautes pressions, avec une température caractéristique T_{exc} en équilibre avec la température T_e des électrons libres du gaz. Les niveaux électroniques plus excités atteindront quant à eux un équilibre de Saha avec les électrons libres de l'écoulement. Dans un plasma recombinaif, il y aura un excès de population des niveaux électroniques excités par rapport à une distribution de Boltzmann des niveaux électroniques plus bas. Dans un plasma ionisant, le cas de figure inverse se présentera [9].

Finalement, les réactions chimiques de dissociation dépendent également du niveau de vibration initial de la molécule (il est facile de vérifier que plus cet état de vibration sera proche de la limite de dissociation, plus celle-ci sera facilitée) et plusieurs modèles permettent de tenir compte de l'état de vibration initial de la molécule. Ils seront abordés plus en avant dans ce mémoire.

La hiérarchie usuelle de ces processus de relaxation s'écrit alors [1] :

$$\tau_0 \sim \tau_T \leq \tau_{RT} \ll \tau_{VT} \ll \tau_C \ll \tau_E \ll \tau_P \quad (1.44)$$

avec τ_0 représentant le temps caractéristique entre collisions consécutives. Cette hiérarchie ne dépend pas de la pression p du gaz puisque tous les temps caractéristiques sont en première approximation proportionnels à cette pression. La dépendance par rapport à la température T de ces différents temps caractéristiques est néanmoins différente selon les processus en jeu. On peut par exemple avoir $\tau_{VT} \sim \tau_C$ à hautes températures, alors que on a $\tau_{VT} \ll \tau_C$ à température ambiante.

Description simplifiée des processus de relaxation

L'étude des processus de relaxation au sein d'un gaz doit prendre en compte l'échelle de temps τ_L d'étude du processus considéré. Pour un gaz en écoulement, ce temps caractéristique est lié à la longueur caractéristique L du problème (représentant par exemple le rayon R du bouclier thermique d'une sonde dans le cadre d'une entrée atmosphérique) et à la vitesse v de l'écoulement.

On peut alors étudier un problème simplifié en n'étudiant que les processus de relaxation dont $\tau \sim \tau_L$. Pour les processus plus rapides, on considérera un équilibre de Maxwell ou Boltzmann atteint selon le cas étudié. Pour les processus plus lents, on considérera le peuplement des niveaux figé. Dans les autres cas, les plus complexes, on est en présence d'une relaxation du processus.

1.2.3 Modélisation d'un gaz en déséquilibre thermodynamique par une approche par niveaux

L'approche par niveaux (appelée "state-to-state" en anglais) prend en compte explicitement les interactions des différents états discrets des espèces d'un gaz, en fonction de leur densité et fonction de distribution de vitesses sans inclure dans les approches plus simples les aspects radiatifs. Cette approche est la plus précise, mais aussi la plus lourde à mettre en oeuvre. Elle permet de se placer hors de toute hypothèse restrictive (distribution de Boltzmann, etc..) mais exige en revanche la mise au point de modèles d'interaction très précis entre les différents états d'un gaz. Le développement de modèles "état par état" adéquats est actuellement poursuivi par des différentes équipes de recherche (voir les références [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]), mais aucun modèle applicable systématiquement dans plusieurs cas de figure différents n'existe à ce jour. L'analyse de ces types de modèles et approches dépasse le cadre de ce mémoire et seuls quelques exemples de modélisations "état par état" simplifiées seront présentés ici.

Un premier modèle simplifié peut inclure uniquement les processus d'excitation par impact électronique et déexcitation par impact électronique et radiative. Les processus d'émission induite et d'absorption sont négligées dans l'approche d'un gaz optiquement mince, ce qui évite de devoir prendre en compte l'environnement radiatif du gaz. Ce type de modèle est applicable aux plasmas basse pression et optiquement minces typiquement entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique. Ce plasma est souvent en déséquilibre de modes internes, ce qui a un impact très important sur son émission radiative [17]. Le code de rayonnement NEQAIR dans sa version de 1985 inclut un modèle de ce type pour prédire les propriétés radiatives hors-équilibre d'un plasma de rentrée dans l'air.

L'équation décrivant l'évolution des différents états d'un gaz par l'approche "état par état" s'écrit pour ce modèle particulier :

$$\frac{DN_i}{Dt} = \sum_j (K_{ji}N_e + A_{ji})N_j - \sum_j (K_{ij}N_e + A_{ij})N_j \quad (1.45)$$

soit, pour quatre niveaux internes, l'équation s'écrit sous forme matricielle :

$$\begin{aligned}
\begin{bmatrix} \dot{N}_1 \\ \dot{N}_2 \\ \dot{N}_3 \\ \dot{N}_4 \end{bmatrix} &= N_e \left\{ \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 & 0 \\ K_{1,2} & 0 & 0 & 0 \\ K_{1,3} & K_{2,3} & 0 & 0 \\ K_{1,4} & K_{2,4} & K_{3,4} & 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 & A_{2,1} & A_{3,1} & A_{4,1} \\ 0 & 0 & A_{3,2} & A_{4,2} \\ 0 & 0 & 0 & A_{4,3} \\ 0 & 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \right\} \begin{bmatrix} N_1 \\ N_2 \\ N_3 \\ N_4 \end{bmatrix} \\
&\quad - \left\{ N_e \begin{bmatrix} (K_{1,2} + K_{1,3} + K_{1,4})N_1 \\ (K_{2,3} + K_{2,4})N_2 \\ (K_{3,4})N_3 \\ 0 \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} 0 \\ (A_{2,1})N_2 \\ (A_{3,1} + A_{3,2})N_3 \\ (A_{4,1} + A_{4,2} + K_{4,3})N_4 \end{bmatrix} \right\} \\
&\hspace{20em} (1.46)
\end{aligned}$$

États stationnaires en déséquilibre thermodynamique

Un état de déséquilibre thermodynamique stationnaire, donc indépendant du temps, peut être atteint dans un système ouvert soumis à des forces et/ou flux externes constants dans le temps empêchant l'établissement d'un équilibre thermodynamique.

Dans ce cas l'équation définissant l'évolution des différents niveaux d'énergie admet une solution stationnaire soit

$$\frac{dN_i}{dt} = 0 \quad (1.47)$$

et les populations des différents niveaux d'énergie peuvent être déterminées simplement en inversant les matrices intervenant dans l'équation.

Aussi, lorsque le temps caractéristique maximum des différents types d'échange entre les différents modes d'énergie (désigné ici τ_C) est largement supérieur à l'échelle de temps τ_L il est possible de considérer que le peuplement des différents états d'énergie est stationnaire et déterminé par rapport à la solution présentée dans l'Eq. 1.47. On appelle cette approximation de quasi-stationnaire (quasi-steady-state - QSS en anglais). Elle a été introduite en premier lieu par C. Park dans les années 80 et est décrite en détail dans [18]. Elle permet notamment de réduire drastiquement les temps de calcul, puisque dans le cadre de cette approximation, il est suffisant d'inverser une matrice plutôt que résoudre l'équation différentielle sous forme matricielle avec tous les problèmes de conditionnement inhérents à sa résolution.

Un exemple de l'application de l'approche QSS est présenté ici. Un modèle d'excitation des niveaux électroniques (22 niveaux groupés selon le nombre quantique principal n) de l'atome d'azote par impact électronique a été développé pour permettre d'avoir un modèle de déséquilibre simplifié pour le calcul du peuplement des niveaux atomiques dans le code SESAM. Ce modèle prend en compte l'approche "état par état" définie par l'Eq. 1.45. Les coefficients d'excitation par impact électronique sont issus de [18], les coefficients de desexcitation par impact électronique sont calculés en tenant compte du principe d'équivalence (detailed balance en anglais) qui s'écrit dans ce cas⁷ :

$$\frac{K(i,j)}{K(j,i)} = \frac{Q_j}{Q_i} \quad (1.48)$$

⁷ Puisque à l'équilibre $K(i,j)N_i = K(j,i)N_j$ et $N_i/N_j \propto Q_i/Q_j$.

Les coefficients d'Einstein A_{ij} pour les transitions radiatives sont issus de la base de données du NIST [19].

Un calcul a été effectué pour une condition initiale où les concentrations des électrons libre n_e , des atomes d'azote n_N , et les peuplements des niveaux électroniques internes de l'azote sont à l'équilibre à une température unique $T = 5000$ K. La température des électrons libres est ensuite fixée à 10000 K et l'évolution temporelle des niveaux électroniques est calculée en solvant la forme

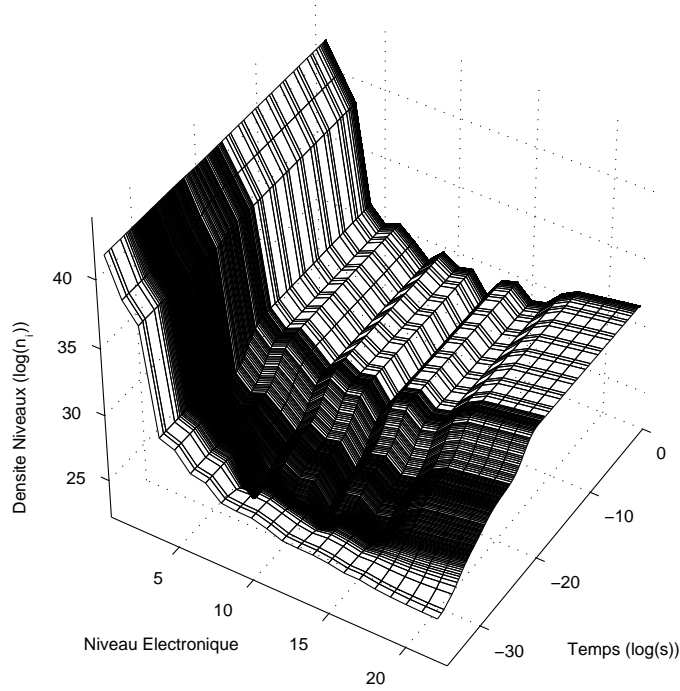


FIG. 1.5 – Exemple d'évolution des populations des niveaux électroniques de l'azote atomique dans l'approche état par état

On vérifie alors qu'un état stationnaire est obtenu au bout de moins de 50 ns, les populations des niveaux restant stables ensuite. Ainsi, pour ce cas de figure, on pourra faire appel à l'approche QSS si, dans la discrétisation utilisée, le temps de résidence de l'écoulement par cellule de calcul est largement supérieur à 50 ns. Par exemple, dans certaines régions d'un écoulement de rentrée, les paramètres macroscopiques de l'écoulement (densités et fonctions de distribution de vitesses) peuvent être considérées comme constantes à une échelle de temps τ_L suffisamment élevée par rapport au temps caractéristique τ des processus internes dans le gaz. On se retrouve pour ce cas de figure dans un état stationnaire en déséquilibre thermodynamique, et on peut appliquer la restriction décrite dans l'Eq. 1.47. Par exemple, pour une trajectoire d'entrée atmosphérique, la vitesse post-choc de l'écoulement est de l'ordre de 500 m/s. Un temps de 50 ns correspondra à une distance de 0.025 s ce qui est largement inférieur aux dimensions des maillages de calcul utilisés. Dans le cadre de ce schéma de réactions,

l'approche QSS sera valable.

L'influence des processus radiatifs dans l'Eq. 1.45 peut aussi être estimée. Le calcul a été repris en prenant en compte les processus radiatifs et en les négligeant pour la densité électronique à l'équilibre ($n_e = 7.65 \cdot 10^{18} \text{ m}^{-3}$) et pour une densité 100 fois moins élevée. Les peuplements stationnaires des différents niveaux sont présentés dans la Fig. 1.6.

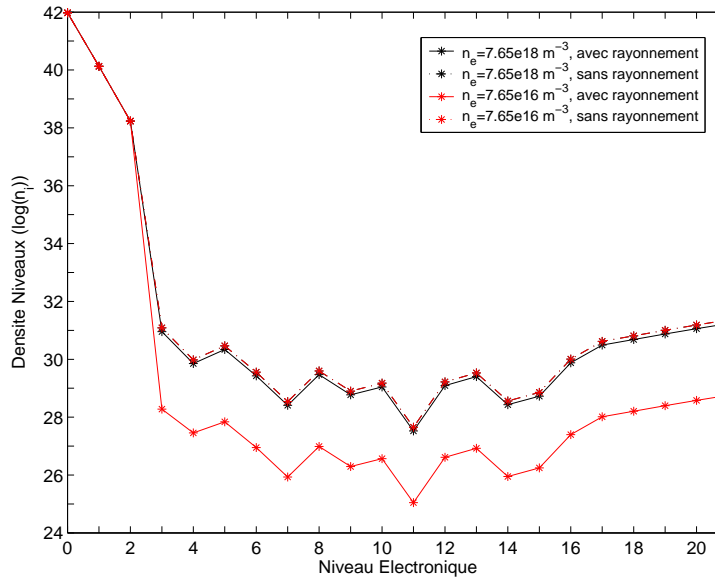


FIG. 1.6 – populations stationnaires des niveaux électroniques de l'azote atomique avec et sans prise en compte du rayonnement

On vérifie que lorsque les processus radiatifs ne sont pas pris en compte, les peuplements des niveaux électroniques sont indépendants de la densité électronique. Ceci n'est pas étonnant si on examine l'Eq. 1.45 en négligeant les termes radiatifs. Á la pression atmosphérique, on vérifie que les processus collisionnels sont largement dominants sur les effets radiatifs, et le peuplement de niveaux ne sera pas affecté de façon perceptible par les processus de dé-excitation radiative. Toutefois, en abaissant la densité électronique, et par là même l'efficacité des taux de réaction par collisions électroniques, on vérifie que la prise en compte des effets radiatifs dépeuple considérablement les niveaux d'énergie les plus élevés. Ainsi, l'influence des processus radiatifs ne se fera sentir que pour des gaz à haute enthalpie et basse densité, ce qui est typique des conditions d'entrée atmosphérique.

Bibliographie

- [1] Cherny G. G., Losev S. A., Macheret S. O., Potapkin B. V., "Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Physical and Chemical Kinetics and Thermodynamics of Gases and Plasmas, Vol. 2", AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 196, 2004.

-
- [2] Vincenti W. G., Kruger C. H., “*Introduction to Physical Gas Dynamics*”, John Wiley, New York, 1965.
- [3] Anderson J. D., “*Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics*”, McGraw-Hill Series in Aeronautical and Aerospace Engineering, 1989.
- [4] Park C., “*Nonequilibrium Air Radiation (NEQAIR) Program: User’s Manual*”, Tech. Rep. NASA TM 86707, NASA Ames Research Center, Moffett Field, CA 94035, 1985.
- [5] Chen X., Han P., “On the Thermodynamic Derivation of the Saha Equation Modified to a Two-Temperature Plasma”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 32, pp. 1711–1718, 1999.
- [6] Andre P., Aubreton J., Elchinger M. F., Rat V., Fauchais P., Lefort A., Murphy A. B., “A Statistical Mechanical View of the Determination of the Composition of Multi-Temperature Plasmas”, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, Vol. 24, No. 3, pp. 435–446, 2004.
- [7] Cayet S., “*Densité des Espèces Dans un Jet à Basse Pression de Plasma Air-Vapeur d’Eau en Proportions Variables. Expériences et Modélisation*”, Thèse de Doctorat, Université de Paris XI, Dec. 1993.
- [8] Chase Jr. M. W., Davies C. A., Downey Jr. J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N., “*JANAF Thermochemical Tables*”, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 3rd Ed., 1985.
- [9] Laux C. O., “*Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas*”, Thèse de Doctorat, Stanford University, HTGL Report No. T-288, Aug. 1993.
- [10] Capitelli M., Ferreira C. M., Gordiets B. F., Osipov A. I., “*Plasma Kinetics in Atmospheric Gases*”, Springer Series on Atomic, Optical, and Plasma Physics, Vol. 31, 2000.
- [11] Chernyi G. G., Losev S. A., Macheret S. O., Potapkin B. V., “*Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Cross Sections and Rate Constants, Vol. 1*”, AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 196, 2002.
- [12] Sarrete J.-P., Gomes A.-M., Bacri J., Laux C. O., Kruger C. H., “Collisional-Radiative Modelling of Quasi-Thermal Air Plasmas With Electronic Temperatures Between 2000 and 13.000 K I. $\theta_e > 4000$ K”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 53, No. 2, pp. 125–141, 1995.
- [13] Loureiro J., Ferreira C. M., “Electron Excitation Rates and Transport Parameters in Direct-Current N₂ Discharges”, *Journal of Physics D: Applied Physics*, Vol. 22, pp. 67–75, 1989.
- [14] Corse G., Cacciatore M., Capitelli M., “Nonequilibrium Dissociation and Ionisation of Nitrogen in Electrical Discharges”, *Chemical Physics*, Vol. 66, pp. 141–151, 1982.
- [15] Capitelli M., Armenise I., Gorse C., “State-to-State Approach in the Kinetics of Air Components Under Re-Entry Conditions”, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 11, No. 4, pp. 570–578, 1997.
- [16] Armenise I., Capitelli M., Kustova E., Nagnibeda E., “The Influence of Nonequilibrium Kinetics on the Heat Transfer and Diffusion near Reentering Body”, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 13, No. 2, pp. 210–218, 1999.
- [17] Lino da Silva M., Guerra V., Loureiro J., Dudeck M., “*Perspectives on the Development of Accurate Nonequilibrium Radiation Models for Planetary*

Atmospheric Entries", Proceedings of the Second Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, ESA SP-587, Porquerolles, France, 1-2 Oct. 2004.

- [18] Park C., "*Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*", John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [19] "NIST Atomic Spectra Database", http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.

Chapitre 2

Mise au Point du Code SESAM et de sa Base de Données Spectrale

Ce chapitre décrit dans sa généralité le code SESAM (Simulation de l'Émission Spectrale de l'Atmosphère de Mars) développé dans le cadre de cette thèse. Les modèles de rayonnement introduits, la base de données associée, une validation du code pour la simulation de rayonnement d'équilibre d'un plasma d'air dans la gamme du proche-UV au proche-IR, et finalement une application à la simulation du rayonnement d'équilibre d'un gaz de composition Martienne y seront abordés.

La première partie de ce chapitre abordera les aspects théoriques des modèles de rayonnement pris en compte lors du développement du code SESAM. Les processus de rayonnement lié-lié, lié-libre et libre-libre y seront détaillés. La deuxième partie présentera le code SESAM et sa base de données spectrale associée en tant qu'outil pour la simulation du rayonnement d'un écoulement d'entrée atmosphérique. Finalement, le code SESAM et sa base de données spectrales sera appliqué au calcul des propriétés radiatives à l'équilibre d'un mélange gazeux de type Martien.

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM

Les modèles de rayonnement pris en compte dans le code SESAM sont décrits en détail dans cette partie du mémoire. Les modèles les moins restrictifs possibles ont été pris en compte de façon à

1. Garder une grande flexibilité d'emploi du code permettant de l'employer pour la simulation d'un large éventail de gaz de compositions chimiques différentes;
2. Établir un nombre d'hypothèses de base le plus restreint possible, pour, entre autres permettre l'emploi du code dans des situations de fort déséquilibre thermodynamique.

Les lois de base du transfert radiatif et plus particulièrement la définition des coefficients d'émission et d'absorption d'un gaz rayonnant sont présentées dans l'annexe C. Une dépendance entre ces deux coefficients également déduite dans cet annexe est rappelée ici. Elle permet par exemple de déterminer le coefficient d'absorption d'une transition liée une fois connu son coefficient d'émission et le peuplement des états haut et bas de la transition.

La loi de dépendance entre ces deux coefficients s'écrit :

$$\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha(\nu)} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \left(\frac{g_l n_u}{g_u n_l} - 1 \right)^{-1} \quad (2.1)$$

et on retrouve dans des conditions d'équilibre thermodynamique :

$$\begin{aligned} \frac{\varepsilon_\nu}{\alpha(\nu)} &= \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\frac{g_l n_u^o}{g_u n_l^o} - 1 \right]^{-1} \\ &= \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \end{aligned} \quad (2.2)$$

soit en nombre d'onde (voir annexe A) :

$$\frac{\varepsilon_{\bar{\nu}}}{\alpha(\bar{\nu})} = 2hc^2 \bar{\nu}^3 \left[\exp\left(\frac{hc\bar{\nu}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.3)$$

ou en longueur d'onde (idem) :

$$\frac{\varepsilon_\lambda}{\alpha(\lambda)} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (2.4)$$

2.1.1 Transitions lié-lié atomiques

L'émission ou absorption de rayonnement discret résulte de la transition entre deux niveaux internes d'une espèce atomique ou moléculaire. La transition vers un niveau d'énergie plus élevé résulte de l'absorption de rayonnement, et la transition vers un niveau moins élevé résulte de l'émission de rayonnement d'après la loi de Planck:



Puisque les niveaux d'énergie d'une espèce atomique et moléculaire ne peuvent avoir que des valeurs discrètes, le rayonnement émis ne pourra avoir que des valeurs discrètes également.

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} \quad (2.6)$$

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM 33

Ainsi, le rayonnement résultant de transitions entre niveaux liés d'espèces atomiques ou moléculaires sera observé sous la forme de raies spectrales.

Le rayonnement lié-lié atomique est divisé en plusieurs types de transitions qui peuvent être dipolaires ou quadrupolaires, électriques ou magnétiques. Par ordre décroissant d'intensité, on observe les transitions dipolaires électriques dites *E1*, les transitions quadrupolaires dites *E2*, les transitions dipolaires magnétiques dites *M1*, et les transitions quadrupolaires magnétiques dites *M2*. Les transitions *E1* sont dites "transitions permises", les autres sont appelées de "transitions interdites".

Règles de sélection des transitions atomiques

Les différentes possibilités de transition sont définies par les règles de sélection particulières à chacun des quatre types de transitions. La déduction des règles de sélection pour ces différents types de transitions est assez fastidieuse et ne sera pas menée ici. Les règles de sélection pour chaque type de transitions, d'après [1] sont regroupées dans le tableau 2.1

	Transitions E1	Transitions M1	Transitions E2
Tous types de couplages			
1	$\Delta J = 0, \pm 1$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$)	$\Delta J = 0, \pm 1$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$)	$\Delta J = 0, \pm 1, \pm 2$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$, $\frac{1}{2} \leftrightarrow \frac{1}{2}, 1 \leftrightarrow 1$)
2	$\Delta M = 0, \pm 1$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$ lorsque $J = 0$)	$\Delta M = 0, \pm 1$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$ lorsque $J = 0$)	$\Delta M = 0, \pm 1, \pm 2$
3	changement de parité	parité identique	parité identique
4 ^a	transition d'un électron avec $\Delta l = \pm 1$, Δn arbitraire	pas de changement dans la configuration électronique, soit pour tous les électrons: $\Delta l = 0, \Delta n = 0$	pas de changement dans la configuration électronique, ou bien pour un électron: $\Delta l = 0, \pm 2$, Δn arbitraire
Couplage L-S			
5	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$	$\Delta S = 0$
6	$\Delta L = 0, \pm 1$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$)	$\Delta L = 0, \Delta J = \pm 1$	$\Delta L = 0, \pm 1, \pm 2$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$, $0 \leftrightarrow 1$)

TAB. 2.1 – Règles de sélection des transitions atomiques

^a Lorsque l'interaction de configuration est négligeable.

Probabilités de transitions atomiques

Les probabilités de transitions atomiques peuvent être issues de mesures expérimentales. On se place dans ce cas en conditions d'ETL, les peuplements de niveaux excités sont alors connus, et les probabilités de transition - coefficients d'Einstein A_{ij} sont alors déterminés par rapport à l'intensité de raie qui doit être mesurée avec précision avec un dispositif expérimental étalonné.

De plus en plus, les probabilités de transition atomiques sont calculées d'après des calculs théoriques dont la précision tend à égaler voire surpasser celle des mesures expérimentales. Les méthodes utilisées pour déterminer les probabilités de transition atomiques dépassent le cadre de ce mémoire, et le lecteur pourra se référer à [2] pour plus de précisions sur ces méthodes de calcul.

2.1.2 Transitions lié-lié diatomiques

Les mêmes remarques générales que pour le rayonnement atomique s'appliquent dans le cas du rayonnement moléculaire discret.

Les transitions prises en compte dans le cadre de cette étude de rayonnement d'entrée atmosphérique sont toutes de type dipolaire électrique, les autres types de transitions ayant en général des intensités négligeables. Ainsi, seuls les processus de rayonnement de ce type de transitions seront décrits dans ce mémoire.

La notation de l'ensemble des raies rotationnelles d'une transition entre deux niveaux (e', v') et (e'', v'') avec une même valeur ΔN et ΔJ s'écrit:

$$\Delta N \Delta J_{i,j}$$

où i et j représentent les indices des composante de multiplet des états hauts et bas respectivement. Pour une transition dipolaire électrique on a $i = j$. Les branches pour lesquelles $\Delta J = \Delta N$ sont appelées de "branches principales", les branches pour lesquelles $\Delta J \neq \Delta N$ sont appelées de "branches satellites". Les notations des différentes branches sont présentées dans le tableau 2.2

	N	O	P	Q	R	S	T
ΔJ			-1	0	1		
ΔN	-3	-2	-1	0	1	2	3

TAB. 2.2 – Notation des différentes branches rotationnelles

Règles de sélection des transitions diatomiques

Trois niveaux de règles de sélection sont considérées: Les règles de sélection générales, indépendantes du cas de couplage de Hünd considéré, les règles de sélection communes aux cas de couplage de Hünd a et b mais non valables pour les autres cas de sélection, les règles de sélection spécifiques au cas de Hünd a , puis les règles de sélection spécifiques au cas de Hünd b .

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM 35

Dans le cadre de la description des règles de sélection, on introduit les notations e ou f permettant d'identifier la parité du niveau. Ainsi pour un nombre quantique de rotation entier J , on note e le niveau de parité $(-1)^J$ et f le niveau de parité $-(-1)^J$. Pour un nombre quantique de rotation demi-entier J , on note e le niveau de parité $(-1)^{J-\frac{1}{2}}$ et f le niveau de parité $-(-1)^{J-\frac{1}{2}}$.

Les règles de sélection générales des transitions dipolaires électriques données par [3] sont présentées dans le tableau 2.3

transition entre niveaux de rotation	$\Delta J = 0, \pm 1$ (sauf $0 \leftrightarrow 0$)
parité des niveaux de rotation	$+ \leftrightarrow -$ permis $+ \leftrightarrow +, - \leftrightarrow -$ interdits
branches de rotation $Q(\Delta J = 0)$	$e \leftrightarrow f$ permis $e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f$ interdits
branches de rotation $P, R(\Delta J = \pm 1)$	$e \leftrightarrow e, f \leftrightarrow f$ permis $e \leftrightarrow f$ interdits
molécules homonucléaires	$s \leftrightarrow s, a \leftrightarrow a$ permis $s \leftrightarrow a$ interdits
noyaux de même charge	$g \leftrightarrow u$ permis $g \leftrightarrow g, u \leftrightarrow u$ interdits

TAB. 2.3 – Règles de sélection des transitions diatomiques de type dipolaire électrique

Pour les cas a et b de Hünd, les nombres quantiques Λ et S sont tous les deux définis (voir annexe B). On observe pour ces deux cas la règle de sélection:

$$\begin{aligned}\Delta\Lambda &= 0, \pm 1 \\ \Delta S &= 0\end{aligned}\tag{2.7}$$

de plus, pour une transition $\Sigma \leftrightarrow \Sigma$ on observe

$$\begin{aligned}\Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^+, \Sigma^- \leftrightarrow \Sigma^- &\text{ permise} \\ \Sigma^+ \leftrightarrow \Sigma^- &\text{ interdite}\end{aligned}\tag{2.8}$$

Pour le cas a de Hünd, le nombre quantique Σ (a ne pas confondre avec l'état électronique Σ tel que $\Lambda = 0$) est défini. Si les deux états de la transition appartiennent au cas a de Hünd on observe la règle de sélection

$$\Delta\Sigma = 0\tag{2.9}$$

en tenant compte des règles de sélection (2.7) et (2.8) on obtient la règle de sélection

$$\begin{aligned}\Delta\Omega &= 0, \pm 1 \\ \Delta J = 0 & \text{ interdit pour } \Omega = 0 \leftrightarrow \Omega = 0\end{aligned}\quad (2.10)$$

Pour le cas *b* de Hünd le nombre quantique Σ n'est plus défini. Si les deux états de la transition appartiennent au cas *b* de Hünd on observe la règle de sélection

$$\begin{aligned}\Delta N &= 0, \pm 1 \\ \Delta N = 0 & \text{ interdit pour } \Sigma \leftrightarrow \Sigma\end{aligned}\quad (2.11)$$

Probabilités de transitions diatomiques

L'intensité d'émission intégrée pour une ligne correspondant à la transition d'un état supérieur *u* vers un état inférieur *l* s'écrit de la façon usuelle:

$$\varepsilon = \frac{n_u A_{ul} \Delta E_{ul}}{4\pi} \quad (2.12)$$

On va s'intéresser ici au calcul des probabilités de transition A_{ul} .

On peut a priori admettre la séparation des modes électroniques, de vibration et de rotation d'une molécule diatomique (voir annexe B). Néanmoins, il a été établi que les configurations électroniques et vibrationnelles étaient intrinsèquement liées d'après les différentes courbes de potentiel de la molécule. Il a aussi été établi que les différentes configurations électroniques avaient une influence sur le mode de vibration lorsque l'on prenait en compte les couplages avec le mouvement de rotation dus au mouvement de spin des électrons.

La probabilité de transition A_{ul} peut alors se décomposer comme le produit :

$$A_{ul} = A_{e''v''}^{e'v'} \cdot A_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'}$$

La composante vibronique $A_{e''v''}^{e'v'}$ de la probabilité de transition peut être exprimée en fonction de son moment de transition vibronique. En employant le nombre d'onde $\bar{\nu}$ en lieu de la fréquence ν , l'expression résultante s'écrit dans le système d'unités atomique¹ :

$$A_{e''v''}^{e'v'} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3hc^3} \frac{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{(2 - \delta_{0,\Lambda'})} \left(R_e^{v'v''}\right)^2$$

Le moment de transition vibronique $\left(R_e^{v'v''}\right)^2$ ne peut usuellement être résolu pour chaque transition multiplet. Une valeur moyenne de la transition $\sum \left(R_e^{v'v''}\right)^2$ est plutôt utilisée. On a alors :

1. Le terme $4\pi\epsilon_0$ a une valeur unitaire dans le système d'unités atomique et n'apparaît pas explicitement dans l'expression.

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM 37

$$\left(R_e^{v'v''}\right)^2 \cong \frac{\sum \left(R_e^{v'v''}\right)^2}{(2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})(2S+1)} \quad (2.13)$$

La probabilité de transition rotationnelle pour un état électronique donné est quant à elle obtenue en ayant recours aux facteurs de Hönl-London:

$$A_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'} = \frac{S_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'}}{2J'+1}$$

en adoptant la règle de normalisation

$$\sum_{J''} S_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'}(J') = (2J'+1)$$

on peut alors écrire :

$$A_{ul} = \frac{64\pi^4 \bar{\nu}^3}{3hc^3} \frac{\sum \left(R_e^{v'v''}\right)^2}{(2 - \delta_{0,\Lambda'}) (2S+1)} \frac{S_{\Lambda''J''}^{\Lambda'J'}}{2J'+1} \quad (2.14)$$

Les facteurs de Hönl-London ne dépendent que du type de transition électronique (${}^n\Lambda \leftrightarrow {}^n\Lambda$). L'expression des différents facteurs de Hönl-London pour chaque transition est présentée dans l'annexe E.

Calcul du moment de transition vibronique

Un paramètre très important pour le calcul des probabilités de transition d'après l'Eq. 2.14 est le moment de transition vibronique. Rigoureusement, ce moment de transition se calcule pour chaque transition vibronique en fonction du moment de transition électronique et les fonctions d'onde des états vibroniques haut et bas d'après la relation

$$\left(R_e^{v'v''}\right)^2 = \left(\int \psi_{v'}(r) R_e(r) \psi_{v''}(r) dr\right)^2 \quad (2.15)$$

Des expressions pour le moment de transition électronique peuvent être trouvées dans la littérature pour chaque type de transition dipolaire électronique. Les fonctions d'ondes des différents niveaux vibroniques peuvent être déterminés en solvant l'équation de Schrödinger pour les courbes de potentiel des états vibroniques considérés. La méthode utilisée pour déterminer ces fonctions d'onde est décrite dans l'annexe D.

L'approximation r-centroïde Dans l'approche r-centroïde [4, 5, 6], lorsque le moment de transition électronique admet une variation polynomiale en fonction de la distance internucléaire r , l'Eq. 2.15 peut être approchée par

$$\left(R_e^{v'v''}\right)^2 = [R_e(\bar{r}_{v'v''})]^2 \left(\int \psi_{v'}(r) \psi_{v''}(r) dr\right)^2 \quad (2.16)$$

où le deuxième terme est appelé de facteur de Franck–Condon. Le moment r-centroïde est quant à lui défini par

$$\bar{r}_{v'v''} = \frac{\int \psi_{v'}(r)r\psi_{v''}(r)dr}{\int \psi_{v'}(r)\psi_{v''}(r)dr} \quad (2.17)$$

où l'on considère que l'approximation

$$\overline{r_{v'v''}^n} = \frac{\int \psi_{v'}(r)r^n\psi_{v''}(r)dr}{\int \psi_{v'}(r)\psi_{v''}(r)dr} \cong (\bar{r}_{v'v''})^n \quad (2.18)$$

est respectée pour une large gamme de conditions de façon à ce que pour un moment de transition électronique ayant une variation de type polynomiale, l'Eq. 2.15 peut être approchée par l'Eq. 2.16.

L'approximation r-centroïde permet de calculer les moments de transitions électroniques sans résoudre l'équation 2.15, en s'aidant uniquement de valeurs de moments r-centroïde et de facteurs de Franck–Condon publiés, ainsi que du moment de transition électronique.

Calcul du moment de transition électronique

La mise au point d'une base de données spectrale précise concernant le calcul des probabilités de transition radiatives exige la prise en compte de valeurs précises du moment de transition électronique qui n'est pas calculé directement, mais issu de références bibliographiques. Il est alors nécessaire de connaître les différentes méthodes utilisées pour déterminer cette grandeur, de façon à choisir un jeu de données le plus précis possible.

Le moment de transition électronique est calculé en résolvant l'équation de Schrödinger du système molécule–électrons. Les différentes méthodes et approches pour la résolution de cette équation sont succinctement décrites ici.

L'hamiltonien de l'équation de Schrödinger (voir Eq. B.4) s'écrit pour une molécule, en négligeant les termes de structure fine [7] :

$$H = - \sum_i^n \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla_{el}^2)_i - \sum_j^N \frac{h^2}{8\pi^2 M_j} (\nabla_{nuc}^2)_j + V_{nuc-nuc} + V_{nuc-el} + V_{el-el} \quad (2.19)$$

En tenant compte de l'hypothèse de Born–Oppenheimer, l'hamiltonien total peut être séparé en un terme nucléaire et un terme électronique. La détermination des différentes configurations électroniques d'une molécule dépend alors exclusivement de la partie électronique du hamiltonien qui s'exprime

$$H_{el} = - \sum_i^n \frac{h^2}{8\pi^2 m_e} (\nabla_{el}^2)_i + V_{nuc-el} + V_{el-el} \quad (2.20)$$

La solution de l'équation de Schrödinger en employant cet hamiltonien permet alors de connaître l'énergie des différentes configurations orbitales de la molécule.

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM 39

La théorie de base est celle du champ consistant de Hartree–Fock [8, 9, 10] (Hartree–Fock SCF en anglais). On admet dans cette approche que la fonction d’onde électronique du système peut être considérée comme la résultante de la somme de fonctions d’onde individuelles pour chaque électron :

$$\psi(\dots, (x_{el})_i, (y_{el})_i, (z_{el})_i, \dots) = \prod_{i=1}^n \psi_i((x_{el})_i, (y_{el})_i, (z_{el})_i) \quad (2.21)$$

où chaque fonction d’onde ψ_i est appelée d’orbitale. Pour une molécule, ces orbitales correspondent à une somme d’orbitales atomiques, appelé de ”jeu de base” :

$$\psi_i((x_{el})_i, (y_{el})_i, (z_{el})_i) = \sum_j c_{i,j} \phi_j((x_{el})_i, (y_{el})_i, (z_{el})_i) \quad (2.22)$$

et la précision des résultats obtenus dépendra du nombre d’orbites de base prises en compte.

L’interaction de chaque électron avec les autres est traitée de façon moyennée. En effet, dans l’expression de l’hamiltonien moléculaire (Eq. 2.20), le terme V_{el-el} dépend en toute rigueur des coordonnées instantanées de deux électrons, ce qui pose des problèmes pratiques pour le calcul des configurations électroniques.

Cette approche demande de connaître le potentiel dû aux autres électrons, mais celui-ci n’est pas initialement connu. Des configurations orbitales initiales doivent ainsi être estimées et modifiées itérativement jusqu’à ce que des solutions consistantes soient obtenues. Par conséquent, la convergence de cette méthode ne peut pas être garantie dans tous les cas. Des méthodes de sélection d’orbitales existent pour accélérer la convergence et améliorer la précision des fonctions d’ondes obtenues. Les deux méthodes les plus utilisées sont la méthode multi-configuration SCF [11] (MCSCF), et la méthode d’espace actif complet SCF [12] (CASSCF).

Dans les approches décrites précédemment, le mouvement des particules est traité de façon indépendante et la corrélation instantanée du mouvement des électrons est négligée. Des différentes méthodes existent alors pour prendre en compte l’énergie de cette corrélation. On peut citer entre autres la méthode d’interaction de configuration [13] (CI), et la méthode multi-référence d’interaction de configuration [14] (MRCI).

Toutes ces méthodes sont très exigeantes en temps de calcul, mais elles sont désormais très performantes pour déterminer la structure électronique des molécules. Pour plus d’informations sur ces méthodes, le lecteur peut se référer à des ouvrages de référence comme [15].

On peut alors déterminer les courbes de potentiel de chaque état électronique en mettant en oeuvre le calcul de structure électronique pour des différentes distances internucléaires du noyau r considérées et en déterminant les énergies des différentes configurations électroniques. Néanmoins, une comparaison avec des courbes de potentiel reconstruites selon la méthode RKR (voir annexe D) montre que la précision des courbes de potentiel reconstruites d’après des mesures expérimentales de niveaux d’énergie vibroniques reste supérieure à ce jour. Cependant, ces méthodes permettent de reproduire les courbes de potentiel sur

toute la gamme de distances internucléaires r alors que la méthode RKR ne peut reconstruire les courbes de potentiel que sur une gamme restreinte où des transitions radiatives sont observées. Il faut alors extrapoler ces courbes pour les autres distances internucléaires, ce qui est moins précis que la méthode du calcul théorique des courbes de potentiel.

Finalement, en connaissant les configurations orbitales pour des différentes distances internucléaires, le moment dipolaire électronique peut être déterminé en fonction de r en utilisant de telles méthodes "ab-initio". Le moment de transition électronique est alors déterminé tout simplement en prenant en compte les moments dipolaires électroniques des états haut et bas de la transition.

Une autre méthode consiste à mesurer expérimentalement le moment de transition électronique. Cette technique a été exclusivement utilisée pour le calcul des moments de transition électroniques avant l'avènement des méthodes "ab-initio" mises en oeuvre sur des moyens de calcul assez puissants et peut donner des résultats satisfaisants à condition que les conditions de l'expérience soient connues avec une très grande précision.

Ainsi il faut :

1. Étalonner très minutieusement le dispositif optique de mesure de façon à obtenir l'intensité absolue de chaque bande vibronique;
2. Connaître exactement le volume de gaz mesuré et s'assurer que les propriétés de ce gaz sont homogènes dans ce volume.
3. S'assurer que la pression du gaz est assez élevée pour que les niveaux internes de l'espèce étudiée soient à l'équilibre de Boltzmann;
4. S'assurer que le signal mesuré est suffisamment élevé pour des transitions faibles.

Si ces conditions sont remplies, on peut alors remonter au moment de transition électronique, en partant de l'équation 2.12 et en ayant connaissance très précise du peuplement des états radiatifs. On s'aide alors de l'équation 2.1.2 pour remonter au moment de transition électronique $(R_e^{v'v''})^2$ à partir du coefficient d'Einstein vibronique $A_{e'v''}^{e'v'}$. Pour chaque transition entre deux bandes vibroniques dont le moment de transition est alors connu, on associe alors une valeur r-centroïde, en s'aidant de l'approximation r-centroïde, et on reconstruit alors le moment de transition électronique pour la gamme de distances internucléaires correspondant aux transitions mesurées.

On obtient dans ce cas un moment de transition électronique de résolution moyenne qu'il faut extrapoler pour d'autres distances internucléaires. Cependant, la gamme de distances internucléaires déterminée expérimentalement suffit pour recalculer et extrapoler les moments de transition vibroniques pour toute la gamme de transitions observables. Un exemple de détermination expérimentale du moment de transition électronique peut être trouvé dans [16].

La comparaison entre moments de transition électroniques mesurés et calculés montre des écarts plus ou moins élevés selon la précision des mesures expérimentales. En général il est préférable de se fier aux résultats issus de calculs "ab-initio" puisque les écarts dus à l'emploi de différents modèles et méthodes numériques sont en général moins élevés. Un excellent article décrivant

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM 41

les conventions utilisées pour le calcul du moment de transition électroniques et proposant des recommandations de moment de transition électroniques pour 128 transitions peut être trouvé dans [17].

Convention pour la définition des moments de transition électroniques

Les moments de transition électronique sont à présent définis en accord avec les recommandations de Whiting [18], ce qui évite les confusions liées à la comparaison des anciens moments de transition, qui étaient souvent définis de manière différente.

On observe ainsi les conventions :

$$R_e(r) = \langle \Lambda' S' \Sigma' | \mu_z | \Lambda'' S'' \Sigma'' \rangle \quad (2.23)$$

pour des transitions parallèles ($\Delta\Lambda = 0$)

$$R_e(r) = \left\langle \Lambda' S' \Sigma' \left| \frac{1}{\sqrt{2}} (\mu_x \pm i\mu_y) \right| \Lambda'' S'' \Sigma'' \right\rangle \quad (2.24)$$

pour des transitions perpendiculaires ($\Delta\Lambda = \pm 1$)

où μ_x , μ_y , μ_z représentent les projections du moment dipolaire électronique de la molécule dans le système de coordonnées moléculaire.

2.1.3 Transitions lié-lié polyatomiques

Les règles de sélection et la méthode de calcul de l'intensité des transitions rovibrationnelles entre deux états discrets pour des molécules polyatomiques linéaires comme le CO_2 sera présentée dans cette section.

Règles de sélection des transitions rovibrationnelles polyatomiques

Les règles de sélection vibrationnelles imposent:

1. $\Delta v_2 + \Delta v_3$ impair et $\Delta \ell_2 = \pm 1$ pour des bandes perpendiculaires;
2. $\Delta v_2 + \Delta v_3$ impair et $\Delta \ell_2 = 0$ pour des bandes parallèles.

Les règles de sélection rotationnelles imposent à l'identique des transition diatomiques:

$$\Delta J = 0, \pm 1$$

Probabilités de transitions rovibrationnelles polyatomiques

Le calcul des intensités de raies polyatomiques procède d'une façon similaire au calcul des intensités de raies diatomiques présenté dans la section 2.1.2. La méthode présentée ici est applicable au calcul des transitions rovibrationnelles de CO_2 .

Le coefficient d'émission pour une transition polyatomique s'écrit de façon similaire à l'Eq. 2.12 :

$$\varepsilon_\nu = \frac{1}{4\pi} n_{v',J'} A_{v',v''} S_{\ell'',J''}^{\ell',J'} F_{J',J''} h\nu \quad (2.25)$$

où le terme additionnel $F_{J',J''}$ désigne les facteurs de Herman–Wallis, qui prennent en compte les interactions de vibration-rotation (voir [3], p. 110).

Le coefficient d'Einstein pour une transition purement vibrationnelle s'exprime en fonction du carré du moment de transition vibrationnel $(R_{v'v''})^2$ d'après la relation

$$\begin{aligned} A_{v'v''} &= \frac{64\pi^4}{3hc^3} \nu_{v'v''}^3 \frac{(2 - \delta_{0,\ell'})}{(2 - \delta_{0,\ell''})} (R_{v'v''})^2 \\ &= 2.026 \cdot 10^{-6} \bar{\nu}_{v'v''}^3 \frac{(2 - \delta_{0,\ell'})}{(2 - \delta_{0,\ell''})} (R_{v'v''})^2 \end{aligned} \quad (2.26)$$

La détermination du paramètre $(R_{v'v''})^2$ étant fort complexe comme on l'a vu auparavant, on retrouve souvent des valeurs de l'intensité intégrée d'une bande de vibration $S_{v'v''}^o$ à une température de référence T_0 (habituellement 296 K) [19]. La valeur du moment dipolaire (en unités atomiques $(ea_0)^2$) peut alors être déterminée en fonction de ce paramètre d'après la relation [20, 21] :

$$(R_{v'v''})^2 I_a = \frac{3hc}{8\pi^3} 10^{43} \frac{S_{v'v''}^o}{\bar{\nu}_{v'v''}} \frac{Q_v^o}{(2 - \delta_{0,\ell'}) \exp\left(-\frac{hcE_{v'}}{k_B T_0}\right)} \frac{(ea_0)^2}{D^2} \quad (2.27)$$

Des expressions des coefficients de Hönl–London pour ces transitions rovibrationnelles d'après [22] sont présentées dans le tableau 2.4.

	$\Delta\ell = 0$	$\Delta\ell \neq 0$
P	$\frac{(J'' + \ell'')(J'' - \ell'')}{2J''}$	$\frac{(J'' - 1 - \ell'' \Delta\ell)(J'' - \ell'' \Delta\ell)}{2J''}$
Q	$\frac{(2J'' + 1)\ell''^2}{J''(J'' + 1)}$	$\frac{(J'' + 1 + \ell'' \Delta\ell)(J'' - \ell'' \Delta\ell)(2J'' + 1)}{2J''(J'' + 1)}$
R	$\frac{(J'' + 1 + \ell'')(J'' + 1 - \ell'')}{J'' + 1}$	$\frac{(J'' + 2 + \ell'' \Delta\ell)(J'' + 1 + \ell'' \Delta\ell)}{2(J'' + 1)}$

TAB. 2.4 – Facteurs de Hönl–London pour des transitions rovibrationnelles parallèles et perpendiculaires de CO_2

Finalement, les coefficients de Herman–Wallis peuvent être développés selon les expansions polynomiales suivantes:

$$\begin{aligned} \text{P branch: } & (1 - A_1 J'' + A_2 J''^2 - A_3 J''^3)^2 \\ \text{Q branch: } & (1 + A_Q J''(J'' + 1))^2 \\ \text{R branch: } & (1 + A_1(J'' + 1) + A_2(J'' + 1)^2 + A_3(J'' + 1)^3)^2 \end{aligned}$$

Des valeurs pour les différents coefficients $A_{1,2,3,Q}$ étant tablées pour chaque bande vibrationnelle.

2.1.4 Phénomènes d'élargissement de raies

Dans la pratique, le rayonnement discret n'est pas observé sous la forme de "Diracs", et les raies observées sont élargies.

Tout d'abord, les états liés ne sont pas en toute rigueur stationnaires. En effet, d'après le principe d'incertitude de Heisenberg on a

$$\Delta E \Delta t \geq \hbar \quad (2.28)$$

et on observe alors une incertitude sur les niveaux d'énergie, qui dépendra des durées de vie de ces niveaux. D'autres phénomènes, comme le phénomène de prédissociation pour des niveaux couplés à un continuum contribuent aussi à l'élargissement des valeurs d'énergie possibles pour ces niveaux. Ces phénomènes sont regroupés sous le nom d'*élargissement naturel*.

D'autre part, les énergies des niveaux peuvent être perturbées par des collisions avec d'autres particules. On distingue les collisions avec des particules identiques (*élargissement de résonance*), avec des particules neutres différentes (*élargissement Van der Waals*), ou avec des particules chargées (*élargissement Stark*). L'ensemble de ces phénomènes est regroupé sous le nom d'*élargissement collisionnel*.

Finalement, les particules rayonnantes ont des vitesses variables par rapport au référentiel d'observation. Ce phénomène est appelé d'*élargissement par effet Doppler*.

L'ensemble de ces phénomènes ne sera que succinctement décrit dans le cadre de ce mémoire, et des expressions des profils de raies et des largeurs de raie à mi-hauteur (en anglais *full width at half maximum* - FWHM) seront présentées pour chaque processus en unités cm^{-1} . Le lecteur pourra se référer à [23] pour une discussion plus complète sur les processus d'élargissement de raies.

Elargissements collisionnels

Des expressions simplifiées permettant de déterminer des largeurs de raie à mi-hauteur pour les différents processus d'élargissement sont présentées ici. Les profils d'élargissement de raies naturels et collisionnels sont toujours de type Lorentzien soit ²:

$$\ell(\bar{\nu}) = \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta \bar{\nu}_L} \right)^2} \quad (2.29)$$

la convolution de ces différents profils de raies Lorentz résultant des différents processus d'élargissement collisionnels est aussi représentée par un profil de Lorentz avec $(\Delta \bar{\nu}_L)_{tot} = \sum (\Delta \bar{\nu}_L)_i$ (voir annexe F).

². Nous négligerons dans le cadre de cette étude les déplacements de raies δ résultant des processus d'élargissement.

Élargissement naturel : La largeur de raie résultante de ce processus dépend du temps de vie radiatif du niveau τ . Elle est donnée par l'expression

$$\Delta\bar{\nu}_N = \frac{1}{4\pi c\tau} \quad (2.30)$$

Ce mécanisme d'élargissement peut être en général négligé. En effet, pour un temps de vie radiatif de 1 ns, ce qui est extrêmement bas, on obtient $\Delta\bar{\nu}_N = 0.005 \text{ cm}^{-1}$.

Élargissement collisionnel : Ce processus résulte des collisions entre les différentes particules d'un gaz. La largeur de raie équivalente se calcule selon la relation

$$\Delta\bar{\nu}_C = \frac{2\nu_{col}}{c} \quad (2.31)$$

avec

$$\nu_{col} = \frac{10^6}{n_i} \sum_j n_i n_j \pi (r_i[\text{m}] + r_j[\text{m}])^2 \sqrt{\frac{8k_B}{\pi} \mu_{i,j}} \quad (2.32)$$

Élargissement de résonance : Ce type d'élargissement est confiné à des lignes d'une espèce ayant un niveau haut ou bas relié au niveau plus bas de l'espèce par une transition dipolaire électrique (raie de résonance). Une expression proposée dans [2] est présentée sous forme remaniée

$$\begin{aligned} \Delta\lambda_R &= 1.2893 \cdot 10^{-45} \left(\frac{g_u}{g_l}\right)^{\frac{1}{2}} A_{ul} \lambda^2 \lambda_R^3 n_g \\ \Leftrightarrow \Delta\bar{\nu}_R &= 1.2893 \cdot 10^{-13} \left(\frac{g_u}{g_l}\right)^{\frac{1}{2}} A_{ul} \frac{1}{\bar{\nu}_R^3} n_g \end{aligned} \quad (2.33)$$

Une expression légèrement différente peut être trouvée dans [24]

Élargissement Van der Waals : Ce type d'élargissement est causé par des collisions avec des particules neutres qui n'ont pas de transition résonante avec la particule rayonnante. Une expression précise mais dont la mise en oeuvre est difficile est présentée dans [24]. Une expression simplifiée est proposée par [23]:

$$\Delta\bar{\nu}_W = 20(1.6 \cdot 10^{-33} \cdot 3^4)^{\frac{2}{5}} \left(\frac{3k_B T}{m}\right)^{\frac{3}{10}} \frac{1}{c} n \quad (2.34)$$

où $m = \frac{\rho}{n}$ est la masse moyenne de toutes les espèces et $n = n_e + \sum_i n_i$ est la densité de particules totale.

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM 45

Élargissement Stark : Ce type d'élargissement résulte des interactions entre les couches électroniques externes de l'espèce rayonnante et les espèces chargées dans un plasma. Les ions et les électrons du plasma peuvent induire un élargissement de raie, mais les électrons sont en pratique responsables de la majeure partie de l'élargissement en raison de leurs vitesses plus élevées. Ainsi on peut considérer que l'élargissement Stark de raies dépend de la densité électronique du plasma, mais aussi de sa température. Des tables de valeurs d'élargissement sont proposées dans [24] selon la formule

$$\Delta\lambda_S = f(T_e) \frac{n_e}{10^{16}} \quad (2.35)$$

Des expressions simplifiées de l'élargissement Stark valables pour des espèces hydrogénoïdes sont d'autre part présentées dans [23].

Élargissements Doppler

Les profils d'élargissement Doppler sont de type Gaussien et sont représentés par l'expression:

$$g(\bar{\nu}) = \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta\bar{\nu}_G} \right)^2 \right] \quad (2.36)$$

la convolution de ces différents profils de raies Doppler résultant des différents processus d'élargissement Doppler³ est aussi représentée par un profil de Doppler avec $(\Delta\bar{\nu}_G)_{tot} = \sum (\Delta\bar{\nu}_G^2)_i$ (voir annexe F).

Ce processus d'élargissement résulte des vitesses d'agitation thermique des espèces rayonnantes. Une molécule rayonnant à une fréquence ν_0 dans son plan de référence et s'approchant du plan d'observation à vitesse v émettra un rayonnement de fréquence $\nu = \nu_0 \left(1 + \frac{v}{c} \right)$ dans ce plan. Si on considère que les particules du gaz possèdent une fonction de distribution Maxwellienne avec une température caractéristique T , la largeur de raie s'écrit

$$\Delta\bar{\nu} = \bar{\nu}_0 \sqrt{8 \log 2 \frac{k_B T}{mc^2}} \quad (2.37)$$

Profil d'élargissement Voigt

La convolution des processus d'élargissement naturels, collisionnels et Doppler définis par des profils Lorentziens et Gaussiens est appelée de profil de Voigt soit:

$$\begin{aligned} v(x) &= \ell(x) \otimes g(x) \\ &= \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp \left\{ - [(\xi - x)^2 \ln 2] / \Delta\nu_G^2 \right\}}{\xi^2 + \Delta\nu_L^2} d\xi \\ x &= \nu - \nu_0 \end{aligned}$$

3. Outre le phénomène d'élargissement Doppler classique on peut retrouver des phénomènes de microturbulence, notamment dans le cadre de l'étude d'atmosphères stellaires.

Ce profil n'est pas intégrable analytiquement, et on doit soit intégrer l'expression numériquement, soit avoir recours à des méthodes approchées pour le calcul de ce profil.

Plusieurs méthodes pour la détermination de ce profil existent et la plupart de ces méthodes sont présentées dans [25]. Plus particulièrement, une expression semi-empirique a été proposée par Whiting dans [26]⁴:

$$v(\bar{\nu}) = C_1 e^{-4 \ln 2 D^2} + \frac{C_2}{1 + 4D^2} \dots + 0.016 C_2 \left(1 - \frac{\Delta \bar{\nu}_L}{\Delta \bar{\nu}_V}\right) \left(e^{-0.4 D^{2.25}} - \frac{10}{10 + D^{2.25}}\right) \quad (2.38)$$

avec

$$D = \frac{\bar{\nu} - \bar{\nu}_0}{\Delta \bar{\nu}_V}$$

$$\Delta \bar{\nu}_V = \frac{1}{2} \left(\Delta \bar{\nu}_L + \sqrt{\Delta \bar{\nu}_L^2 + 4 \Delta \bar{\nu}_G^2} \right)$$

$$C_1 = \frac{\left(1 - \frac{\Delta \bar{\nu}_L}{\Delta \bar{\nu}_V}\right)}{\Delta \bar{\nu}_V \left(1.065 + 0.447 \frac{\Delta \bar{\nu}_L}{\Delta \bar{\nu}_V} + 0.058 \frac{\Delta \bar{\nu}_L^2}{\Delta \bar{\nu}_V^2}\right)}$$

$$C_2 = \frac{\left(\frac{\Delta \bar{\nu}_L}{\Delta \bar{\nu}_V}\right)}{\Delta \bar{\nu}_V \left(1.065 + 0.447 \frac{\Delta \bar{\nu}_L}{\Delta \bar{\nu}_V} + 0.058 \frac{\Delta \bar{\nu}_L^2}{\Delta \bar{\nu}_V^2}\right)}$$

Cette expression a été analysée par Olivero dans [27] et sa précision par rapport à l'expression exacte a été estimée à 1 % minimum.

Une modification simple à la largeur Voigt a été proposée, ramenant la précision par rapport à l'expression exacte à 0.02 %:

$$\Delta \bar{\nu}_V = \frac{1}{2} \left(1.0692 \Delta \bar{\nu}_L + \sqrt{0.86639 \Delta \bar{\nu}_L^2 + 4 \Delta \bar{\nu}_G^2} \right)$$

Cette méthode présente l'avantage de s'affranchir d'une intégration numérique coûteuse en termes de temps de calcul tout en maintenant un niveau élevé de précision.

On peut finalement citer une méthode plus approchée d'interpolation polynomiale du profil de Voigt [28]. Cette méthode est moins précise que l'antérieure, mais plus rapide numériquement.

L'expression de Whiting adaptée par Olivero a été finalement été retenue dans le cadre du développement du code SESAM. En effet, on a une expression

4. Le terme $4 \ln 2$ peut être remplacé par 2.772 pour des raisons d'efficacité numérique.

2.1 Modèles de rayonnement mis en oeuvre dans le code SESAM 47

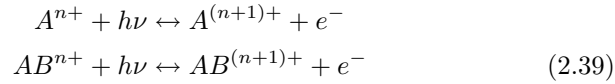
analytique dont l'écart de précision par rapport au profil exact est au moins d'un ordre de grandeur inférieur au écart de profil résultant des phénomènes d'élargissement collisionnels. Il faut aussi remarquer que dans le cadre d'un écoulement d'entrée atmosphérique, les pressions du gaz seront assez basses pour que le seul processus d'élargissement de raie devant être pris en compte soit l'élargissement Doppler. Néanmoins, en accord avec la démarche adoptée pour le développement du code SESAM, les processus d'élargissement collisionnels ont été inclus de façon à ne pas limiter la gamme d'applicabilité du code SESAM.

2.1.5 Modèles de rayonnement des transitions lié-libre

Le rayonnement lié-libre est issu de la transition depuis un état discret (lié) vers un continuum (libre). Le rayonnement émis ou absorbé lors de ce type de transitions sera continu à partir d'une certaine valeur de fréquence.

Ce type de rayonnement résulte de plusieurs types de transitions. Elles peuvent être groupées en trois catégories:

1. Les réactions de photoionisation et de recombinaison radiative



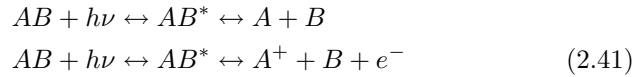
l'importance de la transition inverse pouvant être négligée dans la plupart des cas;

2. les réactions de photodétachement et photodétachement inverse



l'importance de la transition inverse pouvant être négligée dans la plupart des cas;

3. les réactions de photodissociation, photodissociation inverse, photoionisation dissociative et photoionisation dissociative inverse



l'importance des transitions inverses pouvant être négligée dans la plupart des cas.

Ces transitions prennent en compte le processus d'émission ou d'absorption d'un électron. La relation de conservation d'énergie implique (avec ΔE_i énergie d'ionisation de l'état atomique ou moléculaire)

$$h\nu = \Delta E_i + \frac{1}{2}m_e v^2 \quad (2.42)$$

ce qui explique pourquoi ce type de rayonnement ne sera observé qu'au dessus d'une fréquence précise.

Les modèles plus précis de ce type de rayonnement prennent en compte des sections efficaces σ pour le processus considéré relatives à chaque niveau interne de l'espèce atomique ou moléculaire considérée pour le calcul du coefficient d'absorption.

$$\alpha(\nu) = \left[\sum_i n_i \sigma_i(\nu) \right] \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T_e}\right) \right] \quad (2.43)$$

La détermination du coefficient d'absorption dépend ainsi seulement du peuplement des niveaux internes de l'espèce qui peut être calculé à l'équilibre d'après une distribution de Boltzmann ou en déséquilibre en utilisant un modèle spécifique.

Dans certains cas, seules des sections efficaces globales calculées à l'équilibre pour différentes températures T sont disponibles

$$\alpha(\nu)_T = n\sigma(\nu, T) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \right] \quad (2.44)$$

Il est alors nécessaire d'interpoler ces sections efficaces pour une température T calculée (en considérant un équilibre thermodynamique) de façon à obtenir le coefficient d'absorption global du processus.

Facteurs de Gaunt pour les transitions lié-libre

Une correction quantique au coefficient d'absorption classique est proposée dans la forme du facteur de Gaunt g_{bf} qui dépend de la température T du gaz, et de la fréquence ν de la transition. Ces facteurs sont couramment employés lors de l'analyse de rayonnement issu de plasmas stellaires à haute densité, et donc en équilibre thermodynamique. Ainsi, des expressions des facteurs de Gaunt sont proposées pour une température T globale du gaz. Les facteurs de Gaunt sont relativement proches de l'unité, et en général n'affectent pas sensiblement le calcul du coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$ des processus de photoionisation. Lorsque des données pour le calcul du facteur de Gaunt sont absentes pour des gammes de T et ν données, ce facteur est considéré comme unitaire. Dans notre cas où l'on ne considère a priori l'équilibre thermodynamique du gaz atteint, on assimile la température T employée dans les expressions à la température des électrons T_e . pour le calcul du facteur de Gaunt g_{bf} .

On détermine alors le coefficient d'absorption du processus d'après la relation :

$$\alpha(\nu)_{quantique} = \alpha(\nu) \cdot g_{bf}(\nu, T_e) \quad (2.45)$$

Relation entre coefficients d'émission et absorption pour des transitions lié-libre

Pour des processus lié-libre réversibles, les sections efficaces d'absorption et d'émission sont reliées par les relations de Milne [29, 30] :

$$\frac{\sigma_{bf}(\nu)}{\sigma_{fb}(\nu)} = \frac{1}{2} \left(\frac{m_e v_e c}{h\nu} \right)^2 \frac{g_i g_e}{g_n} \quad (2.46)$$

Si les vitesses de électrons suivent une distribution de Maxwell, on peut simplifier l'Eq. 2.46 en s'aidant de l'Eq. 1.5 :

$$\frac{\sigma_{bf}(\nu)}{\sigma_{fb}(\nu)} = \frac{g_i}{g_n} \frac{8k_B m_e c^2 T_e}{\pi h^2 \nu^2} \quad (2.47)$$

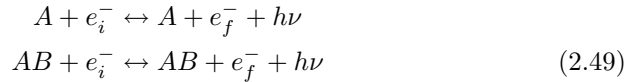
Le coefficient d'émission ε_ν peut alors être calculé de la façon usuelle :

$$\varepsilon_\nu = n_i n_e \sigma_{fb}(\nu) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T_e}\right) \right] \quad (2.48)$$

Dans le cas où la fonction de distribution de vitesses des électrons est Maxwellienne et où un équilibre d'ionisation (voir section 1.1.3) est atteint, on retrouve les relations identiques par rapport au rayonnement discret (Eqs. 2.2, 2.3 et 2.4) en remplaçant T par T_e dans les équations.

2.1.6 Modèles de rayonnement des transitions libre-libre

Le rayonnement libre-libre résulte des reactions de Bremsstrahlung et Bremsstrahlung inverse.



Comme pour le rayonnement lié-libre, le rayonnement libre-libre est continu, mais une fréquence de coupure n'est pas observée car les deux états initiaux et finals ne sont pas quantifiés. Lorsque la température des électrons T_e est en équilibre avec la température du gaz T , on parle alors de Bremsstrahlung thermique.

Les coefficients d'absorption pour les transitions libre-libre sont calculés d'une façon similaire aux transitions lié-libre en prenant en compte des valeurs de sections efficaces σ d'après la relation

$$\alpha(\nu) = n_e n \sigma(\nu, T_e) \left[1 - \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T_e}\right) \right] \quad (2.50)$$

Comme pour les transitions lié-libre, les sections efficaces d'absorption sont soit tablées pour des différentes régions spectrales, soit issues de relations semi-empiriques.

Facteurs de Gaunt pour les transitions libre-libre

Les mêmes commentaires que pour le facteur de Gaunt lié-libre g_{bf} s'appliquent pour le facteur de Gaunt libre-libre g_{ff} . On a de façon similaire :

$$\alpha(\nu)_{quantique} = \alpha(\nu) \cdot g_{ff}(\nu, T_e) \quad (2.51)$$

Relation entre coefficients d'émission et absorption pour des transitions lié-libre

Les coefficients d'émission ε_ν et d'absorption $\alpha(\nu)$ peuvent être déterminés d'après la loi de Kirchoff dès lors que la fonction de distribution d'énergie des électrons est Maxwellienne, et on retrouve aussi les relations identiques par rapport au rayonnement discret (Eqs. 2.2, 2.3 et 2.4) en remplaçant T par T_e dans les équations.

2.2 Description du code SESAM

Le code SESAM est un code de calcul "raie-par-raie" développé en code MATLAB, et compilable en code C. Il a pour objectif de simuler le rayonnement discret et continu des espèces monoatomiques et polyatomiques, neutres et chargées présentes dans un gaz à haute température.

Le code est séparé en un module d'excitation et un module radiatif. Le module d'excitation calcule le peuplement des différents niveaux des transitions radiatives et les transmet au module radiatif qui calcule les coefficients d'émission et d'absorption pour chaque transition, ainsi que les coefficients d'émission et d'absorption totaux du gaz. La prise en compte des paramètres de calcul s'effectue par fichiers d'input, et le code peut ainsi facilement être couplé à un code de calcul hydrodynamique. Une interface graphique indépendante du code et modifiant uniquement les fichiers d'input a été mise au point pour permettre une utilisation découplée du code. La base de données spectrale du code est aussi prise en compte par des fichiers texte, et elle est entièrement définissable et parameterizable par l'utilisateur. Le code n'est ainsi pas restreint au calcul des transitions prises en compte dans sa base de données spectrale, mais peut être utilisé pour la simulation de toute transition radiative⁵, dès-lors qu'un jeu de données est défini par l'utilisateur. Un schéma de la structure du code est présenté dans la Fig. 2.1.

Le développement d'un code de calcul "raie-par-raie" répond principalement à des critères de précision, puisque cette approche simule de manière exacte les phénomènes physiques de rayonnement. Elle est de ce fait supérieure aux méthodes approchées (modèles de bandes) de simulation de rayonnement.

Deux autres critères deviennent très vite essentiels dès-lors que l'on se propose de simuler des phénomènes radiatifs à large échelle (spatiale et spectrale). Ce sont les critères de temps de calcul et de taille de la maille spectrale calculée. Il est alors nécessaire de définir des stratégies de calcul adaptées pour pouvoir répondre de façon raisonnable au premier et aux deux derniers critères, ces deux groupes de critères étant incompatibles entre eux.

5. Des adaptations mineures au code doivent toutefois être prises en compte pour simuler quelques transitions continuum.

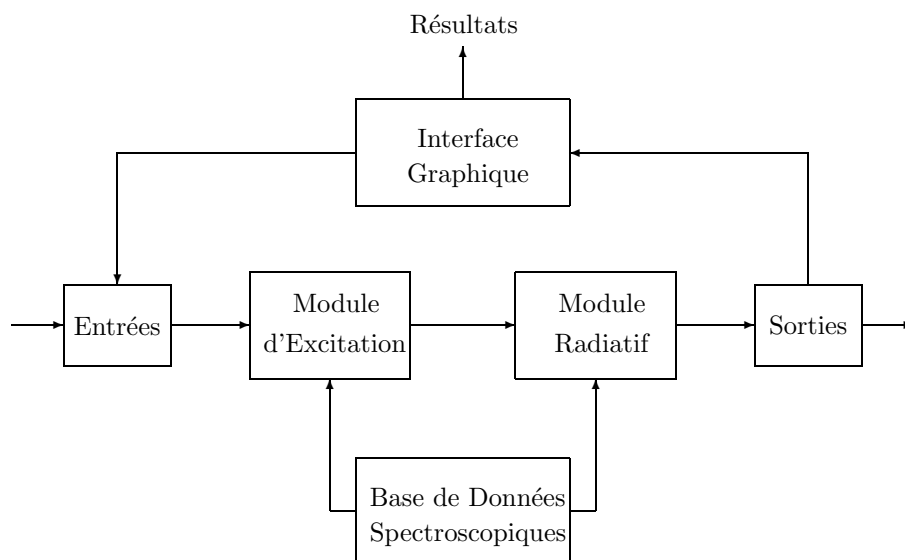


FIG. 2.1 – Structure du code SESAM

Pour répondre au critère de précision des résultats, le choix a été fait de prendre en compte la structure fine des spectres moléculaires dans la simulation spectrale du rayonnement. Ainsi, le code SESAM est capable de simuler toute transition singulet, doublet et triplet entre les états Σ et Π pour le cas intermédiaire $a - b$ de Hünd (un cas intermédiaire entre le cas a et b de Hünd correspond dans la pratique à la quasi-totalité des transitions dipolaires diatomiques). La transition doublet ${}^2\Delta - {}^2\Pi$ dans le cas intermédiaire de Hünd a aussi été incluse pour permettre la simulation du système radiatif NO β' ⁶. Il est rappelé que les facteurs de Hönl-London utilisés dans le code sont listés dans l'annexe E. Aussi, le dédoublement- Λ des transitions ${}^3\Pi - {}^3\Pi$ des bandes de Swan de C_2 est aussi pris en compte, puisque des constantes spectroscopiques tenant compte de ce dédoublement sont disponibles (voir section 2.3).

La prise en compte de la structure fine du rayonnement moléculaire dans le code SESAM permet d'obtenir des résultats avec des précisions spectrales inférieures au cm^{-1} . Lorsque l'utilisateur ne souhaite pas prendre en compte cette structure fine (calculs à moyenne résolution), les transitions en question pourront être traitées comme des transitions singulet.

L'opération la plus coûteuse en termes de temps de calcul et taille mémoire nécessaire est le calcul du profil d'une raie. Comme il l'a déjà été commenté auparavant, le profil pris en compte dans le code de calcul est le profil Voigt, ce qui permet de calculer le rayonnement d'un gaz dans une large gamme de conditions (et notamment à haute pression). Une attention tout particulière a

6. Des constantes de structure fine n'étant pas disponibles pour simuler le dédoublement de spin de l'état $d^3\Delta_i$ de la transition ${}^3\Delta - {}^3\Pi$ du système CO triplet, celle-ci a été traitée comme une transition singulet ${}^1\Delta - {}^1\Pi$.

été accordée au calcul de ce profil de raie, et l'approche développée sera décrite en détail ici. Il est aussi utile de pouvoir réduire le nombre de raies à calculer à un strict minimum. Des stratégies de réduction du calcul du nombre de raies ont été mises en oeuvre et seront aussi détaillées dans ce chapitre.

2.2.1 Calcul des positions de raies

Trois approches différentes peuvent être employées pour le calcul des énergies des états initiaux et finaux dont dépendra la position d'une raie :

L'approche la plus commune consiste à prendre en compte les constantes spectroscopiques d'équilibre pour chaque niveau électronique sous forme de coefficients de Klein–Dunham. Le calcul de tous les niveaux rovibroniques de cet état procède de ces constantes spectroscopiques, mais il faut connaître le domaine de validité de ces constantes et procéder à des extrapolations avec quelques précautions.

La seconde approche prend en compte des constantes spectroscopiques par niveau vibrationnel et permet de déterminer les sous-niveaux de rotation pour chaque niveau de vibration considéré. Cette approche est en général plus précise mais reste limitée au nombre de niveaux de vibration inclus dans la base de données.

La troisième, la plus précise, consiste à résoudre la matrice hamiltonienne pour chaque état rovibronique. Néanmoins cette approche demande à diagonaliser systématiquement une matrice hamiltonienne pour chaque niveau considéré, et entraîne une augmentation conséquente des temps de calcul.

Cette dernière approche est souvent utilisée pour la mise au point de bases de données de raies spectrales où la position de chaque raie individuelle est référencée. C'est notamment le cas de la base de données HITRAN [31] qui propose une liste de plusieurs millions de raies pour le calcul d'opacités spectrales de l'atmosphère terrestre.

Toutefois, cette approche aboutit à une base de données de taille considérable, ce qui rend sa gestion très délicate. Il est alors difficile de connaître l'origine des données des positions de raies et d'opérer des modifications de celle-ci (et notamment en y incluant des raies a priori négligées). Par conséquent, cette approche n'est pas considérée dans le cadre de notre étude.

Constantes spectroscopiques d'équilibre

Les routines de calcul de positions de raies ont été implémentées avec grand soin dans le code SESAM. Ainsi, selon les recommandations présentées au chapitre B, les positions de raies sont calculées en utilisant des matrices de Klein–Dunham, et en sélectionnant des constantes spectroscopiques adéquates. Cette sélection de constantes spectroscopiques représente une composante essentielle de la mise au point d'un code de calcul "raie-par-raie".

Un exemple peut être présenté avec le calcul de l'émission du Système CN Violet $\Delta v = 0$. Il présente l'avantage d'avoir une structure telle que l'émission de plusieurs têtes de bande vibrationnelles (du niveau $v=0$ à 5) sont observées

clairement sur une gamme spectrale restreinte. D'autre part, ce système est très émissif et il a été étudié par plusieurs équipes depuis plus d'une cinquantaine d'années, et de nombreux jeux de constantes spectroscopiques ayant été publiés. Il est tout naturellement adapté pour être le sujet d'une étude comparative entre jeux de constantes spectroscopiques.

Un spectre de ce système a été enregistré à basse résolution (FWHM=1 Å) dans le moyen d'essai arc-jet SR5 (qui sera décrit en détail au chapitre 3) pour un plasma N₂-CH₄. Un équilibre de Boltzmann pour les niveaux de vibration et rotation est atteint dans ce cas, avec $T_{vib} = 10800 \pm 100$ K, $T_{rot} = 4900 \pm 100$ K, et ce spectre peut servir de référence pour comparer la précision des constantes spectroscopiques de calcul de position de raies.

Ainsi, ce spectre a été simulé en utilisant plusieurs jeux de constantes spectroscopiques. Des spectres utilisant des jeux de constantes spectroscopiques proposées par Herzberg [3], Huber [32], Cerny [33], Ito [34], et Prasad [35] sont comparées au spectre mesuré dans la Fig. 2.2. Les coefficients d'Einstein sont calculés d'après une méthode qui sera présentée plus en avant.

On constate aisément que des écarts importants sur les positions des têtes de bandes de vibration sont observés selon le jeu de constantes spectroscopiques employé. On vérifie que les jeux de constantes plus anciens sont incapables de reproduire adéquatement les superpositions des têtes de bandes 4-4 et 5-5. L'introduction plus récente de techniques modernes de mesure par spectrométrie de Fourier sur des spectres a permis d'obtenir des mesures de spectres très fines. Parallèlement, les mesures spectroscopiques sont de plus en plus menées sur des gaz où les températures de translation-rotation sont maintenues à des valeurs très basses de façon à éviter une grande partie des superpositions de bandes vibrationnelles, mais aussi pour réduire les élargissements de raie par effet Doppler et obtenir des raies très fines. Ces nouvelles techniques ont permis d'obtenir des constantes spectroscopiques d'une précision plus élevée, et ceci est illustré par le jeu de constantes de Prasad, qui a été obtenu dans les conditions décrites précédemment, et qui est le seul à pouvoir reproduire avec précision le spectre mesuré.

Toutefois, ces nouvelles techniques de mesure posent un problème pour les simulations spectrales à haute température. Les jeux de constantes rotationnelles sont interpolés sur un nombre restreint de raies (issues de transitions depuis des niveaux de rotation où typiquement $J \leq 20$) en raison de la température de rotation peu élevée des spectres analysés, et cette interpolation ne sera évidemment pas adaptée au calcul de raies issues de niveaux de rotation plus élevés comme dans le cas d'un spectre typique d'une entrée atmosphérique. Ainsi, dans certains cas, la situation peut se produire où des jeux de données mesurés à plus basse résolution, mais interpolés sur un plus grand nombre de raies, se révéleront plus adaptés qu'un jeu de constantes plus récent, mais interpolé sur un nombre de raies plus restreint [36]. Ainsi, comme on le verra plus en avant, le jeu de constantes spectroscopiques proposé par Prasad ne sera finalement pas pris en compte pour la base de données du code SESAM, car il ne s'avère pas assez précis à plus haute résolution (FWHM < 1 Å).

Constantes spectroscopiques par niveau de vibration

Dans certains cas, il peut s'avérer qu'un jeu de constantes d'équilibre (matrice de Klein-Dunham) ne soit plus adapté, et qu'il soit nécessaire d'avoir re-

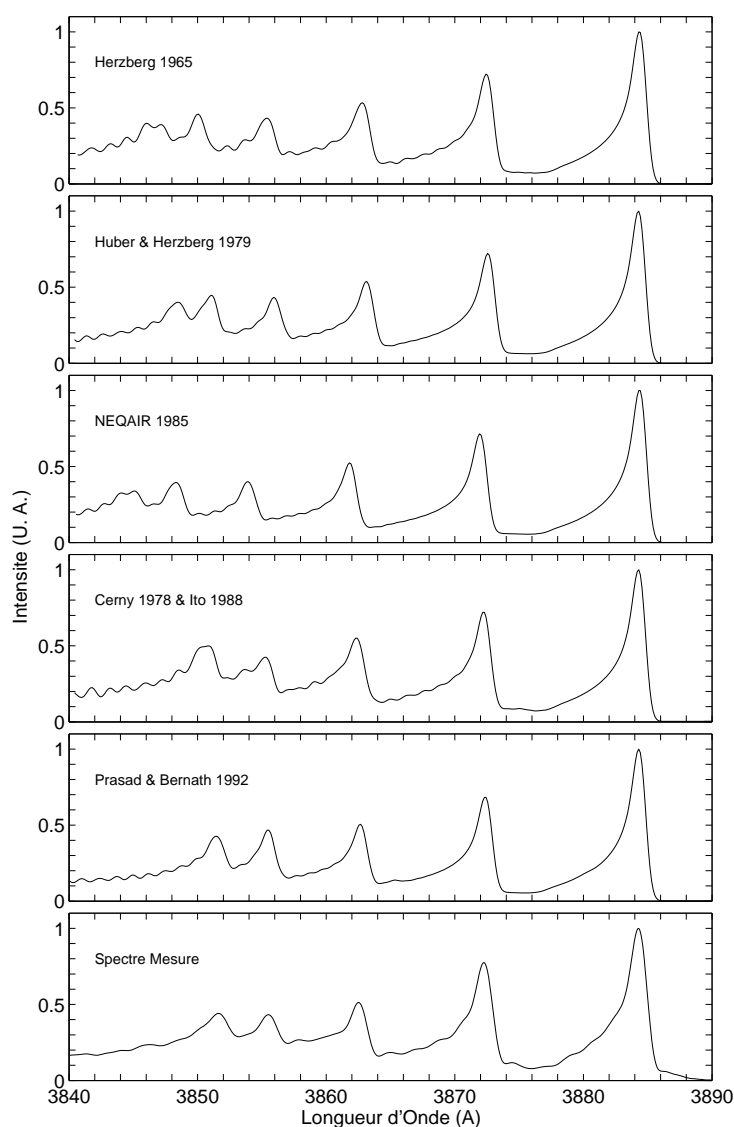


FIG. 2.2 – Comparaison entre le spectre du Système CN Violet $\Delta v=0$ mesuré dans un plasma N_2-CH_4 dans le moyen d'essai SR5, et des spectres simulés d'après des différents jeux constantes spectroscopiques

cours à un jeu de constantes spectroscopiques défini par niveau de vibration (avec les constantes spectroscopiques $G(v)$, B_v , D_v , H_v , etc... définies explicitement).

Un exemple peut être présenté pour le cas de la simulation de l'émission des Bandes de Swan de C_2 . Des constantes par niveau jusqu'à $v=9$ ont été proposées par Phillips [37] pour ce système radiatif. Des constantes à l'équilibre ont alors été déterminées d'après ce jeu de constantes par niveau. Les spectres d'émission des Bandes de Swan C_2 mesurés dans le moyen d'essai SR5 sont fortement

perturbés comme on le vérifiera au chapitre 3. Ainsi, un spectre mesuré par P. Boubert dans une torche ICP à basse pression a été pris en compte pour mener une comparaison avec deux spectres simulés en utilisant les constantes spectroscopiques par niveau proposées par Phillips et les constantes à l'équilibre interpolées. Les coefficients d'Einstein sont calculés à l'identique du spectre du Système CN Violet. La comparaison entre ces deux spectres simulés et le spectre expérimental est présentée dans la Fig. 2.3

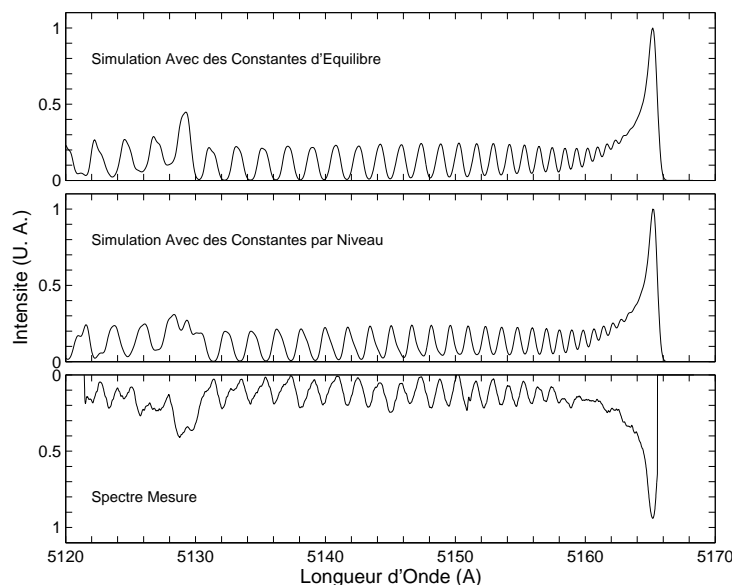


FIG. 2.3 – Comparaison entre le spectre des Bandes de Swan de C_2 $\Delta v=0$ mesuré dans un plasma CO_2-N_2 dans une torche ICP et des spectres simulés d'après des jeux de constantes spectroscopiques par niveau et à l'équilibre

On vérifie que le spectre calculé d'après les constantes d'équilibre ne reproduit pas le spectre expérimental aussi précisément que le spectre calculé d'après les constantes par niveau. Notamment, la tête de bande 1–1 n'est pas reproduite avec précision en employant des constantes d'équilibre.

Ceci n'est pas surprenant. En effet, une analyse des constantes rotationnelles par niveau B_v et de leur interpolation par une expression $B_v = \sum_{i=0} Y_{1i} (v + 1/2)^i$ montre que, au contraire des niveaux $a^3\Pi$, les niveaux $d^3\Pi$ ne peuvent être correctement interpolés par une expression de ce type. En effet, comme l'a vérifié Phillips [37], les niveaux vibrationnels supérieurs ($v \geq 5$) de l'état électronique $d^3\Pi$ sont perturbés. Une analyse de cette perturbation vibrationnelle sera présentée plus en avant de ce chapitre. Dans la pratique, cette perturbation se traduit par un changement de tendance des constantes spectroscopiques par niveau. Ce comportement est bien illustré par le tracé dans la Fig. 2.4 des constantes spectroscopiques par niveau B_v pour les deux états électroniques des bandes de Swan. Ces jeux de constantes ont été interpolés par une expression polynomiale d'ordre 4, et les écarts entre les valeurs exactes et interpolées pour chaque niveau v sont reportés dans la figure 2.4.

On constate alors que, à l'instar des constantes spectroscopiques B_v du ni-

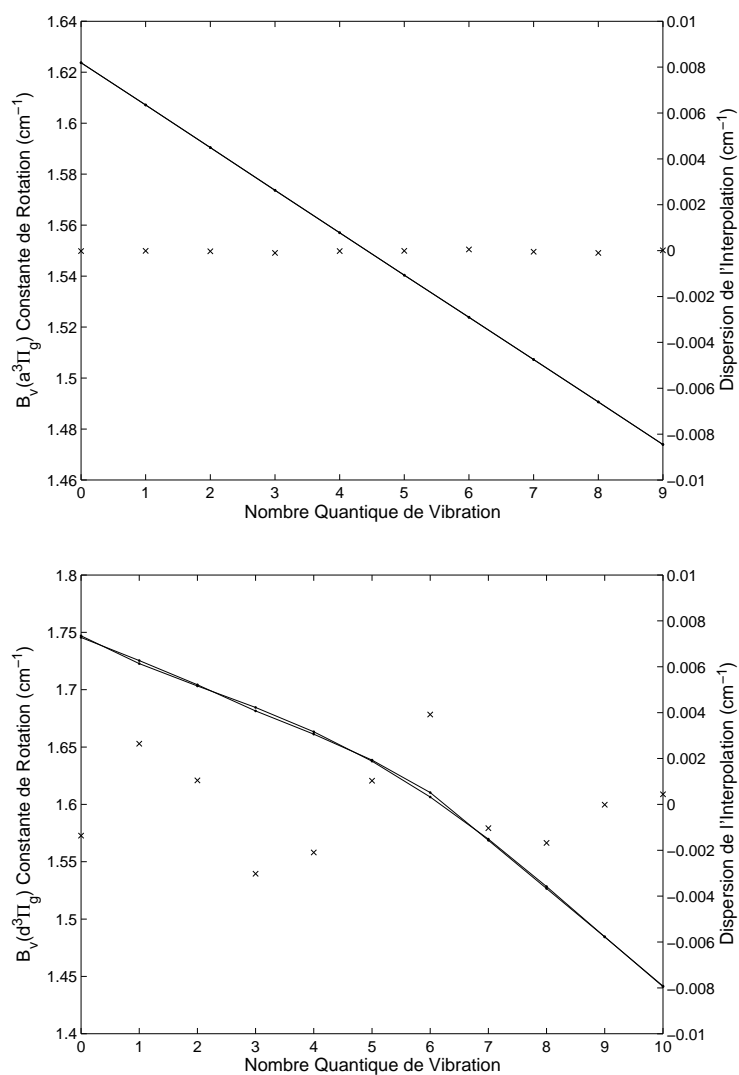


FIG. 2.4 – *Comparison entre des constantes de rotation par niveau B_v et une interpolation par des constantes à l'équilibre pour les états électroniques $a^3\Pi_u$ et $d^3\Pi_g$ de C_2*

veau a , les constantes spectroscopiques B_v du niveau d ne peuvent pas être reproduits de façon adéquate par une expression polynômiale. Des oscillations apparaissent, et les écarts entre les valeurs exactes et interpolées de B_v ne seront plus négligeables.

Modélisation des perturbations de raies rotationelles

Lorsque une perturbation rovibronique est rencontrée (intersection des courbes de potentiel pour $J \neq 0$), le calcul des énergies de niveaux rovibroniques ne peut plus être adopté d'après des expressions polynomiales. Dans ce cas, la perturbation a pour effet de décaler les positions de raies de part et d'autre de la perturbation (les niveaux d'énergies supérieures à l'énergie de l'intersection sont d'autant plus décalés vers de plus hautes énergies qu'ils ont proches de l'énergie de l'intersection et vice-versa⁷). Les décalages des niveaux d'énergie suivent une fonction de type $1/x$ (voir [3] p. 283) et le calcul des niveaux d'énergie perturbés peut être approché par une fonction de type :

$$E_J = E_J + \frac{\Delta E_{max}}{2(J - J_{pert} - 1/2)} \quad (2.52)$$

Au niveau exact de la perturbation, le niveau initial est dédoublé en deux sous-niveaux. D'après C. Laux [38], l'intensité des transitions depuis chacun de ces deux sous-niveaux peut être calculée selon la relation :

$$\begin{aligned} I^+ &= \left(\frac{|\Delta E^-|}{|\Delta E^+| + |\Delta E^-|} \right)^2 I^{ini} \\ I^- &= \left[1 - \left(\frac{|\Delta E^-|}{|\Delta E^+| + |\Delta E^-|} \right)^2 \right] I^{ini} \end{aligned} \quad (2.53)$$

Ce modèle simplifié, évitant le recours aux techniques de résolution de l'hamiltonien perturbatif [7], a été inclus dans le code SESAM. Les paramètres ΔE_{max} et J_{pert} issus de références bibliographiques peuvent être ainsi inclus dans la base de données spectrales pour modéliser une perturbation de ce type. Un exemple est présenté pour le Système Premier Négatif de N_2^+ . Les constantes par niveau proposées par Michaud [39] ont été prises en compte pour le calcul des positions de raies. La prise en compte des perturbations du spectre a été menée d'après les valeurs ΔE_{max} et J_{pert} proposées par Michaud [39, 40]. Les coefficients d'Einstein proposés par Laux [41] ont été utilisés pour le calcul des intensités de raies.

Un spectre de ce système a été enregistré à haute résolution (FWHM=0.3 Å) dans le moyen d'essai arc-jet SR5 pour un plasma d'air, avec $T_{vib} = 4000 \pm 100$ K, $T_{rot} = 2600 \pm 100$ K. Deux simulations de ce spectre mesuré ont été réalisées avec et sans prise en compte des perturbations. La comparaison de ces deux spectres avec le spectre expérimental est présentée dans la Fig. 2.5.

On observe clairement la présence d'une perturbation vers 3897 Å dans le spectre expérimental. On constate que le fait de ne pas introduire la présence de perturbations de niveaux entraîne une différence considérable sur cette région

7. On dit qu'il y a un évitement des courbes.

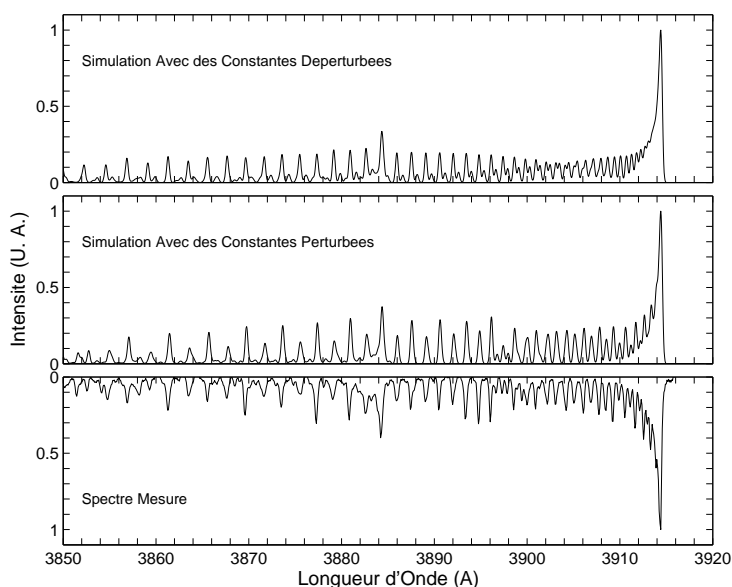


FIG. 2.5 – *Comparison entre le spectre du Système Premier Négatif de N_2^+ $\Delta v=0$ mesuré et des spectres simulés avec et sans prise en compte des perturbations de niveaux*

spectrale entre les spectres simulés et mesurés, même si par ailleurs une excellente concordance est obtenue. D'autre part, la prise en compte des perturbations dans le spectre d'après la méthode présentée ci-dessus permet de reproduire de façon très précise les perturbations observées dans le spectre expérimental.

2.2.2 Stratégies de sélection de raies

Plusieurs techniques peuvent être utilisées pour réduire le nombre de raies à calculer, avec une importance particulière concernant les transitions multiplet.

Simulation simplifiée des raies multiplet

La prise en compte des effets de dédoublement de spin dans un calcul raie-par-raie implique le calcul d'un maximum de 12 et 27 branches rotationnelles pour une transition doublet ou triplet respectivement par rapport aux 3 branches rotationnelles P, Q, et R d'une transition singulet. Les temps de calcul se trouvent augmentés dans une première approche d'un facteur de 4 et 9 respectivement. Ainsi, il peut apparaître judicieux de négliger une partie des effets de dédoublement de spin afin de réduire ces temps de calcul, sans pour autant obtenir des résultats moins précis. Il est alors nécessaire d'estimer l'importance des dédoublements de raies par rapport à la résolution spectrale requise (qui dépend en une première approche des largeurs de raie calculées). Si le dédoublement de spin est très inférieur aux largeurs des raies calculées, celui-ci pourra être négligé, et des raies doublet ou triplet pourront être approchées par une raie singulet.

Cette approche est typiquement valable pour les états Σ multiplet, qui on

des facteurs de dédoublement de spin peu élevés, et peuvent être simulés en tant qu'états singulet.

Un exemple typique peut être présenté pour une transition ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$. Dans ce cas, la séparation entre deux raies doublet, en tenant compte de l'Eq. B.33b, peut être calculée (en Å) d'après la relation :

$$\Delta\lambda \simeq 10^8 \frac{(\gamma_u - \gamma_l)(J + \frac{1}{2})}{\bar{\nu}_0^2} \quad (2.54)$$

Pour le Système CN Violet⁸, ceci équivaut à un dédoublement de raie de 0.14 Å pour un nombre quantique de rotation aussi élevé que $J=100$. Pour les applications de spectrométrie classiques, cette transition peut être simulée avec précision par une transition singulet, tout en réduisant les temps de calcul. Pour les transitions Σ triplet, une relation de ce type, légèrement plus compliquée, peut aussi être déterminée (en tenant compte des constantes spectroscopiques γ et λ).

Cette approche montre ces limites lorsque le dédoublement de spin des états de la transition étudiée ne sont plus négligeables, ou lorsque les phénomènes d'auto-absorption ne sont plus négligeables. Pour ce dernier cas, négliger les effets de dédoublement de spin peut avoir des effets non-négligeables (voir [43]). Néanmoins, pour des milieux optiquement minces, les transitions entre états multiplet (tels que les états Π et Δ) avec des constantes de dédoublement de spin plus élevées peuvent être simulées comme des transitions singulet pour des calculs à plus basse résolution (de l'ordre de 1 à 10 Å).

Réduction du nombre de branches de rotation calculées

Lorsque les effets de dédoublement de spin doivent être inclus dans une simulation spectrale, on peut toutefois réduire le nombre de branches rotationnelles calculées en employant certaines approximations.

Le premier cas de figure correspond aux transitions perpendiculaires entre deux états Σ et Π lorsque le dédoublement de spin de l'état Σ est négligé. On observe alors la superposition de plusieurs branches rotationnelles.

Ainsi, dans le cas des transitions doublet ${}^2\Sigma \leftrightarrow {}^2\Pi$ et triplet ${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi$, on observe le regroupement de 4 et 10 branches satellites avec les branches principales si l'on néglige le dédoublement de spin de l'état Σ state. Les branches regroupées sont présentées pour les différentes transition multiplet $\Sigma \leftrightarrow \Pi$ dans le tableau 2.5.

Le deuxième cas de figure a lieu pour des simulations spectrales à haute température, lorsque les intensités de certaines branches rotationnelles deviennent négligeables par rapport à d'autres branches et peuvent être négligées. Les niveaux de rotation suivant une distribution de Boltzmann dans la quasi-totalité des cas de figure, les forces de raie s'écrivent :

$$S_v(J) = \frac{(2J + 1) \exp\left(-\frac{hc}{k_B T_{rot}} F_v(J)\right)}{Q_{rot}} \frac{S_{\Lambda'' J''}^{\Lambda' J'}}{2J + 1} \quad (2.55)$$

⁸ Le facteur d'interaction spin-spin est $\gamma = 6.16 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ pour l'état ($X^2\Sigma, v=0$), et $\gamma = 15.65 \cdot 10^{-3} \text{cm}^{-1}$ pour l'état ($B^2\Sigma, v=0$) [42].

${}^2\Sigma \leftrightarrow {}^2\Pi$	${}^2\Pi \leftrightarrow {}^2\Sigma$	${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi$	${}^3\Pi \leftrightarrow {}^3\Sigma$
${}^P Q_{12} = P_2$	${}^P Q_{12} = P_1$	${}^T R_{31} = P_1$	${}^R Q_{21} = P_2$
${}^Q P_{21} = Q_1$	${}^Q R_{12} = Q_1$	${}^R Q_{21} = P_1$	${}^R Q_{32} = P_3$
${}^Q R_{12} = Q_2$	${}^Q P_{21} = Q_2$	${}^R Q_{32} = P_2$	${}^T R_{31} = P_3$
${}^R Q_{21} = R_1$	${}^R Q_{21} = R_2$	${}^S R_{21} = Q_1$	${}^O P_{12} = Q_1$
		${}^O P_{12} = Q_2$	${}^O P_{23} = Q_2$
		${}^S R_{32} = Q_2$	${}^S R_{21} = Q_2$
		${}^O P_{23} = Q_3$	${}^S R_{32} = Q_3$
		${}^P Q_{12} = R_2$	${}^N P_{13} = R_1$
		${}^N P_{13} = R_3$	${}^P Q_{12} = R_1$
		${}^P Q_{23} = R_3$	${}^P Q_{23} = R_2$

TAB. 2.5 – Branches rotationnelles regroupées pour des transitions $\Sigma - \Pi$ en négligeant le dédoublement de spin de l'état Σ

La dégénérescence de chaque état de rotation étant de $g_J = 2J + 1$, l'état fondamental ne sera pas le plus peuplé. Par exemple, à température ambiante, les états rotationnels les plus peuplés seront compris autour de $J = 7 - 10$, et vers 2000 K, ils seront compris autour de $J = 20$.

Ceci présente un avantage pour la simulation du rayonnement d'un gaz à haute température puisque les probabilités de transition rotationnelles (facteurs de Hönl–London) de certaines branches ont des ordres de grandeur plus petites que d'autres, n'atteignant des ordres de grandeur équivalentes que pour des nombres de rotation J peu élevés (typiquement $J \leq 5$). Si on prend en compte le fait que ces niveaux ne seront pas les plus peuplés, on peut constater que les pics de forces de raies de ces branches sont plus d'un ordre de grandeur inférieures aux autres pics de forces de raies. Un exemple pour une transition ${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi$ à $T_{rot} = 300$ K est présentée dans la Fig. 2.6

Le rapport entre les pics d'intensité du premier et deuxième groupe de branches de rotation est de 3.3 dans ce cas. Pour une température de rotation de 2000 K on passe à un rapport de 15.8. Ainsi négliger ces raies peu intenses dans un calcul global aura une influence négligeable sur le spectre calculé dans la plupart des cas. Les branches négligeables (groupe 1 dans la Fig. 2.6) pour des transitions multiplet perpendiculaires $\Sigma - \Pi$ sont présentés dans le tableau 2.6. Pour les transitions parallèles $\Sigma - \Sigma$ et $\Pi - \Pi$, les branches rotationnelles satellites, ainsi que les branches Q pour les transitions $\Pi - \Pi$ peuvent être négligées.

${}^2\Sigma \leftrightarrow {}^2\Pi$	${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi$		
${}^O P_{12}$	${}^Q P_{21}$	${}^R P_{31}$	${}^O P_{12}$
${}^Q R_{12}$	${}^R Q_{21}$	${}^S Q_{31}$	${}^P Q_{12}$
${}^Q P_{21}$	${}^S R_{21}$	${}^T R_{31}$	${}^Q R_{12}$
${}^S R_{21}$	${}^O P_{23}$	${}^Q P_{32}$	${}^N P_{13}$
	${}^P Q_{23}$	${}^R Q_{32}$	${}^O Q_{13}$
	${}^Q R_{23}$	${}^S R_{32}$	${}^P R_{13}$

TAB. 2.6 – Branches rotationnelles faibles pour des transitions $\Sigma - \Pi$

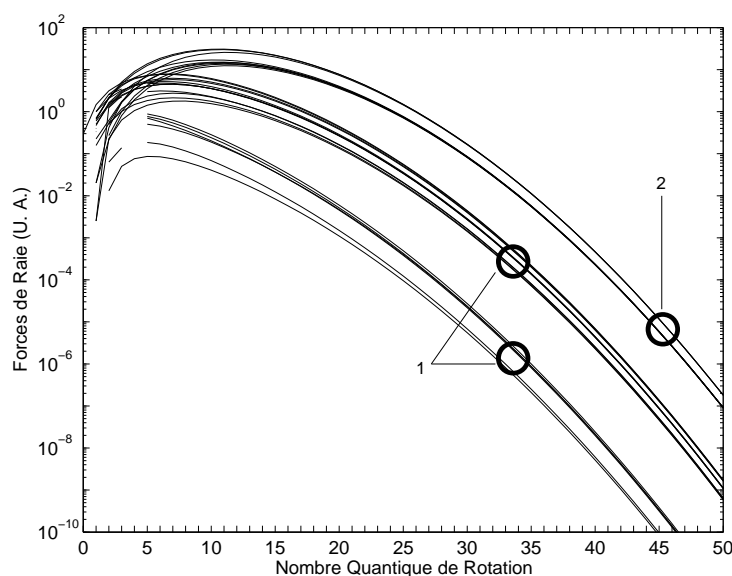


FIG. 2.6 – Forces de raie des différentes branches de rotation pour une transition ${}^3\Sigma \leftrightarrow {}^3\Pi$ à une température rotationnelle de 300 K

2.2.3 Calcul des profils de raies

La routine de calcul des profils de raie est basée sur le profil défini dans l'Eq. 2.38 en prenant en compte la largeur de raie définie par l'Eq. 2.39. Comme on l'a vérifié auparavant, ce profil est une approximation très précise au profil exact de Voigt. Néanmoins, un calcul raie-par-raie exige le calcul d'un profil défini par un certain nombre de points, puis la superposition de ces profils individuels pour obtenir un spectre total. Pour des simulations spectrales qui dépassent dans la généralité plusieurs milliers de raies, des problèmes de temps de calcul et de taille de la maille spectrale résultante apparaissent. Il est ainsi d'une part essentiel de définir avec précision une raie en un minimum de points pour obtenir une discretization spectrale réduite. D'un autre côté, même si l'emploi de l'Eq. 2.38 évite d'avoir à résoudre des expressions intégrales, le calcul répété des termes exponentiels de l'expression pour chaque raie peut rapidement se révéler prohibitif.

Procédure de sélection pour le calcul des profils de raie

Plusieurs approches ont été retenues pour réduire le nombre de calculs de profils de raie au minimum :

1. La première approche consiste à négliger des lignes dont les coefficients d'émission et d'absorption sont en dessous d'une valeur limite. Négliger un certain nombre de raies peu intenses, n'implique pas en général une grande différence dans la puissance totale rayonnée ou absorbée. Néanmoins, cette différence peut devenir perceptible si un grand nombre de raies peu intenses sont négligées. Dans ce cas, l'intensité négligée est répartie de façon

homogène sur les autres raies. Une valeur limite de 10^{-6} de la raie plus intense est généralement prise en compte;

2. La deuxième approche prend avantage du fait que les largeurs de raie restent très proches dans une large gamme spectrale. Les profils de raie calculés seront alors presque équivalents et il est alors inutile de les recalculer systématiquement. Il a été choisi de ne pas recalculer une raie lorsque sa largeur Lorentz $\Delta\nu_L$ et sa largeur Doppler $\Delta\nu_D$ diffèrent de moins de 10% des largeurs de la raie calculée précédemment. Les points calculés auparavant sont tout simplement repris en changeant le centre de raie. La Fig. 2.7 présente l'écart observé pour une variation de 10 % des largeurs de raie $\Delta\nu_L$ et $\Delta\nu_D$, fixées initialement à 5 cm^{-1} .

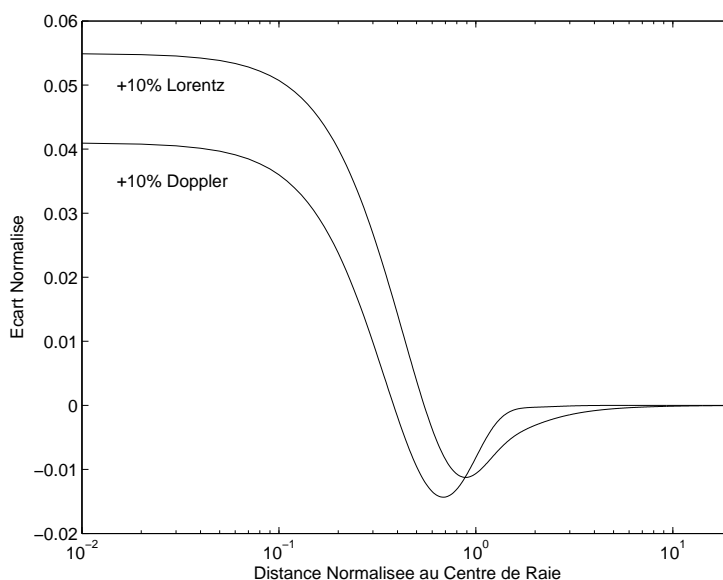


FIG. 2.7 – Différences entre deux profils de raie Voigt avec un écart de 10% sur leur largeur de raie Lorentz et Doppler

Procédure de calcul du profil de raie

L'objectif recherché étant de calculer un profil de raie le plus précis possible avec un minimum de points, une procédure de discrétisation a été développée pour sélectionner les points qui approcheront au mieux le profil Voigt exact en reliant les points sélectionnés par des lignes. Le modèle mis au point permet de calculer des profils de raie avec un nombre plus ou moins élevé de points en fonction du critère de précision requis ; et par rapport à un temps de calcul et une taille de la maille spectrale donnés.

On définit d'abord un ensemble de raies à basse résolution qui permettent d'obtenir des spectres de taille réduite pour des temps de calcul réduits.

On définit ainsi quatre types de raies avec 5, 7, 9 et 11 points où l'on introduit les paramètres W et FW qui fixent le passage du centre de raie aux ailes de raie "proches", puis des ailes de raie "proches" aux ailes de raie "lointaines".

L'expression de ces paramètres, tenant compte du type de profil (Lorentz, Doppler ou Voigt) est proposée par Zhu [28] :

$$[W, W1] = \frac{2}{\pi}(1 + \zeta)\Delta\bar{\nu}_L + \beta\Delta\bar{\nu}_D \quad (2.56)$$

Les constantes $[\zeta, \beta]$ sont fixées à $[1, 1.8]$ pour W d'après [44], et fixées à $[2.6, 5.8]$ pour $W1$ après une analyse des profils de raie de différents types.

Les discrétisations de points adoptées⁹ pour les différents profils de raie sont présentées dans le tableau 2.7.

Nombre de Points	Points Pris en Compte					
	$\bar{\nu}_0$	V/8	V/2	W	FW	25V/2
5	x			x		x
7	x			x	x	x
9	x		x	x	x	x
11	x	x	x	x	x	x

TAB. 2.7 – Discrétisation des raies de 5, 7, 9, et 11 points

Une autre méthode de calcul est utilisée définir des profils de raie à haute résolution :

On définit d'abord deux paramètres de raies par_c et par_w . Le centre de raie étant identique pour un profil Lorentz ou Doppler, le paramètre par_c sera indépendant de $\Delta\bar{\nu}_L$ et $\Delta\bar{\nu}_D$. Les ailes de raie seront toutefois très différentes selon que le profil de raie sera de type Lorentz ou Doppler. Le paramètre par_w sera ainsi variable selon que le profil est Lorentz ou Doppler. Il est calculé selon la relation

$$par_w = A + \frac{\Delta\bar{\nu}_D}{\Delta\bar{\nu}_D + \Delta\bar{\nu}_L} B \quad (2.57)$$

ainsi pour un profil de Lorentz, on aura $par_w = A$ et pour un profil Doppler on aura $par_w = A + B$.

On définit ensuite une série de points équidistants telle que :

$$i = [0 : 10 / (num_c - 1) : 10] \quad (2.58)$$

puis on applique la transformation géométrique :

$$i = \frac{1 - \exp(par_c \cdot i) / \exp(par_c \cdot i_{max})}{1 - \exp(par_c \cdot i_1) / \exp(par_c \cdot i_{max})} \quad (2.59)$$

On fixe alors $i_c = i$ et $i_w = 1 - i$. Un exemple des transformations géométriques i_c et i_w en fonction des paramètres par_c et par_w est présenté dans la Fig. 2.8.

Ces transformations correspondent dans la pratique à un resserrement plus ou moins grand des points autour de 0 ou 1.

⁹. On considérera toujours l'intensité de raie comme nulle dans le dernier point de la discrétisation adoptée.

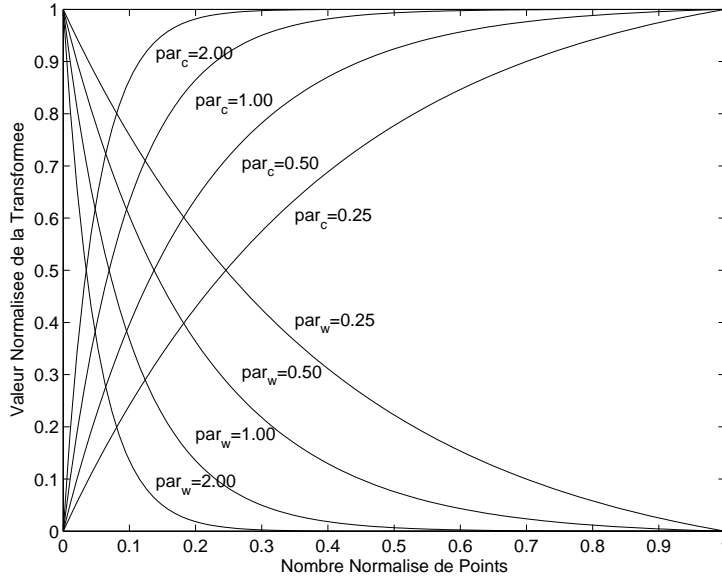


FIG. 2.8 – Répartition de points prise en compte pour le centre et les ailes de raie

Finalement, pour distribuer les points sur le centre de raie, on calcule la dérivée seconde du profil de Voigt, et on prend en compte les points du profil \bar{v}_i pour lesquels on a :

$$i_c = \frac{v''(\bar{v}_i)_c}{\max[v''(\bar{v}_i)_c]} \quad (2.60)$$

Ainsi, on aura un resserrement de points plus élevé dans les régions du profil où sa dérivée seconde sera plus forte (en pratique près du centre de raie).

La structure des ailes de raie est telle que la distribution optimale des points sera donnée par :

$$i_w = \frac{v(\bar{v}_i)_w}{\max[v(\bar{v}_i)_w]} \quad (2.61)$$

ce qui permet de bien distribuer des points sur les régions "lointaines" des ailes de raie où la décroissance en intensité est très lente (d'où le resserrement de points i_w près de 0).

On peut alors déterminer un nombre de points donné à distribuer sur le centre de raie et sur l'aile de raie. La routine de calcul se charge alors de les distribuer de façon optimale selon l'approche décrite. Des profils plus précis pourront être obtenus pour un plus grand nombre de points, au prix d'un temps de calcul plus élevé et d'une maille spectrale plus grande.

Les différents profils de raie à basse et haute résolutions ont été comparés avec des expressions exactes du profil de Voigt (d'après les Eqs. 2.38 et 2.39). Les écarts des profils Lorentz et Doppler ($\Delta\bar{\nu}=5 \text{ cm}^{-1}$) calculés à haute et basse

résolution par rapport à leurs expressions exactes sont présentés dans les Figs. 2.9 (raies à basse résolution) et 2.10 (raies à haute résolution).

Les discrétisations spectrales des profils individuels de raies (abscisse en cm^{-1}) sont ensuite regroupées pour définir la maille spectrale où les points trop proches (d'une distance inférieure à 1/40 ième de la FWHM Voigt minimale calculée) sont regroupés. Chaque profil de raie est ensuite interpolé sur les points de la maille spectrale proches de son centre de raie (pour éviter l'interpolation du profil de raie sur toute la maille spectrale, ce qui serait prohibitif en termes de temps de calcul).

Avec la mise au point de cette routine de discrétisation de raies en un nombre minimum de points, on dispose ainsi d'une méthode performante pour le calcul des profils de raie. Il est ainsi possible de choisir de calculer un profil de plus ou moins précis selon que l'on souhaite effectuer une simulation spectrale très fine sur une gamme spectrale restreinte, ou que l'on souhaite effectuer une simulation spectrale à basse résolution, ou sur une gamme spectrale très large, en évitant des problèmes de temps de calcul ou de taille de la maille spectrale.

L'utilisation d'une maille spectrale adaptative peut présenter un avantage conséquent pour les applications de simulation de l'émission spectrale d'un gaz. L'utilisation de ce type de maille spectrale par rapport à une maille fixée est par exemple très avantageuse pour le calcul du rayonnement atomique discret. Un spectre atomique complet et à haute résolution peut ainsi être obtenu avec une maille spectrale de quelques milliers de points.

Finalement, la prise en compte de stratégies de sélection de raies d'après les approches décrites dans la section 2.2.2; la définition d'une intensité minimale permettant de négliger un grand nombre de raies qui ne seront pas significatives dans le calcul; la prise en compte de la même discrétisation de points de raie pour une variation des FWHM Doppler et Lorentz inférieure à une valeur limite donnée (fixée ici à 10 %); permettent d'obtenir des temps de calcul et des tailles de mailles spectrales permettant d'envisager le recours systématique à la méthode "raie-par-raie" au détriment d'une méthode approchée dans des calculs de rayonnement d'écoulements de rentrée atmosphérique.

2.3 Description de la base de données du code SESAM

La base de données spectrale du code SESAM a été mise au point de façon à permettre la simulation du rayonnement d'un plasma d'air ou d'un plasma de composition Martienne. L'auteur s'est appuyé sur les études précédentes de C. Laux [38] qui a mis au point une base de données précise pour le calcul de rayonnement discret des systèmes moléculaires dans l'air, puis sur les études de S. Chauveau [45] qui complètent les études de C. Laux avec principalement la mise au point d'une base de données spectrale supplémentaire pour la simulation des transitions lié-libre et libre-libre dans l'air.

La mise au point de la base de données spectrale pour la simulation du rayonnement de l'atmosphère de Mars est quant à elle originale et procède d'une

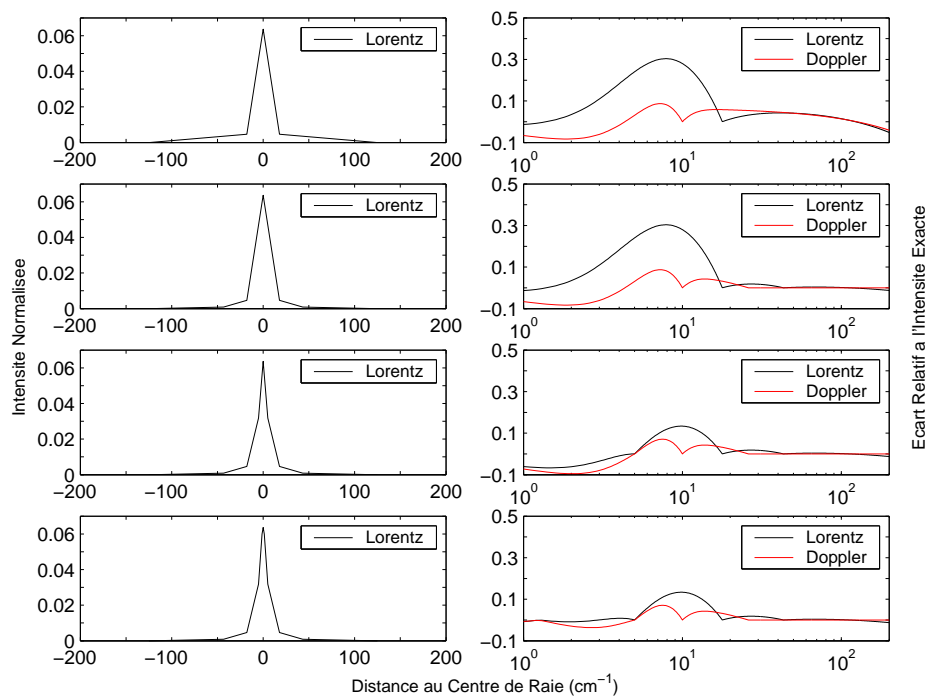


FIG. 2.9 – Profils de raie calculés à basse résolution (5, 7, 9 et 11 points du haut vers le bas) avec le code SESAM et écart par rapport au profil exact

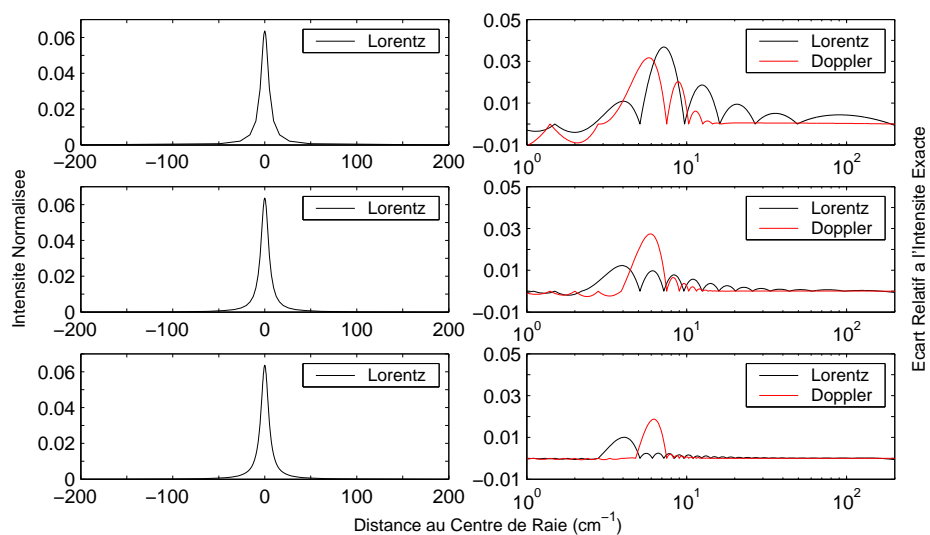


FIG. 2.10 – Profils de raie calculés à haute résolution (21, 37 et 73 points du haut vers le bas) avec le code SESAM et écart par rapport au profil exact

recherche bibliographique complétée par une validation expérimentale partielle pour le calcul des positions de raies (cette validation sera présentée au chapitre 3). Les coefficients d'Einstein des transitions diatomiques liées ont quant à eux été systématiquement calculés d'après reconstruction des courbes de potentiel par la méthode RKR et en résolvant l'équation de Schrödinger sur ces potentiels reconstruits. Cette méthode est détaillée dans l'annexe D.

Les données proposées par Park [46] pour les processus d'excitation par impact électronique des niveaux regroupés de N et O ont aussi été incluses dans une routine QSS qui n'a pour ambition à ce stade que d'être démonstrative de la mise en place d'un module d'excitation en déséquilibre dans le code SESAM.

2.3.1 Mise au point de la base de données pour le calcul des positions de raies

Le calcul des niveaux internes des espèces atomiques et moléculaires s'effectue à partir d'une base de données spectroscopique qui inclut une liste de niveaux et de dégénérescences pour les espèces atomiques, et une série de matrices de Klein-Dunham pour les différents états des espèces moléculaires. Des constantes spectroscopiques par niveau vibrationnel ont été aussi incluses lorsqu'un niveau de précision plus élevé était nécessaire pour le calcul des positions de raies diatomiques. La base de données pour le calcul de l'espèce CO_2 a quant à elle été utilisée sous la forme d'une liste de constantes à l'équilibre par niveau de vibration. Les différentes constantes spectroscopiques nouvellement introduites par rapport aux travaux de C. Laux [38] et S. Chauveau [45] sont présentées dans l'annexe G, et les courbes de potentiel des niveaux électroniques des espèces diatomiques reconstruites par la méthode RKR sont présentées en détail dans l'annexe H.

Calcul des niveaux internes des espèces atomiques

Le calcul des niveaux internes des espèces atomiques est issu de la base de données du NIST [47] ou de la base de données TOPBase [48] selon les transitions radiatives calculées (transitions liées d'après la base de données du NIST, photoionisation d'après la base de données TOPBase). Les bases de données de niveaux sont différentes puisque dans les calculs des probabilités de transition liées ou liées-libre, les levées de dégénérescence des niveaux électroniques diffèrent selon le modèle théorique employé.

Calcul des niveaux internes de N_2^+

Le Système 1^{er} Négatif de N_2^+ est le seul pris en compte dans la base de données du code SESAM pour cette molécule. Les états électroniques haut et bas de cette transition sont respectivement les états $\text{B}^2\Sigma$ et $\text{X}^2\Sigma$. La limite de dissociation de ces deux états est équivalente $[\text{N}(^4\text{S}^0)+\text{N}(^3\text{P})]$ et sa valeur est donnée par Chauveau [45].

État $\text{B}^2\Sigma_u^+$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre sont issues de Laher et Gilmore [49]. Les travaux plus récents de Michaud et Roux, ayant abouti à la définition de constantes par niveau plus précises (pour les niveaux $v = 0,1,2,3,4$)

sont aussi pris en compte [39]. Les perturbations rotationelles de ce niveau par le niveau $A^2\Pi_u$ sont prises en compte d'après les travaux de Michaud et Roux [40, 39].

État $X^2\Sigma_g^+$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre sont issues de Laher et Gilmore [49], et les constantes par niveau (niveaux $v = 0,1,2,3,4$) sont issues d'après Michaud et Roux [39] à l'identique des constantes de l'état $B^2\Sigma$. Les constantes de structure fine des niveaux sont prises en compte d'après Klynning et Pagès [50].

Calcul des niveaux internes de NO

Le calcul des niveaux rovibrationnels des états $X^2\Pi_r$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi_r$, $C^2\Pi_r$, $D^2\Sigma^+$, $B'^2\Delta_i$, $E^2\Sigma^+$, états bas (état $X^2\Pi_r$) et hauts des transitions NO γ , β , δ , ϵ , β' , γ' respectivement, sont calculés en utilisant à l'identique les constantes spectroscopiques à l'équilibre compilées par C. Laux [38] sauf pour l'état $B^2\Pi_r$, où des constantes plus précises [51] sont proposées par Engleman [52]. Les constantes de structure fine des niveaux sont prises en compte d'après Huber et Herzberg [32]. Les valeurs des limites de dissociation de ces états sont donnés par Chauveau [45].

Calcul des niveaux internes de N_2 et O_2

Le calcul des niveaux rovibrationnels des états $C^3\Pi_u$, $B^3\Pi_g$, $A^3\Sigma_u^+$ des transitions 2^{ieme} ($C^3\Pi_u \leftrightarrow B^3\Pi_g$) et 1^{er} Positif ($B^3\Pi_g \leftrightarrow A^3\Sigma_u^+$) de N_2 , ainsi que le calcul des niveaux rovibrationnels des états haut ($B^3\Sigma_u^+$) et bas ($X^3\Sigma_g^-$) du système Schumann–Runge de O_2 est issu des constantes spectroscopiques compilées par C. Laux [38]. Les constantes de structure fine des niveaux des deux états du système Schumann–Runge sont prises en compte d'après Huber et Herzberg [32]. La valeur de la limite de dissociation [$N(^4S^0)+N(^2D^0)$] des états $C^3\Pi_u$ et $B^3\Pi_g$ de N_2 , et la valeur de la limite de dissociation [$N(^4S^0)+N(^4S^0)$] de l'état $A^3\Sigma_u^+$ de N_2 est donnée par Chauveau [45]. La valeur de la limite de dissociation [$O(^3P)+O(^1D)$] de l'état $B^3\Sigma_u^-$, et la valeur de la limite de dissociation [$O(^3P)+O(^3P)$] de l'état $A^3\Sigma_u^+$ de O_2 est également donnée par Chauveau.

Calcul des niveaux internes de CO

Les transitions radiatives de la molécule CO prises en compte dans la base de données du code SESAM incluent les transitions rovibrationnelles de l'état fondamental de CO ($X^1\Sigma^+$), le Système 4ième Positif ($A^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$), le Système Angström ($B^1\Sigma^+ \leftrightarrow A^1\Pi$), le Système 3ième Positif ($b^3\Sigma^+ \leftrightarrow a^3\Pi_r$), le Système Triplet ($d^3\Delta_i \leftrightarrow a^3\Pi_r$), et le Système Asundi ($a'^3\Sigma^+ \leftrightarrow a^3\Pi_r$). La valeur de la limite de dissociation de ces états est identique [$C(^3P)+O(^3P)$], et est donnée par Prasad [53].

État $X^1\Sigma^+$: Les coefficients de Klein–Dunham proposées par George [54] et valables pour la généralité des espèces isotopiques de CO, sont pris en compte par rapport à l'isotope le plus abondant dans l'atmosphère terrestre ($^{12}C^{16}O$).

État $a^3\Pi_r$: Les coefficients de Klein–Dunham correspondant au calcul des niveaux de vibration (éléments de matrice Y1X) sont issus des constantes proposées par Prasad [53]. Les autres éléments de la matrice, ainsi que les constantes de structure fine des niveaux, sont issues des constantes spectroscopiques proposées par Huber et Herzberg [32]. Ces constantes spectroscopiques sont complétées par des constantes spectroscopiques par niveau proposées par Amiot [55] pour les niveaux $v = 0-7$.

État $a^3\Sigma^+$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre proposées par Huber et Herzberg [32] ont été prises en compte. Elles sont complétées par des constantes spectroscopiques par niveau proposées par Amiot [55] pour les niveaux $v = 0-4$.

État $d^3\Delta_i$: Les constantes spectroscopiques proposées par Huber et Herzberg [32] ont été prises en compte.

État $A^1\Pi$: Les coefficients de Klein–Dunham proposés par Simmons [56] ont été pris en compte.

État $b^3\Sigma^+$: Les références prises en compte pour le calcul de l'état $a^3\Pi_r$ sont utilisées à l'identique pour construire la matrice de coefficients de Klein–Dunham de l'état $b^3\Sigma^+$.

État $B^1\Sigma^+$: Les constantes spectroscopiques proposées par Kepa [57] ont été prises en compte.

Calcul des niveaux internes de CN

Les transitions radiatives de la molécule CN prises en compte dans la base de données du code SESAM incluent le Système Violet ($B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$) et le Système Rouge ($A^2\Pi_i \leftrightarrow X^2\Sigma^+$) de CN. La limite de dissociation [$C(^3P)+N(^4S)$] des états $A^2\Pi_i$ et $X^2\Sigma^+$ est donnée par Larsson ou Bauschlicher [58, 59], la limite de dissociation [$C(^3P)+N(^2D)$] de l'état $B^2\Sigma^+$ est donnée par Larsson [58].

État $B^2\Sigma^+$: Les constantes spectroscopiques par niveau proposées par Engleman [42] ont été prises en compte pour le calcul des niveaux vibrationnels $v = 0-6$ de cet état, les constantes par niveau proposées par Ito [34] ont été prises en compte pour le calcul des niveaux vibrationnels $v = 7-9$, puis les constantes par niveau proposées par Prasad [35] ont été prises en compte pour le calcul des niveaux vibrationnels $v = 11$. Ces constantes par niveau ont été interpolées par des constantes d'équilibre sous forme d'une matrice de Klein–Dunham qui est reproduite dans l'annexe G. Les constantes de structure fine des niveaux sont prises en compte d'après Engleman [42].

État $A^2\Pi_i$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre et de structure fine proposées par Prasad [35] ont été prises en compte.

État $X^2\Sigma^+$: Les constantes spectroscopiques par niveau proposées par Engleman [42] ont été prises en compte pour le calcul des niveaux vibrationnels $v = 0-6$ de cet état, les constantes par niveau proposées par Ito [60] ont été prises en compte pour le calcul des niveaux vibrationnels $v = 7-10$, puis les constantes par niveau proposées par Prasad [35] ont été prises en compte pour le calcul des niveaux vibrationnels $v = 11$. Ces constantes par niveau ont été interpolées par des constantes d'équilibre sous forme d'une matrice de Klein–Dunham qui est reproduite dans l'annexe G. Les constantes de structure fine des niveaux sont prises en compte d'après Engleman [42].

Calcul des niveaux internes de C_2

Les transitions radiatives de la molécule C_2 prises en compte dans la base de données du code SESAM incluent le Système Ballik–Ramsay ($b^3\Sigma_g^- \leftrightarrow a^3\Pi_u$), le Système Phillips ($A^1\Pi_u \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$), les Bandes de Swan ($d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$), le Système Deslandres–d'Azambuja ($C^1\Pi_g \leftrightarrow A^1\Pi_u$), le Système Fox–Herzberg ($e^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$), et le Système Mulliken ($D^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$). La limite de dissociation [$C(^3P)+C(^3P)$] des états $X^1\Sigma_g^+$, $a^3\Pi_u$, $b^3\Sigma_g^-$, $A^1\Pi_u$, $d^3\Pi_g$, la limite de dissociation [$C(^3P)+C(^1D)$] de l'état $e^3\Pi_g$, la limite de dissociation [$C(^1D)+C(^1D)$] de l'état $C^1\Pi_g$, et la limite de dissociation [$C(^1D)+C(^1S)$] de l'état $D^1\Sigma_u^+$ sont données par Piar [61].

État $X^1\Sigma_g^+$: Les constantes spectroscopiques proposées par Douay [62] ont été prises en compte.

État $a^3\Pi_u$: Des constantes spectroscopiques par niveau proposées par Phillips [37] ont été prises en compte pour le calcul des niveaux vibrationnels $v = 0-10$ de cet état, pour chaque composante du dédoublement Λ . Des matrices de Klein–Dunham ont été obtenues en tenant compte des constantes vibrationnelles d'équilibre proposées par Prasad [63], puis en interpolant les autres éléments de la matrice (constantes rotationnelles et de distortion centrifuge par niveau). Ces constantes sont reproduites dans l'annexe G.

État $b^3\Sigma_g^-$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre et de structure fine proposées par Huber et Herzberg [32] ont été prises en compte.

État $A^1\Pi_u$: Les constantes spectroscopiques proposées par Douay [62] ont été prises en compte.

État $d^3\Pi_g$: Cet état est le siège d'une forte perturbation vibrationnelle. Cette perturbation a été étudiée par Phillips [37] qui a proposé des constantes par niveau pour cet état, en tenant compte du dédoublement– Λ . L'étude des courbes de potentiel de cet état et des états triplet avoisinants permet de suggérer que celle-ci résulte d'un évitement de croisement des courbes de potentiel des états $d^3\Pi_g$ et $e^3\Pi_g$. La courbe de potentiel de l'état $d^3\Pi_g$ a été calculée d'après la méthode RKR en tenant compte des niveaux $v = 0-10$ avec une limite de dissociation [$C(^3P)+C(^3P)$]. Puis la courbe de potentiel a été recalculée en tenant compte uniquement les niveaux de vibration $v = 0-4$ avec une limite de dissociation [$C(^3P)+C(^1D)$]. La courbe de potentiel de l'état $e^3\Pi_g$ a aussi été

tracée en fixant ces deux limites de dissociation. Aussi, la courbe de potentiel de l'état $c^3\Sigma_u^+$ a été construite en utilisant les constantes spectroscopiques obtenues par Ballik et Ramsay [64] d'après l'étude de perturbations de l'état $A^1\Pi_u$. On vérifie que la divergence des deux courbes de potentiel a lieu à partir du niveau $v = 6$ de l'état $d^3\Pi_g$, qui est le niveau à partir duquel une perturbation des constantes spectroscopiques par niveau est observée (voir Fig. 2.4). Ceci supporte l'hypothèse de l'interaction avec la courbe de potentiel de l'état $e^3\Pi_g$ pour expliquer la perturbation vibrationnelle de l'état $d^3\Pi_g$. Ces différentes courbes de potentiel sont reproduites dans la Fig. 2.11

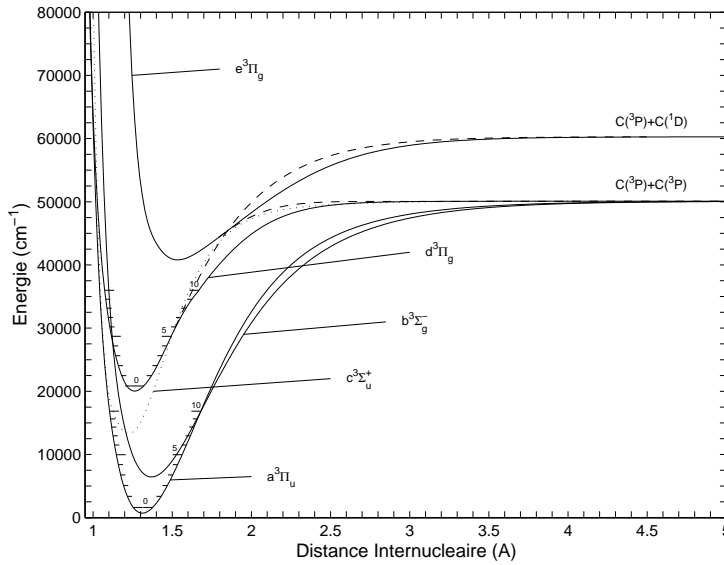


FIG. 2.11 – Courbes de potentiel des états $d^3\Pi_g$, $a^3\Pi_u$ et états triplets avoisinants

Finalement, les constantes spectroscopiques prises en compte pour le calcul des niveaux d'énergie de l'état $d^3\Pi_g$ ont été calculées à l'identique de l'état $a^3\Pi_u$.

État $C^1\Pi_g$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre proposées par Huber et Herzberg [32] ont été prises en compte.

État $e^3\Pi_g$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre et de structure fine proposées par Huber et Herzberg [32] ont été prises en compte.

État $D^1\Sigma_u^+$: Les constantes spectroscopiques d'équilibre proposées par Huber et Herzberg [32] ont été prises en compte.

Calcul des niveaux internes de CO_2

Le calcul des niveaux internes de CO_2 s'est basé sur le jeu de données de constantes par niveau vibrationnel déterminé par Rothman [22], et qui prend

en compte les différents isotopes de CO_2 . Historiquement, le rayonnement de CO_2 a tout d'abord été étudié en absorption pour des applications de transmissivité de rayonnement dans l'atmosphère terrestre. Ce type d'applications demande une grande précision dans le calcul de positions de raies, ce qui explique la prise en compte des différentes variantes isotopiques de CO_2 dans les différentes bases de données radiatives disponibles à ce jour. Le jeu de données utilisé a été obtenu d'après des mesures à basse température et certains niveaux vibrationnels plus excités peuvent être absents de cette base de données. Ainsi, le calcul des fonctions de partition de CO_2 peu s'avérer moins précis à plus haute températures (1000–3000 K), lorsque l'influence de ces niveaux se fera sentir. Des bases de données incluant les niveaux de vibration plus élevées ont été développées [31, 21, 65, 66] et pourraient être incluses dans de futures versions du code SESAM après un travail de remise en forme.

La composition isotopique de l'atmosphère Terrestre est prise en compte d'après [67]. Elle est présentée dans le tableau 2.8. Des références n'ayant pas été trouvées concernant la composition isotopique du CO_2 présent dans l'atmosphère de Mars, elle a été supposée équivalente à celle de CO_2 dans l'atmosphère terrestre.

Isotope	Abondance
626	0.9842
636	0.01106
628	0.0039471
627	0.000734
638	0.00004434
637	0.00000825
828	0.0000039573
728	0.00000147

TAB. 2.8 – *Abondance des différentes espèces isotopiques de CO_2 dans l'atmosphère Terrestre*

2.3.2 Calcul des probabilités de transition pour les transitions liées diatomiques et polyatomiques

Les probabilités de transition des espèces atomiques étant incluses dans les bases de données spectrales utilisées pour ce type de transitions, seules les probabilités de transition diatomiques et polyatomiques ont été calculées pour la mise au point de la base de données du code SESAM.

Méthode de calcul des probabilités de transition diatomiques

Après reconstruction des courbes de potentiel des états haut et bas d'une transition dipolaire diatomique, les fonctions d'onde de chaque état de vibrationnel (avec rotation nulle – $J=0$ –) des états électroniques haut et bas de la transition ont été calculées en résolvant l'équation de Schrödinger sur ces courbes de potentiel. Une fois ces fonctions d'onde déterminées, le moment de transition électronique $R_e(r)$ de la transition a été pris en compte, et le moment

de transition vibronique $R_e^{v'v''}$ a été calculé d'après l'équation 2.15. Les Coefficients d'Einstein $A_{v'v''}$ de la transition ont ensuite été calculés en fonction de ce moment de transition vibronique. Un exemple de calcul des courbes de potentiel et des fonctions d'onde d'une transition est présenté dans la Fig. 2.12 pour le Système CN Violet.

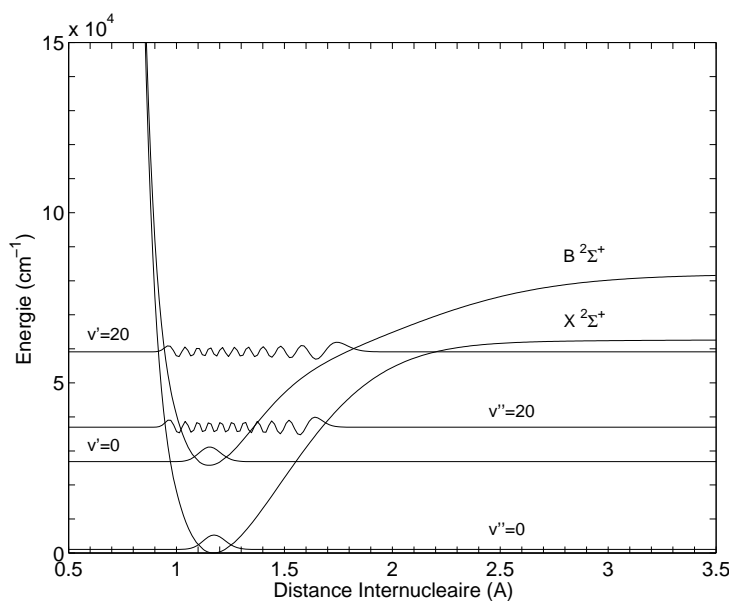


FIG. 2.12 – *Courbes de potentiel et fonctions d'onde (sans unités et reproduites avec une échelle arbitraire) des états hauts et bas du Système CN Violet*

Selection des moments de transition

Les moments de transition électroniques $R_e(r)$ les plus précis ont été sélectionnés dans de différentes références bibliographiques. Des moments de transition calculés par des méthodes "ab-initio" ont été préférés aux moments de transition déterminés expérimentalement, lorsque ces premiers étaient disponibles. Les différents moments de transition utilisés sont présentés dans l'annexe G.

Le Système 4^{ième} Positif de CO ($A^1\Pi \leftrightarrow X^1\Sigma^+$): Le moment de transition calculé par DeLeon [68, 69] d'après des mesures de fluorescence induite par laser a été sélectionné par rapport aux moments de transition proposés par Field [70] d'après des mesures par fluorescence induite par laser, et par Kirby [71] d'après des calculs "ab-initio" en utilisant la méthode MCSCF-CI. Le moment de transition proposé par DeLeon a été validé expérimentalement par Eidelsberg [72] et Wallaart [16].

Le Système 3^{ième} Positif de CO ($b^3\Sigma^+ \leftrightarrow a^3\Pi_r$): Le moment électronique de cette transition a été mesuré en unités relatives par Carlson, d'après une technique de deflexion à haute fréquence [73]. Ce moment de transition est

plus consistant que celui proposé par Mohlmann [74] d'après des mesures spectroscopiques, et qui prévoit une trop forte variation du moment de transition en fonction de la distance internucleaire. Le moment de transition de Carlson a été étalonné en valeur absolue d'après la valeur de la force d'oscillateur $f_{0v''}=8.9 \cdot 10^{-2}$ proposée par Krupenie [75]. Le moment de transition proposé par Carlson étant quasi-constant en fonction de la distance internucleaire, on considère dans une première approche $R_e(r)=\text{cste}$. On a alors, en tenant compte de l'approximation r-centroïde :

$$f_{0v''} = \frac{8\pi^2 m_e \bar{\nu} (2 - \delta_{0,\Lambda'+\Lambda''})}{3hc^2 (2 - \delta_{0,\Lambda''})} \sum_{v''} \bar{\nu}_{0Xv''} \left(R_e^{0v''} \right)^2 \quad (2.62)$$

$$= 3.0376 \cdot 10^{-6} \sum_{v''} \bar{\nu}_{0v''} \left(R_e^{0v''} \right)^2 \left(\int \Psi_{v'}(r) \Psi_{v''}(r) dr \right)^2 \quad (2.63)$$

$$= 3.0376 \cdot 10^{-6} (R_e)^2 \sum_{v''} \bar{\nu}_{0v''} \left(\int \Psi_{v'}(r) \Psi_{v''}(r) dr \right)^2 \quad (2.64)$$

et on obtient $R_e(r)=0.30188$.

En tenant compte du moment r-centroïde $\bar{r}_{00}=1.164 \text{ \AA}$ de la transition 0-0 [73], on obtient alors une valeur absolue pour le moment de transition proposé par Carlson, tel que pour $r=[1.07-1.16]\text{\AA}$:

$$R_e[ea_0] = 0.30896(6.25 - 4.53r[\text{\AA}]) \quad (2.65)$$

Le Système Angström de CO ($B^1\Sigma^+ \leftrightarrow A^1\Pi$): Le moment de transition électronique calculé par Kirby [71] en utilisant la méthode MCSCF-CI a été sélectionné.

Le Système Asundi de CO ($a^3\Sigma^+ \leftrightarrow a^3\Pi_r$): Le moment de transition électronique calculé par Peterson [76] en utilisant la méthode CASSCF a été sélectionné. Il a été préféré à la détermination expérimentale (et relative) proposée par Blashkov [77] d'après des mesures spectroscopiques.

Le Système Triplet de CO ($d^3\Delta_i \leftrightarrow a^3\Pi_r$): A défaut d'autres valeurs, un moment de transition électronique constant $R_e = 1.65 \text{ D}$, obtenu d'après des mesures spectroscopiques par Slanger [78], a été pris en compte.

Le Système Fondamental de CO ($X^1\Sigma^+ \leftrightarrow X^1\Sigma^+$): Des déterminations expérimentales du moment dipolaire de l'état fondamental de CO ont été proposées par Chackerian [79] et Kiriyaama [80] d'après des mesures spectroscopiques. D'autre part, des calculs "ab-initio" de ce moment dipolaire sont proposés par Cooper [81] en utilisant la méthode MCSCF-CI et Langhoff [82] en utilisant la méthode CASSCF. Le choix a été fait de prendre en compte des moments dipolaires issus de calculs "ab-initio" conformément aux recommandations de la section 2.1.2. Les moments dipolaires de Cooper et Langhoff présentent des valeurs quasi-équivalentes, mais le moment dipolaire calculé par Cooper couvre une gamme de distances internucleaires plus élevée (jusqu'à $r=8$

a₀) Ainsi, c'est ce dernier moment de transition électronique qui a été finalement retenu.

Les Systèmes Violet ($B^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Sigma^+$) et Rouge ($A^2\Pi_i \leftrightarrow X^2\Sigma^+$) de CN : Les moments dipolaires issus de calculs "ab-initio" proposés par Bauschlicher [59] en utilisant la méthode MRCI ou Knowles [83] en utilisant la méthode CASSCF-CI peuvent être utilisés indifféremment (car quasi-identiques).

Les Bandes de Swan de C_2 ($d^3\Pi_g \leftrightarrow a^3\Pi_u$) : Des moments de transition ont été proposés par Danylewych [84] d'après des mesures spectroscopiques et par Tatarczyk [85] d'après des mesures de fluorescence induite par laser. Des moments dipolaires issus de calculs "ab-initio" sont aussi proposés par Arnold [86], Cooper [87] et Chabalowski [88] en utilisant la méthode MCSCF-CI (les valeurs calculées du moment électronique des deux premiers auteurs étant quasi-identiques). Une formule pour ce moment de transition électronique est finalement recommandée par Kuznetsova [17] et correspond le mieux à la valeur recommandée par Zeitz [89] pour le moment de transition $R_e(\bar{\nu}_{00})$ de la bande vibrationnelle 0-0. Ce dernier moment de transition a ainsi été sélectionné.

Le Système Phillips de C_2 ($A^1\Pi_u \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$) : Le moment de transition calculé par Langhoff [90] d'après la méthode CASSCF/MRCI a été pris en compte.

Le Système Ballik–Ramsay ($b^3\Sigma_g^- \leftrightarrow a^3\Pi_u$) et Deslandres–d'Azambuja ($C^1\Pi_g \leftrightarrow A^1\Pi_u$) de C_2 : Le moment de transition calculé par Chabalowski [91] d'après la méthode MRCI a été pris en compte.

Le Système Mulliken ($D^1\Sigma_u^+ \leftrightarrow X^1\Sigma_g^+$) de C_2 : Des moments de transition sont proposés par Chabalowski [88] et Bruna [92] d'après la méthode MRCI. Le moment de transition proposé par le dernier auteur a été pris en compte puisque il tient compte des résultats du premier, et utilise un modèle numérique plus élaboré.

Autres systèmes moléculaires

Pour les molécules d'un plasma d'air (N_2 , N_2^+ , O_2 , NO), des coefficients d'Einstein pour les principales transitions radiatives de ces molécules sont proposés par C. Laux [38], d'après une étude similaire à celle qui est présentée ici. Toutefois, des moments de transition plus précis ont depuis été obtenus depuis pour certaines transitions de NO , et ont été pris en compte dans cette étude.

Ainsi, les moments de transition électronique des systèmes β ($B^2\Pi_r \leftrightarrow X^2\Pi_r$) et γ ($A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_r$) de NO proposés par Luque¹⁰ [93, 94] d'après des mesures par fluorescence induite par laser, ainsi que le moment de transition électronique du système ε ($D^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_r$) de NO calculé par Sheehy [95] d'après une méthode de type CASSCF/MRCI, et validé expérimentalement par Luque [94] d'après des mesures par fluorescence induite par laser sont pris en compte dans le cadre cette étude.

10. avec un facteur de normalisation de 0.106 pour le premier moment de transition.

Calcul des probabilités de transition de CO₂

Le calcul des probabilités de transition des différents isotopes de CO₂ s'est basé sur les données des intensités intégrées de bandes vibrationnelles $S_{v',v''}^0$ déterminées à une température $T_0=296$ K par Rothman [22] et qui fournissent une base de données très précise pour le calcul de l'absorption de CO₂ à température ambiante (ces données ayant servi à la mise au point de la base de données de raies de CO₂ incluses dans la version de 1996 de la base de données HITRAN [96]). La méthode décrite dans la section 2.1.3 a été utilisée d'abord pour calculer les coefficients d'Einstein $A_{v',v''}$ de chaque bande vibrationnelle inclus dans la base de données (les coefficients d'Einstein calculés sont présentés dans l'annexe G), puis les probabilités de transition pour chaque raie ont été calculées de la façon usuelle (voir aussi section 2.1.3). Les mêmes commentaires concernant la validité de cette base de données à plus haute température peuvent être faits par rapport au calcul des niveaux d'énergie de CO₂. Des transitions des "bandes chaudes" de CO₂ sont vraisemblablement négligées dans cette base de données, valable surtout à basses températures (300-500 K), et pourront devenir importantes dans le flux de rayonnement total de CO₂ à plus hautes températures (1000-3000 K). Ces transitions pourront être prises en compte dans des futures versions du code SESAM d'après les bases de données à haute température déjà disponibles [31, 21, 65, 66].

2.3.3 Calcul des sections efficaces de transition pour les transitions continuum

La base de données du code SESAM pour la simulation des transitions continuum est présentée dans cette section. Pour les transitions lié-libre, le facteur de Gaunt g_{bf} est fixé à 1, faute de références. Pour les transitions libre-libre, le facteur de Gaunt g_{ff} est calculé pour $T_e > 1$ eV (11604 K) d'après les formules proposées par Stallcop et Billman [97] qui ont ajusté sous forme numérique les résultats présentés par Karzas et Latter [98]. Pour $T_e < 1$ eV, Hummer [99] propose d'utiliser les valeurs proposées par Menzel et Pekeris [100] qui donnent une bonne approximation du facteur de Gaunt pour une gamme de températures $T_e = [150-15000$ K] et de nombres d'onde $\bar{\nu} = [10-350000$ cm⁻¹].

Sections efficaces de photoionisation des espèces atomiques

Les sections efficaces de photoionisation par niveau électronique des espèces atomiques H, C, C⁺, N, N⁺, O, O⁺, Ar, Ar⁺ ont été prises en compte d'après la base de données TOPBase [48] (voir aussi Chauveau [45]). Un exemple est présenté pour le coefficient d'absorption résultant du processus de photoionisation de O pour un plasma de CO₂-N₂ à pression atmosphérique et à 10000 K. Les sections efficaces de recombinaison radiative des espèces atomiques sont calculées d'après les sections efficaces de photoionisation fournies par TOPBase en tenant compte des relations de Milne (voir section 2.1.5).

Sections efficaces de photoionisation des espèces moléculaires

Les sections efficaces utilisées sont dans leur totalité prises en compte sous une forme globale. Les valeurs de ces sections efficaces sont en partie reproduites

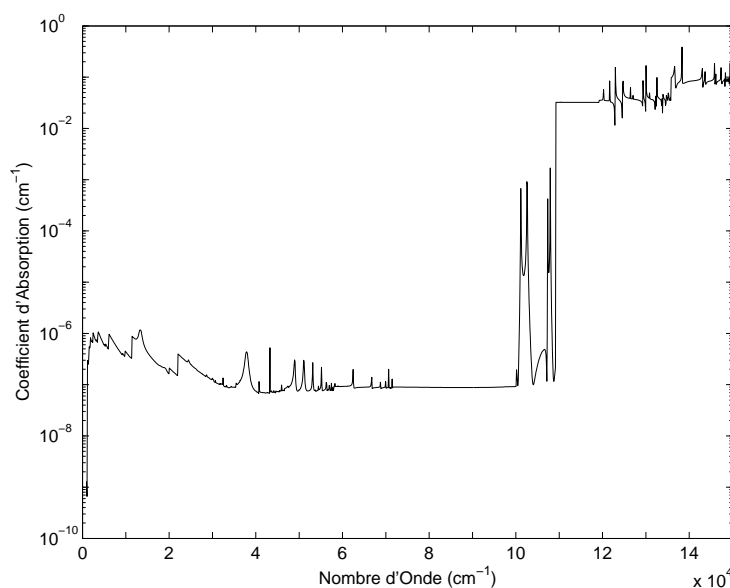


FIG. 2.13 – Photoionisation de O à pression ambiante et $T=10000$ K d’après la base de données TOPBase

dans l’annexe G.

- Les sections efficaces de photoionisation de N_2 et O_2 sont prises en compte d’après Fennely [101];
- Les sections efficaces de photoionisation de NO sont prises en compte d’après Romanov [102] aux basses énergies, puis d’après Masuoka [103] aux hautes énergies;
- Les sections efficaces de photoionisation de CO sont prises en compte d’après Romanov [102] aux basses énergies, puis d’après Masuoka [104] aux hautes énergies;
- Les sections efficaces de photoionisation de C_2 et CN sont prises en compte d’après Romanov [102];
- Les sections efficaces de photoionisation de CO_2 sont prises en compte d’après [105].

Autres continnuums

La base de données comprend des sections efficaces pour le calcul de photodétachement atomique et de bremstrahlung atomique et moléculaire. Le continuum de photodissociation de Schumann–Runge n’a pas été inclus dans la base de données, faute de temps. Néanmoins, des sections efficaces pour ces processus sont publiées/référencées dans [106, 107, 38].

Photodétachement : Le rayonnement de photodétachement de N^- et O^- est calculé d’après la méthode proposée par Chauveau [45] qui considère que

la contribution des états fondamentaux $N^-(^3P)$ et $O^-(^2P)$ est prépondérante pour ce type de rayonnement. Des sections efficaces de photodétachement pour ces niveaux sont proposées par Chauveau qui calcule le peuplement de ces niveaux en considérant un équilibre de Saha (voir Eqs. 1.23,1.24) avec les espèces atomiques neutres.

Des sections efficaces globales pour le photodétachement de C^- sont proposées par Cooper [108] qui considère la contribution de l'état fondamental $C^-(^4S)$ comme prépondérante pour ce type de rayonnement. Le peuplement de ce niveau est aussi calculé en considérant un équilibre de Saha avec l'atome de carbone neutre, en tenant compte de la dégénérescence $g_e=12$ et l'énergie d'ionization $E_{N \rightarrow N^+}=10186 \text{ cm}^{-1}$ [109] de l'état $C^-(^4S)$.

Bremsstrahlung : Le rayonnement de bremsstrahlung de N, O, N_2 , O_2 , et des espèces atomiques ionisées est calculé d'après les références citées par Chauveau [45]. Les coefficients d'absorption pour les processus de bremsstrahlung de N, O, et des espèces atomiques ionisées peuvent être calculés d'après des formules explicites qui sont reproduites ici.

Ainsi, le coefficient d'émission classique du processus bremsstrahlung des espèces atomiques ionisées est proposé par Kramers [110] selon l'expression

$$\varepsilon_\nu [\text{J/m}^3 \text{ s sr Hz}] = \frac{8}{3} \left(\frac{2\pi}{3k_B T_e m_e} \right)^{\frac{1}{2}} \alpha^2 \left(\frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \right)^6 \exp \left(\frac{hc}{k_B T_e} \bar{\nu} \right) n_e n_i \text{ [MKS]} \quad (2.66)$$

Des sections efficaces d'absorption du bremsstrahlung inverse de N et O sont proposés par Mjolsness et Ruppel [111] selon l'expression

$$\sigma(\bar{\nu}, T_e) = 8\pi^2 \sqrt{2\pi} \left(\frac{hc}{2\pi \left[\frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \right]^2} \right)^2 \left(\frac{\left[\frac{e}{\sqrt{4\pi\epsilon_0}} \right]^2}{a_0} k_B T_e \right)^{\frac{3}{2}} \frac{1 + \frac{1}{2} \frac{hc}{k_B T_e} \bar{\nu}}{(hc\bar{\nu})^3} a_0^5 \sigma_0 \quad (2.67)$$

avec $\sigma_0=0.71 \cdot 10^{-6}$ pour O et $\sigma_0=0.80 \cdot 10^{-6}$ pour N.

Des données supplémentaires concernant le bremsstrahlung des autres espèces de l'atmosphère Martienne n'ont pu être trouvées.

2.4 Validation du code de calcul pour un plasma d'air à l'équilibre

Une première validation des modèles radiatifs du code SESAM a été menée sur un spectre d'air à l'équilibre.

Ce spectre a été mesuré et mis à notre disposition par C. Laux. Il a été obtenu dans la torche ICP de Stanford pour un plasma d'air à pression atmosphérique dont le rayonnement a été mesuré dans la gamme spectrale 2000–8000 Å [38].

Il a été vérifié que le plasma était dans des conditions d'équilibre thermodynamique, et le profil radial de températures a été déterminé en déterminant les profils locaux d'émission spectrale par transformée d'Abel, puis en simulant le rayonnement atomique et moléculaire mesuré, les températures locales du plasma étant ainsi déterminées. Les concentrations chimiques locales ont aussi été déterminées à l'équilibre, en prenant en compte une composition de base de 78.084% N₂, 20.946% O₂, 0.934% Ar, et 0.033% CO₂. Finalement le profil radial de températures et compositions du plasma de 0 à 25 mm de diamètre par pas de 1 mm est proposé dans [38]. La fonction d'appareil du monochromateur a également été déterminée et peut être approchée par un trapèze de longueur de 3.42 Å à la base et 1.7 Å au sommet.

La simulation du spectre $I(\lambda)$ mesuré sur la ligne de visée à la sortie de la torche procède de la résolution de l'équation de transfert radiatif (voir annexe C) qui s'écrit sous forme unidimensionnelle

$$\frac{dI(\lambda)}{dx} = \varepsilon_\lambda - \alpha'(\lambda)I(\lambda) \quad (2.68)$$

En intégrant cette équation sur une tranche n de longueur x où les propriétés thermodynamiques peuvent être considérées comme uniformes, l'intensité spectrale $I_n(\lambda)$ en sortie de tranche correspond à l'intensité spectrale en entrée de tranche $I_{n-1}(\lambda)$ d'après la relation :

$$I_n(\lambda) = \frac{(\varepsilon_\lambda)_n}{\alpha'_n(\lambda)} [1 - \exp(-\alpha'_n(\lambda)x)] + I_{n-1}(\lambda) \exp(-\alpha'_n(\lambda)x) \quad (2.69)$$

où $\alpha'_n(\lambda)$ correspond au coefficient d'absorption corrigé pour prendre en compte l'émission stimulée d'après la relation valable à l'ETL :

$$\alpha'_n(\lambda) = \alpha_n(\lambda) \left\{ 1 - \exp \left[-\frac{(\varepsilon_\lambda)_n}{k_B T_n} \right] \right\} \quad (2.70)$$

Les quantités déterminées $I_n(\lambda)$ doivent ainsi être sommées le long de la ligne de visée de façon à déterminer l'intensité spectrale $I_{entree}(\lambda)$ incidente sur la fente d'entrée du détecteur. Cette grandeur doit alors être convoluée avec la fonction d'appareil du dispositif de détection pour reproduire exactement le spectre mesuré.

Cette méthodologie a été utilisée avec le code SESAM pour reproduire ce spectre mesuré. Ainsi, les coefficients d'émission ε_λ et d'absorption $\alpha(\lambda)$ ont été calculés par le code SESAM pour chaque tranche du plasma, puis l'équation de transfert sous la forme de l'Eq. 2.69 a été résolue itérativement, et le spectre résultant a été convolué avec la fonction d'appareil du monochromateur.

Cette simulation d'un spectre à l'équilibre permet de valider les modules d'excitation et de rayonnement du code SESAM et de vérifier que ces différentes routines ne présentent aucun défaut dans leurs programmations. Ce type de cas-test permet en outre de tester les différentes bases de données spectrales, et plus particulièrement les probabilités de transition.

Un spectre de plus de 40000 points a été calculé, et sa comparaison avec le spectre mesuré est présenté dans la Fig. 2.14

On vérifie que le spectre mesuré expérimentalement est bien reproduit par le spectre simulé, tant en intensité qu'en longueur d'onde. Quelques différences

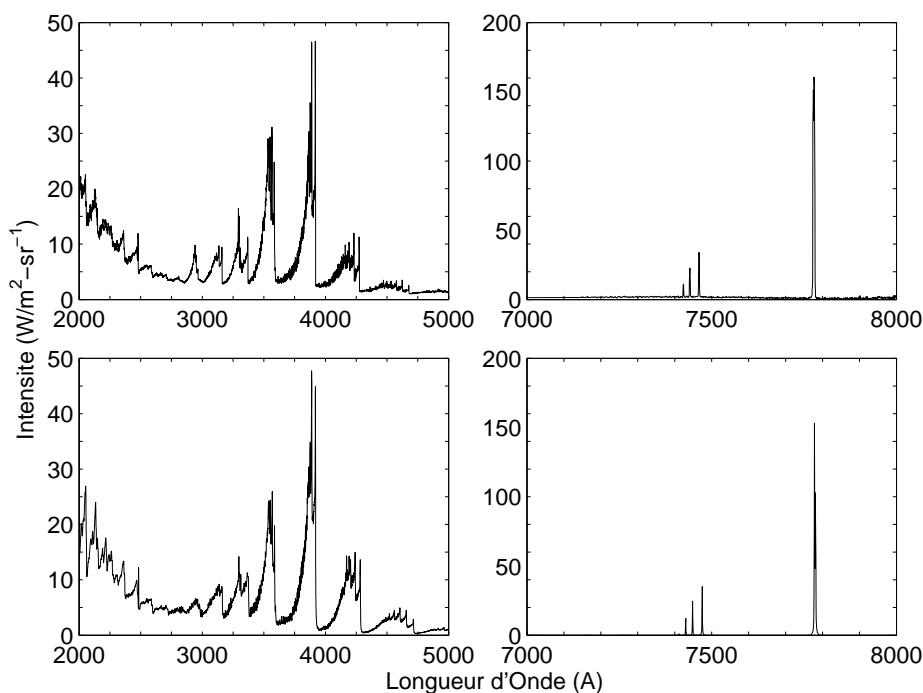


FIG. 2.14 – *Comparaison entre le rayonnement mesuré (haut) et simulé (bas) par le code SESAM pour un plasma d'air à l'équilibre*

minimes subsistent entre les deux spectres. Une partie de ces différences (notamment au niveau de la transition $\Delta v = 2$ du Système Premier Négatif de N_2^+ vers 4500 Å) peuvent être expliquées d'après des erreurs d'étalonnage [112]. Quelques petites différences au niveau des rapports entre intensités d'émission des têtes de bande des transitions $\Delta v = 0$ du Système Premier Négatif de N_2^+ et du Système CN Violet vers 3900 Å, ainsi que les intensités du triplet d'O à 7770 Å et les bandes de NO vers la zone UV à 2000-2500 Å sont observées et visibles dans la Fig. 2.14. Globalement, une excellente reproduction du spectre expérimental est obtenue.

On peut ainsi démontrer la validité du code SESAM et de ses routines pour le calcul de rayonnement à l'équilibre. De plus on vérifie que sa base de données spectrale est adaptée pour la simulation de rayonnement à l'équilibre dans la gamme spectrale du visible pour un plasma d'air. Une étude similaire sera présentée dans le chapitre 3 pour un plasma de CO_2-N_2 à l'équilibre.

2.5 Étude quantitative du rayonnement à l'équilibre d'un plasma de type Martien

Le code SESAM, et plus particulièrement sa base de données spectrale, ont été utilisés pour déterminer les propriétés radiatives d'un plasma de type Martien (97% CO_2 -3% N_2). Le faible pourcentage d'argon présent dans l'atmosphère de Mars n'a pas été pris en compte, puisque la plupart des campagnes

expérimentales dans des moyens d'essai simulant cette atmosphère prennent en compte cette composition nominale.

Deux conditions de pression ont été prises en compte dans cette analyse. Une condition de pression a été fixée à 1 bar pour déterminer la puissance radiative totale d'un plasma de type Martien optiquement mince. Les puissance calculées pourraient être alors confrontées à des mesures expérimentales à haute pression. Une autre condition de pression a été fixée à 4300 Pa pour le calcul de la contribution relative de chaque système radiatif au rayonnement total dans une condition typique d'une phase d'entrée atmosphérique. La pression de 4300 Pa correspond ainsi à la pression post-choc du point plus critique (où la pression est plus élevée) d'une trajectoire d'aérocapture sur Mars [113].

Les concentrations de chaque espèce chimique ont été calculées d'après la technique de minimisation de l'énergie libre de Gibbs (voir section 1.1.5), et la puissance rayonnée à l'équilibre thermodynamique pour chaque système lié atomique et moléculaire a été calculée pour une gamme de températures comprise entre 250 et 10000 K, par pas de 250 K. L'influence du rayonnement des transitions continuum est jugée négligeable en dessous de 10000 K, et est négligée dans les différents calculs.

La puissance radiative du gaz en fonction de sa température a tout d'abord été calculée à pression atmosphérique. Le tracé de la puissance rayonnée en fonction de la température du gaz est comparé aux mêmes calculs réalisés par Laux [38] pour un plasma d'air à pression atmosphérique et est présenté dans la Fig. 2.15

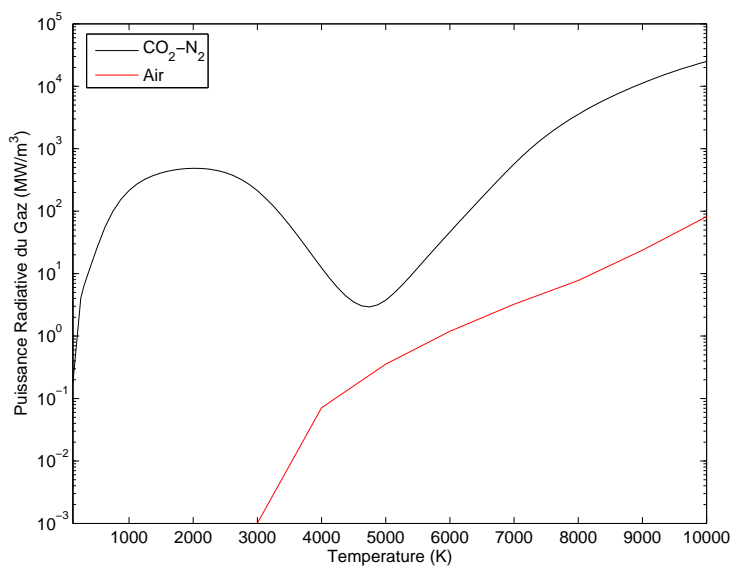


FIG. 2.15 – Puissance radiative volumétrique d'un gaz d'air et de type Martien optiquement mince à pression atmosphérique

On observe une première bosse entre 1000 et 3000 K, attribuable au rayonnement des transitions rovibrationnelles de CO₂, puis le rayonnement du gaz chute à une valeur négligeable vers 5000 K, à mesure que la concentration de

la molécule de CO₂ diminue. Le gaz ne recommence à émettre du rayonnement de façon remarquable que vers 6000 K, à mesure que les différents états excités des espèces atomiques et moléculaires du gaz commencent à être peuplées, et suit la même tendance que l'air. On vérifie qu'un plasma d'air est nettement moins radiatif pour des conditions d'équilibre, surtout aux basses températures (< 5000 K) où le rayonnement de CO₂ a une grande importance dans un plasma de type Martien.

La contribution de chaque système radiatif à la puissance volumique totale a ensuite été calculée à 4300 Pa, dans des conditions de pression typiques d'une entrée atmosphérique. Il a été vérifié que la plupart des systèmes moléculaires avaient une contribution au rayonnement total à l'équilibre qui pouvait être négligée. La contribution maximale (en %) de chaque système au rayonnement total, avec la valeur de température afférente, est présentée dans le tableau 2.9. La contribution de chaque système radiatif au rayonnement total est aussi listée plus en détail dans l'annexe I.

Système	Pourcentage Maximum	à Temperature
CO ₂	100.000000	250–2250 K
N ₂ Premier Positif	0.000296	5125 K
N ₂ Deuxième Positif	0.002727	4875 K
N ₂ ⁺ Premier Négatif	0.001214	5250 K
O ₂ Schumann–Runge	0.669325	4375 K
NO Gamma	0.193032	4625 K
NO Beta	0.100849	4625 K
CO Quatrième Positif	63.367761	5250 K
CO Angstrom	0.001759	5625 K
CO Troisième Positif	0.059420	5500 K
CO Asundi	0.169943	5125 K
CO Triplet	1.450320	5250 K
CO X–X	72.127373	4375 K
CN Violet	7.480646	5375 K
CN Rouge	4.937884	5125 K
C ₂ Swan	1.131971	6000 K
C ₂ Phillips	0.050311	5875 K
C ₂ Ballik–Ramsay	0.392102	5875 K
C ₂ Deslandres–d'Azambuja	0.109949	6000 K
C ₂ Mulliken	0.011804	6125 K
C ₂ Fox–Herzberg	0.062256	6125 K
C Atomique	93.984711	7375 K
C ⁺ Atomique	15.039714	10000 K
N Atomique	1.493247	10000 K
N ⁺ Atomique	0.014229	10000 K
O Atomique	16.277798	10000 K
O ⁺ Atomique	0.024185	10000 K

TAB. 2.9 – Contribution maximale de chaque système radiatif au rayonnement total d'un gaz de type Martien

On vérifie ainsi qu'un petit nombre de systèmes moléculaires a une influence supérieure à 1 % sur le rayonnement total. Comme prévu, le rayonnement de CO₂ est exclusivement dominant jusqu'à 2250 K. Ensuite, le rayonnement des transitions rovibrationnelles de CO est dominant à 4375 K, avec 72 % du rayonnement total, puis le rayonnement du Système 4ième positif de CO sera dominant à

5250 K, avec 63 % du rayonnement émis. Le Système Triplet de CO et le Système Rouge de CN ont aussi une contribution maximale à cette température, avec respectivement 1.4 et 4.9 % du rayonnement total. La contribution maximale du Système CN Violet culmine à 7.5 % à 5375 K. Il faut néanmoins tenir compte du fait que le rayonnement total du gaz dans cette gamme de températures est très réduit, et la puissance radiative de ces systèmes moléculaires est dans la pratique moins importante. à plus hautes températures, le rayonnement atomique est dominant avec une prédominance du rayonnement de C à 7375 K (94 %) et une contribution maximale du rayonnement atomique de O, C⁺ et N à 10000 K (respectivement 16.3, 15 et 1.5 %). La contribution cumulée de ces principaux systèmes radiatifs est présentée dans la Fig. 2.16. On observe globalement un passage progressif d'un rayonnement polyatomique de CO₂ à un rayonnement diatomique de CO, puis à un rayonnement atomique de C.

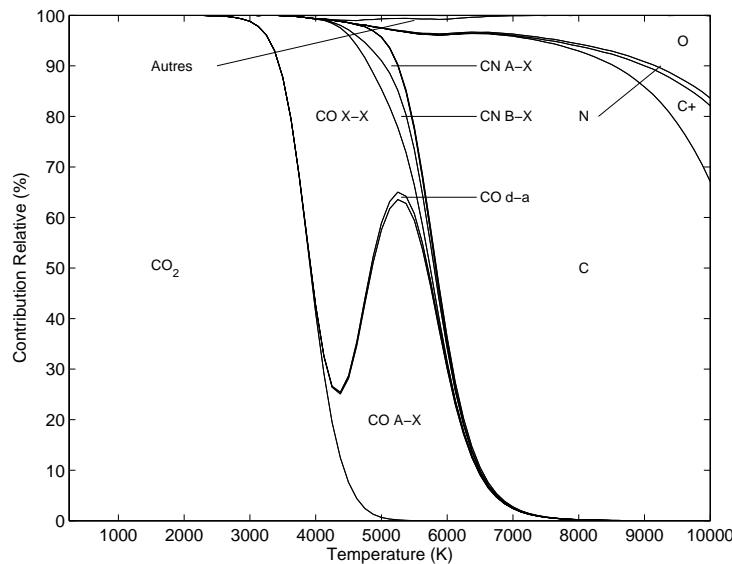


FIG. 2.16 – Contribution de chaque système à la puissance radiative totale d'un gaz de type Martien à 4300 Pa

Ces calculs à l'équilibre peuvent donner une première estimation de l'importance des différents systèmes radiatifs, mais ne peuvent être considérés comme représentatifs des processus radiatifs rencontrés dans un écoulement d'entrée atmosphérique sur Mars. Derrière un choc par exemple, le CO₂ sera facilement dissocié en CO, et on retrouvera des surpopulations de cette molécule par rapport aux concentrations d'équilibre chimique. L'émission du Système 4ième Positif de CO sera vraisemblablement plus importante qu'à l'équilibre. Aussi, La molécule C₂ est formée à l'état fondamental et sur ses états excités par des réactions de recombinaison de C [114], et l'émission des bandes de Swan de C₂ sera vraisemblablement plus élevée qu'à l'équilibre dans de nombreux cas de figure (plasmas recombinaisonnels par exemple). La mise au point d'un modèle collisionnel-radiatif prenant en compte les états de ces systèmes radiatifs s'avère essentielle pour une compréhension et simulation précise des phénomènes radiatifs d'un écoulement

d'entrée atmosphérique sur Mars.

Un autre aspect important concerne la base de données spectrale utilisée pour le calcul du rayonnement de CO_2 . La présence de "bandes chaudes" étant susceptible d'être négligée dans ce calcul (voir section 2.3), le rayonnement de CO_2 à hautes températures (1000–4000 K) serait susceptible d'être sous-estimé. Des futures versions de la base de données du code SESAM, devront ainsi tenir compte de ces bandes chaudes.

2.5.1 Simulation de l'émission et absorption spectrales d'un plasma $\text{CO}_2\text{--N}_2$ à l'équilibre

Un calcul spectrale des propriétés radiatives d'un gaz à l'équilibre a été réalisé à pression atmosphérique et pour des températures de 1000, 5000 et 10000 K. Les coefficients d'émission et d'absorption calculés sont présentés dans les Figs. 2.17 et 2.18 respectivement.

Le passage progressif d'un rayonnement dominé par les transitions rovibrationnelles de CO_2 à 1000 K vers un rayonnement dominé par les transitions moléculaires à 5000 K, puis vers un rayonnement dominé par les transitions atomiques à 10000 K est bien illustré par les spectres calculés. L'émission radiative est dominée entièrement par les transitions rovibrationnelles de CO_2 à 1000 K, et il en va de même pour l'absorption. À 5000 K le rayonnement émis est dominé par les systèmes moléculaires CO 4^{ème} Positif, CN Violet, CN Rouge, mais aussi CO_2 rovibrationnel. L'émission radiative issue des réactions de recombinaison atomique dans le VUV devient aussi importante. Un comportement identique est observé pour le coefficient d'absorption, où l'on retrouve un large coefficient d'absorption dans le VUV résultant des réactions de photoionisation atomique, mais aussi des systèmes moléculaires liés présents dans le spectre d'émission. L'absorption résultant des transitions liées atomiques commence aussi à devenir important dans la région VUV. Finalement vers 10000 K, le spectre d'émission est dominé par le rayonnement atomique. On peut toutefois observer le rayonnement moléculaire du Système 4^{ème} Positif de CO , du Système CN Violet, et du Système Rouge de CN. Les mêmes commentaires sont valables pour le coefficient d'absorption.

2.6 Conclusions

Le code "raie-par-raie" SESAM a été développé, et une base de données spectrale précise a été mise au point pour permettre le calcul des coefficients d'émission et d'absorption de plasmas d'air et de type Martien. Une première application de ce code de calcul à la simulation des propriétés radiatives d'un plasma de type Martien à l'équilibre a été effectué et a permis d'identifier les principaux systèmes radiatifs à l'équilibre.

Les spectres globaux d'émission et d'absorption d'un plasma Martien ont été calculés à basse résolution (raies à 5 points, dédoublement de spin négligé pour les transitions moléculaires et critère de sélection de raies à 10^{-6}). Des temps de calcul compris entre 30 min et 1 h et des mailles spectrales comprises entre 1 et 2 millions de points ont été obtenus sur un ordinateur PC avec processeur de type Intel Centrino. On constate ainsi que l'approche "raie-par-raie" reste tout à fait

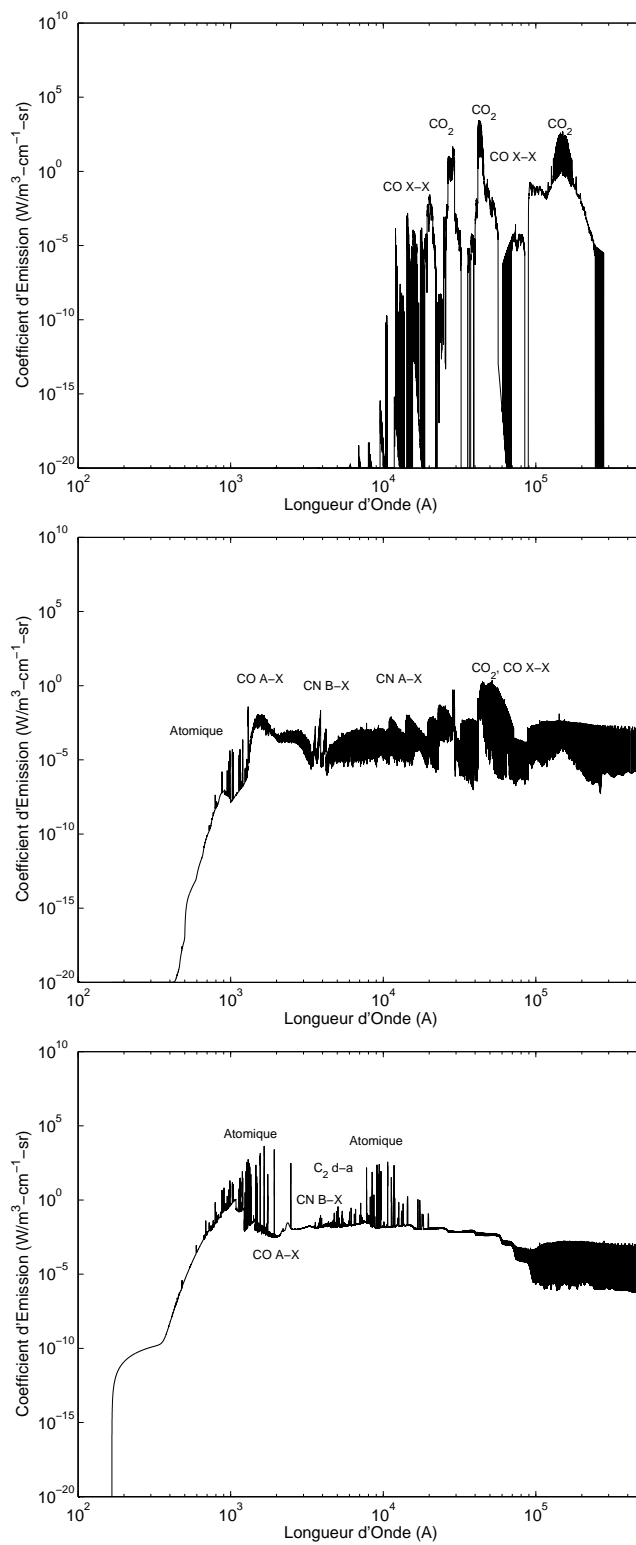


FIG. 2.17 – Coefficient d'émission à l'équilibre d'un gaz de type Martien à pression atmosphérique et à 1000, 5000 et 10000 K (du haut vers le bas)

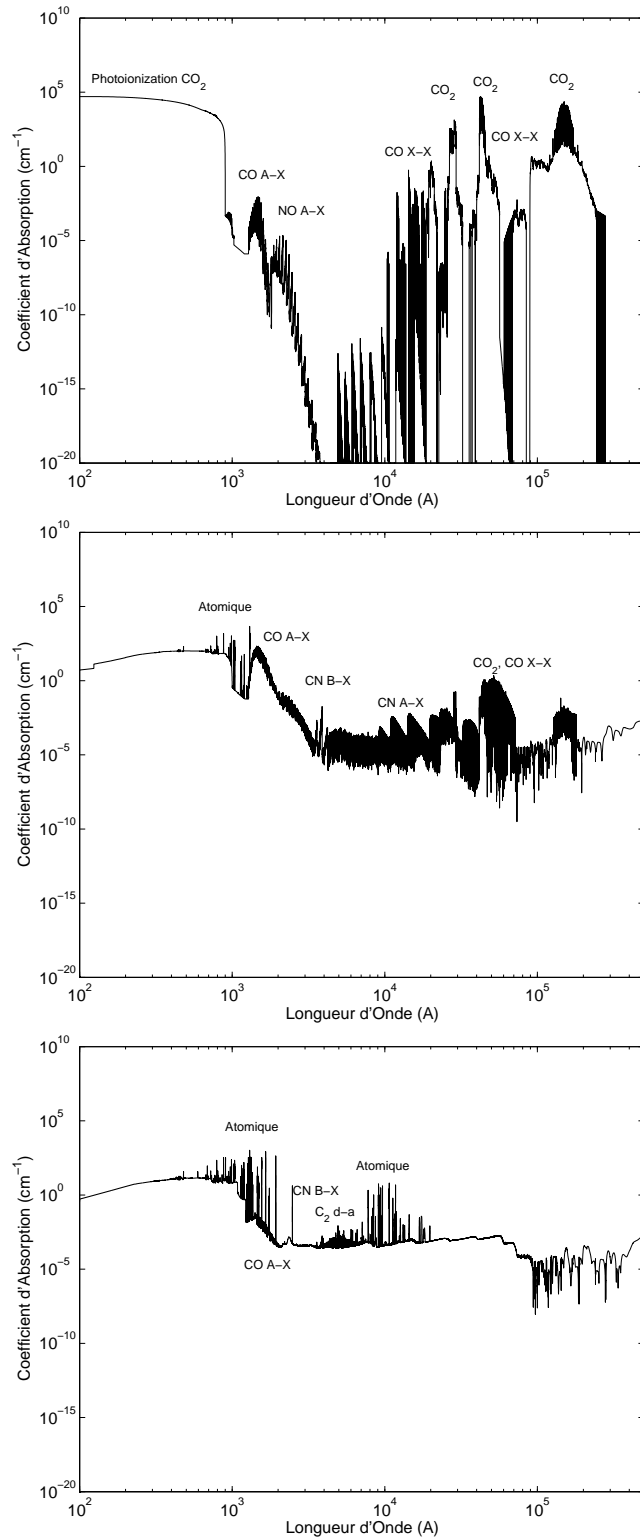


FIG. 2.18 – Coefficient d'absorption à l'équilibre d'un gaz de type Martien à pression atmosphérique et à 1000, 5000 et 10000 K (du haut vers le bas)

envisageable à l'égard des possibilités de calcul actuelles, même concernant le calcul de CO_2 . L'emploi de moyens de calcul plus puissants permettrait d'obtenir des résultats à plus haute résolution (avec des profils de raie à 21 points par exemple) en gardant des temps de calcul tout à fait raisonnables. Avec la mise au point du code SESAM, un outil précis et efficace simulant les propriétés d'un plasma d'air et de type Martien est désormais disponible pour la communauté scientifique. Des développements futurs permettront de le rendre encore plus flexible, et de simuler par exemple des espèces hydrogénées, le rendant applicable à la simulation d'autres atmosphères (comme celle de Titan $-\text{N}_2-\text{CH}_4-$ ou des planètes géantes gazeuses $-\text{H}_2-\text{He}-$). Les futurs développements du code porteront aussi sur le développement de modèles d'excitation en déséquilibre pour étendre son domaine d'applicabilité [115].

Bibliographie

- [1] Martin W. C., Wiese W. L., “*Atomic Spectroscopy*”, <http://sed.nist.gov/Pubs/AtSpec/total.html>, 1996.
- [2] Wiese W. L., Fuhr J. R., Deters T. M., “*Atomic Transition Probabilities of Carbon, Nitrogen and Oxygen*”, Journal of Physical and Chemical Reference Data, Monograph No. 7, 1996.
- [3] Herzberg G., “*Spectra of Diatomic Molecules*”, D. Van Nostrand Company Inc., Vol. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed., Sep. 1965.
- [4] Fraser P. A., “A Method for Determining the Electronic Transition Moment for Diatomic Molecules”, *Can. J. Phys.*, Vol. 32, pp. 515, 1954.
- [5] Nicholls R. W., Jarman W. R., “r-centroids: Average Internuclear Separations Associated With Molecular Bands”, *Proc. Phys. Soc.*, Vol. A69, No. 3, pp. 253–264, 1955.
- [6] Nicholls R. W., “On the Electronic Transition Moment Variation and the r-centroid Approximation in Interpretation of Spectral Intensities of Diatomic Molecules”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 14, pp. 233–237, 1974.
- [7] Lefebvre-Brion H., Field R. W., “*Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*”, Academic Press, 1986.
- [8] Hartree D. R., “The Wave Mechanics of an Atom With Non-Coulombic Central Field: Parts I, II, III”, *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, Vol. 111, No. 426, pp. 24–89, 1928.
- [9] Hartree D. R., *Proc. Cambridge Phil. Soc.*, Vol. 225, No. 310, pp. 25, 1929.
- [10] Fock V., “Näherungsmethode zur Lösung de Quanten-Mechanischen Mehrkörperprobleme”, *Z. Physik*, Vol. 61, pp. 126, 1930.
- [11] Szabo A., Ostlund N. S., “*Modern Quantum Chemistry*”, McGraw-Hill, Inc., 1st Ed., 1989.
- [12] Roos B. O., “The Complete Active Space Self-Consistent Field Method and its Applications in Electronic Structure Calculations”, *Adv. Chem. Phys.*, Vol. 69, pp. 399–445, 1987.
- [13] Yan G., Xie D., Tian A., *J. Phys. Chem.*, Vol. 98, pp. 8870, 1994.
- [14] Werner H.-J., Knowles P. J., “An Efficient Internally Contracted Multiconfiguration Reference Configuration Interaction Method”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 89, pp. 5803–5814, 1989.

-
- [15] Cramer C. J., “*Essentials of Computational Chemistry: Theories and Models*”, John Wiley & Sons, 2nd Ed., 2004.
- [16] Wallaart H. L., Perrin M.-Y., Martin J.-P., “The CO (A-X) Electric Dipole Transition Moment at Large Internuclear Distances”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 101, No. 9, pp. 8264–8265, 1994.
- [17] Kuznetsova L. A., “Electronic Transition Strengths for Diatomic Molecules”, *Spectroscopy Letters*, Vol. 20, No. 9, pp. 665–723, 1987.
- [18] Whiting E. E., “Recommended Conventions for Defining Transition Moments and Intensity Factors in Diatomic Molecular Spectra”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 80, pp. 249–256, 1980.
- [19] Taine J., “A Line-by-Line Calculation of Low-Resolution Radiative Properties of CO₂–CO Transparent Nonisothermal Gases Mixtures up to 3000 K”, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, Vol. 30, No. 4, pp. 371–379, 1983.
- [20] Gamache R. R., Rothman L. S., “Extension of the HITRAN Database to Non-LTE Applications”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer.*, Vol. 48, No. 5/6, pp. 519–525, 1992.
- [21] Scutaru D., “*Étude Théorique et Expérimentale de l’Absorption Infrarouge par CO₂ à Haute Température. Application à des Modèles de Rayonnement des Gaz*”, Thèse de Doctorat, École Centrale de Paris, Jun. 1994.
- [22] Rothman L. S., Hawkins R. L., Wattson R. B., Gamache R. R., “Energy Levels, Intensities, and Linewidths of Atmospheric Carbon Dioxide Bands”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 48, No. 5/6, pp. 537–566, 1992.
- [23] Jefferies J. T., “*Spectral Line Formation*”, Blaisdell Company, 1st Ed., 1968.
- [24] Griem H. R., “*Plasma Spectroscopy*”, McGraw Hill Publishing, New York, 1964.
- [25] Schreier F., “Voigt and Complex Error Function – A Comparison of Computational Methods”, *J. Quant. Spectros. Radiat. Transfer*, Vol. 48, pp. 743–762, 1992.
- [26] Whiting E. E., “An Empirical Approximation to the Voigt Profile”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 8, pp. 1379, 1968.
- [27] Olivero J. J., Longbothum R. L., “Empirical Fits to the Voigt Line Width: A Brief Review”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 17, pp. 233–236, 1977.
- [28] Zhu X., “An Improved Voigt Line Approximation for the Calculations of Equivalent Width and Transmission”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 39, No. 6, pp. 421–427, 1988.
- [29] Milne E. A., “Radiative Equilibrium in the Outer Layers of a Star”, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 81, No. 5, pp. 361–375, 1921.
- [30] Milne E. A., “Spectroscopy, Astronomical, Radiative Equilibrium and Spectral Distribution”, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 81, No. 5, pp. 375–388, 1921.
- [31] Rothman L. S., Barbe A., Chris Benner D., Brown L. R., Camy-Peyret C., Carleer M. R., Chance K., Clerbaux C., Dana V., Devi V. M., Fayt A., Flaud J.-M., Gamache R. R., Goldman A., Jacquemart D., Jucks K. W.,

- Lafferty W. J., Mandin J.-Y., Massie S., Nemtchinov V., Newnham D. A., Perrin A., Rinsland C. P., Schroeder J., Smith K. M., Smith M. A. H., Tang K., Toth R. A., Vander Auwera J., Varanasi P., Yoshino K., "The HITRAN Molecular Spectroscopic Database: Edition of 2000 Including Updates Through 2001", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 82, No. 1-4, pp. 5-44, 2003.
- [32] Huber K. P., Herzberg G., "*Molecular Spectra and Molecular Structure*", Van Nostrand Reinhold Company, Vol. IV. Constants of Diatomic Molecules, 1979.
- [33] Cerny D., Bacis R., Guelachvili G., Roux F., "Extensive Analysis of the Red System of the CN Molecule With a High Resolution Fourier Spectrometer", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 73, pp. 154-167, 1978.
- [34] Ito H., Ozaki Y., Suzuki K., Kondow T., Kuchitsu K., "Analysis of the $B^2\Sigma^+ - A^2\Pi_i$ Perturbations in the CN($B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$) Main Band System", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 127, pp. 283-303, 1988.
- [35] Prasad C. V. V., Bernath P. F., "Fourier Transform Jet-Emission Spectroscopy of the $A^2\Pi_j - X^2\Sigma^+$ Transition of CN", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 156, pp. 327-340, 1992.
- [36] Boubert P., Vervish P., "CN Spectroscopy and Physico-Chemistry in the Boundary Layer of a C/SiC Tile in a Low Pressure Nitrogen/Carbon Dioxide Plasma Flow", *J. Chemical Physics*, Vol. 112, No. 23, pp. 10482-10490, 2000.
- [37] Phillips J. G., "Perturbations in the Swan System of the C_2 Molecule", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 28, pp. 233-242, 1968.
- [38] Laux C. O., "*Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas*", Thèse de Doctorat, Stanford University, HTGL Report No. T-288, Aug. 1993.
- [39] Michaud F., Roux F., Davis S. P., Nguyen A. D., Laux C. O., "High-Resolution Fourier Spectrometry of the N_2^+ Ion", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 203, pp. 1-8, 2000.
- [40] Michaud F., Roux F., Davis S. P., Nguyen A. D., "High-Resolution Fourier Spectrometry of N_2^+ ", *Applied Optics*, Vol. 35, No. 16, pp. 2867-2873, 1996.
- [41] Laux C. O., Kruger C. H., "Arrays of Radiative Transition Probabilities for the N_2 First and Second Positive, NO Beta and Gamma, N_2^+ First Negative, and O_2 Schumann-Runge Band Systems", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 48, No. 1, pp. 9-24, 1992.
- [42] Engleman R. J., "The $\Delta v = 0$ and +1 Sequence Bands of the CN violet System Observed During the Flash Photolysis of BrCN", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 49, pp. 106-116, 1974.
- [43] Arnold J. O., Whiting E. E., Lyle G. C., "Line by Line Calculation of Spectra From Diatomic Molecules and Atoms Assuming a Voigt Line Profile", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 9, pp. 775-798, 1969.
- [44] Smith A. J., Gogel T., Vandavelde P., "*Plasma Radiation Database PARADE, Final Report*", Tech. Rep. ESTEC Contract 11148/94/NL/FG, ESA, Apr. 1996.

- [45] Chauveau S., “*Constitution de Bases de Données Spectroscopiques Relatives à un Plasma d’Air: Application au Calcul de Transferts Radiatifs*”, Thèse de Doctorat, École Centrale de Paris, Feb. 2001.
- [46] Park C., “*Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*”, John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [47] “NIST Atomic Spectra Database”, http://physics.nist.gov/cgi-bin/AtData/main_asd.
- [48] Cunto W., Mendoza C., “The Opacity Project - The TOPBASE Atomic Database”, *Rev. Mexicana Astron. Astrof.*, Vol. 23, pp. 107–118, 1992.
- [49] Laher R. R., Gilmore F. R., “Improved Fits for the Vibrational and Rotational Constants of Many States of Nitrogen And Oxygen”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 20, No. 4, pp. 685–712, 1991.
- [50] Klynning L., Pagès P., “The Band Spectrum Of N_2^+ ”, *Physica Scripta*, Vol. 25, pp. 543–560, 1982.
- [51] Fletcher ., *Communication privée, 2003*.
- [52] Engleman R. J., Rouse P. E., Peek H. M., Baiamonte V. D., “*Beta and Gamma Band Systems of Nitric Oxide*”, Tech. Rep. LA-4364 UC-34, PHYSICS TID-4500, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1970.
- [53] Prasad C. V. V., Bhale L., Paddy Reddy S., “The Third Positive ($b^3\Sigma^+ - a^3\Pi_r$) System of CO: Observation of the $v = 2$ Level of $b^3\Sigma^+$ ”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 121, pp. 261–269, 1987.
- [54] George T., Urban W., Le Floch A., “Improved Mass-Independent Dunham Parameters for the Ground State of CO and Calibration Frequencies for the Fundamental Band”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 165, pp. 500–505, 1994.
- [55] Amiot C., Islami K., “Fourier Spectroscopy of the Asundi System ($a^3\Sigma^+ - a^3\Pi$) of $^{13}C^{16}O$ ”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 118, pp. 363–382, 1986.
- [56] Simmons J. D., Bass A. M., Tilford S. G., “The Fourth Positive System of Carbon Monoxide Observed in Absorption at High Resolution in the Vacuum Ultraviolet Region”, *The Astrophysical Journal*, Vol. 155, pp. 345–358, 1969.
- [57] Kepa R., Rytel M., “The Ångstrom ($B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$) System of the CO Molecule: New Observations and Analyses”, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. 26, pp. 3355–3362, 1993.
- [58] Larsson M., Siegbahn P. E. M., Ågren H., “A Theoretical Investigation of the Radiative Properties of the CN Red and Violet Systems”, *The Astrophysical Journal*, Vol. 272, pp. 369–376, 1983.
- [59] Bauschlicher C. W. J., Langhoff S. R., Taylor P. R., “Theoretical Study of the Dissociation Energy and the Red and Violet band Systems of CN”, *The Astrophysical Journal*, Vol. 332, pp. 531–538, 1988.
- [60] Ito H., Kuchitsu K., Yamamoto S., Saito S., “Microwave Spectroscopy of the $v=3-10$ Levels of CN ($X^2\Sigma^+$)”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 186, No. 6, pp. 539–546, 1991.
- [61] Piar B., “*Production de Molécules Excitées Vibrationnellement et Électroniquement par Pompage Laser. Analyse des États Formés*”, Thèse de Doctorat, École Centrale de Paris, Sept. 1993.

- [62] Douay M., Nietmann R., Bernath P. F., “New Observations of the $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ Transition (Phillips System) of C_2 ”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 131, pp. 250–260, 1988.
- [63] Prasad C. V. V., Bernath P. F., “Fourier Transform Spectroscopy of the Swan ($d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$) System of the Jet-Cooled C_2 Molecule”, *The Astrophysical Journal*, Vol. 426, pp. 812–821, 1994.
- [64] Ballik E. A., Ramsay D. A., “An Extension of the Phillips System of C_2 and a Survey of C_2 States”, *Astrophysical Journal*, Vol. 137, No. 1, pp. 84–101, 1963.
- [65] Scutaru D., Rosenmann L., Taine J., “Approximate Intensities of CO_2 Hot Bands at 2.7, 4.3 and 12 μm for High Temperature and Medium Resolution Applications”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 52, No. 6, pp. 765–785, 1994.
- [66] Tashkun S. A., Perevalov V. I., Teffo J.-L., Bykov A. D., Lavrentieva N. N., “CDS-1000, The High-Temperature Carbon Dioxide Spectroscopic Databank”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 82, No. 1–4, pp. 165–196, 2003.
- [67] De Bievre P., Holden N. E., Barnes I. L., “Isotopic Abundances and Atomic Weights of the Elements”, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 13, pp. 809–891, 1984.
- [68] DeLeon R. L., “CO (A–X) Electric Dipole Moment”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 89, No. 1, pp. 20–24, 1988.
- [69] DeLeon R. L., “Erratum: CO (A–X) Electric Dipole Moment”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, No. 9, pp. 5859–5860, 1989.
- [70] Field R. W., Benoist d’Azy O., Lavollée M., Lopez-Delgado R., Tramer A., “Radiative Decay Rates From Deperturbed $v=0-7$ Vibrational Levels of CO $A^1\Pi$ Measured Using Synchrotron Radiation”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 78, number =, 1983.
- [71] Kirby K., Cooper D. L., “Theoretical Study of Low-Lying $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ States of CO. II. transition Dipole Moments, Oscillator Strengths, and Radiative Lifetimes”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 90, No. 9, pp. 4895–4902, 1989.
- [72] Eidelsberg M., Rostas F., Breton J., Thieblemont B., “Vibrational Band Oscillator Strengths and Dipole Transition Moment of the $A^1\Pi - X^1\Sigma^+$ System of CO”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 96, No. 8, pp. 5585–5590, 1992.
- [73] Carlson T. A., Duric N., Erman P., Larsson M., “Correlation Between Perturbation and Collisional Transfers in the A, B, C and b States of CO as Revealed by High Resolution Lifetime Measurements”, *Zeitschrift für Physik A*, Vol. 287, pp. 123–136, 1978.
- [74] Möhlmann G. R., De Heer F. J., “The Electronic Transition Moments for the $CO^+(B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+)$ and $CO(b^3\Sigma^+ - a^3\Pi)$ Systems: Electronic Transition Matrix Elements for $CO(X^1\Sigma^+) - CO^+(B^2\Sigma^+)$ ”, *Chemical Physics*, Vol. 21, pp. 119–125, 1977.
- [75] Krupenie P. H., “*The Band Spectrum of Carbon Monoxide*”, Tech. Rep. NSRDS-NBS 5, National Bureau of Standards, July 1966.
- [76] Peterson K. A., Claude Woods R., “Theoretical Dipole Moment Functions Involving the $a^3\Pi$ and $a^3\Sigma^+$ States of Carbon Monoxide”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 93, No. 7, pp. 5029–5035, 1990.

- [77] Blashkov V. I., Ionikh Y. Z., Penkin N. P., "Asundi Infrared Absorption Bands of CO and the Electronic Moment of the $a^3\Sigma \rightarrow a^3\Pi$ Transition", *Zhurnal Prikladnoi nSpektroskopii*, Vol. 41, No. 3, pp. 471–475, 1983.
- [78] Slanger T. G., Black G., "Relative Electronic Transition Moments for the Triplet System ($d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$) of CO", *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, Vol. 5, pp. 1988–1992, 1972.
- [79] Chackerian C. J., "Electric Dipole Moment Function of the $X^1\Sigma^+$ State of CP: Vibration–Rotation Matrix Elements for Transitions of Gas Laser and Astrophysical Interest", *J. Chem. Phys.*, Vol. 65, No. 10, pp. 4228–4233, 1976.
- [80] Kiriyaama F., Rao B. S., "Electric dipole moment function of $^{12}C^{16}O$ ", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 65, pp. 673–679, 2000.
- [81] Cooper D. M., Kirby K., "Theoretical Study of Low-lying $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ States of CO. I. Potential Energy Curves and Dipole Moments", *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, No. 1, pp. 424–432, 1987.
- [82] Langhoff S. R., Bauschlicher C. W. J., "Global Dipole Moment Function for the $X^1\Sigma^+$ Ground State of CO", *J. Chem. Phys.*, Vol. 223, No. 1, pp. 416–422, 1994.
- [83] Knowles P. J., Werner H.-J., Hay J., Cartwright D. C., "The $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ Red and $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Violet Systems of the CN Radical: Accurate Multireference Configuration Interaction Calculations of The Radiative Transition Probabilities", *J. Chem. Phys.*, Vol. 89, No. 12, pp. 7334–7343, 1988.
- [84] Danylewych L. L., Nicholls R. W., "Intensity Measurements on the $C_2(d^3\Pi_g - a^3\Pi_u)$ Swan band system I. Intercept and Partial Band Methods", *Proc. R. Soc. Lond. A.*, Vol. 339, pp. 197–212, 1974.
- [85] Tatarczyk E. H. F., Becker K. H., "Lifetime Measurements on Single Vibrational Levels of $C_2(d^3\Pi_g)$ by Laser Fluorescence Excitation", *Chemical Physics Letters*, Vol. 40, No. 1, pp. 126–130, 1976.
- [86] Arnold J. O., Langhoff S. R., "A Theoretical Study of the Electronic Transition Moment for the C_2 Swan Band System", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 19, pp. 461–466, 1978.
- [87] Cooper D. M., "Theoretical Electronic Transition Moments for the Ballik–Ramsay, Fox–Herzberg, and Swan Systems of C_2 ", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 26, pp. 113–118, 1981.
- [88] Chabalowski C. F., Peyerimhoff S. D., "The Ballik-Ramsay, Mulliken, Deslandres-D’Azambuja and Phillips System in C_2 : A Theoretical Study of Their Electronic Transition Moments", *Chemical Physics*, Vol. 81, pp. 52–72, 1983.
- [89] Zeitz M., Peyerimhoff S. D., "Theoretical Study of the Electronic Transition Moment for the $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ ", *Chemical Physics Letters*, Vol. 58, No. 4, pp. 487–491, 1978.
- [90] Langhoff S. R., Bauschlicher C. W. J., Rendell A. P., Komornicki A., "Theoretical Study of the Radiative Lifetime of the $A^1\Pi_u$ State of C_2 ", *J. Chem. Phys.*, Vol. 92, No. 11, pp. 6599–6603, 1990.
- [91] Chabalowski C. F., Buenker R. J., Peyerimhoff S. D., "Theoretical Study of the Electronic Transition Moments for the $d^3\Pi_g - a^3\Pi_u$ (Swan) and

- $e^3\Pi_g-a^3\Pi_u$ (Fox-Herzberg) Bands in C_2 ", *Chemical Physics Letters*, Vol. 83, No. 3, pp. 441–448, 1981.
- [92] Bruna P. J., Wright J. S., "Theoretical Study of the Transition Probabilities of the Doubly-Excited States $E^1\Sigma_g^+$ of C_2 and $2^2\Sigma_g^+$ of C_2^+ ", *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, pp. 1630–1640, 1992.
- [93] Luque J., Crosley D. R., "Electronic Transition Moment for the $B^2\Pi-X^2\Pi$ System of NO", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 53, No. 2, pp. 189–200, 1995.
- [94] Luque J., Crosley D. R., "Transition Probabilities and Electronic Transition Moments of the $A^2\Sigma^+-X^2\Pi$ and $D^2\Sigma^+-X^2\Pi$ Systems of Nitric Oxide", *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, No. 16, pp. 7405–7415, 1999.
- [95] Sheehy J. A., Bauschlicher C. W. J., Langhoff S. R., Partridge H., "Theoretical Study of the Nitric-Oxide epsilon and 11000-Angstrom Bands", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 225, No. 1–3, pp. 221–228, 1994.
- [96] Rothman L. S., Rinsland C. P., Goldman A., Massie S., Edwards D. P., Flaud J.-M., Perrin A., Camy-Peyret C., Dana V., Mandin J.-Y., Schroeder J., Mccann A., Gamache R. R., Wattson R. B., Yoshino K., Chance K., Jucks K. W., Brown L. R., Nemtchinov V., Varanasi P., "Energy Levels, Intensities, and Linewidths of Atmospheric Carbon Dioxide Bands", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 60, No. 5, pp. 665–710, 1998.
- [97] Stallcop J. R., Billman K. W., "Analytical Formulae for the Inverse Bremsstrahlung Absorption Coefficient", *Plasma Physics*, Vol. 16, pp. 1187–1189, 1974.
- [98] Karzas W. J., Latter R., "Electron Radiative Transitions in a Coulomb Field", *The Astrophysical Journal Supplement Series*, Vol. 6, pp. 167–212, 1961.
- [99] Hummer D. G., "A Fast and Accurate Method for Evaluating the Nonrelativistic Free-Free Gaunt Factor for Hydrogenic Ions", *The Astrophysical Journal*, Vol. 327, pp. 477–484, 1988.
- [100] Menzel D. H., Pekeris C. L., "Absorption Coefficients and Hydrogen Line Intensities", *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, Vol. 96, No. 1, pp. 77–111, 1935.
- [101] Fennely J. A., Torr D. G., "Photoionization and Photoabsorption Cross Sections of O, N_2 , O_2 , and N for Aeronomic Calculations", *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, Vol. 51, pp. 321–363, 1992.
- [102] Romanov G. S., Stankevich Y. A., Stanchits L. K., Stepanov K. L., "Thermodynamic and Optical Properties of Gases in a Wide Range of Parameters", *Int. J. Heat Mass Transfer*, Vol. 38, No. 3, pp. 545–556, 1995.
- [103] Masuoka T., Nakamura E., "Single- and Double-Photoionization Cross Sections of Nitric Oxide (NO) and Ionic Fragmentation of CO^+ and CO^{2+} ", *Physical Review A*, Vol. 48, No. 3, pp. 1955–1963, 1993.
- [104] Masuoka T., Nakamura E., "Single-, Double-, and Triple-Photoionization Cross Sections of Carbon Monoxide (CO) and Ionic Fragmentation of CO^+ , CO^{2+} , and CO^{3+} ", *Physical Review A*, Vol. 48, No. 6, pp. 4379–4389, 1993.
- [105] Hwang W., Kim Y.-K., "New Model for Electron-Impact Ionization Cross-Sections of Molecules", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 104, No. 8, pp. 2956–2966, 1996.

-
- [106] Churchill D. R., Armstrong B. H., Johnston R. R., G. M. K., “Absorption Coefficients of Heated Air: a Tabulation to 24000°K”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 6, pp. 371–442, 1966.
- [107] Mnatsakayan A. K., “Photodissociation and Photoionization of Diatomic Molecules at High Temperatures”, *Teplofizika Vysokikh Temperatur*, Vol. 6, No. 2, pp. 236–241, 1966.
- [108] Cooper J. W., Martin J. B., “Electron Photodetachment From Ions and Elastic Collision Cross Sections for O, C, Cl, and F”, *Physical Review*, Vol. 126, No. 4, pp. 1482–1488, 1962.
- [109] Chase Jr. M. W., Davies C. A., Downey Jr. J. R., Frurip D. J., McDonald R. A., Syverud A. N., “*JANAF Thermochemical Tables*”, J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol. 14, Suppl. 1, 3rd Ed., 1985.
- [110] Kramers H. A., “On the Theory of X-Ray Absorption and of the Continuous X-Ray Spectrum”, *Philosophical Mag.*, Vol. 46, pp. 836–871, 1923.
- [111] Mjolsness R. C., Ruppel H. M., “Contribution of Inverse Neutral Bremsstrahlung to the Absorption Coefficient of Heated Air”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 7, pp. 423–427, 1967.
- [112] Laux C. O., *Communication privée*, 2003.
- [113] Charbonnier J.-M., Durand G., “*Aerothermodynamics Database Version 0*”, Tech. Rep. MARS-TN-MSRO-026-CNES, CNES, Apr. 1999.
- [114] Luque J., Juchmann W., Brinkman E. A., Jeffries J. B., “Excited State Density Distributions of H, C, C₂, and CH by Spatially Resolved Optical Emission in a Diamond Depositing DC-Arcjet Reactor”, *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 16, No. 2, pp. 397–408, 1997.
- [115] Lino da Silva M., Guerra V., Loureiro J., Dudeck M., “*Perspectives on the Development of Accurate Nonequilibrium Radiation Models for Planetary Atmospheric Entries*”, Proceedings of the Second Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, ESA SP-587, Porquerolles, France, 1–2 Oct. 2004.

Chapitre 3

Simulation de Plasmas d'Entrée Atmosphérique Avec des Moyens d'Essai Complémentaires

L'identification et l'analyse des processus de peuplement des espèces radiatives dans un écoulement d'entrée atmosphérique exige la simulation de ce type de plasmas dans des moyens d'essai complémentaires. Une caractérisation du rayonnement émis en fonction des processus d'excitation et de la puissance injectée dans les sources plasma par ces moyens d'essai peut permettre de déduire des hypothèses de peuplement de ces états excités. Cette première analyse des processus d'excitation de ces espèces radiatives permettra ensuite de mettre au point des modèles collisionnels–radiatifs basés sur des données quantitatives de ces processus, déterminées soit théoriquement, soit expérimentalement.

Ce chapitre présente ainsi les résultats d'une campagne de mesures de rayonnement réalisée dans la gamme du proche-UV au proche-IR pour différents moyens d'essai étudiant un plasma de composition Martienne. Les résultats obtenus seront ensuite pris en compte pour définir qualitativement un modèle collisionnel–radiatif pouvant expliquer le peuplement des différents états électroniques des espèces moléculaires CO, C₂ et CN dont le rayonnement a été analysé dans ce chapitre.

3.1 Classement de différents moyens d'essai par rapport à une trajectoire d'entrée atmosphérique

Afin de présenter un exemple de la complémentarité de différents moyens d'essai, un diagramme présentant leurs gammes d'enthalpie interne et de pression statique peut être construit, en y ajoutant la gamme d'enthalpies et pressions correspondant à une trajectoire d'entrée atmosphérique. Un diagramme de ce type a été construit pour des moyens d'essai servant à simuler les condi-

tions d'entrée dans l'atmosphère de Mars. Ce diagramme présente des moyens d'essai très divers qui sont utilisés d'une façon complémentaire pour simuler partiellement les propriétés d'écoulements à haute enthalpie de type Martien et est présenté dans la Fig. 3.1. La gamme d'enthalpies et pressions pour une trajectoire d'entrée atmosphérique y a été ajoutée.

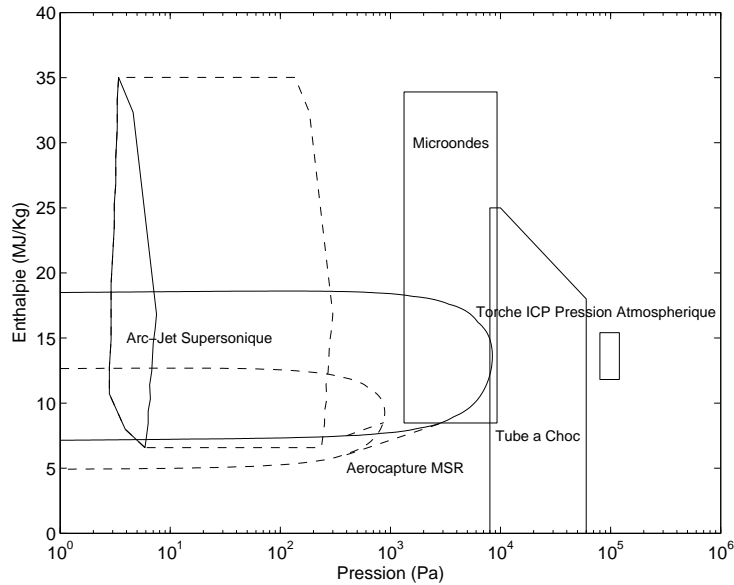


FIG. 3.1 – Simulation d'une manoeuvre d'aérocapture sur Mars par des moyens d'essai complémentaires

La trajectoire d'aérocapture tracée correspond à celle définie dans le cadre de la mission Mars Sample Return (depuis abandonnée par le CNES). Il s'agissait dans ce cas de définir une trajectoire permettant la mise en orbite directe d'un véhicule spatial autour de la planète Mars [1]. Cette trajectoire est la plus critique en termes de flux de chaleur pour le dimensionnement du véhicule. Le document présente les vitesses et températures de l'écoulement amont. On estime la pression maximale équivalente à la pression post-choc d'après les relations de choc de Rankine-Hugoniot [2] avec $\gamma = 1.4$ (seuls les modes translationnels et rotationnels sont excités aux basses températures de l'écoulement amont - ~ 150 K) et $\hat{R} = 209$ J/kg K (correspondant à la composition de l'atmosphère de Mars). L'enthalpie maximale est assimilée à l'enthalpie post-choc selon la relation $h = C_p T$ où T est la température post-choc, et où la chaleur spécifique C_p est considérée équivalente au C_p de l'écoulement amont (on considère que les réactions chimiques n'ont pas commencé à s'établir. Pour balayer toute la gamme de pression et d'enthalpies d'un écoulement d'entrée, un calcul DSMC réalisé par E. Chabut du Laboratoire d'Aérothermique pour un point de la trajectoire d'aérocapture ($t=250$ s) a été pris en compte. La pression statique et l'enthalpie interne de l'écoulement à l'aval de l'arrière-corps de l'orbiter CNES a été prise en compte, et le rapport avec les pressions et enthalpies post-choc a été considéré constant tout le long de la trajectoire d'aérocapture (9.5 et 1.45 respectivement). Le champ de pressions issu de ce calcul est présenté dans la

Fig. 3.2 avec en trait plein les conditions post-choc et en pointillés les conditions à l'aval du véhicule.

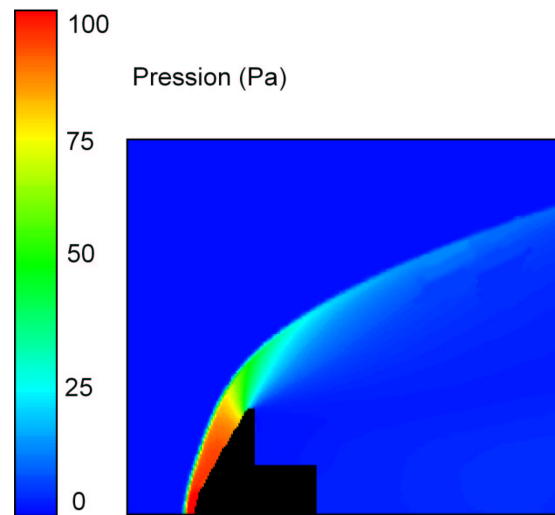


FIG. 3.2 – *Champ de pression autour de la sonde Mars Sample Return d'après un calcul DSMC de E. Chabut*

Les moyens d'essai présentés dans cette figure ont été utilisés dans le cadre d'études de rentrées Martiennes en relation avec ce travail de thèse. On y retrouve:

1. La torche plasma Inductive du LAEPT. Ce moyen d'essai n'est en fait représentatif d'aucun point de trajectoire d'entrée, mais sert à étudier le rayonnement de plasmas de type Martien à l'équilibre thermodynamique. Un plasma est formé à pression atmosphérique et basse vitesse par un champ magnétique inductif. Les températures sont de l'ordre des 6000 K et les enthalpies de l'ordre de 10 à 15 MJ/kg;
2. Le moyen d'essai plasma microondes du LCSR. Ce moyen d'essai fonctionne à des pressions intermédiaires de l'ordre de 1000-5000 Pa où l'équilibre des modes internes des espèces lourdes est atteint, avec des températures de l'ordre des 1500-4000 K, mais où les électrons sont à des températures plus élevées (5000-20000 K). Les électrons sont excités par un champ microondes puis distribuent leur énergie aux espèces lourdes par collisions. Des enthalpies d'écoulement entre 10 et 35 MJ/kg sont obtenues. Le plasma a un mouvement d'écoulement quasi-nul;
3. Le moyen d'essai arc-jet supersonique SR5 du Laboratoire d'Aérodynamique. Un arc électrique excite un plasma à des températures de 7000 K au col d'une tuyère convergente-divergente. Le plasma est ensuite détendu dans une chambre basse pression à des vitesses supersoniques. Des forts déséquilibres y sont rencontrés en raison du fort taux de détente du jet. La pression statique en sortie de tuyère a été déterminée par un calcul de type Navier-Stokes (voir chapitre 4) pour un point de fonctionnement. Le rapport entre la pression statique et la pression de chambre a été supposé

constant pour tous les autres points de fonctionnement. La gamme de fonctionnement du moyen d'essai SR5 pour une composition Martienne a été déterminée expérimentalement, et l'enthalpie du jet est tracée en traits pleins en fonction de la pression de chambre. La gamme de fonctionnement extrapolée pour la pression statique en sortie de tuyère est tracée en pointillés. Ce moyen d'essai permet d'obtenir des écoulements avec des enthalpies comprises entre 5 et 35 MJ/kg;

4. Le tube à choc de l'IUSTI, au contraire des autres moyens d'essai qui ont des temps de fonctionnement de plusieurs heures, a des temps utiles de l'ordre de grandeur du ms. Un choc à haute vitesse (3-5 km/s) simulant le choc hypersonique à l'amont d'un véhicule y est étudié. L'excitation du gaz se produit par réactions d'impact d'espèces lourdes résultantes du choc hypersonique. Des températures de translation de 10000 à 20000 K avec des températures de vibration plus basses sont obtenues. Des déséquilibres de modes internes y sont observés. Les pressions de fonctionnement sont comprises entre 10000 et 50000 Pa et les enthalpies du jet peuvent atteindre 25 MJ/kg.

On constate ainsi que les moyens d'essai présentés dans ce chapitre sont à priori capables de simuler l'intégralité des conditions d'une rentrée atmosphérique Martienne, et qu'ils sont adaptés à ce type d'études.

Ce diagramme (h en fonction de p) donne une première idée de l'utilisation possible de différents moyens d'essai à haute enthalpie pour la simulation de trajectoires d'entrée atmosphérique. Cette première analyse reste toutefois assez simpliste, puisque chaque moyen d'essai peut produire un gaz à haute enthalpie avec des différentes propriétés quasiment uniques. La comparaison des pressions p et des enthalpies h reproduites reste insuffisante, même si ces deux paramètres sont les plus importants au niveau d'une comparaison entre différents moyens d'essai. Ainsi, il faut aussi prendre en compte les dimensions du gaz, sa vitesse (quasi-nulle, subsonique, supersonique, ou hypersonique), et sa morphologie (écoulement de compression ou d'expansion).

Finalement on peut aussi classer ces moyens d'essai par rapport à leur représentativité de différentes régions d'un écoulement hypersonique d'entrée atmosphérique. La Fig. 3.3 présente une autre méthode de classement de moyens d'essai. On retrouve ainsi d'un côté des tubes à choc qui simulent des écoulements de compression typiques de la zone amont de l'écoulement, et les autres moyens d'essai plasma où on étudie un écoulement à haute enthalpie déjà ionisé qui a pour objectif de reproduire approximativement l'écoulement post-choc, où des réactions de dissociation et d'ionisation ont eu lieu à l'aval du choc, et où un plasma a été formé.

Les propriétés radiatives des plasmas obtenus dans ces différents moyens d'essai seront étudiés dans ce chapitre, de façon à pouvoir estimer quels seront les processus radiatifs susceptibles d'être rencontrés pendant une entrée dans l'atmosphère Martienne, et dans quelle partie de l'écoulement autour d'un véhicule spatial ils pourront être rencontrés.

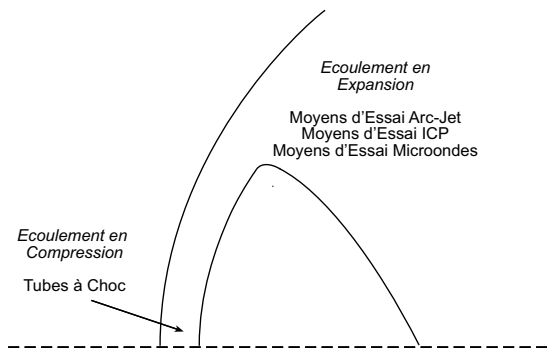


FIG. 3.3 – Classement des différents moyens d'essai pour la simulation d'un champ d'écoulement

3.2 Spectroscopie d'émission dans un plasma à induction

Les Torches Plasma Couplées Inductivement (ICP en anglais) sont des moyens d'essai où le plasma est excité par un champ magnétique oscillant. Ce type de plasmas transfère de l'énergie sans avoir recours à des électrodes, ce qui évite des problèmes de contamination. On retrouve deux types de torches ICP fonctionnant soit à haute enthalpie (avec un rendement bas), et en général à basse pression, soit à basse enthalpie (avec un rendement haut), en général à haute pression.

Une torche ICP fonctionnant à haute pression (pression atmosphérique) a été utilisé pour produire un plasma en conditions proches de l'équilibre thermodynamique et pour mesurer le rayonnement à l'équilibre. Cela permet de vérifier expérimentalement les propriétés radiatives à l'équilibre déterminées au chapitre 2 pour la gamme du proche-UV au proche-IR. Cette étude a été menée en collaboration avec le Laboratoire Arc Électrique et Plasmas Thermiques du CNRS de Clermont-Ferrand, en ayant recours au moyen d'essai de ce type qui y est localisé. Ce moyen d'essai est utilisé par l'équipe de D. Vacher, G. Faure et P. André pour des études fondamentales sur les propriétés thermodynamiques des plasmas inductifs, mais aussi pour des applications de dépollution. Les mesures expérimentales qui sont présentées dans ce chapitre ont été réalisées par D. Vacher.

3.2.1 La torche ICP du LAEPT

La torche ICP-T64 installée au LAEPT est une torche ICP classique pouvant fonctionner à une fréquence de 64 MHz délivrant une puissance électrique pouvant aller jusqu'à 3 kW avec des mélanges gazeux différents (air, argon, CO₂-N₂, etc...). Ce système fonctionne avec un inducteur à 7 spires refroidi à l'air qui initie et maintient le plasma confiné dans un tube de quartz de 56 mm de diamètre. Un système à 7 spires, par rapport à un système plus classique à 5 spires génère un plasma d'un type légèrement différent, avec une luminosité plus élevée près de l'axe du jet. Le plasma est initié par l'application d'une décharge électrique. En conditions de fonctionnement stables, un effet capacitif s'ajoute à

l'effet inductif de la décharge, en donnant origine à une composante axiale de champ électrique. Il faut aussi tenir compte que l'effet de peau peut varier selon la composante chimique du gaz utilisé. Ainsi seule la partie externe du gaz est chauffée par effet inductif, la zone du gaz proche de l'axe étant chauffée par effet conductif et radiatif. Les électrons sont excités par les champs électriques et magnétiques appliqués puis transmettent leur énergie aux espèces lourdes par des collisions. Ce type de système fonctionnant à haute pression, la température électronique sera soit identique à la température des lourds, soit légèrement plus élevée. Une description plus détaillée du fonctionnement d'une torche ICP de ce type peut être trouvée dans [3].

3.2.2 Spectrométrie d'émission dans la gamme du visible pour un plasma 97 % CO₂-3% N₂

Un plasma de type Martien a été simulé dans ce moyen d'essai. Un débit de 6.4 l/min de CO₂ et un débit de 0.2 l/min de N₂ ont été fixés de façon à avoir une proportion de type Martienne (97% CO₂-3% N₂), ce qui correspond à un débit massique de 0.21 g/s. La puissance électrique injectée est dans ce cas de 2.94 kW et on obtient un plasma d'une enthalpie moyenne de 14 MJ/kg. Un plasma lumineux sur une zone centrale assez restreinte (30 mm) est obtenu.

Le dispositif optique, placé à une distance de 34.3 cm de l'axe du plasma permet d'avoir une résolution spatiale de 1 mm. Un monochromateur Czerny-Turner d'une distance focale de 0.5 m avec un réseau de 1800 traits par mm, d'une dispersion de 1.025 nm/mm connecté à un capteur CCD de 1242×1152 de largeur individuelle de 22.5 μm est utilisé pour résoudre spectralement l'intensité du rayonnement sur une gamme spectrale de 2000-8000 Å par fenêtres d'approximativement 200 Å. Pour une fente d'entrée de 100 μm, la fonction d'appareil est de 0.8 Å. Un schéma de la torche ICP avec son système de mesure optique est présenté dans la Fig. 3.4.

Le dispositif comprend un système de lentilles optiques pour focaliser l'émission du plasma sur la fibre optique. Il peut alors se poser des problèmes d'aberration chromatique puisque le point focal de d'une lentille convergente varie en fonction de la longueur d'onde du rayonnement. Il a néanmoins été vérifié que l'aberration chromatique restait négligeable par rapport à la résolution spatiale du système optique pour ce type de montage [4].

Ce dispositif a été étalonné en intensité absolue sur toute sa gamme de longueur d'onde, permettant d'avoir des mesures spectrales en intensité absolue. La procédure d'étalonnage, mise en oeuvre par D. Vacher du LAEPT est présentée dans l'annexe J. Cette méthode est applicable en général à l'étalonnage de dispositifs optiques dans la gamme de l'UV au proche-IR.

Des mesures d'émission spectrale ont été réalisées entre la quatrième et cinquième spire où l'intensité d'émission est maximale. Des acquisitions d'une seconde ont été réalisées et le bruit électronique de mesure a été soustrait. Un spectre étalonné a été obtenu dans la gamme spectrale 1800-7200 Å. Des mesures pour des longueurs d'onde plus élevées n'ont pu être réalisées en raison d'un problème qui est survenu avec le générateur plasma. Le spectre obtenu est présenté dans la Fig. 3.5.

On observe dans ce spectre surtout l'émission du Système CN Violet ($\Delta v = 0, \pm 1$), mais aussi l'émission des Bandes de Swan de C₂ ($\Delta v = 0$) et la raie

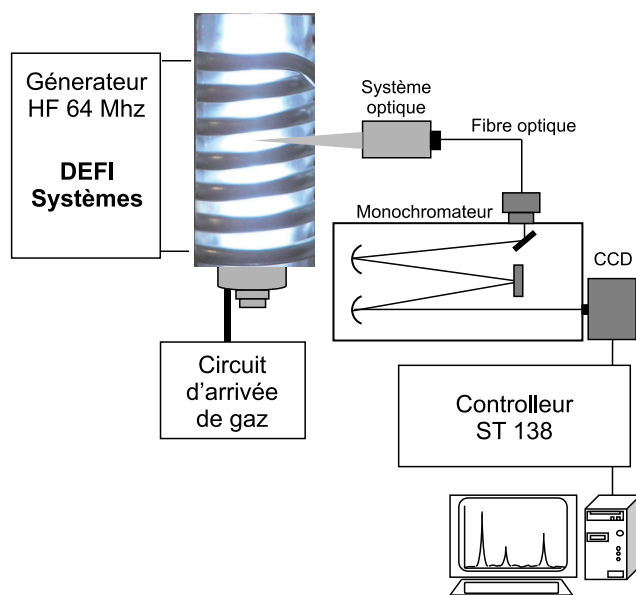


FIG. 3.4 – Schéma de la torche ICP du LAEPT et de son dispositif optique

de carbone C à 2479 Å. La méthode de l'inversion d'Abel (voir annexe J) a été appliquée sur les spectres d'émission du système CN Violet $\Delta v = 0, -1$ et les spectres obtenus ont été reproduits en utilisant le code SESAM de façon à déterminer les profils radiaux de température du plasma. Un équilibre entre les températures de vibration et de rotation a été observé dans tous les cas. Le tableau 3.1 présente le profil radial de température dans la torche. Un exemple de simulation des spectres de CN Violet est présentée dans la Fig. 3.6

Distance de l'axe (mm)	0.0	0.5	1.0	1.5	2.0
Température (K)	6050 ± 50	6050 ± 50	6050 ± 50	5900 ± 100	5900 ± 1000

TAB. 3.1 – Profil radial de température du plasma

3.2.3 Estimation du degré d'équilibre thermodynamique du plasma

Le degré d'équilibre chimique de ce plasma a été estimé en tenant compte de quelques relations et calculs simplifiés.

Tout d'abord, les mesures ayant été menées entre deux spires, il faut déterminer en premier quel est le temps de résidence du plasma entre deux spires. Le débit du gaz \dot{m} est connu, ainsi que la densité locale du gaz ρ (elle reste identique à la densité à 300 K pour 1 bar de pression puisque le gaz reste dans le volume confiné du tube de quartz). d'après la loi de conservation de masse $\dot{m} = \rho Av$ on peut estimer la vitesse du gaz à $v = 0.17$ m/s. En connaissant la distance entre deux spires consécutives, on estime le temps de résidence du gaz

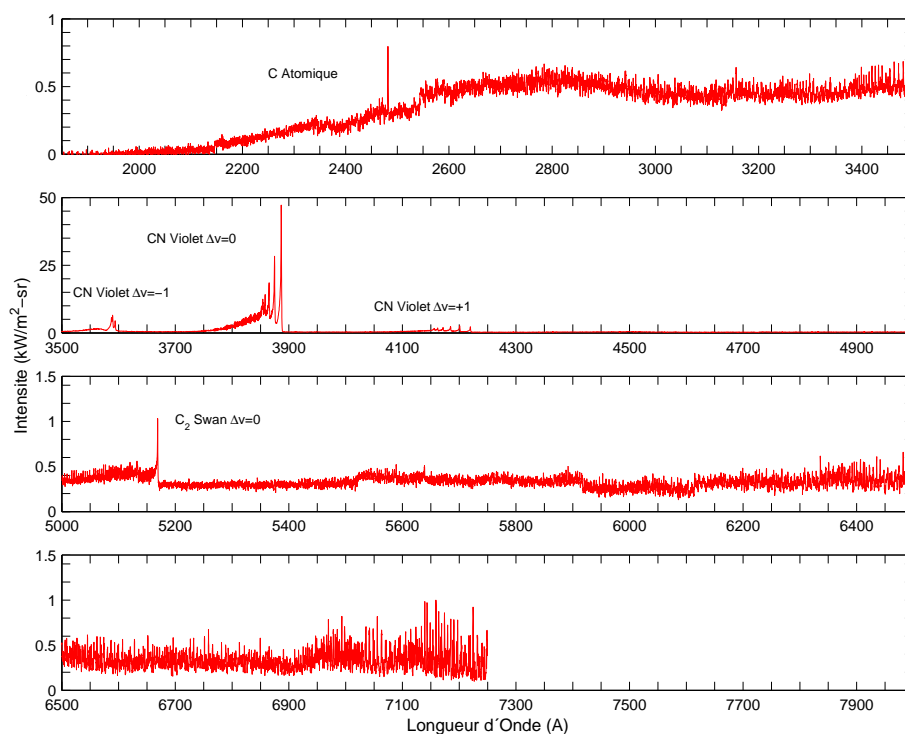


FIG. 3.5 – Spectre d'émission haute résolution d'un plasma 97 % CO_2 -3% N_2 dans la gamme du proche-UV au proche IR obtenu dans le moyen d'essai ICP du LAEPT

entre deux spires à 40 ms.

Il faut aussi déterminer si la conduction de chaleur des bords du plasma vers son centre est assez rapide. D'après la loi de Fourier, le temps nécessaire au chauffage du gaz correspond à

$$\Delta t = \frac{\lambda A \Delta T}{vp} \quad (3.1)$$

En considérant que la puissance est transférée avec une efficacité de 40 %, en prenant en compte la conductivité du CO_2 telle que $\lambda_{\text{CO}_2} = 0.017 \text{ W/m K}$, et en fixant $\Delta T = 6000 \text{ K}$, on obtient une ordre de grandeur de 0.2 ms pour le temps de conduction de chaleur qui est largement inférieur au temps de résidence du gaz.

Il faut aussi prendre en compte le temps nécessaire aux différentes réactions chimiques pour établir des conditions d'équilibre chimique dans le plasma à la suite d'une augmentation de sa température en raison du chauffage par induction. La température du plasma entre la quatrième et la cinquième spire, on considère en première approche que le gaz est chauffé de $6000/4 = 1500 \text{ K}$ entre deux spires. On a ainsi considéré le cas plus restrictif où l'on chauffait instantanément le gaz de 1500 K. On a ainsi pris en compte le modèle chimique de Park

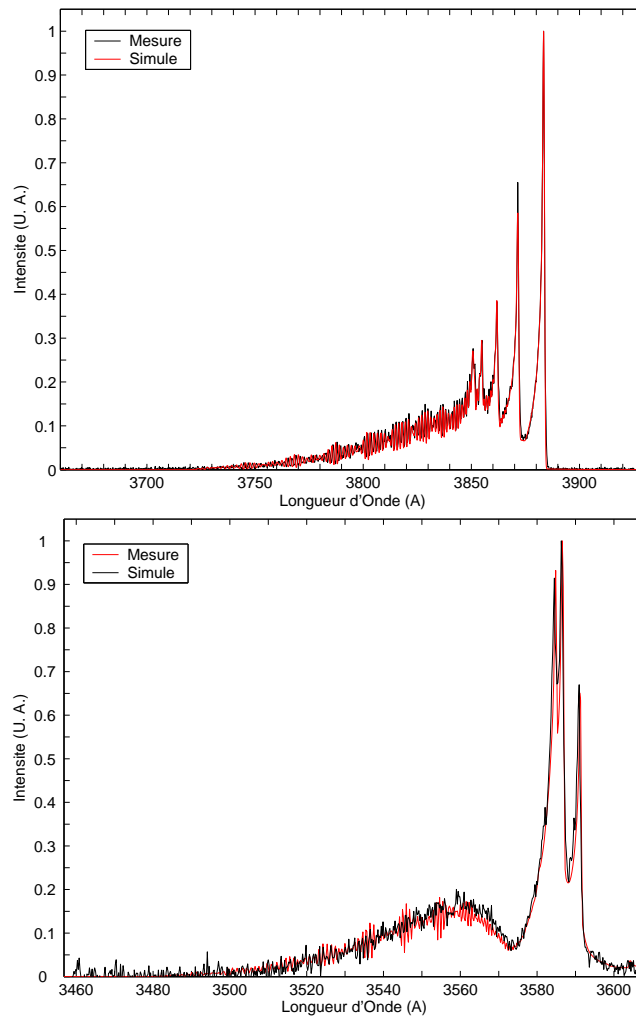


FIG. 3.6 – Simulation de l'émission radiative du Système CN Violet sur l'axe de la torche ICP ($r=0$) pour la transition $\Delta v = 0$ (haut) et $\Delta v = -1$ (bas)

[5] et l'on a déterminé les constantes de réaction inverses sous forme d'Arrhénius d'après l'Eq. 1.28. Ces constantes de réaction inverses sont présentées dans l'annexe K. Seul le modèle chimique de Park pour l'atmosphère de Mars a été pris en compte. En effet, plutôt qu'une comparaison des différentes cinétiques chimiques disponibles dans la littérature, il est seulement important dans notre cas l'ordre de grandeur du temps d'équilibration des concentrations chimiques dans le plasma. En ayant ce schéma de cinétique chimique, on a calculé l'évolution des fractions molaires des différentes espèces chimiques du gaz, lorsque ce gaz est initialement à l'équilibre thermodynamique à 3000 K et que la température est instantanément portée à 4500 K. Les résultats du calcul sont présentés dans la Fig. 3.7.

On vérifie alors que pour ce cas restrictif, l'équilibre chimique est atteint au bout de 4 ms. Cet intervalle de temps est dix fois inférieur au temps de résidence

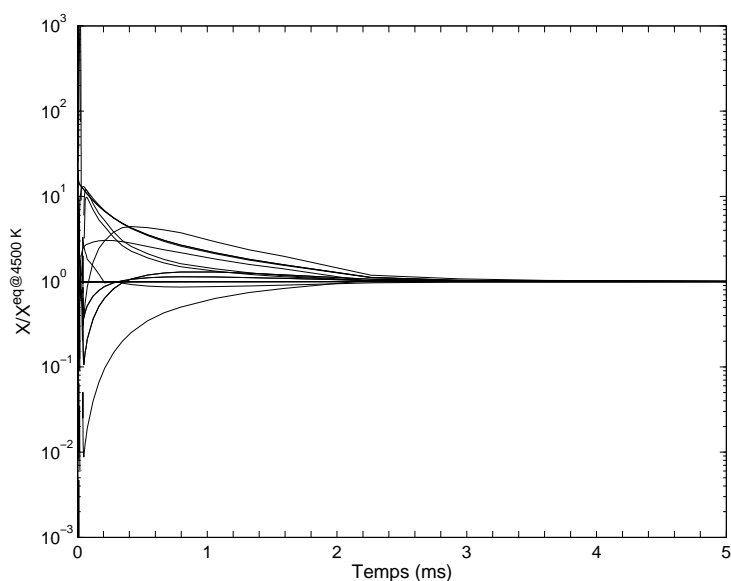


FIG. 3.7 – Evolution de la composition chimique d'un plasma à l'équilibre à 3000 K porté instantanément à une température de 4500 K

du plasma et, en tenant compte que le temps de conduction de chaleur est de l'ordre de 0.2 ms, on peut alors conclure que le plasma peut être considéré comme étant en équilibre chimique.

3.3 Spectroscopie d'émission dans un plasma microondes

Les moyens d'essai à plasma microondes sont utilisés pour des applications de dépôt de couches sur substrat [6] mais aussi pour des études plus fondamentales de décharges dans les gaz [7, 8, 9, 10]. Dans ce type de moyens d'essai, une décharge haute-fréquence est appliquée à un gaz en écoulement très lent voire sans écoulement. Ainsi on observe pour tout mouvement des phénomènes de diffusion radiale, ce qui rend ces moyens d'essai très utile pour des études de cinétique, et notamment pour l'étude des processus d'excitation par impact électronique puisque les électrons excités par la décharge transmettent leur énergie aux espèces lourdes. Le moyen d'essai microondes utilisé pour la simulation d'un plasma de type Martien est utilisé par l'équipe du LCSR du Prof. Vandelbulke pour l'étude de dépôts de diamant dans des plasma carbonnés [11].

3.3.1 Le moyen d'essai micro-ondes du LCSR

Ce système est composé d'un tube en quartz traversant un guide d'ondes approprié pour la propagation de micro-ondes de 2.45 GHz de fréquence avec une puissance de 6 kW. Ces micro-ondes excitent les électrons présents dans le gaz, puis ceux-ci excitent à leur tour les espèces lourdes du gaz. On obtient alors un plasma avec une température des électrons libres de 3000 à 30000 K, et un

température de translation des espèces lourdes comprise entre 1500 et 3500 K. L'arrangement optimal conduit à la formation d'un champ électrique maximum au milieu du tube de décharge, créant un plasma stable dans cette position. La position exacte du plasma peut être modifiée par l'intermédiaire d'un piston de court-circuit coulissant dans le guide d'ondes. Dans ce genre de système, le diamètre du tube de quartz ne doit pas dépasser la moitié de la longueur d'onde utilisée, ce qui limite son diamètre à 60 mm pour cette fréquence. Le plasma crée se trouve ainsi à proximité des parois en quartz et peut être affecté par des réactions de catalyse près de la paroi. D'autres sources micro-ondes à 915 MHz à plus forte puissance (jusqu'à 100 kW) peuvent être utilisées pour obtenir des plasmas de plus grand diamètre.

Le pompage du dispositif est assuré par une pompe à palettes ayant une capacité de pompage de 60 m³/h assurant une pression à vide de 1 Pa. Une vanne automatique placée en sortie du tube de quartz permet de réguler la pression à l'intérieur de l'enceinte. Deux jauges de pression de type MKS Baratron (0–1330 Pa et 0–133000 Pa) permettent de suivre cette valeur de pression qui est généralement comprise entre 150 et 10000 Pa. Un ensemble de quatre débitmètres de type Baratron assure l'alimentation du plasma en gaz de différentes compositions.

Le schéma du moyen d'essai est présenté sur la Fig. 3.8

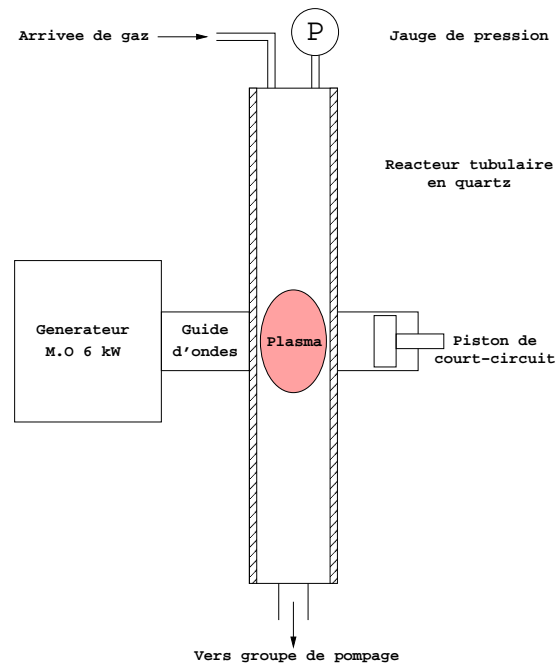


FIG. 3.8 – Schéma du générateur plasma micro-ondes du LCSR

3.3.2 Spectrométrie d'émission dans la gamme du visible pour un plasma 97 % CO₂-3% N₂

Le monochromateur utilisé dans la soufflerie SR5 a été utilisé dans cette campagne de mesures avec son dispositif d'acquisition composé d'un capteur CCD relié à un ordinateur. Ce dispositif est décrit en détail dans la section 3.4.2. Des mesures de l'émission spectrale de ce plasma microondes dans la gamme du proche-UV au proche-IR (2750-9500 Å). Un débit de 1.94 slm de CO₂ et 0.06 slm de N₂ a été fixé pour permettre de simuler l'atmosphère de Mars (97 % CO₂-3% N₂) on a dans ce cas un débit massique de 0.06 g/s. Deux cas de figure ont été étudiés avec deux puissances appliquées de 800 et 1300 W (soit une enthalpie moyenne du gaz de 13.5 et 22 MJ/kg), les pressions dans l'enceinte étant respectivement de 1300 et 6500 Pa. Le spectre d'émission de la colonne de gaz qui est homogène radialement a été enregistré en balayant toute la gamme de mesure du monochromateur par intervalles spectraux de 80 Å avec un certain degré de superposition entre les fenêtres de mesure consécutives de façon à ne garder les résultats de la zone centrale du capteur où la réponse en intensité est homogène. Les spectres résultants sont présentés dans la Fig. 3.9

On constate que l'émission spectrale du plasma diffère selon la puissance injectée. Pour le plasma à "basse" enthalpie on n'observe pas d'émission du Système CN Violet. On retrouve plutôt l'émission des Systèmes 3^{ième} Positif et Angström de CO, du Système 2^{ième} Positif de N₂, ainsi que les raies atomiques d'oxygène à 7770 et 8490 Å. Lorsque la puissance injectée est augmentée, l'émission de ces systèmes moléculaires disparaît, et on retrouve exclusivement l'émission du Système CN Violet. Les raies atomiques à 7770 et 8490 Å sont toujours observées, mais avec moins d'intensité (près de 10 fois moins). Une raie atomique à 3750 Å est aussi observée, ainsi que d'autres raies atomiques qui n'ont pas été identifiées. Aucune explication simple ne peut être trouvée pour expliquer la différence des propriétés spectrales des deux plasmas.

La température de rotation T_{rot} du Système CO Angström pour le plasma à 800 W a été déterminée en simulant le système avec le code SESAM. La température de rotation a été estimée à 1400 ± 50 K La concordance entre le spectre simulé et expérimental est satisfaisante même si les constantes spectroscopiques n'arrivent pas à reproduire exactement les raies de rotation plus élevées. Un décalage croissant des longueurs d'onde simulées et mesurées est ainsi observé vers les plus basses longueurs d'onde. La comparaison entre le spectre simulé et mesuré est présentée dans la Fig. 3.10.

Les températures de vibration T_{vib} et de rotation T_{rot} du Système CN Violet pour le plasma à 1300 W a été déterminée en simulant le système avec le code SESAM. Les deux températures sont déterminées à 4500 ± 100 K. La comparaison entre le spectre simulé et mesuré est présenté dans la Fig. 3.11.

3.4 Spectroscopie d'émission dans un plasma arc-jet

Les moyens d'essai utilisant des arc-jet comme source de plasma à basse pression ont été utilisés de façon complémentaire aux tubes à choc pour simuler des écoulements ionisés en conditions de détente supersonique. Ces moyens d'essai présentent l'avantage d'avoir un temps de fonctionnement de l'ordre

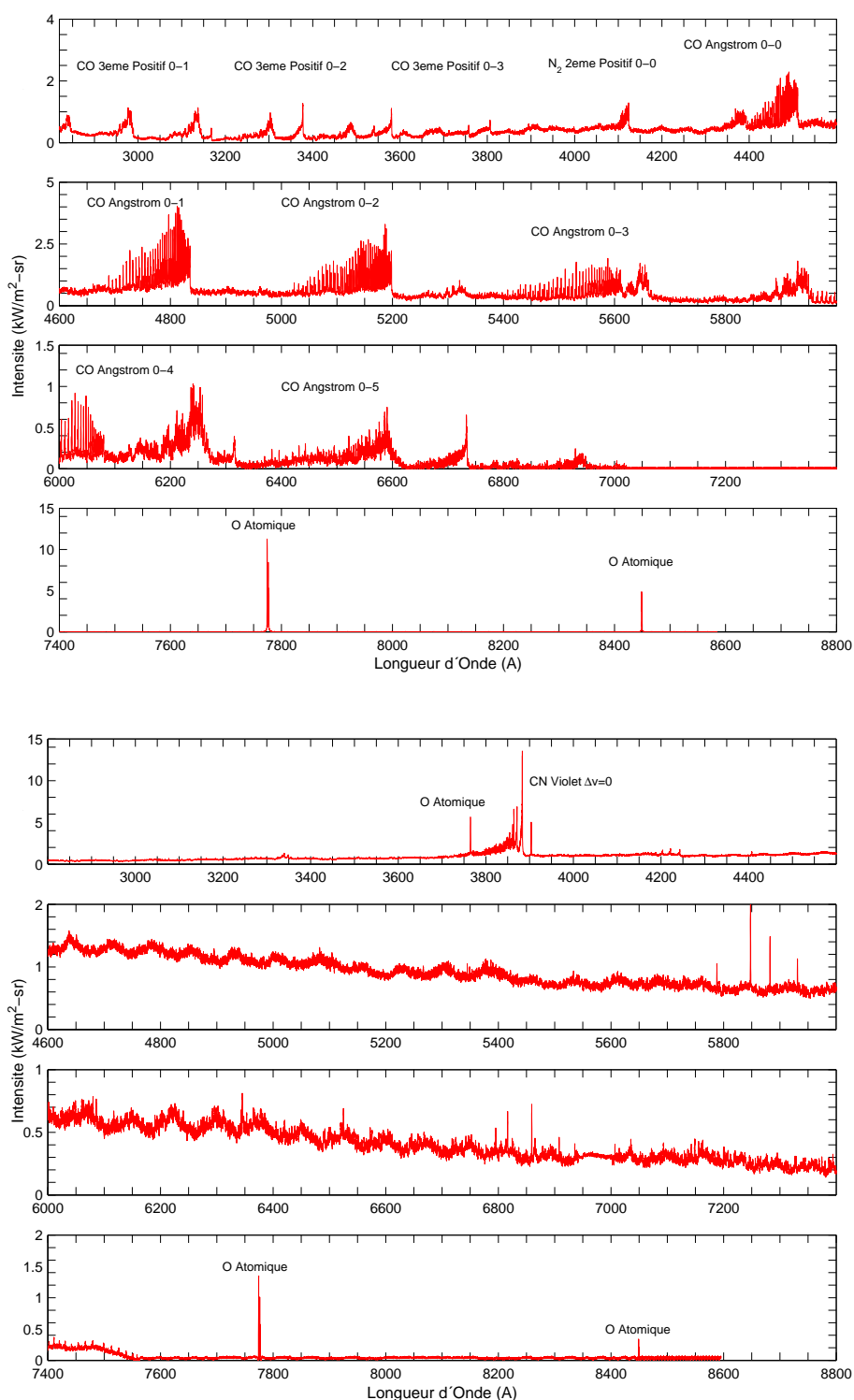


FIG. 3.9 – Spectre d'émission haute résolution d'un plasma 97 % CO₂-3% N₂ dans la gamme du proche-UV au proche IR obtenu dans le moyen d'essai microondes du LCSR pour une puissance de 800 W (haut) et 1300 W (bas)

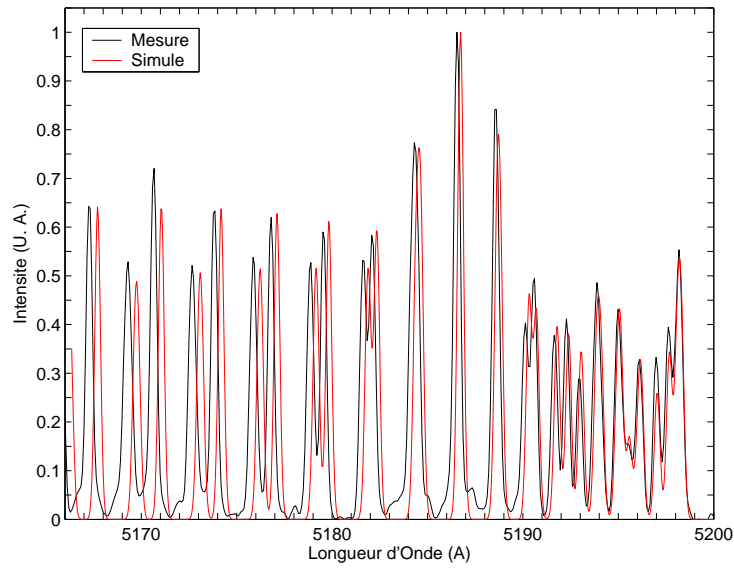


FIG. 3.10 – Simulation du Système CO Angström 0-2 mesuré dans le moyen d'essai du LCSR avec le code SESAM

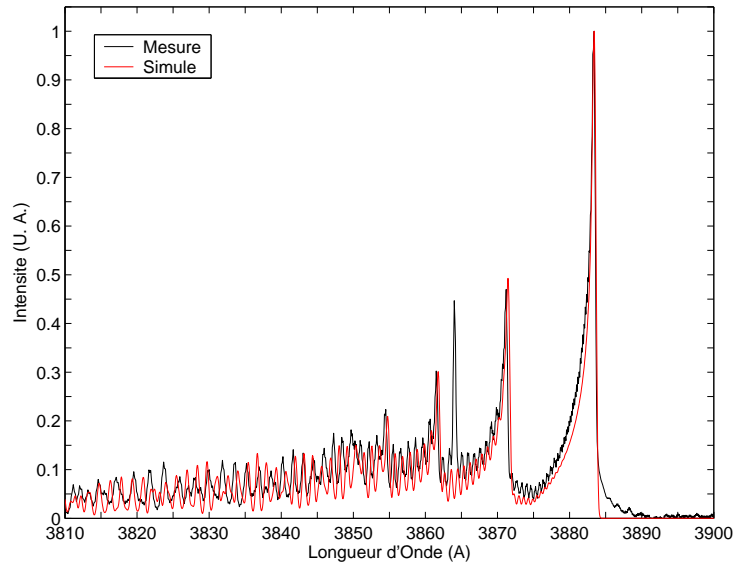


FIG. 3.11 – Simulation du Système CN Violet $\Delta v = 0$ mesuré dans le moyen d'essai du LCSR avec le code SESAM

de grandeur de l'heure par rapport au temps de fonctionnement d'un tube à choc. Néanmoins, la présence d'électrodes avec un certain taux d'érosion pose des problèmes de contamination du jet. D'autre part, il n'est pas sûr que le plasma généré par une décharge d'arc, où les processus d'excitation par impact électronique sont dominants, soit représentatif de l'écoulement ionisé trouvé à l'aval d'un choc. L'emploi de certains types de générateurs plasma arc-jet tels

que les arcs glissants (flowing arcs) [12] ainsi que l'ajout de chambres de tranquillisation¹ [13] entre la chambre d'arc et la zone d'expansion du jet ont été proposés pour permettre d'obtenir un plasma plus homogène. De nombreuses études, tant expérimentales [14, 15, 16], que numériques (voir chapitre 4) ont été menées sur ces moyens d'essai, mais il reste de nombreuses incertitudes sur les propriétés des écoulements obtenus. Néanmoins, les moyens d'essai arc-jet restent des dispositifs fiables de mise en oeuvre qui peuvent être employés pour étudier des plasmas de différentes compositions chimiques pour des temps de fonctionnement très élevés, et ils représentent un outil indispensable pour la simulation de plasmas d'entrées planétaires.

Le moyen d'essai arc-jet à basse pression SR5 a été utilisé ces dernières années au Laboratoire d'Aérothermique pour simuler les conditions d'entrée dans l'atmosphère de la Terre, de Mars et de Titan [17]. Il a été le principal moyen d'essai étudié dans le cadre de ce mémoire de thèse concernant les plasmas d'entrée atmosphérique.

3.4.1 Le moyen d'essai SR5 du laboratoire d'Aérothermique

Le moyen d'essai SR5 est composé d'une chambre à vide connectée à un système de pompage, où un générateur plasma connecté à un bras robotique est placé. Ce générateur est composé d'une cathode et d'une anode connectés à une alimentation électrique. Un arc D.C. stabilisé par un vortex et opérant à des bas voltages (50–100 V) et bas courants (50–150 A) délivre des puissances de l'ordre des 5–10 kW à l'écoulement traversant le col d'une tuyère convergente-divergente qui fonctionne comme anode. Les débits massiques peu élevés (de l'ordre de 0.1–0.5 g/s) permettent d'obtenir un plasma stable à haute enthalpie (5–30 MJ/kg) avec un rendement global de 50–70%. Ce niveau d'enthalpie spécifique obtenu avec un débit massique peu élevé est avantageux en raison du bas taux d'érosion résultant au niveau des électrodes, permettant un fonctionnement stable du plasma avec un bas niveau de contamination du jet. Le système de pompage permet de maintenir une pression ambiante de 2–10 Pa dans la chambre à vide où le jet de plasma est expansé.

Description de la chambre de tests

Le moyen d'essai consiste en une chambre cylindrique en acier ayant une longueur de 4 m, un diamètre de 1.1 m et une épaisseur de 8 mm.

La partie avant du moyen d'essai est connectée au groupe de pompage localisé dans une salle adjacente. Cette partie est refroidie à l'eau de façon à éviter des charges thermiques trop importantes sur la structure lors de l'opération d'un plasma à haute température durant plusieurs heures.

Des fenêtres d'accès optique sont situées dans la partie centrale du moyen d'essai. On retrouve notamment deux fenêtres latérales d'un diamètre de 50 cm. Une de ces fenêtres est fermée par un disque en acier avec une petite fenêtre optique en quartz d'un diamètre de 5 cm centrée sur l'axe horizontal de la chambre d'essai, et donnant accès aux diagnostics de spectrométrie d'émission. L'autre fenêtre est fermée par un disque en plexiglas équipé en son centre d'une

1. Des problèmes de chauffage des parois de la chambre ainsi que de pertes de chaleur, donc de rendement se posent dans ce cas.

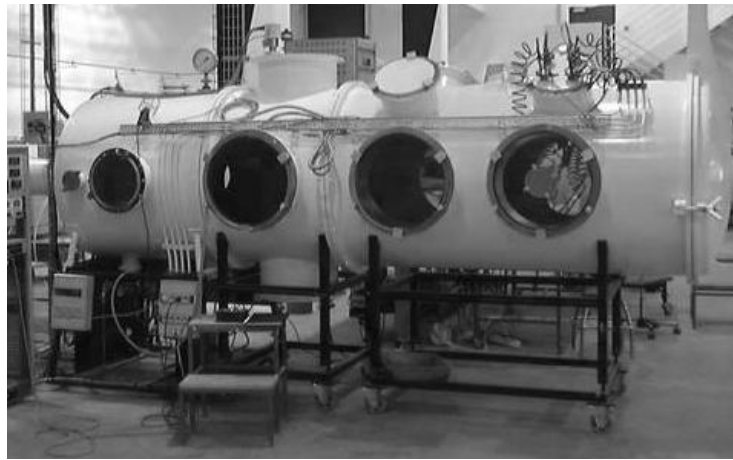


FIG. 3.12 – *Vue du moyen d'essai SR5*

fenêtre en verre haute définition (BU270) d'un diamètre de 15 cm permettant une vue limpide du jet de plasma.

Deux autres fenêtres sont placées sur la partie supérieure et inférieure du moyen d'essai. La partie supérieure est fermée par un disque d'acier avec cinq petites fenêtres permettant l'accès optique au plasma pour des diagnostics optiques supplémentaires (interférométrie, fluorescence induite par laser). Une prise de pression statique est aussi placée au niveau de cette partie supérieure. La partie inférieure est aussi fermée par un disque d'acier et est équipée avec des connecteurs électriques utilisés par les différents diagnostics utilisées à l'intérieur du moyen d'essai, ainsi que d'une petite fenêtre d'accès supplémentaire.

Finalement, la partie arrière arrière du moyen d'essai permet l'accès au circuit électrique du générateur plasma, mais aussi à l'alimentation en gaz et au circuit de refroidissement de celui-ci.

Description du groupe de pompage

Le groupe de pompage à trois étages est composé de trois turbopompes primaires Alcatel fonctionnant en parallèle, une turbopompe roots semi-primaire et deux turbopompes roots Aerzen Gmb 15/11 HV fonctionnant en parallèle, assurant une capacité de pompage de 26000 m³/h.

Le groupe de pompage est commandé automatiquement par un dispositif de contrôle-commande. Le groupe de pompage primaire assure la descente initiale de pression jusqu'à ce que celle-ci arrive en dessous de 500 Pa dans la chambre de test. La pompe "roots" semi-primaire se met alors en route, suivie par les deux autres turbopompes roots lorsque la pression passe en dessous de 200 Pa. Ce système de pompage permet l'obtention d'une pression à vide de 1 à 2 Pa et une pression de 5 Pa pour un débit de gaz typique de 0.5 g/s. L'ouverture d'une vanne de régulation aspirant l'air de la pièce permet l'augmentation de la pression dans la chambre de test au prix d'une pollution des bords de la plume de plasma lorsque la composition chimique de celui-ci diffère de l'air de la pièce.



FIG. 3.13 – Groupe de pompage du moyen d'essai

Description du générateur plasma

Le générateur plasma de type arc-jet utilisé dans le moyen d'essai SR5 a été développé au laboratoire d'Aérothermique en 1992 et a été adapté de façon à satisfaire aux spécifications expérimentales visant l'obtention d'un plasma stable, une ignition non-destructive pour les électrodes, un taux d'érosion faible de la cathode, la possibilité de travailler avec des gaz composés en partie d'oxygène, et une bonne accessibilité pour des besoins de maintenance. Le schéma du générateur plasma est présenté dans la Fig. 3.14.

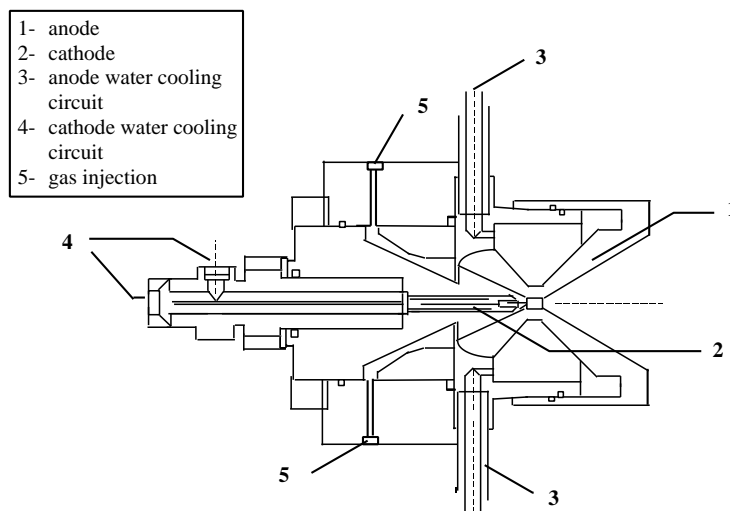


FIG. 3.14 – Schéma du générateur plasma

Le principe de fonctionnement du générateur est décrit ci-dessous : un arc électrique d'intensité ajustable est créé entre une anode et une cathode. Cet

arc est à son tour amorcé par un pulse à haute-fréquence et haut-voltage (1 MHz - 4000 V). La tension de l'arc s'ajuste alors en fonction de la résistance du plasma de façon à maintenir un courant constant. L'ensemble cathode-anode est refroidi par un circuit d'eau fermée.

La cathode, composée de tungstène ou de zirconium selon le gaz utilisé (avec ou sans oxygène dans la composition chimique), consiste en un implant cylindrique avec un diamètre de 2 mm et une longueur de 3 mm fixée dans un support en cuivre. Ce modèle de cathode est en fait utilisé industriellement pour la découpe de métaux par plasmas. Dans notre application, la cathode est mobile par rapport à l'anode, et est refroidie à travers un petit tube capillaire.

L'anode est constituée principalement par un implant d'une longueur de 6 mm au col d'une tuyère convergente-divergente. La longueur de la partie convergente de la tuyère est de 20 mm pour un demi-angle de 35°, le col est constitué par l'insert d'une longueur de 4 mm pour un diamètre de 4 mm, et la longueur de la partie divergente est de 53 mm pour un diamètre de sortie de 48 mm, et donc un demi-angle de 25°. Cette tuyère fonctionnant comme anode possède aussi son propre circuit de refroidissement.

Les électrodes sont isolées par un bloc en "céleron" dans lequel sont vissées l'anode et la cathode. Le support de la cathode permet d'ajuster la distance entre les deux électrodes entre 0 et quelques millimètres. L'injection de gaz se fait transversalement par rapport à la tuyère à partir bloc isolant, en créant un effet de vortex dans la chambre du générateur. Cette vorticité de l'écoulement implique alors une rotation du pied d'arc qui stabilise le jet de plasma et limite l'usure de la cathode en uniformisant les transferts d'énergie. Néanmoins, le laminage de l'écoulement par la cathode au niveau de l'entrée du col risque de détruire cet effet de vorticité, et le pied d'arc aura tendance à rester au centre de la cathode, la décharge étant diffusive à posteriori. Le circuit d'arrivée de gaz est connecté à l'air de la pièce, soit à un ensemble de 6 débitmètres de type Tylan (4 débitmètres de 100 slm, 1 débitmètre de 3 slm et 1 débitmètre de 1 slm maximum) connectés à leur tour à plusieurs bouteilles de gaz permettant de simuler la composition de plusieurs plasmas d'entrées planétaires (N₂-O₂, CO₂-N₂, N₂-CH₄) ou d'autre type (Ar-N₂, H₂).

Une partie de l'énergie électrique apportée à l'arc est transférée à l'écoulement par collisions des électrons à haute énergie avec les espèces lourdes de l'écoulement, et le reste de l'énergie est évacué par le circuit de refroidissement de la cathode. Cet écoulement à haute enthalpie atteint une vitesse sonique au niveau du col et est ensuite détendu supersoniquement dans la section divergente du générateur plasma. Les parois de la section divergente étant refroidies, le gaz va enregistrer des pertes d'énergie près de celles-ci, ce qui aura comme effet de diminuer son enthalpie globale. L'enthalpie massique moyenne du jet peut ainsi être calculée selon la relation

$$h = \frac{VI - \dot{m}_{cat}(C_p)_{H_2O}\Delta T_{cat} - \dot{m}_{an}(C_p)_{H_2O}\Delta T_{an}}{\dot{m}} \quad (3.2)$$

L'ensemble du générateur plasma est monté sur un support mobile et pilotable suivant deux axes : horizontalement et verticalement. L'ensemble est dirigé informatiquement grâce à deux moteurs de déplacement contrôlés par ordinateur. Il en résulte que contrairement aux autres souffleries de ce type, les moyens de diagnostics sont fixes, et c'est le générateur plasma qui se déplace de façon

à pouvoir étudier les différentes régions du jet dans la chambre de tests. Ceci apporte une flexibilité certaine lors des différentes campagnes expérimentales menées dans ce moyen d'essai.

3.4.2 Spectrométrie d'émission dans la gamme du visible pour un plasma 97 % CO₂-3% N₂

Description du dispositif optique

Le dispositif optique utilisé pour enregistrer l'émission spectrale du plasma dans le moyen d'essai SR5 comprend un monochromateur SOPRA à haute résolution. Il permet de mesurer le rayonnement émis dans une gamme spectrale allant du proche-UV (2750 Å) au proche-IR (9500 Å) avec une résolution de 0.3 Å.

Un système optique composé d'un miroir parabolique d'une longueur focale de 14 mm permet de focaliser la lumière collectée sur l'entrée d'une fibre optique. Ce système optique est connecté à un hublot du moyen d'essai, à une distance de 75 cm de son axe, et permet de collecter la lumière à travers une petite fenêtre en quartz. Cette fibre optique est une combinaison de 7 fibres en silicone d'un diamètre de 100 µm. Elles sont arrangées dans une ouverture circulaire de 400 µm qui collecte la lumière focalisée par le télescope. L'autre extrémité de la fibre optique est placée devant un deuxième télescope fixé au monochromateur et conçu de façon à être adapté avec les ouvertures de la fibre et de l'entrée du monochromateur. Le monochromateur comprend un réseau de 1800 stries/mm contrôlé électroniquement par ordinateur. Un réseau optique multi-canal (OMA) Princeton Instruments IRY 1024 de 1024 pixels est directement monté à la sortie du monochromateur. Ce système est refroidi à l'azote par effet Peltier à une température de -35 °C et est connecté électroniquement à un système d'acquisition informatique. Une zone d'approximativement 85 Å est acquise dans ce système. En tenant compte que il faut au moins 3 pixels pour définir un pic, on peut estimer la résolution minimale du système d'acquisition à 0.24 Å. Le schéma de ce dispositif de spectrométrie optique est présenté dans la Fig. 3.15.

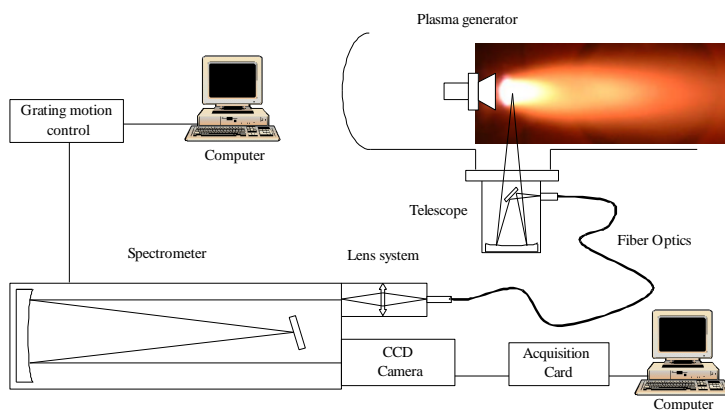


FIG. 3.15 – Dispositif de spectrométrie d'émission du moyen d'essai SR5

Analyse du spectre d'émission

Un plasma de type Martien (97 % CO_2 -3% N_2) a été créé dans le moyen d'essai SR5. Les paramètres de l'expérience sont présentés dans le tableau 3.2.

Paramètres Expérience			
\dot{m}_{CO_2}	14.72 slm	ΔE_{arc}	+ 7.44 kW
\dot{m}_{N_2}	0.45 slm	$\Delta E_{\text{cathode}}$	- 0.64 kW
\dot{m}	0.45 g/s	ΔE_{anode}	- 3.00 kW
$P_{\text{générateur}}$	49600 Pa	h_{gaz}	8.4 MJ/kg
P_{chambre}	4.9 Pa	η	51 %

TAB. 3.2 – Paramètres du plasma CO_2 - N_2 simulé dans le moyen d'essai SR5

Le spectre d'émission intégré sur la ligne de visée a été enregistré en sortie de tuyère en balayant la gamme de mesure du monochromateur à l'identique de la méthode employée pour la mesure des propriétés radiatives du plasma microondes étudié auparavant. Les spectres résultants sont présentés sur la Fig. 3.9

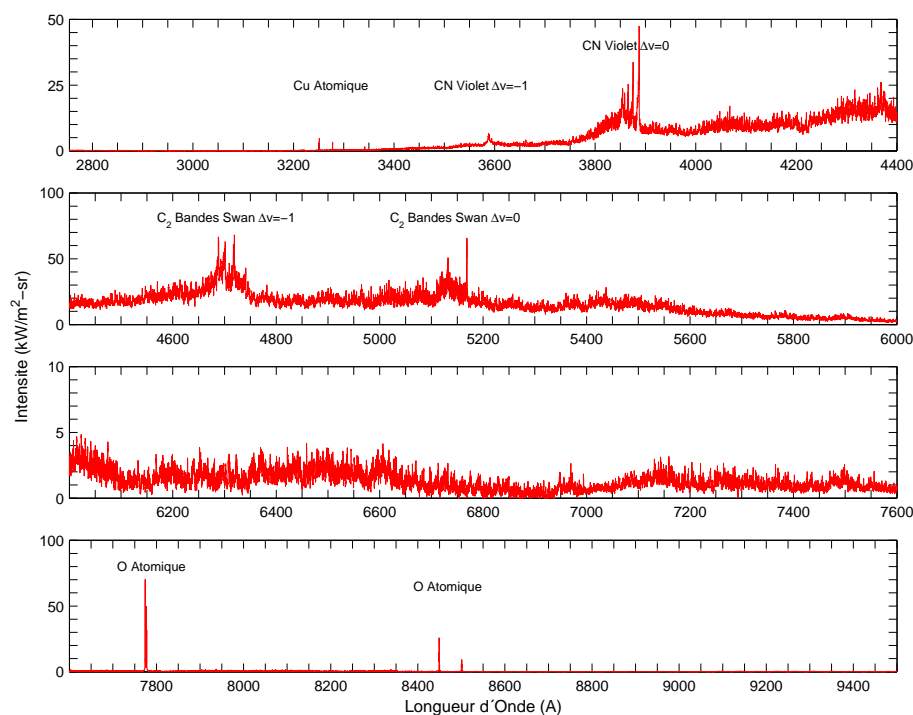


FIG. 3.16 – Spectre d'émission haute résolution d'un plasma 97 % CO_2 -3% N_2 dans la gamme du proche-UV au proche IR obtenu dans le moyen d'essai SR5

Outre l'émission des raies atomiques d'oxygène à 7770 et 8490 Å, déjà rencontrées dans le moyen d'essai microondes, on observe l'émission du Système Violet $\Delta v = 0, -1$ de CN, ainsi que des bandes de Swan $\Delta v = 0, -1$ de C_2 .

La simulation des Bandes de Swan pour $\Delta v = 0$ avec le code SESAM montre que le spectre expérimental est sévèrement perturbé, et que le niveau de vibra-

tion 1 est fortement surpeuplé. En effet, la meilleure interpolation par un spectre synthétique, en considérant une distribution de Boltzmann, reste très éloignée du spectre expérimental enregistré (voir Fig. 3.17). Ceci ne peut pas être attribué à une faiblesse du modèle synthétique puisque un spectre enregistré par C. Met [11] dans le moyen d'essai microondes du LCSR est bien reproduit par le modèle numérique (voir aussi Fig. 3.17).

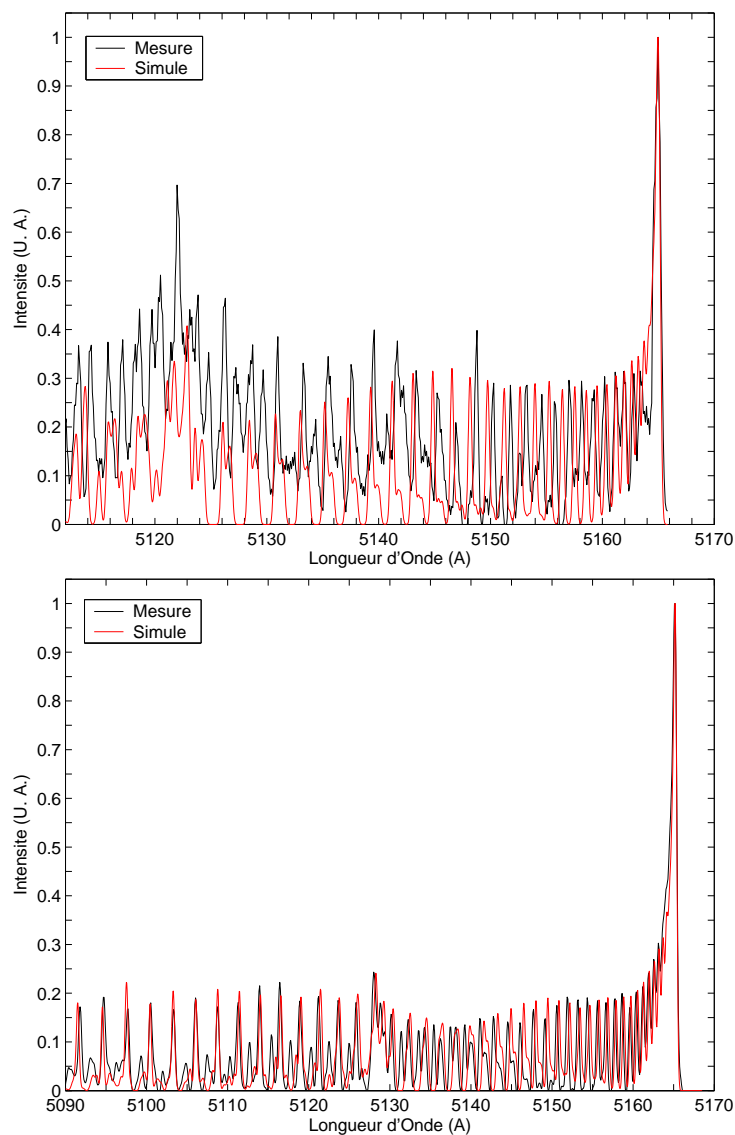
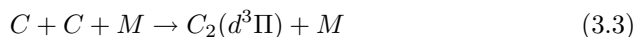


FIG. 3.17 – Simulation des bandes de Swan $\Delta v=0$ de C_2 mesurées dans le moyen d'essai SR5 (haut avec $T_{vib}=11000$ K et $T_{rot}=4100$ K pour le spectre simulé) et dans un plasma microondes (bas avec $T_{vib}=2500$ K et $T_{rot}=2300$ K pour le spectre simulé)

Comme il a été discuté dans le chapitre 2, l'état excité $d^3\Pi$ des Bandes de

Swan est fortement perturbé. De plus, ce niveau excité est vraisemblablement fortement surpeuplé par rapport aux populations de l'état bas de la transition $a^3\Pi$. En effet, ce type de phénomène a été observé par Luque [18] dans un réacteur arc-jet (donc, avec un processus de transfert d'énergie du même type que celui du moyen d'essai SR5), et le processus de formation de l'état $d^3\Pi$ a été suggéré selon la relation :



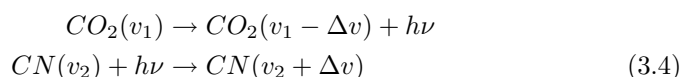
Ainsi, il n'a pas été choisi d'étudier l'émission des Bandes de Swan de C_2 plus en détail en raison de ces problèmes. Il serait néanmoins intéressant d'approfondir l'étude de cet effet dans de futures campagnes expérimentales. De plus, on peut aussi noter que les transitions radiatives observées ne permettent que d'avoir des informations sur les niveaux vibrationnels $v = 0,1$ de C_2 .

On s'est donc intéressé au rayonnement du Système CN Violet qui présente l'avantage d'être très émissif dans les plasmas d'espèces carbonnées [19, 20, 21]. D'autre part, on observe un phénomène de retournement de bandes pour la transition $\Delta v = 0$, dès le niveau de vibration $v = 5$. On peut alors observer des transitions entre un grand nombre de niveaux vibroniques sur une petite fenêtre spectrale. De plus, ce système est en général exempt d'interférences avec l'émission d'autres systèmes moléculaires dans les conditions de notre étude. Plus précisément, l'émission du Système Premier Négatif $\Delta v = 0$ de N_2^+ qui est le plus couramment observé à proximité n'a pas été rencontré dans le cadre des expériences réalisées avec un mélange CO_2-N_2 .

Des simulations préliminaires de l'émission des bandes moléculaires de CN ont montré que les niveaux de vibration ne suivaient pas une distribution de Boltzmann. Il a alors fallu déterminer itérativement les populations de chaque niveau de vibration jusqu'à ce que la reproduction optimale du spectre mesuré soit obtenue en ayant recours au jeu de constantes spectroscopiques très précis qui a été mis au point dans le code SESAM pour la simulation de ce système radiatif. Le spectre obtenu et la reconstruction du peuplement des niveaux de vibration de l'état $B^2\Sigma$ comparé à une distribution à l'équilibre de Boltzmann à 10000 K est présenté sur la Fig. 3.18.

On vérifie ainsi que les niveaux de vibration plus élevés sont nettement surpeuplés par rapport à une distribution à l'équilibre de Boltzmann. Il sera montré dans le chapitre 4 que les peuplements des niveaux de vibration de CN sont figés dans la partie divergente de la tuyère, et que ce surpeuplement ne peut avoir lieu qu'au niveau du col de la tuyère.

L'hypothèse d'un processus de pompage optique au col de la tuyère du rayonnement de CO_2 est actuellement privilégiée pour expliquer ce phénomène de surpeuplement selon la réaction :



La déexcitation radiative des niveaux vibrationnellement excités de CO_2 émet du rayonnement qui peut être absorbé par les molécules de CN en contribuant à exciter ses états de vibration plus élevés.

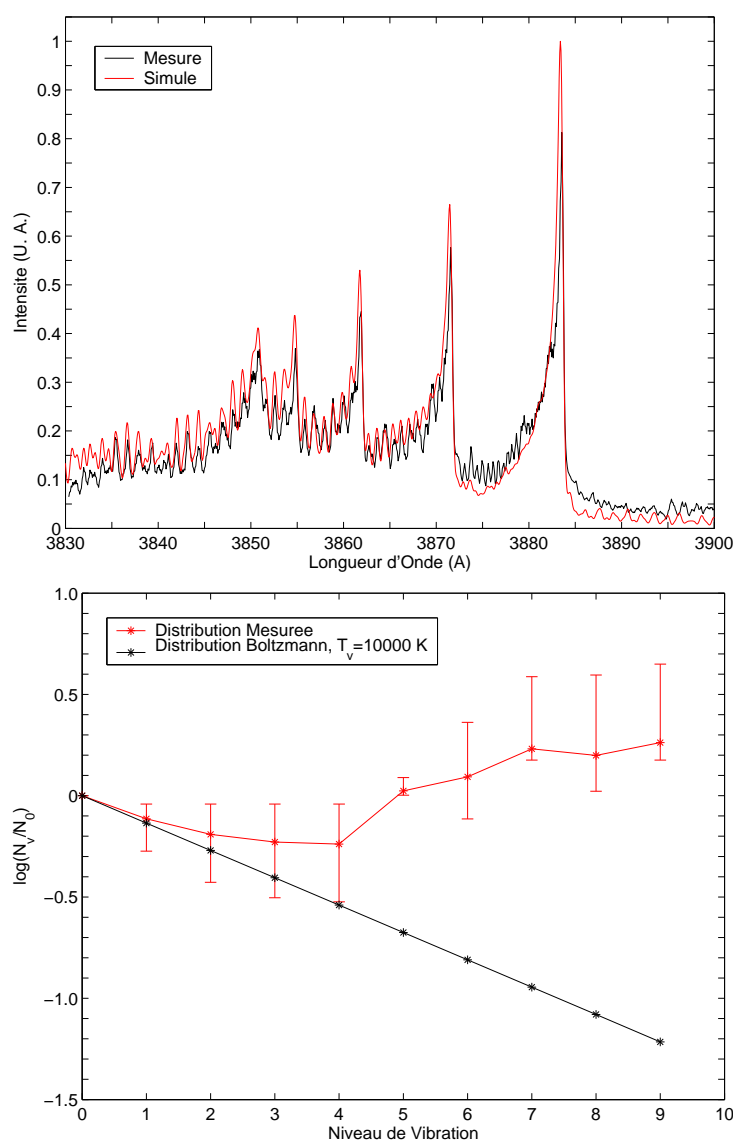


FIG. 3.18 – Simulation du spectre du Système CN Violet $\Delta v=0$ mesuré en sortie de tuyère du moyen d'essai SR5 avec le code SESAM

Une simulation des spectres de rayonnement des transitions rovibrationnelles de CO_2 et de CN en utilisant le code SESAM montre que les spectres présentent plusieurs zones de superposition sur différentes gammes spectrales. Le spectre d'émission de CO_2 ainsi que que le spectre d'absorption de l'état fondamental de CN sont présentés sur la Fig. 3.19 pour une température $T = 5000$ K.

On vérifie ainsi que le rayonnement émis par CO_2 pourra ainsi être absorbé par les molécules de CN en excitant leurs niveaux de vibration plus élevés. Pour cela, il faut que la densité de rayonnement soit assez élevée, et que le milieu puisse être considéré comme étant optiquement épais. Ceci est possible

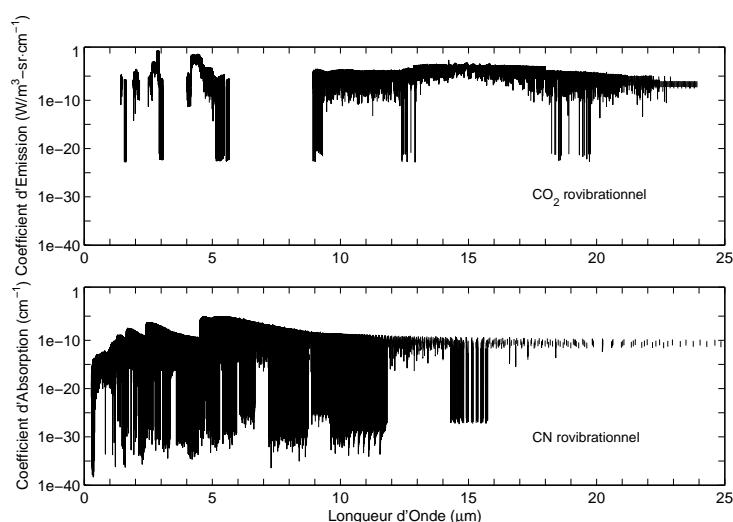


FIG. 3.19 – Simulation du spectre d'émission des transitions rovibrationnelles de CO_2 et du spectre d'absorption des transitions rovibrationnelles de CN à pression atmosphérique avec $T=5000$ K

au niveau du col de la tuyère où des niveaux de température et de pression assez élevés sont rencontrés. D'autre part, la concentration en CO_2 reste élevée tout le long du col comme il sera vérifié au chapitre 4.

3.5 Spectrométrie d'émission dans un tube à choc

Ce moyen d'essai n'a pas été directement utilisé par l'auteur. Néanmoins, au vu de son importance pour la simulation des conditions de rentrée atmosphérique, les travaux menés sur les entrées atmosphériques dans Mars par l'équipe de recherche de l'IUSTI de Marseille seront commentés brièvement.

3.5.1 Le tube à choc TCM2

Le tube à choc TCM2 est un tube à choc de piston libre [22] installé à l'Institut Universitaire des Systèmes et Techniques Industrielles à Marseille, et utilisé par l'équipe du Prof. A. Chikhaoui, avec P. Boubert, J.-M. Feulio et C. Rond. Il est utilisé pour des études de la cinétique d'un choc représentatif d'un écoulement de rentrée atmosphérique dans l'atmosphère terrestre, de Mars ou de Titan.

Ce moyen d'essai est composé d'une chambre haute pression d'un volume de 275 l, d'une longueur de 3 m pouvant endurer des pressions de 350 bar. Une réserve d'air annexe de 450 l de capacité est maintenue à 200 bar par un compresseur à haute pression, qui permet de remplir rapidement la chambre haute pression. La chambre haute pression est dimensionnée pour résister à des pressions de plus de 2000 bar et est séparée du tube de compression par une cavité "interdiaphragme" fermée par deux diaphragmes identiques. La vidange de cette cavité entraîne la rupture des diaphragmes et déclenche le déplacement

d'un piston dans un tube de compression de 7 m de longueur et 200 mm de diamètre, avec un volume de 200 l de gaz moteur (du hélium en général). Un choc d'une vitesse d'environ 5 km/s est alors déclenché dans le tube à choc mesurant 7 m de long pour un diamètre de 70 mm où des mesures spectroscopiques sont réalisées par l'intermédiaire d'une caméra streak connectée à un monochromateur. Une description plus détaillée des systèmes de ce moyen d'essai peut être trouvée dans [23].

3.5.2 Spectrométrie d'émission dans une couche de choc de type Martienne

Les premières campagnes de mesure ont été menées par L. Labracherie [24] sur un mélange gazeux de type Titan, elles ont ensuite été reprises par D. Ramjaun [25]. pour des vitesses $v = 5500 - 5800$ m/s du choc. Une forte émission du Système CN Violet a été observée avec un déséquilibre de Boltzmann sur les populations des niveaux de vibration de l'état $B^2\Sigma$. Des essais sur un mélange gazeux de type Martien (97% CO_2 -3% N_2) avec une vitesse du choc $v = 5500 - 5800$ m/s ont permis de détecter l'émission du Système CN Violet, mais à un niveau trop faible pour être exploitable. Ainsi, un mélange de composition (70% CO_2 -30% N_2) permettant d'observer une plus grande intensité radiative du Système CN Violet a été retenu pour les campagnes expérimentales. Les populations des niveaux de vibration de l'état $B^2\Sigma$ suivent une distribution de Boltzmann d'après les spectres enregistrés.

L'émission des bandes de Swan de C_2 a été observée pour des tirs avec des mélanges de CO pur, mais pas pour des mélanges CO_2 - N_2 . Selon D. Ramjaun, cela peut être expliqué par la cinétique de formation de C_2 (formation après deux réactions de dissociation et une réaction de recombinaison) qui est trop lente pour pouvoir être observée avec ce moyen d'essai.

Finalement, des mesures plus récentes par P. Boubert [26] ont permis d'identifier l'émission du Système CO Angström dans un choc de type Martien (70% CO_2 -30% N_2).

3.6 Analyse théorique des processus d'excitation des niveaux radiatifs dans un plasma Martien

L'émission radiative observée dans ces moyens d'essai, où différents procédés sont employés pour obtenir un gaz à haute enthalpie, présente des différences considérables d'un moyen d'essai à l'autre. Pour obtenir un modèle complet et extrapolable aux conditions en vol d'une entrée Martienne, il est nécessaire d'appréhender les processus dominants de peuplement des espèces excitées dans chaque moyen d'essai.

Les différents processus susceptibles d'expliquer le peuplement des niveaux électroniques excités (dont le rayonnement du gaz dépendra) seront abordés et analysés dans cette section pour les molécules de CO, C_2 et CN.

3.6.1 Étude des états électroniquement excités de CO

L'étude des processus de peuplement des états électroniques de CO apparaît comme prioritaire au vu des fortes concentrations de l'espèce qui peuvent être trouvées dans un écoulement d'entrée atmosphérique sur Mars, mais aussi d'après l'importance du rayonnement de CO à l'équilibre, comme il l'a été vérifié au chapitre 2.

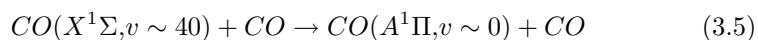
On peut tout d'abord récapituler les observations de l'émission des différents systèmes radiatifs de CO dans ces différents moyens d'essai :

- L'émission du Système CO Angström a été observé dans le tube à choc TCM2 et dans le moyen d'essai microondes du LCSR;
- L'émission du Système 3^{ième} Positif de CO a été observée dans le moyen d'essai microondes du LCSR et serait susceptible d'être détecté dans le tube à choc TCM2 comme il le sera précisé plus en avant;
- L'émission du Système 4^{ième} Positif de CO n'a pas été observée dans les moyens d'essai plasma décrits précédemment car les dispositifs de mesure ne couvraient pas la gamme spectrale de ce système radiatif dans la zone vide ultraviolet (VUV). Néanmoins, il est fort probable que l'émission de ce système soit présente dans la plupart de ces moyens d'essai. L'émission du Système 4^{ième} Positif de CO devrait pouvoir être observée dans le tube à choc TCM2 puisque l'émission de ce système est observée dans le tube à choc de la NASA Ames [27].

L'analyse des processus de peuplement des états excités de CO peut être menée en tenant compte des précédentes études menées par de différentes équipes de recherche sur des moyens d'essai complémentaires.

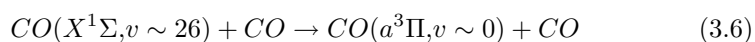
Le Système 4^{ième} positif étant très émissif dans la plupart des gaz à haute enthalpie, les processus de peuplement de l'état excité de cette transition ($A^1\Pi$) ont été étudiés en priorité par plusieurs équipes.

Une première réaction pour expliquer le peuplement du niveau $A^1\Pi$ de CO fut proposée par DeLeon en tenant compte de la quasi-isoénergécité (730 cm^{-1} d'écart) entre le niveau ($X^1\Sigma, v=40$) et le (niveau $A^1\Pi, v=0$) [28] :



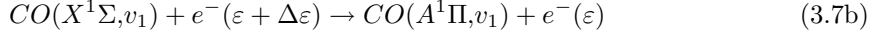
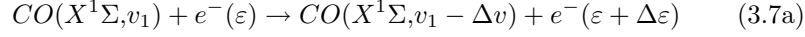
Néanmoins, ce phénomène d'excitation directe est peu probable car il est contraire au principe de Franck-Condon. En effet, cette réaction implique un transfert d'approximativement 8 eV du mouvement nucléaire au mouvement électronique pour une échelle de temps large (de l'ordre de grandeur des vibrations moléculaires).

Pour la même raison, le processus d'excitation de l'état ($a^3\Pi$ de CO) proposée par Martin [29] :



est aussi peu probable.

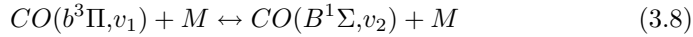
Plönjes a montré expérimentalement [30] que le processus se produit en deux étapes selon le processus :



D'après les mesures d'émission de rayonnement des Systèmes β et γ de NO, du Système CN Violet, et de Bandes de Swan de C_2 Plönjes a proposé ce schéma à deux réactions pour l'excitation des états NO($B^2\Pi$), NO($A^2\Sigma$), CN($B^2\Sigma$) et C_2 ($d^3\Pi$), mais aussi pour l'état CO($a^3\Pi$). L'expérience de Plönjes a montré que lorsque les électrons présents dans le gaz sont extraits par l'application d'un champ électrique, l'émission de ces systèmes radiatifs n'était plus observée. Ceci renforce l'hypothèse d'un processus de peuplement à deux étapes de ces états excités, qui sera admis dans le cadre de ce mémoire.

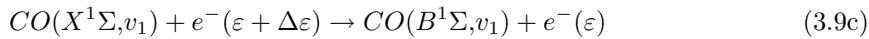
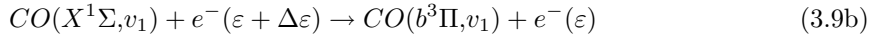
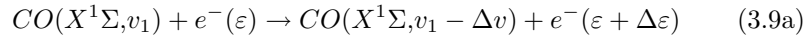
L'observation de l'émission simultanée du Système 3^{ieme} Positif et du Système CO Angström dans un plasma microondes laisse supposer un quelconque lien entre les états excités de ces deux systèmes radiatifs.

Dans la pratique, l'émission du Système 3^{ieme} Positif de CO est observée en même temps que l'émission du Système CO Angström [31, 32, 33]. En analysant les courbes de potentiel de CO (voir annexe H), on constate que les courbes des états excités Angström et 3^{ieme} Positif respectivement sont très proches et peuvent même se croiser. Ainsi, un croisement intersystème peut se produire à travers une collision :

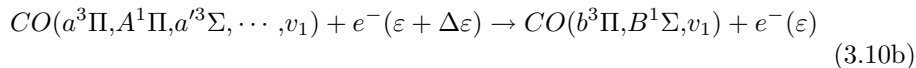
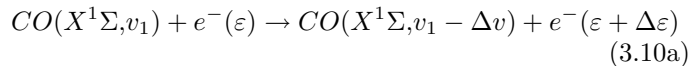


De plus, B. Piar [34] a montré que les états $a^3\Pi$, $A^1\Pi$, $a^3\Sigma$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma$, mais aussi $I^1\Sigma$, $D^1\Delta$ et $D'^1\Delta$ appartiennent au mêmes configurations électroniques, et des transitions entre ces états peuvent se produire selon des réactions du même type que celle de l'Eq. 3.8.

Le peuplement des états $b^3\Pi$ et $B^1\Sigma$ pourrait donc être assuré par une transition du type de l'Eq. 3.7b depuis l'état fondamental :



ou plus probablement depuis un des huit états excités soit :



Les données sur la formation d'états excités électroniquement de CO par la réaction de recombinaison $C + O \rightarrow CO$ sont absentes de la littérature.

Concrètement, la formation des états électroniques à haute énergie $b^3\Pi$ et $B^1\Sigma$ de CO pourrait être expliquée un processus de ce type. Toutefois, il faut tenir compte du fait que l'émission du Système CO Angström a été observée dans le tube à choc TCM2. L'hypothèse de formation de ces états par réactions de recombinaison ne peut être soutenue dans ce cas car l'état excité $B^1\Sigma$ de CO serait formé en trois temps :



mais l'observation de l'émission du Système CO Angström ne pourrait être observée dans le tube à choc TCM2 dans des délais aussi brefs que ceux imposés par le dispositif expérimental. Ainsi, on admettra que le processus de peuplement de ces états électroniques par réactions de recombinaison est négligeable.

Finalement, Chernyi [35] propose des vitesses de réaction par impact de lourds pour l'excitation des états électroniques ($A^1\Pi, B^1\Sigma, b^3\Sigma$) de CO. Les constantes de réaction sont présentées² dans le tableau 3.3.

Processus	A(max,min)	n	θ_d
$CO(X^1\Sigma)+M \rightarrow CO(A^1\Pi)+M$	$+4.500 \cdot 10^2$	2.86	93000
$CO(X^1\Sigma)+M \rightarrow CO(B^1\Sigma)+M$	$+2.200 \cdot 10^2$	2.86	125000
$CO(X^1\Sigma)+M \rightarrow CO(b^3\Sigma)+M$	$+1.000 \cdot 10^{14}$	0.5	120900

TAB. 3.3 – Constantes de réaction d'excitation des états électroniques de CO d'après Chernyi

On vérifie ainsi que les vitesses d'excitation de états électroniques considérés par impact de lourds sont assez lentes, ce qui est en accord avec les hypothèses décrites précédemment. On constate cependant que la vitesse d'excitation de l'état ($b^3\Sigma$) est plusieurs ordres de grandeur supérieure aux vitesses d'excitation des états électroniques ($A^1\Pi$) et ($B^1\Sigma$). Cependant, il est assez surprenant de constater que les vitesses de réaction pour l'excitation des états électroniques ($B^1\Sigma$) et ($b^3\Sigma$) sont assez différentes, alors que les courbes de potentiel de ces états sont assez proches en termes d'énergie et de distance internucléaire. Il se peut ainsi que la vitesse de la réaction d'excitation de l'état ($b^3\Sigma$) de CO soit surestimée dans ce modèle.

On peut finalement proposer un modèle d'échange entre les différentes configurations électroniques de CO, en tenant compte des processus d'échange décrits auparavant, et en ajoutant les processus de déexcitation radiative pour les transitions dipolaires électriques permises par les règles de transition. Ce modèle est présenté dans la Fig. 3.20 et est bien évidemment valable si la densité électronique du plasma est assez élevée pour favoriser les échanges collisionnels V-E.

2. Le taux de réaction s'écrit sous forme d'Arrhénius: $K_f = AT^n \exp\left(-\frac{\theta_d}{T}\right)$ $\text{cm}^3\text{mol}^{-1}\text{s}^{-1}$.

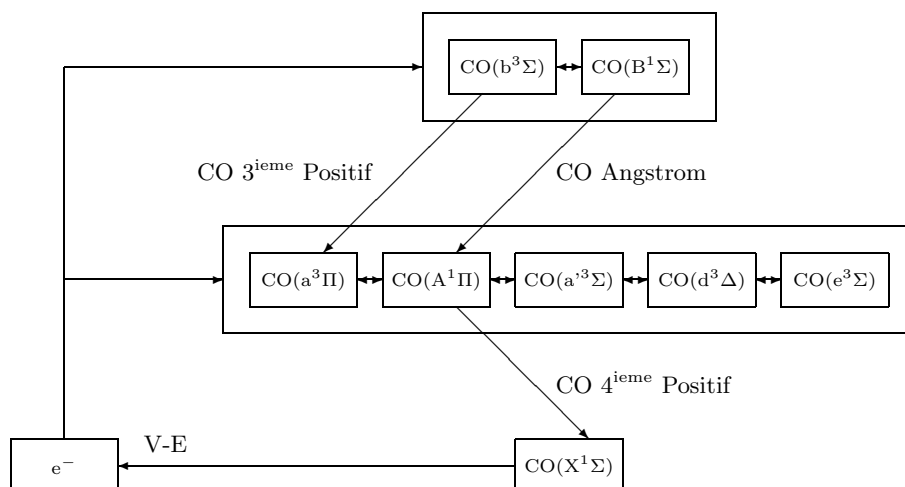
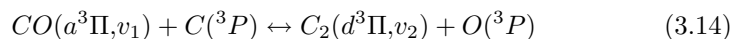


FIG. 3.20 – Processus d'échange entre les états électroniques de CO

3.6.2 Étude des états électroniquement excités de C₂

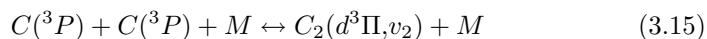
Les Bandes de Swan est le seul système radiatif observé pour la molécule de C₂. Ce système a été observé pour ses transitions $\Delta v = 0, -1$ dans le moyen d'essai SR5, et plus faiblement, dans la torche ICP du LAEPT. Les travaux de D. Ramjaun n'ont pas permis d'identifier l'émission de ce système radiatif dans le tube à choc TCM2 [25]. Les autres systèmes émissifs de C₂, comme les systèmes de Deslandres-d'Azambuja, Fox-Herzberg et Mulliken n'ont pas été observés dans le cadre de cette étude, alors qu'ils sont observés dans des mélanges CO/Ar/He excités par un Laser CO [34].

Une première explication de l'absence de ces systèmes radiatifs additionnels est fournie les travaux de Kirby [36] sur les états de valence de C₂. Kirby a montré que les atomes de carbone C engendrant la formation des molécules C₂(C¹Π), C₂(e³Π), C₂(D¹Π), états haut des trois transitions radiatives de C₂ citées précédemment, doivent être excités. Ceci n'est plus vrai pour l'état haut des bandes de Swan C₂(d³Π), qui peut être formé à partir de la recombinaison d'atomes de carbone à l'état fondamental C(³P). Ainsi, P. Boubert propose la réaction :



pour expliquer la formation de C₂ lors d'une expérience de fluorescence de CO induite par un laser ArF [37].

L'autre voie envisageable étant donnée par la relation de recombinaison [38, 39] :

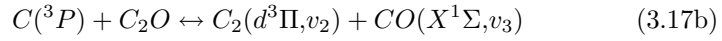


Rich [40] propose un mécanisme de transfert d'excitation vibrationnelle d'une énergie de plus de 3 eV pour la formation de l'état C₂(d³Π) :



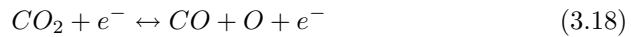
Cependant les mêmes commentaires que pour la réaction représentée par l'Eq. 3.5 peuvent être faits concernant cette réaction qui implique un saut considérable sur les niveaux de vibration avec $\Delta v > 10$.

Bokor, en se basant sur une expérience de photolyse du monoxyde de carbone par un laser ArF propose de considérer la molécule de C_2O comme intermédiaire réactionnel [41] :



Cependant la molécule C_2O ne peut être présente que dans des écoulements de température modérée (~ 1000 K), et à haute pression. Ceci n'est pas le cas des gaz étudiés dans le cadre de cette étude et ce processus ne sera pas pris en compte.

En définitif, la prise en compte de ces processus d'excitation nous permet seulement de constater que des atomes de carbone excités ne sont pas présents dans tous les moyens d'essai étudiés, et que cette présence de carbone atomique n'apparaît suffisante pour induire la formation d'états excités de $C_2(d^3\Pi)$ que dans le moyen d'essai arc-jet SR5. L'émission des bandes de Swan n'est pas observée pour les deux types de plasmas microondes (à 13 et 22 MJ/kg) alors qu'on pourrait s'attendre à rencontrer assez d'atomes de carbone puisque de toute évidence les processus de dissociation de CO_2 par impact électronique sont assez efficaces pour permettre d'observer une quantité appréciable de rayonnement des molécules de CO à basse enthalpie, et des molécules de CN à haute enthalpie. Il se peut toutefois qu'à basse enthalpie, l'énergie des électrons ne soit pas assez élevée pour favoriser des réactions autres que :



l'énergie de dissociation de CO_2 étant de 4.52 eV.

La réaction :



serait négligeable puisque l'énergie de dissociation de la molécule CO est plus élevée (11.11 eV).

Dans les écoulements à haute enthalpie du moyen d'essai arc-jet SR5 et du moyen d'essai microondes du LCSR, l'espèce CN serait formée selon les réactions [27] :



ce qui aurait pour conséquence d'induire un dépeuplement du nombre de molécules de C_2 et du nombre d'atomes C qui participent à un mécanisme important de formation de la molécule de C_2 selon la réaction 3.15. Ce dépeuplement serait suffisant pour empêcher l'observation des Bandes de Swan dans le moyen d'essai microondes, mais moins sévère dans le moyen d'essai arc-jet, le rayonnement des Bandes de Swan pouvant être observé.

Chernyi [35] propose des vitesses de réaction par impact de lourds et impact électronique pour l'excitation de l'état ($d^3\Pi$) de C_2 . Les constantes de réaction sont présentées dans le tableau 3.4

Processus	A(max,min)	n	θ_d
$C_2(X^1\Sigma)+M \rightarrow C_2(d^3\Pi)+M$	$+2.900 \cdot 10^{14} / +1.950 \cdot 10^{12}$	0.15	28807
$C_2(X^1\Sigma)+e^- \rightarrow C_2(d^3\Pi)+e^-$	$+7.820 \cdot 10^{15} / +7.820 \cdot 10^{15}$	0.15	28807

TAB. 3.4 – Constantes de réaction d'excitation des états électroniques de C_2 d'après Chernyi

Les vitesses de peuplement de l'état ($d^3\Pi$) de C_2 par impact électronique sont d'un ordre de grandeur plus élevé que les vitesses de peuplement par impact de lourds.

Finalement, et en tenant compte des forts déséquilibres observés sur l'état excité ($d^3\Pi$) des Bandes de Swan observés dans le moyen d'essai SR5, mais aussi dans [18], on peut conclure que les processus de recombinaison (Eq. 3.15) et d'échange de charge (Eq. 3.14) sont prépondérants par rapport aux processus d'excitation par impact électronique ou par impact de lourds depuis l'état fondamental de C_2 .

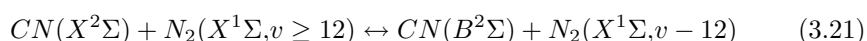
Ce commentaire peut être étendu aux processus de peuplement des états hauts ($C^1\Pi$), ($e^3\Pi$), et ($D^1\Pi$) des trois autres transitions radiatives de C_2 plus communément observées.

3.6.3 Étude des états électroniquement excités de CN

Le Système CN Violet est un système radiatif très émissif, et il est souvent observé dans les installations expérimentales (même dans l'air où le CO_2 n'est présent qu'à l'état de traces [3]). Il a ainsi été observé dans tous les moyens d'essai considérés dans le cadre de ce mémoire.

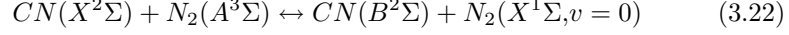
Néanmoins, par rapport aux autres espèces émissives dans le jet (CO , C_2), peu de données sont disponibles concernant les processus d'excitation de l'espèce CN.

Provencher [42] propose une réaction d'excitation du niveau ($B^2\Sigma$) de CN mettant en jeu les états vibrationnellement excités de $N_2(X^1\Sigma)$:



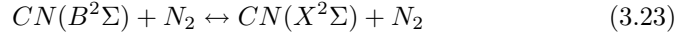
avec une vitesse de réaction $k=1.66 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3 \text{s}^{-1}$.

Boden [43] propose la réaction d'excitation du niveau ($B^2\Sigma$) de CN :



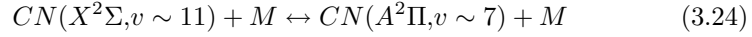
avec une vitesse de réaction $k=1.2 \cdot 10^{-10} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$.

Tereschchenko [44] propose la réaction de déexcitation collisionnelle de l'état ($B^2\Sigma$) de CN :

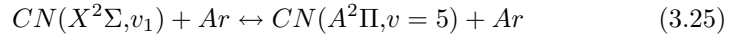


avec une vitesse de réaction $k=2 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$.

D'autre part, un croisement des courbes de potentiel des états ($X^2\Sigma$) et ($A^2\Pi$) de CN est observé, et on peut ainsi observer un croisement intersystèmes tel que :



Carlson et Erman [45, 46] ont déterminé la constante de vitesse pour la réaction :



à $k=7 \cdot 10^{-11} \text{cm}^3\text{s}^{-1}$.

Finalement, Chernyi [35] propose des processus de peuplement des états excités de CN par impact électronique et de lourds, avec des vitesses de réaction présentées dans le tableau 3.5.

Processus	A(max,min)	n	θ_d
$CN(X^2\Sigma)+M \rightarrow CN(A^2\Pi)+M$	$+1.500 \cdot 10^{11} / +1.500 \cdot 10^{10}$	0.5	13300
$CN(X^2\Sigma)+e^- \rightarrow CN(A^2\Pi)+e^-$	$+6.000 \cdot 10^{14} / +6.000 \cdot 10^{13}$	0.5	13300
$CN(X^2\Sigma)+M \rightarrow CN(B^2\Sigma)+M$	$+1.800 \cdot 10^{11} / +2.240 \cdot 10^{10}$	0.5	37000
$CN(X^2\Sigma)+e^- \rightarrow CN(B^2\Sigma)+e^-$	$+6.240 \cdot 10^{14} / +7.800 \cdot 10^{13}$	0.5	37000

TAB. 3.5 – Constantes de réaction d'excitation des états électroniques de CN d'après Chernyi

On vérifie que dans ce modèle, les processus d'excitation par impact électronique ont des vitesses de réaction plus de trois ordres de grandeur plus élevées que les processus d'impact de lourds.

L'analyse de ces différents processus d'excitation tendrait à montrer que les processus d'excitation par impact électronique sont dominants concernant le peuplement des états électroniques de ($B^2\Sigma$) et ($A^2\Pi$) de CN.

3.7 Conclusions

L'analyse du rayonnement observé dans quatre moyens d'essai complémentaires a montré la prépondérance du rayonnement du Système CN Violet dans la gamme spectrale étudiée. À moindre échelle, le rayonnement des Bandes de Swan de C_2 et des Systèmes Angström et 3^{ième} Positif de CO ont aussi été observés.

Les processus d'excitation des niveaux radiatifs par impact électronique apparaissent dominants pour expliquer le peuplement des états radiatifs de ces espèces diatomiques, sauf pour la molécule de C_2 où les processus de recombinaison apparaissent dominants.

Un modèle complet d'interaction entre les états électroniques de CO a été proposé ici. Des modèles plus restreints ont aussi été proposés ici pour expliquer les processus de peuplement des états excités du Système CN Violet et des Bandes de Swan de C_2 qui peuvent être des systèmes radiatifs importants dans le cadre d'une entrée atmosphérique Martienne.

Bibliographie

- [1] Charbonnier J.-M., Durand G., "Aerothermodynamics Database Version 0", Tech. Rep. MARS-TN-MSRO-026-CNES, CNES, Apr. 1999.
- [2] Bonnet A., Luneau J., "Théories de la Dynamique des Fluides", Editions Cepadues, 1989.
- [3] Laux C. O., "Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas", Thèse de Doctorat, Stanford University, HTGL Report No. T-288, Aug. 1993.
- [4] Vacher D., Faure, G. Lino da Silva M., Dudeck M., Andre P., "Definition of a New Level One Test Case: Measurements of Equilibrium Radiation From an Inductively Coupled Plasma in the Near-UV to Near-IR Spectral Region for a Martian-Type CO_2-N_2 Mixture", ESA SP-587, 2nd International Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, Centre IGESA, Porquerolles, France, 2004.
- [5] Park C., "Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, I: Earth Entries", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 7, No. 3, pp. 385-398, 1993.
- [6] Bou P., "Dépôt de Diamant par CVD Assistée par Plasma Micro-onde", Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 1991.
- [7] Loureiro J., Ricard A., "Electron and Vibrational Kinetics in an N_2-H_2 Glow Discharge With Application to Surface Processes", *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 26, pp. 163-176, 1993.
- [8] Guerra V., Loureiro J., "Self-consistent Electron and Heavy-particle Kinetics in a Low-pressure N_2-O_2 Discharge", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 6, pp. 373-385, 1997.
- [9] Guerra V., Loureiro J., "Kinetic Model of a Low-Pressure Microwave Discharge in O_2-N_2 Including the Effects of O^- Ions on the Characteristics for Plasma Maintenance", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 8, pp. 110-124, 1999.

- [10] Debal F., Bretagne J., Jumet M., Wautelet M., Dauchot J. P., Hecq M., "Analysis of DC Magnetron Discharges in Ar-N₂ Gas Mixtures. Comparison of a Collisional-Radiative Model With Optical Emission Spectroscopy", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 7, pp. 219–229, 1998.
- [11] Met C., "Optimisation des Procédés de Dépôt de Diamant, de l'Adhérence et des Propriétés Tribologiques des Revêtements sur Alliage de Titane", Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, 2003.
- [12] Kroesen G. M. W., Schram D. C., de Haas J. C. M., "Description of a Flowing Cascade Arc Plasma", *Plasma Chem. Plasma Process.*, Vol. 10, pp. 531–551, 1990.
- [13] Balter-Peterson A., Nichols F., Mifsud B., Love W., "Arcjet Testing in NASA Ames Research Center Thermophysics Facilities", AIAA Paper, No. 92-5041, 4th International AIAA Aerospace Planes Conference, Orlando, FL., USA, 23–25 Jun. 1992.
- [14] Robin L., "Étude Cinétique et Interaction de Paroi Dans un Jet de Plasma d'Azote Basse Préhension", Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Rouen, Jan. 1992.
- [15] Palumbo G., Craig R. A., Whiting E. W., Park C., "Measured Specific Intensity From 130 to 900 nm at the Stagnation Point of a Model in an Arcjet Flow of 7,8 km/sec", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 57, No. 2, pp. 207–236, 1997.
- [16] Beulens J. J., Milojevic D., Schram D. C., Vallinga P. M., "A Two-Dimensional Nonequilibrium Model of Cascaded Arc Plasma Flows", *Physics of Fluids B: Plasma Physics*, Vol. 3, No. 9, pp. 2548–2557, 1991.
- [17] Lago V., Lebéhot A., Dudeck M., Pellerin S., Renault T., Echegut P., "Entry Conditions in Planetary Atmospheres: Emission Spectroscopy of Molecular Plasma Arcjets", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 15, No. 2, pp. 168–175, 2001.
- [18] Luque J., Juchmann W., Brinkman E. A., Jeffries J. B., "Excited State Density Distributions of H, C, C₂, and CH by Spatially Resolved Optical Emission in a Diamond Depositing DC-Arcjet Reactor", *J. Vac. Sci. Technol. A*, Vol. 16, No. 2, pp. 397–408, 1997.
- [19] Röck W., Auweter-Kurtz M., "Spectral Measurements in the Boundary Layer of Probes in Nitrogen/Methane Plasma Probes", AIAA Paper, No. 97-2525, 32th AIAA Thermophysics Conference, Atlanta, GA, USA, 23–25 Jun. 1997.
- [20] Boubert P., Vervish P., "CN Spectroscopy and Physico-Chemistry in the Boundary Layer of a C/SiC Tile in a Low Pressure Nitrogen/Carbon Dioxide Plasma Flow", *J. Chemical Physics*, Vol. 112, No. 23, pp. 10482–10490, 2000.
- [21] Pintassilgo C. D., Cernogora G., Loureiro J., "Spectroscopy Study and Modelling of an Afterglow Created by a Low-pressure Pulsed Discharge in N₂-CH₄", *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 10, pp. 147–161, 2001.
- [22] Gaydon A. G., Hurlé I. R., "The Shock Tube in High Temperature Chemical Physics", Chapman and Hall Ltd., London, 1963.
- [23] Dumitrescu M. P., "Mise au Point et Fonctionnement de TCM2 Soufflerie Hypersonique à Piston Libre Marseille", Thèse de Doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I), 1994.

- [24] Labracherie L., “*Determination des Températures Rotationnelles et Vibratoires du CN à l’Aval d’un Choc Droit se Propageant Dans une Atmosphère de Titan Reconstituée*”, Thèse de Doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I), Sept. 1994.
- [25] Ramjaun D. H., “*Étude Expérimentale de la Cinétique de Radicaux Libres à l’Aval d’Ondes de Choc Dans des Atmosphères Planétaires*”, Thèse de Doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I), 1998.
- [26] Boubert P., Rond C., Chikhaoui A., “Shock Tube Aerochemistry Measurement Techniques: Development of High Entry Velocity Chemical Kinetics Models”, *3rd Progress Meeting, IUSTI, Marseille, France, 9 Sep. 2004*.
- [27] Park C., Howe J. T., Jaffe R. L., Candler G. V., “Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries”, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 8, No. 1, pp. 9–23, 1994.
- [28] DeLeon R. L., Rich J. W., “Vibrational Energy Exchange Rates in Carbon Monoxide”, *Chem. Phys.*, Vol. 107, pp. 283–292, 1986.
- [29] Martin J.-P., Perrin M.-Y., Porshnev P. I., “CO₂ Formation in an Optically Excited V-V Up-pumped CO Flow”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 332, pp. 283–289, 2000.
- [30] Plönjes E., Palm P., Rich J. W., Adamovich I. V., Urban W., “Electron-mediated Vibration-electronic (V-E) Energy Transfer in Optically Pumped Plasmas”, *Chemical Physics*, Vol. 279, pp. 43–54, 2002.
- [31] De Benedictis S., D’Agostino R., Cramarossa F., “Spectroscopic Analysis of the Vibrational Distributions in Dissociative CO-He RF Discharges”, *Chem. Phys.*, Vol. 71, pp. 247–256, 1982.
- [32] De Benedictis S., Cramarossa, F. and D’Agostino R., “Residence Time Analysis of UV-visible Emitting Species in CO-He Radiofrequency Discharges”, *Chem. Phys.*, Vol. 82, pp. 395–404, 1982.
- [33] De Benedictis S., Gorse C., Cacciatore M., Capitelli M., Cramarossa F., D’Agostino R., Molinari E., “Vibrational Kinetics in He–CO Reacting Discharges”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 96, pp. 674–677, 1983.
- [34] Piar B., “*Production de Molécules Excitées Vibratoirement et Électroniquement par Pompage Laser. Analyse des États Formés*”, Thèse de Doctorat, École Centrale de Paris, Sept. 1993.
- [35] Chernyi G. G., Losev S. A., “*Problems of Aerothermodynamics, Radiation Gasdynamics, Heat And Mass Transfer for Planet Sample Return Missions*”, Tech. rep., Final Project Technical Report of ISTC No 1549-00, 2003.
- [36] Kirby K., Liu B., “The Valence States of C₂: A Configuration Interaction Study”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 70, No. 2, pp. 893–900, 1979.
- [37] Boubert P., “*Méthodes Spectroscopiques Appliquées aux Plasmas et aux Milieux à Haute Enthalpie*”, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l’Université de Rouen, Sept. 1999.
- [38] Brinkman E. A., Raiche G. A., Brown M. S., Jeffries J. B., *Appl. Phys. B: Photophys. Laser Chem.*, Vol. 64, pp. 689, 1997.
- [39] Wakisaka A., Gaumet J. J., Shimizu Y., Tamori Y., “Energetics for Carbon Clusters Produced Directly by Laser Vaporization of Graphite”, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, Vol. 89, pp. 1001–1005, 1993.

-
- [40] Rich J. W., Bergman R. C., "C₂ and CN Formation by Optical Pumping of CO/Ar and CO/N₂/Ar Mixtures at Room Temperature", *Chemical Physics*, Vol. 44, pp. 53–64, 1979.
- [41] Bokor J., Zavelovich J., Rhodes C. K., "Isotope Effect in Multiphoton Ultraviolet Photolysis of CO", *J. Chem. Phys.*, Vol. 72, No. 2, pp. 965–971, 1980.
- [42] Provencher G. M., McKenney D. J., *Can. J. Chem.*, Vol. 50, pp. 2527, 1972.
- [43] Boden J. C., Trush B. A., *Proc. R. Soc. A*, Vol. 305, pp. 93, 1968.
- [44] Tereschchenko E. N., Dodonova N. A., *Opt. Spectrosc.*, Vol. 39, pp. 435, 1975.
- [45] Carlson T. A., Copley J., Durić N., Erman P., Larsson M., "Time Resolved Studies of Collisional Transfer and Radiative Decay of the CS A¹Π State", *Chem. Phys.*, Vol. 42, pp. 81–87, 1979.
- [46] Erman P., "The Influence of Collisional Transfer Effects on Measured C₂ Swan Band Transition Probabilities", *Phys. Scr.*, Vol. 22, pp. 108–113, 1980.

Chapitre 4

Étude Numérique de l'Écoulement dans le Générateur Plasma du Moyen d'Essai SR5

4.1 Introduction

Le développement d'une modélisation et d'une simulation numérique de l'écoulement de plasma dans l'arc-jet du moyen d'essai SR5 présente un intérêt incontestable. Cet intérêt repose en particulier sur la mise au point d'un code prédictif pour le développement et l'emploi de tuyères dans ce type de moyen d'essai.

En effet, l'une des principales difficultés de l'emploi de moyens d'essai arc-jet comme le moyen d'essai SR5 découle du fait que les conditions génératrices du jet de plasma obtenu dans ce moyen d'essai sont inconnues (au contraire d'un moyen d'essai tube à choc par exemple). Une mesure des propriétés de l'écoulement de plasma à l'intérieur du générateur étant bien entendu difficile à mettre en oeuvre, la reproduction de ce type d'écoulements par un modèle numérique s'avère être souvent la seule approche susceptible de permettre une estimation des paramètres du plasma en sortie du générateur.

Deux approches complémentaires ont été retenues concernant l'étude numérique de l'écoulement à haute enthalpie dans le générateur plasma du moyen d'essai SR5 :

1. Une étude qualitative en adoptant une description quasi-monodimensionnelle de l'écoulement (quasi-1D). Cette étude s'est appuyée sur le développement d'un code de calcul permettant de prendre en compte un grand nombre de phénomènes physiques. Il a été alors possible d'analyser l'importance des différents processus physico-chimiques en utilisant cette description, qui utilise des modèles très complets de l'interaction entre les différentes espèces de l'écoulement;

2. Une étude plus quantitative en employant une description de type "fluide visqueux" (Navier-Stokes). Cette approche présente l'avantage de pouvoir introduire un certain nombre de phénomènes physiques (géométrie plus complexe et prise en compte des effets visqueux). Néanmoins, elle nécessite l'emploi de codes de calcul plus complexes ayant recours à des méthodes itératives. Il en résulte une moindre flexibilité d'emploi. D'autre part, l'inclusion de nouveaux modèles ne peut y être envisagée sans un coût en heures de travail assez élevé, et ceci n'a pas été abordé dans le cadre de ces travaux.

4.2 Description monodimensionnelle de l'écoulement avec prise en compte des processus internes d'échange d'énergie

Une description quasi-unidimensionnelle de l'écoulement interne du générateur plasma du moyen d'essai SR5 permet d'étudier l'influence des différents déséquilibres présents. Cette approche permet une description adéquate au niveau du col de la tuyère du moyen d'essai SR5. La divergence de l'écoulement est petite et on peut négliger la contribution de la composante radiale au vecteur de vitesses. On considère les parois en tungstène comme réfractaires donc, adiabatiques, et on néglige les effets visqueux au niveau des couches limites qui ne sont pas assez développées.

Néanmoins, ces restrictions ne sont plus valables au niveau de la partie divergente de la tuyère, et les résultats obtenus en employant cette approche ne pourront en aucun cas prétendre avoir une validité à un niveau quantitatif et donc prédictif.

Il faut ainsi considérer les résultats obtenus en utilisant cette approche comme valables selon une approche phénoménologique: Il est possible d'évaluer l'importance des différents processus d'échange d'énergie au sein de l'écoulement, ainsi que les l'influence des modèles employés sur les résultats obtenus.

4.2.1 Modèle unidimensionnel de l'écoulement

Lorsque l'on utilise une description de l'écoulement en ayant recours aux équations d'Euler, on vérifie facilement que l'obtention d'un écoulement supersonique à la sortie du générateur plasma implique que l'écoulement atteint le régime sonique au niveau de la contraction la plus élevée de tout le circuit d'écoulement interne (relations d'Hugoniot [1]). Dans notre cas, celle-ci est localisée au niveau de l'entrée du col de la tuyère, en raison du laminage de l'écoulement par la cathode placée à ce niveau.

Un capteur de pression est disponible sur le circuit d'admission de gaz et la pression statique p peut être déterminée en ce point. Les dimensions du tube d'admission étant connues (section de passage A), ainsi que le débit de gaz \dot{m} , qui est réglé par les débitmètres volumiques (les débits sont ensuite convertis en unités massiques) du moyen d'essai, on peut alors déterminer la vitesse v et la densité ρ de l'écoulement en ce point en prenant la température ambiante $T = 298K$ comme référence. En négligeant les pertes de charge dans le circuit d'admission, on peut alors connaître les propriétés macroscopiques de

l'écoulement à l'entrée du col en supposant l'écoulement sonique en ce point, et en ayant recours aux relations d'Euler.

Une grandeur importante déterminée par ce calcul est la section de passage effective au niveau de l'entrée du col. Celle-ci est bien évidemment inférieure à la section de passage physique du col. Ainsi, la section de passage de l'écoulement augmente au niveau du col, et celui-ci peut être dans la pratique comme une section divergente. Lorsque l'apport d'énergie par l'arc n'est pas suffisamment élevé pour causer un blocage thermique de l'écoulement à une vitesse sonique, celui-ci atteint la sortie du col à une vitesse supersonique et y est additionnellement détendu.

Modélisation de l'apport d'énergie par l'arc électrique au niveau du col

L'apport d'énergie par l'arc électrique au gaz traversant le générateur plasma s'effectue grâce aux électrons libres présents dans l'écoulement. Il est donc nécessaire de recourir à une modélisation bi-fluide où les électrons et les espèces lourdes sont considérées séparément avec des équations de conservation de masse, de moment et d'énergie, séparées.

L'énergie est apportée à l'écoulement par l'intermédiaire d'une décharge électrique qui s'établit entre la cathode placée à l'entrée du col de la tuyère, et l'anode, composée de l'insert en tungstène du col. L'étude de tuyères utilisées dans ce moyen d'essai montre que l'arc électrique a tendance à s'attacher côté du divergent au niveau de l'interface entre insert en tungstène et corps en cuivre, et ce jusqu'à usure complète de la tuyère en ce point. L'arc électrique n'est ainsi pas diffus.

L'arc électrique traversant tout le col, un champ électrique s'établit dans celui-ci. Les électrons déjà présents au niveau du col (ils sont créés au démarrage du plasma dans le générateur par une impulsion haute-tension et haute-fréquence) sont chauffés par effet Joule selon la relation

$$\frac{Q_{arc}}{n_e} = \sigma E^2 \quad (4.1)$$

En négligeant dans une première approche, les autres processus de transfert d'énergie (E-R, E-V, E-D), le processus de transfert d'énergie aux espèces lourdes (E-T) s'écrit :

$$\frac{Q_{E-T}}{n_h} = 3k_B n_e \frac{m_e}{m_h} (\nu_{ei} + \nu_{eh}) (T - T_e) = B(T - T_e) \quad (4.2)$$

Considérons dans une première approche le champ électrique créé par l'arc électrique au niveau du col comme constant. Pour un voltage typique : $V = 60$ V de l'arc on obtient un champ électrique $E = \frac{V}{d} = \frac{60}{0.004} = 15000$ V/m.

La conductivité électrique d'un gaz peut s'exprimer dans une première approche comme

$$\sigma = \frac{q_e^2 n_e}{m_e (\nu_{ei} + \nu_{eh})} \quad (4.3)$$

et la loi d'Ohm s'écrit :

$$I = \int_0^d \sigma E \quad (4.4)$$

Les équations de conservation d'énergie pour les électrons et les lourds s'écrivent :

$$\underbrace{\dot{m}_e C_{pe}}_{\alpha} \frac{dT_e}{dt} = \sigma E^2 + B(T - T_e) \quad (4.5)$$

$$\underbrace{\dot{m}_h C_{ph}}_{\beta} \frac{dT}{dt} = -B(T - T_e) \quad (4.6)$$

On peut alors vérifier qu'en absence de données supplémentaires, il est nécessaire d'estimer correctement la densité électronique initiale afin d'effectuer un calcul correct. Si on choisit une densité électronique trop basse, le transfert d'énergie depuis l'arc ne pourra pas s'établir et sera quasiment nul. Si la densité électronique est plus élevée, la conductivité électrique augmentera considérablement ainsi que le transfert d'énergie aux électrons. On atteindra alors des températures électroniques trop élevées pour avoir une signification physique.

En considérant la conductivité électrique σ et le champ électrique E comme constants au cours d'un pas de calcul, on peut réduire le système à une équation décrivant la différence de températures entre les espèces lourdes et les électrons de l'écoulement:

$$\frac{d(T - T_e)}{dt} = -\frac{\alpha + \beta}{\alpha\beta} B(T - T_e) - \frac{\sigma E^2}{\alpha} \quad \Leftrightarrow \quad (4.7)$$

$$(T - T_e) = -\frac{\beta\sigma E^2}{(\alpha + \beta)B} + \left[(T - T_e)_0 + \frac{\beta\sigma E^2}{(\alpha + \beta)B} \right] \exp\left(-\frac{\alpha + \beta}{\alpha\beta} Bt\right) \quad (4.8)$$

L'application de ce modèle à la description de l'arc du générateur plasma de SR5 n'a pu aboutir à des résultats probants. En réglant la concentration électronique initiale, on s'est retrouvé dans les deux cas extrêmes d'un chauffage nul du gaz, ou au contraire d'une divergence de la température des électrons.

Une description monodimensionnelle n'est ainsi pas suffisante pour aboutir à un modèle adéquat. En effet, on néglige dans cette approche la présence d'une zone cathodique et d'une zone anodique dont les propriétés doivent être connues. Une méthode de calcul, présentée par [2] propose la méthodologie suivante pour calculer les paramètres de la zone cathodique.

On considère la densité de courant j au niveau de la cathode comme de l'ordre de 10^{10} A/cm³ [3]. En ayant la valeur du courant d'arc I , on estime le diamètre du pied d'arc d_{arc} près de la cathode :

$$\pi \frac{d_{arc}^2}{4} = \frac{I}{j} \quad (4.9)$$

D'après le bilan énergétique radial de l'arc :

$$\frac{j^2}{\sigma} = \frac{1}{r} \frac{d}{dr} \left(r \lambda \frac{dT}{dr} \right) \quad (4.10)$$

on détermine la température des espèces lourdes

$$T = \frac{j^2}{4\sigma\lambda}(r_{arc}^2 - r^2) \quad (4.11)$$

en s'aidant de la relation (avec $E = U/l$)

$$\sigma = \frac{j\pi r_{arc}^2}{E} \quad (4.12)$$

On considère alors l'équilibre thermique établi pour calculer la densité électronique n_e et on peut calculer dans une première approche la température électronique T_e d'après la relation :

$$\sigma = 3.82 \cdot 10^{-12} \frac{n_e}{\sqrt{T_e} \sum_i n_i Q_{ei}} \quad (4.13)$$

Les différentes méthodes numériques précédemment développées en introduisant une géométrie 1D-axisimétrique incluent le développement du code de calcul PLASIMO de l'université technique de Eindhoven ([4, 5], voir aussi [6]) et les travaux du Prof. Kaminska [7]. Toutes ces méthodes numériques utilisent des techniques de sous-relaxation, aussi appelées de diffusivité numérique, afin d'éviter la divergence de la température électronique. La mise en oeuvre de ces codes de calcul se révèle délicate, et des résultats probants n'ont été obtenus que pour des gaz atomiques (argon, etc...) ou diatomiques simples (azote) [4]. Dans le cadre de notre étude de plasmas de mélanges complexes (air, $\text{CO}_2\text{-N}_2$, $\text{N}_2\text{-CH}_4$), la mise en oeuvre de ces méthodes apparaît comme relativement complexe, et les délais impartis dans le cadre de cette étude ont empêché la mise en oeuvre de ces techniques de calcul.

Finalement, dans l'impossibilité de modéliser en détail l'apport d'énergie par l'intermédiaire de l'arc électrique, l'apport de chaleur à été supposé comme constant sur toute la longueur du col. Cette approche, bien que simple, apparaît comme raisonnable, au vu des hautes pressions apparaissant dans le col qui contribueront à homogénéiser les différents gradients susceptibles d'être rencontrés au niveau du col.

Description simplifiée du générateur plasma

En prenant en compte les commentaires précédents, on peut préciser en détail la description du générateur plasma utilisée dans notre modèle :

1. Le gaz atteint une condition sonique au niveau de l'entrée du col;
2. La section d'entrée et de sortie étant connues et différentes, le col est traitée effectivement comme une section divergente d'angle constant;
3. L'apport d'énergie $\Delta E_{cat} = VI$ par l'arc électrique est distribué de façon constante et uniforme le long du col;
4. L'énergie évacuée par le circuit de refroidissement de la cathode ($\Delta E_{cat} = \dot{m}_{H_2O} C_{p_{H_2O}} \Delta T_{cat}$) est soustraite à l'apport d'énergie ΔE_{arc} de l'arc électrique au niveau du col;
5. L'énergie est évacuée par le circuit de refroidissement de l'anode ($\Delta E_{an} = \dot{m}_{H_2O} C_{p_{H_2O}} \Delta T_{an}$) au niveau de la section divergente de la tuyère.

Le schéma du générateur plasma SR5 présentant les approximations qui viennent d'être décrites est présenté dans la Fig. 4.2.1

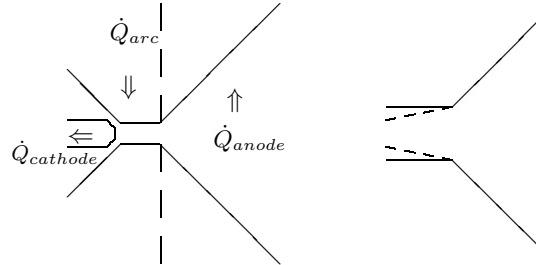


FIG. 4.1 – Schéma du générateur plasma SR5 et représentation de la section divergente fictive au niveau du col

4.2.2 Modèles thermodynamiques mis en oeuvre

Um modèle thermodynamique permettant de prendre en compte les déséquilibres chimiques et thermiques de l'écoulement à été mis au point dans le cadre de cette étude. Néanmoins, les écarts à l'équilibre des modes internes (par rapport à une distribution de Boltzmann) n'ont pas été introduits, puisque le développement d'un modèle par niveaux dépasse largement le cadre de cette étude en termes de complexité de développement et de mise en oeuvre. Toutefois, une comparaison de ce modèle a pu être menée avec un modèle par niveaux développé par T. Alexandrova [8], et mettant aussi en oeuvre une description quasi-1D de l'écoulement. Ces deux modèles ont ainsi été appliqués à la simulation d'un écoulement d'air dans le générateur plasma du moyen d'essai SR5, et les résultats obtenus ont pu être comparés.

Le modèle mis au point permet d'introduire les processus chimiques C, les processus d'échange entre les différents modes d'énergie V-T, V-V, et R-T, et l'influence de la vibration sur la chimie V-D. L'influence des processus de dissociation sur la vibration (modèles CVDV), l'influence de la vibration sur les processus de recombinaison (CVR), et l'influence des processus de recombinaison sur la vibration (modèles CVRV), n'ont pas été pris en compte en raison de leur complexité de mise en oeuvre, et en raison de leur influence sur les propriétés de l'écoulement, qui est jugée peu importante. Ce modèle thermodynamique a été mis au point en collaboration avec F. Passarinho, dans le cadre d'un stage de fin d'études réalisé au Laboratoire d'Aérodynamique [9].

Base de données thermodynamiques

Les enthalpies h et chaleurs spécifiques C_p à l'équilibre des différentes espèces de l'écoulement sont déterminées à l'aide d'une base de données thermodynamique d'après des expressions polynomiales au format de la NASA (voir annexe K). L'enthalpie totale et la capacité calorifique de l'écoulement résultent alors d'une combinaison linéaire des enthalpies et capacités calorifiques de chaque espèce prise individuellement, pondérées par leurs fractions molaires. La base de données IVTANTHERMO [10] a été utilisée dans le cadre de cette étude.

Elle consiste en une compilation de données valable jusqu'à 20000 K. Les écarts à l'équilibre thermique sont considérés en appliquant des facteurs correctifs par rapport à la température d'équilibre pour les enthalpies et les chaleurs spécifiques des différentes espèces. Même si ceux-ci ne sont pas explicitement pris en compte dans notre modèle, cette base de données permet de prendre en compte l'influence des niveaux électroniques excités des espèces sur les propriétés thermodynamiques du gaz pour des hautes températures. Néanmoins, cette base de données n'introduisent qu'une température T pour le gaz, cette influence des niveaux électroniques excités sera appliquée avec la restriction $T_{exc}=T$.

Modèle chimique (C)

Les modèles chimiques mis en oeuvre dans le code de calcul sont issus de plusieurs sources bibliographiques et seront détaillés au cas par cas plus en avant dans ce mémoire. Dans la plupart des références, seuls les coefficients de réaction directs sont publiés. Les réactions considérées étant réversibles, il reste à déterminer les taux de réaction inverses. Ceux-ci sont déterminés à l'aide des coefficients de réaction à l'équilibre $K_{eq} = \frac{\prod_{j=1}^n N_{j,i}^{v_{ji}}}{\prod_{i=1}^n N_i^{v_{ij}}}$, déterminés en mettant en oeuvre un calcul d'équilibre chimique selon la méthode de la minimisation de l'énergie libre de Gibbs, décrite au chapitre 1.1.5. Les coefficients de réaction inverses sont alors déterminés pour une gamme de températures comprise entre 300 et 10000 K en s'aidant de la relation d'action de masse

$$K_b = \frac{K_f}{K_{eq}} \quad (4.14)$$

Le but de l'étude n'étant pas d'obtenir des résultats quantitatifs, comme il a déjà été mentionné auparavant, les coefficients de réaction inverses ont également été interpolés sous une forme d'Arrhénius. Dans certains cas, les valeurs interpolées s'écartent des valeurs exactes, les coefficients de réaction inverse ne suivant pas forcément une forme d'Arrhénius.

Modèles d'interaction translation-vibration (T-V)

Les taux d'échange entre l'énergie de translation et l'énergie de vibration des molécules au sein d'un gaz s'expriment d'après l'équation de Landau-Teller [11] :

$$(Q_{T-V})_i = n_i \frac{e_{vib,i}^{eq}(T) - e_{vib,i}((T_{vib})_i)}{(\tau_{vib})_i} \quad (4.15)$$

où $e_{vib,i}^{eq}$ représente l'énergie de vibration de la molécule à l'équilibre thermique, $e_{vib,i}$ représente l'énergie de vibration de la molécule, et $\tau_{vib,i}$ représente le temps de relaxation vibrationnelle. Ces grandeurs s'expriment selon les expressions :

$$e_{vib,i} = \frac{\theta_v R_i}{\exp(\theta_v/T)} \quad (4.16)$$

$$\tau_{vib,i} = \left(\sum_j \frac{X_j}{\tau_{i,j}} \right)^{-1} \quad (4.17)$$

où l'indice j représente l'espèce en collision.

Différents modèles existent pour déterminer le temps caractéristique de vibration $\tau_{i,s}$ [12]. Deux modèles ont été retenus pour calculer ce temps caractéristique.

Le modèle de Millikan et White adapté par Park : Millikan et White [13] ont proposé un modèle semi-empirique pour le calcul de $\tau_{i,s}$ qui a été adapté par Park [14] pour tenir compte des variations de fréquence de collision à haute température. L'expression de $\tau_{i,s}$ s'écrit :

$$\tau_{i,j} = \exp \left(a_{i,j}^{MWP} \left(T^{-1/3} - b_{i,j}^{MWP} \right) - 18.42 \right) (P/101325)^{-1} \quad (4.18)$$

Les coefficients $a_{i,j}^{MWP}$ et $b_{i,j}^{MWP}$ pour les espèces de l'air sont données par Park dans [14] et reproduits dans l'annexe K.

Le modèle de Losev : Losev [15] propose un modèle valide entre 300 et 40000K pour le calcul de $\tau_{i,s}$:

$$\tau_{i,j} = \exp \left(a_{i,j}^L + b_{i,j}^L T^{-1/3} + c_{i,j}^L T^{-2/3} + d_{i,j}^L T^{1/3} \right) (P/101325)^{-1} \quad (4.19)$$

Les coefficients $a_{i,j}^L$, $b_{i,j}^L$, $c_{i,j}^L$, et $d_{i,j}^L$ pour les espèces d'un gaz Martien sont donnés par Losev dans [15] et reproduits dans l'annexe K.

Modèles d'interaction vibration-vibration (V-V)

Le terme d'échange d'énergie V-V entre deux molécules i et j s'écrit d'après la relation de Landau-Teller :

$$(Q_{V-V})_{i,j} = n_i X_j \frac{e_{vib,j}((T_{vib})_j) - e_{vib,i}((T_{vib})_i)}{(\tau_{vib})_{i,j}} \quad (4.20)$$

la contribution réciproque s'écrivant :

$$(Q_{V-V})_{j,i} = -\frac{(\theta_v)_j}{(\theta_v)_i} (Q_{V-V})_{i,j} \quad (4.21)$$

Le modèle de Losev [15] déjà présenté dans la section 4.2.2 est retenu pour calculer les temps caractéristiques $(\tau_{vib})_{i,j}$. Les coefficients d'interaction V-V pour les espèces de l'air et d'un gaz Martien sont donnés par Losev dans [15] et reproduits dans l'annexe K.

Modèles d'interaction vibration-dissociation (V-D)

Lorsque une molécule se retrouvera dans un niveau de vibration élevée, l'énergie nécessaire pour atteindre la limite de dissociation sera plus faible que pour une molécule dans le niveau fondamental de vibration (voir chapitre B). Ainsi la vitesse des réactions de dissociation $K_f(T, T_{vib})$ d'une molécule excitée vibrationnellement sera plus élevée que celle d'une molécule à l'état fondamental de vibration.

Les modèles chimiques macroscopiques classiques ne sont pas capables de prendre en compte cette influence du mouvement de vibration. Des facteurs de couplage $Z(T, T_{vib})$ sont utilisés pour prendre en compte cette influence sur les taux de réaction classiques $K_f(T)$ d'après la relation :

$$K_f(T, T_{vib}) = Z(T, T_{vib})K_f(T) \quad (4.22)$$

Deux modèles simplifiés de couplage V-D ont été pris en compte dans le code :

Le modèle de Park : Dans ce modèle [16], la température cinétique T dans le taux de réaction sous forme d'Arrhénius est remplacée par une moyenne T_a entre T et la température de vibration T_{vib} soit :

$$K_f(T, T_{vib}) = K_f(T_a) \quad (4.23)$$

$$T_a = T^q T_v^{1-q} \quad (4.24)$$

où q est un paramètre d'ajustement corrélé avec des mesures expérimentales et fixé par Park à 0.7 pour $T \leq 8000$ K.

Le facteur de couplage s'écrit pour ce cas :

$$Z_{Park}(T, T_{vib}) = (T^{q-1} T_v^{1-q})^n \exp\left(\frac{-\theta_d}{T^q T_v^{1-q}} + \frac{\theta_d}{T}\right) \quad (4.25)$$

où n est le coefficient de la puissance de T défini dans la loi d'Arrhénius (Eq. 1.26)

Le modèle de Losev et Shatalov : Ce modèle [17] est une modification du modèle de Hammerling [18] et introduit le paramètre de corrélation semi-empirique β :

$$Z_{Losev}(T, T_{vib}) = \frac{1 - \exp(-\theta_v/T_{vib})}{1 - \exp(-\theta_v/T)} \exp\left(-(\theta_d - \beta T) \left(\frac{1}{T_{vib}} - \frac{1}{T}\right)\right) \quad (4.26)$$

Ce modèle est applicable à des températures T inférieures à 30000 K avec $T < \theta_d/\beta$. Shatalov propose de fixer β à 3 pour N_2 et 1.5 pour O_2 . Pour $T > 30000$ K les auteurs proposent $Z_{Losev} \approx 1$.

Modèles d'interaction translation-rotation (T-R)

Les taux d'échange entre l'énergie de translation et l'énergie de rotation s'exprime de façon usuelle d'après l'équation de Landau-Teller :

$$(Q_{T-R})_i = n_i \frac{e_{rot,i}^{eq}(T) - e_{rot,i}((T_{vib})_i)}{Z_{R,i}(\tau_{rot})_i} \quad (4.27)$$

où le temps caractéristique de rotation $\tau_{rot,i}$ se calcule d'après l'expression :

$$\tau_{rot,i} = \left(\sum_j \sigma n_j \left(\frac{8\pi k_B T}{\mu_{i,j}} \right)^{1/2} \right)^{-1} \quad (4.28)$$

où σ représente une section efficace de collision qui est fixée à 10^{-19} m² d'après [19].

$Z_{R,i}$ représente le nombre de collisions nécessaires pour atteindre un équilibre de rotation et est calculé selon Parker [20] d'après la relation :

$$Z_{R,i} = \frac{Z_{R,i}^{\infty}}{1 + \frac{\pi^{3/2}}{2} \left(\frac{\theta_{rot,i}}{T}\right)^{1/2} + \left(\frac{\pi^2}{4} + \pi\right) \left(\frac{\theta_{rot,i}}{T}\right)} \quad (4.29)$$

où $Z_{R,i}^{\infty}$ est un coefficient semi-empirique fixé par Parker à 15.7 pour N_2 et 14.4 pour O_2 . Pour les autres espèces, on a fixé arbitrairement $Z_{R,i}^{\infty} = 15.7$

Cas particulier de CO_2

La molécule de CO_2 possédant trois modes de vibration, il faut prendre en compte les échanges d'énergie entre et avec chacun de ces trois modes. Ainsi, afin d'introduire cette spécificité de la molécule CO_2 , chaque mode de vibration a été traité comme une espèce fictive.

Le modèle de Losev [15] regroupe les modes de vibration v_1 et v_2 (étirement symétrique et asymétrique) et propose un modèle d'échanges d'énergie où les échanges d'énergie V-T, ont lieu entre le mode v_2 de CO_2 et les autres espèces du gaz, les échanges V-V ont lieu entre les modes (v_1, v_2) de CO_2 et entre le mode v_3 de CO_2 et les autres espèces du gaz.

Un schéma de ce modèle de processus d'échange est présenté dans la Fig. 4.2

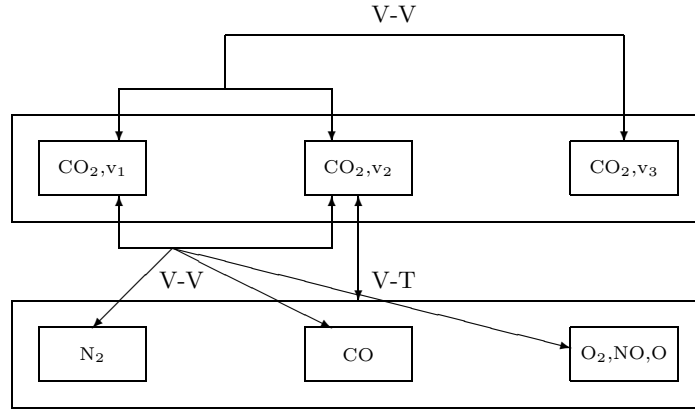


FIG. 4.2 – Processus d'échange entre les états vibrationnels de CO_2

Les coefficients d'interaction V-V et V-T pour le CO_2 sont reproduits dans l'annexe K.

4.2.3 Mise en oeuvre du code quasi-1D

Ces différents modèles d'échange d'énergie ont été utilisés dans le code d'écoulement quasi-1D et des simulations de l'écoulement dans le générateur plasma de SR5 ont été mises en oeuvre pour un plasma d'air et un plasma de type Martien (97 % CO_2 -3 % N_2). Les modèles chimiques utilisés ont pris en

compte seulement les espèces neutres du plasma, des simulations préliminaires ayant montré que l'influence des espèces ionisées était négligeable sur les paramètres macroscopiques de l'écoulement (de l'ordre de quelques Kelvins pour la température de translation par exemple). Les modèles chimiques de Park ont été introduits pour la simulation de l'écoulement d'air et de type Martien. Les taux de réaction directs sont présentés dans [14] pour l'air, et dans [21] pour l'atmosphère de Mars. Les coefficients de réaction inverses ont été calculés sous forme d'Arrhénius d'après l'Eq. 4.14, et sont présentés dans l'annexe K. Lorsque des valeurs numériques pour le calcul des temps de relaxation des processus V-T et V-V étaient absentes, les approximations suivantes ont été utilisées :

$$\begin{aligned}\tau_{X,CO_2} &= \tau_{X,CO} = \tau_{X,CN} = \tau_{X,C_2} = \tau_{X,N_2} = \tau_{X,O_2} \\ \tau_{X,C} &= \tau_{X,N} = \tau_{X,O}\end{aligned}$$

Avec l'introduction de ces approximations, un total de 108 processus V-T, 44 processus V-V et 100 processus R-T sont inclus dans la base de données thermodynamique du code quasi-1D développé pour la simulation d'écoulements de CO₂-N₂ et N₂-O₂.

Diagramme de flux du code quasi-1D

Un schéma du principe de fonctionnement du code quasi-1D est présenté dans la Fig. 4.3. La méthode quasi-1D calculant les propriétés de l'écoulement pas à pas, ce schéma présente le principe de calcul des propriétés de l'écoulement au pas $i + 1$ en fonction des propriétés au pas i .

Le code de calcul reçoit comme données d'entrée les propriétés géométriques de la tuyère, les propriétés macroscopiques du gaz (p, ρ, M, T), et les températures des modes internes de chaque espèce (T_{vib}, T_{rot}). Ces quantités sont soit déterminées à l'entrée du col d'après la méthode simplifiée décrite plus en arrière dans ce chapitre, en fixant $M = 1$ et $T_{rot} = T_{vib} = T$, soit reprises des résultats du calcul de col de tuyère pour le calcul des propriétés de l'écoulement dans le divergent de la tuyère. Il est possible de sélectionner dans le calcul les différents processus à prendre en compte (C, V-T, V-V, V-D, R-T), et les modèles à utiliser pour la simulation de ces processus.

Les variations des propriétés macroscopiques du gaz (M, T, p, ρ) sont calculées en fonction du changement de la section de passage de l'écoulement dans la routine *Euler*.

La routine *Chem* calcule ensuite les réactions chimiques dans l'écoulement en introduisant l'influence de la température de vibration T_{vib} des différentes espèces. Une nouvelle composition chimique est obtenue, puis la température de translation de l'écoulement T est ajustée en itérant ce paramètre dans le calcul de l'enthalpie totale du gaz d'après la base de données thermodynamique IVTANTHERMO de façon à garantir la condition de conservation d'énergie ($h_{i+1} = h_i$) dans l'écoulement puisque les pertes d'énergie aux parois sont négligées dans notre cas.

Les processus V-T et V-V sont ensuite pris en compte pour le calcul des températures de vibration $(T_{vib})_i$ des espèces polyatomiques. Une correction à l'enthalpie d'équilibre est utilisée d'après les différentes températures de vibration des différences espèces, et la température de translation T est ajustée de

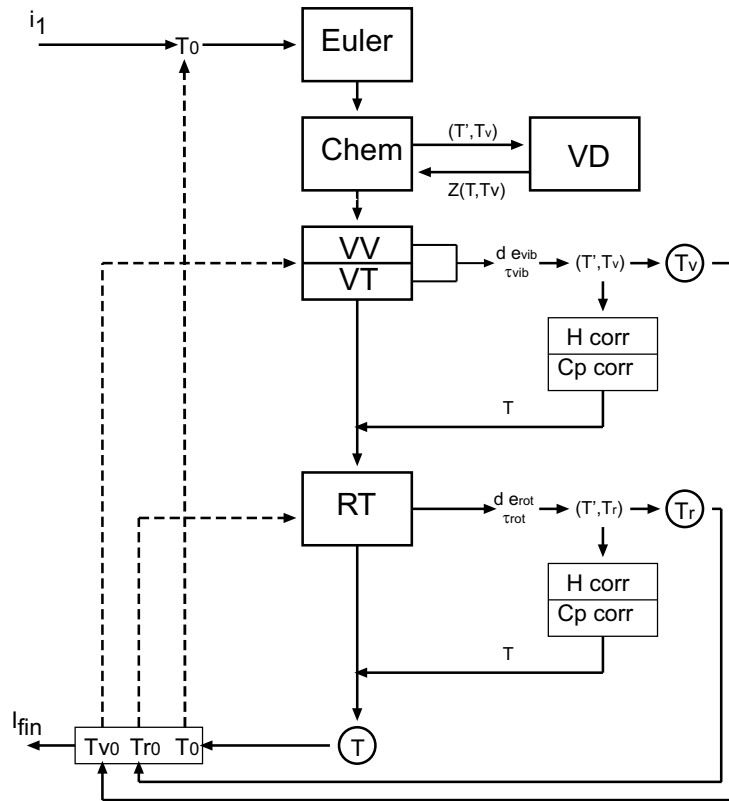


FIG. 4.3 – Diagramme de flux du code quasi-1D

façon à garantir la condition de conservation d'énergie, à l'identique de la routine *Chem*.

Les processus R-T sont ensuite pris en compte d'après la même approche.

Les nouvelles grandeurs macroscopiques calculées (p , ρ , M , T), ainsi que les nouvelles températures de vibration et rotation $[(T_{vib})_i, (T_{rot})_i]$ des espèces polyatomiques sont ensuite utilisés comme paramètres initiaux de l'itération $i + 1$, et ainsi de suite séquentiellement, jusqu'à l'itération finale i_{fin} .

4.2.4 Analyse phénoménologique de l'importance des différents processus d'échange

L'écoulement de plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$ présenté dans le chapitre 3, et dont les paramètres sont présentés dans le tableau 3.2 a été simulé en utilisant cette approche quasi-1D en déséquilibre thermo-chimique. Une simulation de cet écoulement a été réalisée en prenant en compte les processus chimiques, V-T, V-V, V-D et R-T (ainsi que les températures des trois modes de vibration de CO_2). La température de translation T et les températures de vibration $(T_{vib})_i$ et rotation $(T_{rot})_i$ des différentes espèces polyatomiques ont été calculées dans le col de la tuyère et dans sa section divergente. Ces valeurs sont tracées dans la Fig. 4.4.

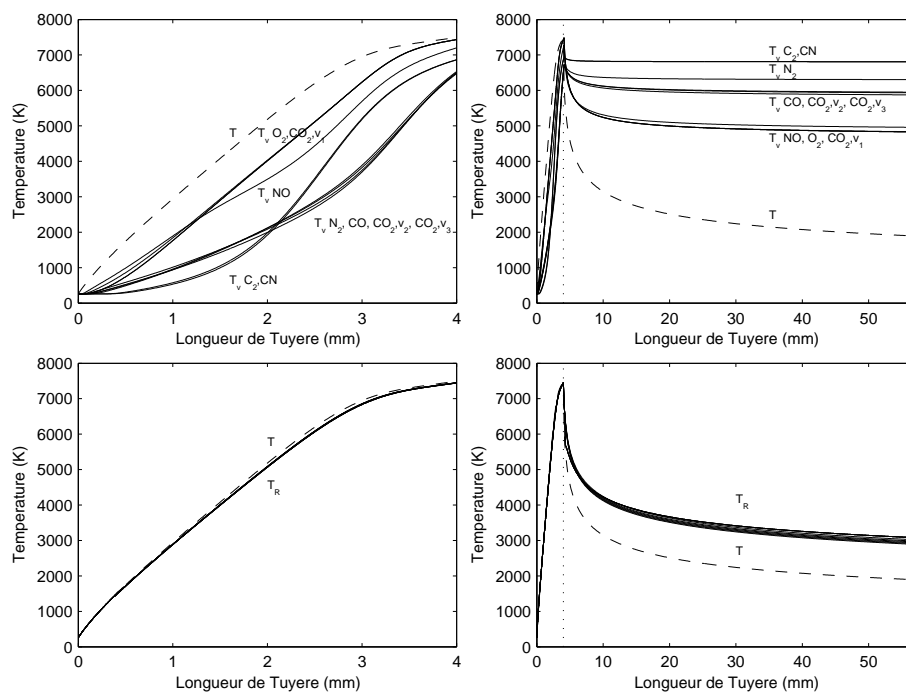


FIG. 4.4 – Températures de vibration (haut) et de rotation (bas) des différentes espèces moléculaires dans le col (gauche) et la section divergente (droite) de la tuyère

On peut vérifier qu'un déséquilibre des températures de vibration est rencontré au niveau du col de la tuyère puisque, pour des basses températures au niveau du début du col, les temps caractéristiques de vibration des différentes espèces moléculaires présentes sont supérieures au temps caractéristique de l'écoulement [$(\tau_{vib})_i > \tau_F$]. Lorsque l'écoulement atteint des températures plus élevées, les temps caractéristique de vibration diminuent et la relation précédente est inversée, sans toutefois permettre l'établissement d'un équilibre translation-vibration. Dans la section divergente, les effets de rarefaction prononcés (résultant du fort taux de divergence de la tuyère) augmentent le déséquilibre thermique entre T et $(T_{vib})_i$, avec un figeage des températures de vibration.

Comme on peut s'y attendre en raison des densités élevées rencontrées dans le col de la tuyère, un équilibre entre températures de rotation $(T_{rot})_i$ et T est obtenu. Les effets de rarefaction dans la section divergente de la tuyère induisent un déséquilibre entre les températures de translation et de rotation, mais sans figeage des températures de rotation. Les différentes températures de rotation $(T_{rot})_i$ restent à peu près équivalentes, puisque leurs paramètres collisionnels et leurs températures critiques de rotation θ_r restent très similaires.

Les tracés de la composition chimique de l'écoulement au niveau du col de la tuyère et de sa section divergente avec et sans introduction d'un couplage V-D (modèle de Losev et Shatalov) sont tracés dans la Fig. 4.5.

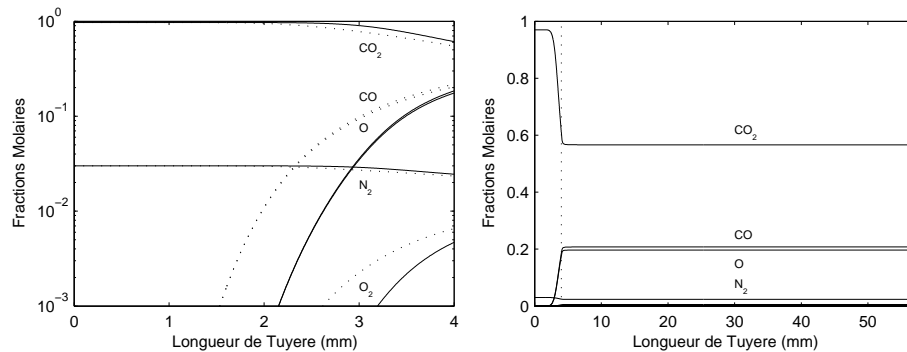


FIG. 4.5 – Fractions molaires des différentes espèces chimiques au niveau du col de la tuyère (gauche) avec (trait plein) et sans couplage V-D (trait pointillé), fractions molaires dans la tuyère avec couplage V-D (droite)

Comme on peut le vérifier dans le tracé, l'addition d'un couplage V-D au calcul des réactions chimiques a un effet inhibiteur sur les réactions de dissociation au sein de l'écoulement (principalement dissociation de CO_2 en CO et O) puisque les différentes températures de vibration $(T_{vib})_i$ sont inférieures à T . Aussi, il peut être vérifié que l'expansion soudaine de l'écoulement au niveau de la section divergente de la tuyère fige la composition chimique du gaz d'une façon quasi-instantanée, en empêchant l'établissement de réactions de recombinaison (du fait de la chute de T) dans cette section.

Finalement, une analyse de l'influence des différents processus physico-chimiques sur les paramètres macroscopiques du gaz a été réalisée. Des simulations ont été réalisées en maintenant fixés les différents paramètres d'entrée, mais en

négligeant successivement les différents processus présents dans l'écoulement. Les valeurs de la température de translation obtenues en sortie du col et en sortie de la section divergente de la tuyère sont présentés dans le tableau 4.1.

	Chim., V-T, V-V, V-D, R-T	Chim., V-T, V-V, V-D	Chim., V-T, V-V	Chim., V-T, V-V	Chim.	Figé
Sortie du Col	7496	7494	7144	7142	7153	9019
Sortie de Tuyère	1893	2096	1921	1927	2107	4052

TAB. 4.1 – *Températures du plasma avec la prise en compte de plusieurs processus physico-chimiques*

Les valeurs des différents paramètres macroscopiques T , p et M obtenus le long de la tuyère ont également été tracés dans la Fig. 4.6 en fonction de l'introduction de ces différents processus.

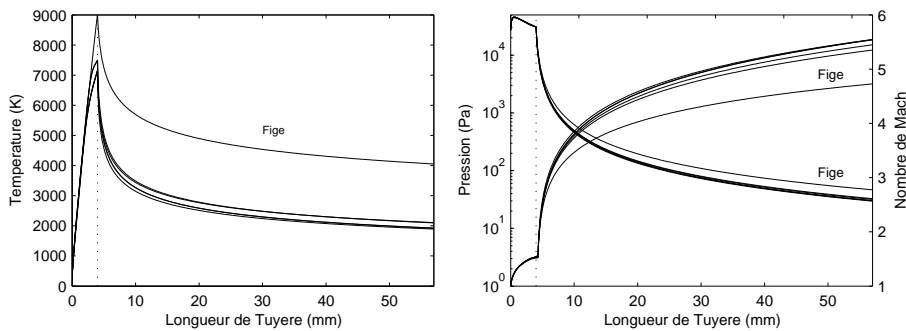


FIG. 4.6 – *Tracés des températures (gauche), pressions, et nombres de Mach (droite) calculés avec la prise en compte des différents processus physico-chimiques*

On peut vérifier que seuls les processus chimiques ne modifieront sensiblement la température de translation de l'écoulement au niveau du col. L'introduction du couplage V-D inhibe les processus chimiques endothermiques de l'écoulement, ce qui aura pour effet d'augmenter la température de translation T . Les processus V-T, V-V et R-T seront quant à eux négligeables dans cette région de l'écoulement. Les processus V-T et R-T modifient la température de translation T de près de 200 K. Les différences de température résultantes de la prise en compte de la chimie et du couplage V-D sur celle-ci résultent tout simplement de la température de translation T plus élevée obtenue en sortie du col de la tuyère puisque les processus chimiques sont figés dans la section divergente de la tuyère. On peut ainsi conclure que seuls les processus chimiques induisent une modification sensible de la température de translation. Les mêmes conclusions peuvent être obtenues concernant la pression p et le nombre de Mach M de l'écoulement. Ainsi, les processus autres que chimiques peuvent être négligés lorsqu'il est seulement nécessaire de déterminer les paramètres macroscopiques de l'écoulement.

4.2.5 Comparaison avec un modèle par niveaux

Une comparaison entre ce modèle et un modèle quasi-1D par niveaux développé par T. Alexandrova [8] a été appliquée au calcul d'un écoulement d'air dans la même tuyère. Cette comparaison est menée dans la section divergente de la tuyère, avec la comparaison des températures de vibration $(T_{vib})_i$ déterminées par le modèle en déséquilibre thermochimiques, et les températures de vibration¹ $(T_{v1})_i$ déterminées par le modèle par niveaux. Les différents paramètres de l'écoulement en sortie du col de tuyère sont obtenus d'après les résultats issus d'après le modèle de déséquilibre thermochimique et pris en compte comme paramètres d'entrée.

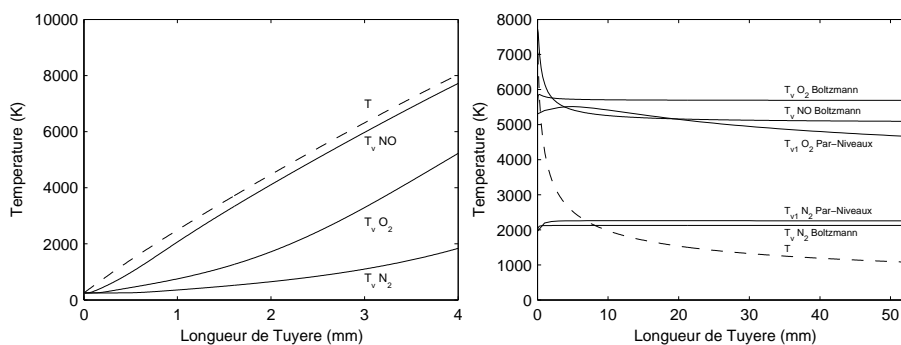


FIG. 4.7 – Tracés de température au col de la tuyère d'après le modèle de déséquilibre thermochimique (gauche), comparaison dans la section divergente entre ce modèle et le modèle par niveaux pour le calcul des températures de vibration T_{vib} et T_{v1} (droite)

Pour une distribution du peuplement des niveaux de vibration initialement Boltzmanienne, suivant une température caractéristique T_{vib} et une température T moins élevée, les processus V–T impliquent un dépeuplement des hauts niveaux de vibration vers les niveaux plus bas, et les processus V–V impliquent au contraire un peuplement des états de vibration plus élevés. Pour les conditions du calcul, les processus V–T sont dominants sur les processus V–V et les résultats présentés dans la Fig. 4.7 suivent la tendance imposée par les processus V–T (diminution de T_{v1}). L'espacement des niveaux de vibration pour l'état électronique fondamental de O₂ étant inférieur à l'espacement des niveaux correspondants de N₂ (les constantes spectroscopiques d'oscillateur harmonique ω_e sont de 1580 et 2358 cm⁻³ respectivement), l'évolution du peuplement des niveaux de vibration de O₂ sera plus marquée que l'évolution des niveaux de vibration de N₂.

La température T_{v1} de la molécule N₂ augmente légèrement (puisque la température de translation est plus élevée) puis se fige en raison de la raréfaction de l'écoulement. La température T_{v1} de la molécule O₂ va d'abord augmenter pendant que T est supérieur à T_{v1} , puis diminuer lorsque T devient inférieur à T_{v1} de O₂. Un figeage de cette température de O₂ n'est pas observé à l'inverse du modèle en déséquilibre thermochimique où la température de vibration T_{vib}

1. Ces températures correspondent à la température de vibration obtenue en fonction des peuplements du niveau 0 et 1 de l'espèce considérée.

de O_2 est plus ou moins figée.

On peut finalement conclure dans un premier temps que les deux modèles reproduisent d'une façon assez similaire les processus de figeage des températures de vibration dans la section divergente. Ceci est en particulier exact concernant les différentes températures de vibration de N_2 où une bonne concordance est obtenue entre la température T_{vib} obtenue d'après le modèle en déséquilibre thermo-chimique et la température T_{v1} obtenue d'après le modèle par niveaux. Cependant des différences considérables sont obtenues concernant les différentes températures vibrationnelles de O_2 . Une augmentation très marquée (non visible dans la figure) est observée pour la température T_{vib} , suivie d'une petite chute (résultante de la chute abrupte de T) avant son figeage. Le comportement obtenu d'après le modèle par niveaux est similaire, mais moins marqué. D'autre part, les processus d'échange V-T sont assez efficaces dans le modèle par niveaux pour éviter un figeage de la valeur de T_{v1} près de la sortie de tuyère. Ceci n'est pas le cas du modèle en déséquilibre thermo-chimique, qui vraisemblablement néglige ces processus. Une différence de près de 1000 K entre T_{vib} et T_{v1} est obtenue d'après ces deux modèles.

On conclut finalement qu'un modèle en déséquilibre thermo-chimique sera adapté dans certains cas pour l'estimation des propriétés thermo-chimiques d'un écoulement de détente dans une tuyère, mais que l'approche par niveaux s'avère incontournable pour une simulation précise des processus physico-chimiques présents dans ce type d'écoulements. Il faut toutefois tenir compte des difficultés inhérentes à la mise au point d'un modèle par niveaux adapté à la simulation de ces types d'écoulements. La mise au point et l'emploi d'un modèle de déséquilibre thermo-chimique s'avère dans ce cas plus flexible.

4.3 Description bidimensionnelle avec prise en compte des effets dissipatifs

Une étude plus complète a été menée en utilisant un code de calcul de type Navier-Stokes. L'objectif était de déterminer quels pouvaient être les effets dissipatifs au sein de l'écoulement dans la tuyère et a terme s'il était possible de simuler les différentes grandeurs de l'écoulement par cette méthode. Il a été choisi d'effectuer l'application numérique pour un plasma de type Martien (97 % CO_2 -3% N_2).

D'autre part, des mesures expérimentales de vitesses ont été réalisées à près de la sortie de la tuyère par S. Mazouffre en utilisant un interféromètre Fabry-Pérot, pour un plasma de mélange argon-azote. Il a ainsi été choisi de simuler l'écoulement plasma correspondant à cette expérience de façon à pouvoir avoir un élément de comparaison avec les calculs réalisés.

Le code utilisé (code ARES) ne pouvant pas prendre en compte dans sa version actuelle un apport de chaleur à l'écoulement, le code de calcul quasi-1D décrit dans la section 4.2.1 a été utilisé pour effectuer le calcul d'écoulement dans le col de la tuyère, avec les restrictions décrites précédemment. Le modèle thermodynamique utilisé est limité à une température T . Ceci est nécessaire pour assurer une consistance minimale avec la suite du calcul en utilisant le code

ARES. En effet, ce dernier ne gère pas les déséquilibres thermodynamiques et doit se limiter à une description à une température T .

4.3.1 Description du code ARES

Le code ARES, développé par le CEA/CESTA de Bordeaux a été utilisé pour simuler l'écoulement plasma dans la section divergente de la tuyère [22].

Ce code est un code de type Navier-Stokes 2D structuré pouvant prendre en compte des réactions chimiques. Il utilise la méthode de Harten-Yee [23], avec un solveur de Riemann sur une matrice de Roe [24] vérifiant les propriétés d'un gaz en déséquilibre thermodynamique. La méthode de Dubroca et Morreuw [22] est utilisée pour construire cette matrice.

Le code peut être utilisé selon un schéma implicite ou explicite, au premier et deuxième ordre. Une technique de marche en espace ou marche en temps peut être sélectionnée. Le gaz peut être considéré comme parfait, réel, en déséquilibre chimique ($Da \simeq 1$) ou figé ($Da \gg 1$). L'écoulement peut être considéré comme laminaire, turbulent, ou dans le régime transitionnel. Les coefficients de viscosité peuvent être calculés d'après les lois de Pant, Sutherland, Gibbs ou Wilke [25] selon les cas applicables. La conductivité thermique peut être calculée d'après des valeurs tablées, en considérant un nombre de Prandtl constant ou en employant la loi de Wilke. Les flux diffusifs peuvent être évalués d'après la loi de Fick et en considérant un nombre de Lewis constant, ou en ayant recours à la loi plus générale de Chapman–Enskog [26].

La section divergente de la tuyère a été modélisée par un maillage de 65x40 points raffiné près de l'entrée du divergent et de la paroi. La tuyère étant axi-symétrique, seul un côté de la tranche de la tuyère est représenté. Le maillage utilisé est présenté sur la Fig. 4.8

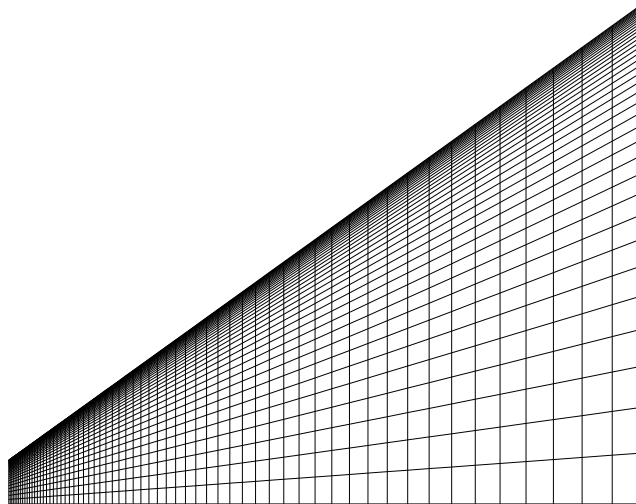


FIG. 4.8 – *Maillage de la tuyère*

En prenant en compte une expansion soudaine de l'écoulement au niveau de la section divergente qui gèle toutes les réactions chimiques comme il a été

confirmé dans la section 4.2.4, les effets catalytiques au niveau de la paroi ne sont pas considérés, et l'écoulement est considéré comme laminaire avec un nombre de Lewis fixé à 1 pour le calcul des flux diffusifs. Les coefficients de viscosité sont calculés à l'aide de la loi de Blottner [27]. Ces paramètres ainsi que les propriétés thermodynamiques des espèces étudiées sont présentés dans l'annexe K.

Calcul de la température de paroi

La température à la paroi de la tuyère est calculée en considérant d'une part la température de la tuyère constante longitudinalement. d'autre part, on prend la valeur moyenne de température de l'eau du circuit de refroidissement $T_{H_2O} = (T_{H_2O})_0 + \frac{\Delta T_{H_2O}}{2}$ comme température imposée à l'interface tuyère/circuit de refroidissement.

En négligeant les facteurs de contact aux interfaces écoulement/tuyère et tuyère/circuit de refroidissement, la forme stationnaire de l'équation du flux de chaleur s'écrit :

$$Q = kL(T_p - T_{H_2O}) \quad (4.30)$$

La longueur de la tuyère étant de $L=53$ mm, et la conductivité thermique du cuivre étant connue ($k=390$ W/m K), on peut estimer la valeur de la température de paroi T_p d'après l'Eq. 4.30.

4.3.2 Simulation d'un plasma de type Martien

Le point de fonctionnement retenu pour le calcul correspondant à l'atmosphère Martienne correspond au point nominal de fonctionnement qui a été retenu pour la campagne expérimentale. Les propriétés au col ont ensuite été calculées d'après les paramètres mesurés de l'expérience, en utilisant le code de calcul quasi-1D avec un modèle à une température T . Les résultats obtenus à la sortie du col sont ensuite réinjectés comme conditions d'entrée pour le code ARES

Les paramètres nécessaires à l'initialisation du calcul sont présentés dans le tableau 4.2.

Paramètres Expérience		Grandeurs Sortie du Col	
\dot{m}	0.45 g/s	T (K)	5776
ΔE_{arc}	+ 7.44 kW	P (Pa)	75633
$\Delta E_{cathode}$	- 0.64 kW	M	1.32
ΔE_{anode}	- 3.00 kW	γ	1.25
T_{paroi}	431 K	O (Frac.Mol.)	0.30
		N ₂ (Frac.Mol.)	0.02
		O ₂ (Frac.Mol.)	0.03
		CO (Frac.Mol.)	0.36
		CO ₂ (Frac.Mol.)	0.29

TAB. 4.2 – Paramètres de l'écoulement pour un plasma CO_2-N_2

Deux calculs différents ont été réalisés avec et sans introduction des effets dissipatifs (Navier–Stokes/Euler). En parallèle, un calcul a été réalisé dans la partie divergente de la tuyère, (en se limitant encore une fois à un modèle à une

température pour des raisons de consistance). Les champs de vitesse (nombre de Mach M) et de température T calculés sont présentés dans la Fig. 4.9. Les champs de pression et de densité obtenus d'après un calcul de type Navier–Stokes sont présentés dans la Fig. 4.10.

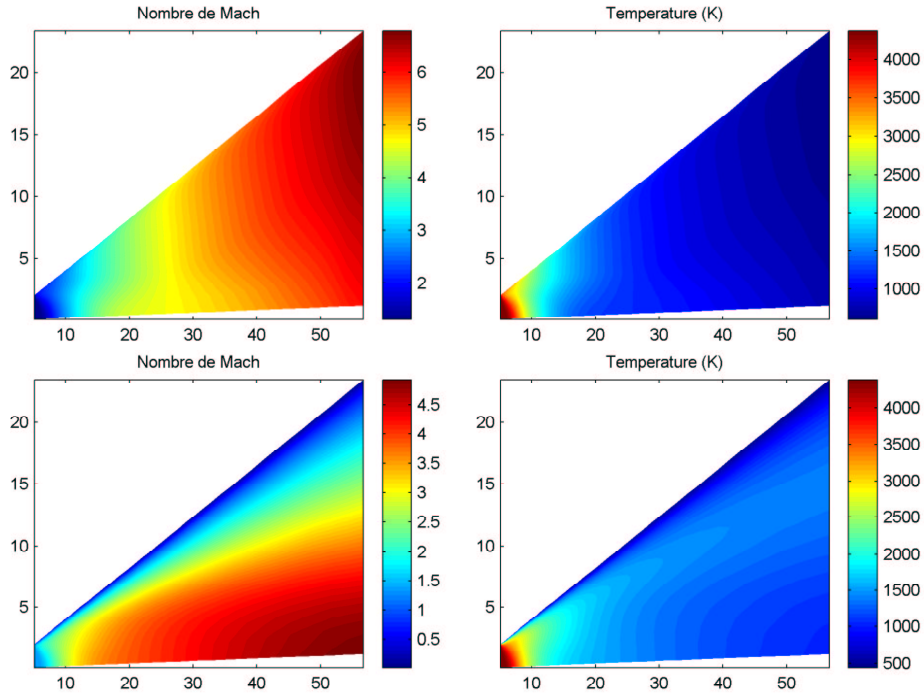


FIG. 4.9 – Champs de vitesse et de température sans (haut) et avec (bas) prise en compte d'effets dissipatifs pour un plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$

On vérifie aisément que l'écoulement paraît se trouver en interaction visqueuse complète. En effet, les couches limites se développent très largement le long de la paroi de la tuyère et finissent par interagir complètement avec l'écoulement plus en aval. L'écoulement est à haute température à l'amont (> 5000 K), et de ce fait possède un grand taux de viscosité.

Une comparaison plus précise peut être réalisée au niveau de la ligne de courant centrale. Une comparaison entre les résultats issus des trois méthodes de calcul déjà abordées (Navier–Stokes, Euler et quasi-1D) est présentée dans la Fig. 4.11 pour le nombre de Mach M et la température T de l'écoulement.

On vérifie tout d'abord qu'il y a une différence non-négligeable entre les résultats obtenus d'après la méthode quasi-1D et la méthode Euler. ainsi, et tenant compte du grand angle de la section divergente (50°), on constate que la composante radiale du vecteur de vitesse de l'écoulement ne peut être négligée et qu'une description quasi-1D de l'écoulement n'est pas valable dans cette région. Une autre remarque importante concerne la comparaison entre les résultats des calculs Euler et Navier–Stokes. On vérifie que les propriétés de l'écoulement sont tout d'abord identiques, puis vont diverger à l'aval de l'écoulement, à mesure que les couches limites vont s'étendre et que leur influence va se faire sentir de

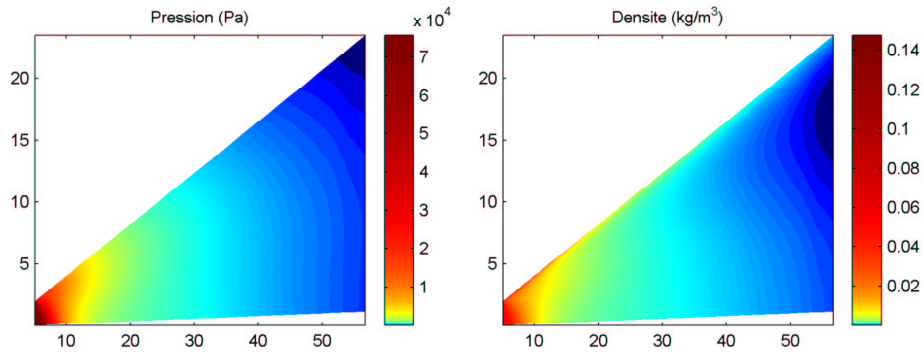


FIG. 4.10 – Champs de pression et de densité pour un plasma CO_2-N_2 (unités en mm)

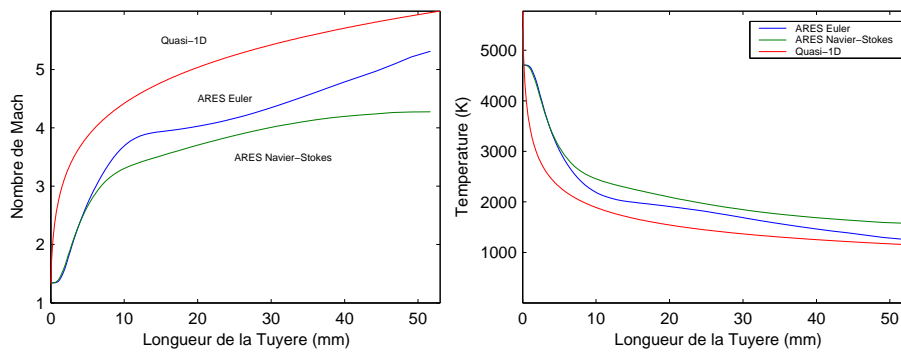


FIG. 4.11 – Nombre de Mach et température de l'écoulement sur la ligne de courant centrale – Comparaison entre les trois descriptions

plus en plus dans la zone centrale de l'écoulement.

4.3.3 Simulation d'un plasma d'argon–azote et comparaison avec des mesures expérimentales

L'écoulement de plasma argon–azote où des mesures d'interférométrie Fabry–Pérot (entre autres) ont été entreprises par Mazouffre et al. [28] a été reproduit numériquement. Dans cette expérience, l'émission des lignes atomiques d'argon neutre à 763.51 nm et 738.4 nm a été mesurée, et la vitesse de l'écoulement a été déterminée par effet Doppler de la fréquence d'émission de ces lignes par rapport à une source de référence. Les paramètres de l'écoulement nécessaires pour le calcul de cet écoulement sont présentés dans le tableau 4.3

Paramètres Expérience		Grandeurs Sortie du Col	
\dot{m}	0.7 g/s	T (K)	7482
ΔE_{arc}	+ 4.50 kW	P (Pa)	36489
$\Delta E_{cathode}$	- 0.34 kW	M	1.71
ΔE_{anode}	- 1.10 kW	γ	1.6
T_{paroi}	345 K	N (Frac.Mol.)	0.187
		N ₂ (Frac.Mol.)	0.005
		Ar (Frac.Mol.)	0.808

TAB. 4.3 – Paramètres de l'écoulement pour un plasma Ar–N₂

Les champs de vitesse (nombre de Mach M) et de température T obtenus d'après un calcul de type Navier–Stokes (avec le code ARES) sont présentés dans la Fig. 4.12. A l'identique de l'écoulement de CO₂–N₂, on vérifie que celui-ci est aussi en interaction visqueuse complète.

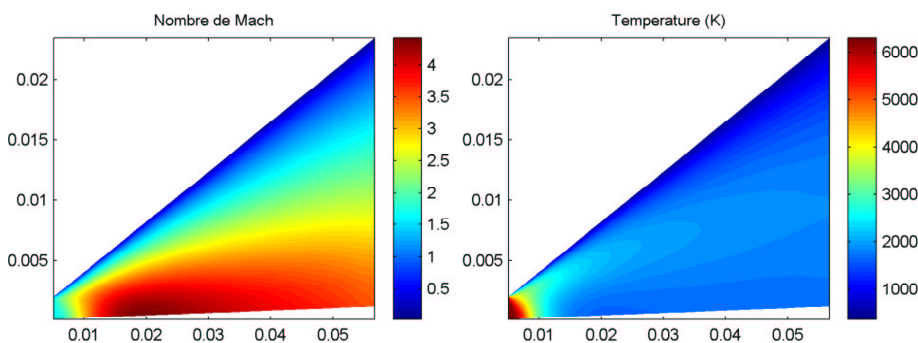


FIG. 4.12 – Champs de vitesse et de température pour un plasma Ar–N₂ (unités en mm)

Les mesures de vitesse ont été réalisées radialement à l'intérieur de la tuyère à 20 mm de distance de la sortie. Connaissant la vitesse de son dans les différents points de la tuyère, le profil radial de vitesses calculé a aussi été tracé, et une comparaison entre les vitesses calculées et mesurées a été réalisée. Les résultats obtenus sont présentés dans la Fig. 4.13

On vérifie dans ce cas que, à priori, même si les profils ont un accord qualitatif très bon, il y a un décalage en moyenne de 1000 m/s entre les profils de vitesse

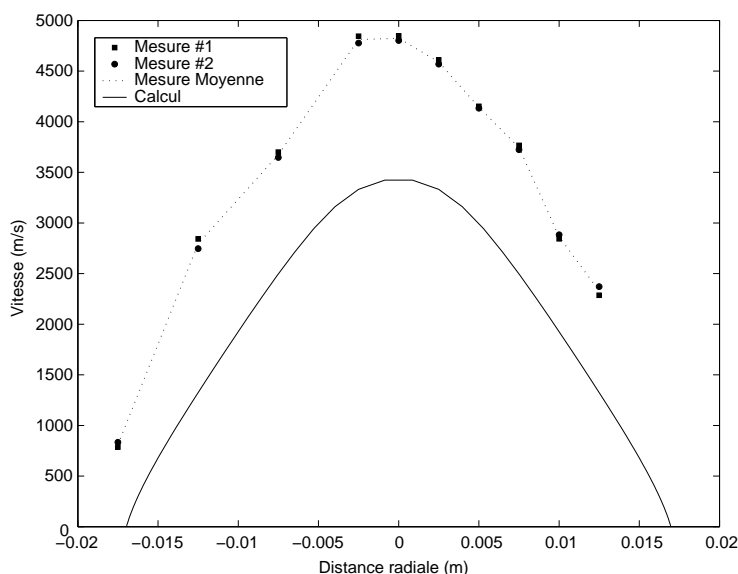


FIG. 4.13 – Comparaison des profils de vitesse axiale calculés et mesurés pour un plasma de Ar-N₂ à x=-20 mm de la sortie de la tuyère

axiale mesurés et calculés. En particulier, on note que les profils de vitesse mesurés ont une valeur non-nulle au niveau de la paroi (près de 700 m/s) Ainsi, on est amené à supposer que l'écoulement ne se trouve plus dans le régime continu (régime transitionnel ou moléculaire libre) et que la condition de non-glissement à la paroi valable en régime continu n'est plus respectée. Pour vérifier cette hypothèse, le nombre de Knudsen de l'écoulement a été calculé d'après la relation [29] :

$$K_n = \frac{T k_B}{(p + \rho \frac{v^2}{2}) \sqrt{2} \sigma L} \quad (4.31)$$

où la longueur caractéristique prise en compte est le diamètre local de la tuyère, et en considérant une section efficace de collision $\sigma=10^{-19}$ m² [19].

Le nombre de Knudsen calculé grâce à cette relation est ainsi présenté dans la Fig. 4.14

On peut alors confirmer que l'écoulement est dans le régime "transitionnel" dans la région considérée. En effet, près de la paroi, à une distance de 20 mm de la sortie de la tuyère, on a $K_n \simeq 10^{-2}$.

L'effet de raréfaction peut expliquer le décalage observé entre les profils de vitesses mesurés et calculés. Il serait ainsi intéressant de pouvoir employer une modélisation Navier-Stokes avec un passage progressif au régime transitionnel, et la libération progressive de la condition de no-glissement à la paroi. On pourrait vérifier si un tel modèle permettrait une meilleure concordance simulation/expérience.

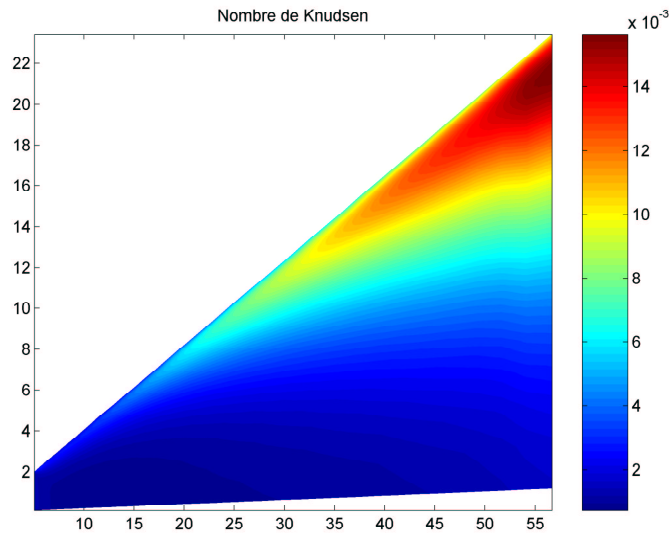


FIG. 4.14 – Nombre de Knudsen pour un plasma de Ar- N_2

4.4 Conclusions

L'étude numérique de l'écoulement de plasma dans le générateur plasma de SR5 a montré que des forts déséquilibres y étaient rencontrés. Ainsi, l'étude de l'écoulement par une approche quasi-1D a permis de vérifier qu'un figeage des processus chimiques et des températures de vibration était observé dans la section divergente de la tuyère, en raison de son fort taux de détente. Il a aussi été vérifié qu'un déséquilibre entre la température de translation de l'écoulement T et les différentes températures de rotation était atteint en sortie de tuyère. Ainsi, les méthodes spectroscopiques qui consistent à mesurer la température de rotation de spectres mesurés en sortie de tuyère pour estimer la température de translation avec $T = T_{rot}$ n'est pas applicable dans ce cas. Une étude paramétrique a d'autre part permis de vérifier que seuls les processus chimiques de l'écoulement (en incluant les processus V-D) avaient une influence sensible sur les paramètres macroscopiques du jet. Il a aussi été constaté que dans certains cas, le recours à des modèles par niveaux, sans prise en compte de la restriction d'un peuplement de Boltzmann des différents niveaux de vibration moléculaires, pouvait déboucher sur des résultats très différents d'un modèle de déséquilibre thermochimique.

L'hypothèse la plus restrictive employée dans ce chapitre concerne l'apport d'énergie à l'écoulement par l'arc électrique. La prise en compte de ce processus à un processus de chauffage uniforme des espèces lourdes au lieu d'un processus de chauffage des électrons puis chauffage par ceux-ci des modes de vibration et de translation des espèces lourdes introduit vraisemblablement un écart considérable à la réalité physique de l'écoulement. Les réactions de dissociation auront vraisemblablement lieu par impact électronique. Les différentes températures de vibration seront vraisemblablement supérieures à la température de translation ($T_{vib} > T$), au contraire de ce qui est simulé par le modèle

unidimensionnel, où les modes de vibration seront excités par des collisions V–T au lieu de V–E, ce qui implique bien évidemment ($T_{vib} < T$). Ainsi, la chimie dans l'écoulement sera vraisemblablement très différente, et les processus V–D contribueront à accélérer les réactions de dissociation, au lieu de les retarder comme il l'a été calculé dans cette approche de chauffage uniforme des espèces lourdes.

Une analyse de l'écoulement plasma dans la section divergente du générateur a aussi montré que les effets d'interaction visqueuse y étaient dominants. Les coefficients de transport à haute température étant encore mal définis de nos jours, il est probable que des incertitudes sur les paramètres macroscopiques de l'écoulement puissent subsister. D'autre part, il a été vérifié qu'un passage de l'écoulement vers le régime transitionnel était vérifiée près de la sortie du générateur. La prise en compte de ce phénomène supplémentaire a pour conséquence de compliquer encore plus la simulation de ce type d'écoulements.

Il serait finalement intéressant d'estimer l'influence des processus radiatifs sur le comportement de l'écoulement au niveau du col, mais aussi de la section divergente de la tuyère. Cette influence pourrait être non-négligeable au niveau de cet écoulement interne.

Finalement, on peut noter que la conception géométrique du générateur plasma du moyen d'essai SR5, avec un fort taux de détente dans sa section divergente, implique un fort degré de raréfaction du jet qui induit un figeage progressif de tous les modes internes des espèces présentes dans le jet, et aussi un passage progressif du régime d'écoulement continu au régime moléculaire libre.

L'analyse de tous ces processus physico-chimiques tend à montrer que le problème de la simulation d'écoulements internes de plasma dans ce type de moyens d'essai reste ouvert, et que de nombreuses améliorations des modèles physico-chimiques inclus dans ces codes numériques doivent être prises en compte de façon à aboutir à terme au développement d'un outil de calcul prédictif.

Bibliographie

- [1] Bonnet A., Luneau J., *“Théories de la Dynamique des Fluides”*, Editions Cepadues, 1989.
- [2] Kaminska A., *Communication privée, 2002*.
- [3] Vacquié S., *“L'arc Électrique”*, CNRS Éditions, 2000.
- [4] Beulens J. J., Milojevic D., Schram D. C., Vallinga P. M., “A Two-Dimensional Nonequilibrium Model of Cascaded Arc Plasma Flows”, *Physics of Fluids B: Plasma Physics*, Vol. 3, No. 9, pp. 2548–2557, 1991.
- [5] Janssen G. M., van Dijk J., Benoy M. A., Tas K. T. A. L., Burm W. J., Goedheer J. J., van der Mullen A. M., Schram D. C., “PLASIMO, A General Model: I. Applied to an Argon Cascaded Arc Plasma”, *Plasma Sources Sci. Technol.*, Vol. 8, No. 1, pp. 1–14, 1999.
- [6] *Code PLASIMO*, <http://plasimo.phys.tue.nl>.
- [7] Kaminska A., Dudeck M., “Modelling of Non-equilibrium Arc-jet Plasma Flow”, *J. Tech. Phys.*, Vol. 40, No. 2, pp. 33–40, 1999.
- [8] Alexandrova T., *“Cinétique Chimique et Vibrationnelle Hors d'Équilibre d'un Gaz Diatomique en Détente”*, Thèse de Doctorat, Université de Provence (Aix–Marseille I), 2002.

- [9] Passarinho F., “*Simulation of High Enthalpy Flows With Nonequilibrium Effects - Application to a Nozzle Flow for the Reproduction of Earth and Mars Entry Conditions*”, Tech. rep., Laboratoire d'Aérodynamique, 2004.
- [10] Gurvich L. V., Yungman V. S., Bergman G. A., Veitz I. V., Gusarov A. V., Iorish V. S., Leonidov V. Y., Medvedev V. A., “*IVTANTHERMO V. 3.0: Database on Thermodynamic Properties of Individual Substances and Thermodynamic Modeling Software*”, *Glushko Thermocenter of RAS*, http://www.openweb.ru/thermo/index_eng.htm, 2002.
- [11] Landau L., Teller E., “*Theory of Sound Dispersion*”, *Physikalische Zeitschrift der Sowjetunion*, Vol. 10, No. 34–43, 1936.
- [12] Chernyi G. G., Losev S. A., Macheret S. O., Potapkin B. V., “*Physical and Chemical Processes in Gas Dynamics: Cross Sections and Rate Constants, Vol. 1*”, AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics, Vol. 196, 2002.
- [13] Millikan R. C., White D. R., “*Systematics of Vibrational Relaxation*”, *Journal of Chemistry and Physics*, Vol. 12, pp. 3209–3213, 1963.
- [14] Park C., “*Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, I: Earth Entries*”, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 7, No. 3, pp. 385–398, 1993.
- [15] Losev S. A., Kozlov P. V., Kuznetsova L. A., Makarov V. N., Romanenko Y. V., Surzhikov S. T., Zalogin G. N., “*Radiation of Mixture CO₂–N₂–Ar in Shock Waves: Experiment and Modelling*”, Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 24–26 Nov. 1998.
- [16] Park C., “*A Review of Reaction Rates in High Temperature Air*”, AIAA Paper, No. 89–1740, 1989.
- [17] Shatalov O. P., Losev S. A., “*Modelling of Diatomic Molecules Dissociation Under Quasistationary Conditions*”, AIAA Paper, No. 97–2579, 1997.
- [18] Hammerling P., Teare J. D., Kivel B., “*Theory of Radiation from Luminous Shock Waves in Nitrogen*”, *Physics of Fluids*, Vol. 2, No. 4, 1959.
- [19] Park C., “*Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*”, John Wiley & Sons, Inc., 1989.
- [20] Parker J. G., “*Rotational and Vibrational Relaxation in Diatomic Gases*”, *Physics of Fluids*, Vol. 2, No. 4, pp. 449–462, 1959.
- [21] Park C., Howe J. T., Jaffe R. L., Candler G. V., “*Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries*”, *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 8, No. 1, pp. 9–23, 1994.
- [22] *Code ARES, notice de l'utilisateur.*
- [23] Harten A., Lax P. D., van Leer B., “*On Upstream Differencing and Godunov-Type Schemes for Hyperbolic Conservation Laws*”, *SIAM Review*, Vol. 25, No. 1, pp. 35–61, 1983.
- [24] Roe P. L., “*Approximate Riemann Solvers, Parameter Vectors and Difference Schemes*”, *J. Comp. Physics*, Vol. 43, pp. 357–372, 1981.
- [25] Wilke C. R., “*A Viscosity Equation for Gas Mixtures*”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 18, No. 4, 1950.
- [26] Chapman S., Cowling T. G., “*Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*”, Cambridge University Press, Cambridge, 1952.

-
- [27] Blöttner F. G., Johnson M., Ellis M., “*Chemically Reacting Viscous Flow Program for Multicomponent Gas Mixture*”, Tech. Rep. Sc-RR-70-754, Sandia Laboratories, 1970.
 - [28] Mazouffre S., Pawelec E., Caubet-Hilloutou V., Lengrand J.-C., “Examination of Shock Wave Regular Reflexion Phenomenon in a Rarefied Supersonic Plasma Flow”, *Physics of Plasmas*, Accepté pour publication, 2004.
 - [29] Bird G. A., “*Molecular Gas Dynamics and the Direct Simulation of Gas Flows*”, Oxford Science Publications, Oxford Engineering Science Series. 42, 1994.

Chapitre 5

Étude Expérimentale de la Plume Plasma du Moyen d'Essai SR5

5.1 Introduction

Ce chapitre présente deux campagnes d'essai étudiant des propriétés électroniques et radiatives du jet de plasma obtenu dans le moyen d'essai SR5. Premièrement, les propriétés électroniques d'un jet de plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ont été mesurées par des sondes électrostatiques et comparées à des mesures du même type dans un plasma d'air. Deuxièmement, le rayonnement du Système CN Violet a été mesuré dans un jet de plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$ puis comparé aux mêmes mesures sur un plasma $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (atmosphère de Titan). Un obstacle sphérique a été placé dans le jet dans les deux cas pour estimer l'évolution du rayonnement de ce système à travers une onde de choc pour ces deux compositions du plasma.

5.2 Diagnostics par sondes électrostatiques

L'étude des propriétés radiatives d'un plasma obtenu à partir d'une source de type arc-jet doit être complétée par une étude de ses propriétés électriques. En effet, comme il l'a été indiqué au chapitre 3, les processus d'excitation par impact électronique sont dominants dans ce type de moyens d'essai. Il est ainsi nécessaire de bien les caractériser dans un modèle collisionnel-radiatif, et surtout de bien connaître les propriétés des électrons libres dans le plasma. Les deux techniques les plus utilisées actuellement sont les techniques non-intrusives de mesure d'élargissement par effet Stark (interaction avec des particules chargées) de raies d'émission particulières (typiquement les raies d'hydrogène H_β à 4861 Å très sensibles à ce processus d'élargissement [1, 2, 3]), et les techniques intrusives de diagnostic par sondes électrostatiques. La première technique ne permet de déterminer que les valeurs de densités électroniques¹ et n'est adaptée qu'à des écoulements à plus haute pression que pour le jet de plasma du moyen d'essai

1. Il est aussi possible d'estimer la température en mesurant l'intensité des raies atomiques si on utilise un système de mesure étalonné en intensité en fixant un équilibre entre T_e et T_{exc} .

SR5. La deuxième technique, tout en étant intrusive, peut être appliquée aux gammes de pression du moyen d'essai SR5, et permet de déterminer en principe une plus grande quantité de paramètres électriques du plasma.

Elle a ainsi été retenue dans le cadre de notre étude des propriétés du jet de plasma du moyen d'essai SR5.

5.2.1 Théorie des sondes de Langmuir

Depuis les premières théories sur les sondes électrostatiques élaborées dans les années 20 par I. Langmuir [4, 5], les diagnostics par sondes électrostatiques (aussi appelées sondes de Langmuir) sont devenues un outil important² pour le diagnostic des milieux ionisés.

Une sonde métallique polarisée par un potentiel électrique variable peut être utilisée pour déterminer dans un plasma, la température et la densité électronique, le potentiel flottant, et le potentiel plasma. Cette technique peut aussi être employée pour déterminer la fonction de distribution en énergie des électrons.

Lorsque cette sonde est plongée dans le plasma, une gaine électrostatique de l'épaisseur de l'ordre de la longueur de Debye λ_D , est formée pour permettre d'avoir un courant total nul arrivant à la surface lorsqu'elle est maintenue flottante.

La théorie classique des sondes électrostatiques [6, 7, 8] repose sur certaines hypothèses :

- Il n'y a pas de collision dans la gaine;
- Les dimensions de la sonde sont petites devant les libres parcours moyens et devant les dimensions du plasma;
- La sonde capte ou neutralise toutes les particules chargées arrivant à sa surface;
- Le plasma est stationnaire, macroscopiquement neutre et équipotentiel au voisinage de la sonde (en dehors de sa gaine de potentiel);
- La fonction de distribution des électrons est isotrope;
- Le courant collecté par la sonde est négligeable devant le courant principal de la décharge;
- Le champ magnétique local est suffisamment petit pour que son effet soit négligeable sur le courant collecté par la sonde.

En admettant une gaine de potentiel non collisionnelle et en respectant le critère de Bohm [9], il est possible de déterminer les valeurs caractéristiques des électrons : température, densité, potentiel plasma, et potentiel flottant. Il est aussi possible de déterminer la fonction de distribution en énergie des électrons bien que les différentes méthodes utilisées comme celle de la double dérivation engendrent un bruit numérique qui rend difficile l'interprétation physique.

Mesure des propriétés électriques d'un plasma

Dans un plasma globalement électriquement neutre, le mouvement libre des espèces chargées, lié à leur mouvement d'agitation thermique, provoque un

² Bien que parfois contestés en raison des perturbations observées sur le signal collecté.

déséquilibre au niveau de la charge locale du plasma, créant l'apparition d'un champ électrique ambipolaire tendant à ramener le milieu à sa neutralité. Le potentiel associé à ce champ électrique est défini comme le potentiel plasma V_p .

En appliquant un potentiel variable à la sonde, celle-ci va se polariser électriquement et devenir suivant son potentiel par rapport au potentiel du plasma V_p soit plus attractive soit plus répulsive vis à vis des électrons.

$$V = V_s - V_p \quad (5.1)$$

où V_s est le potentiel de la sonde et V_p le potentiel du plasma. On obtient alors une courbe $[V, I]$ ou bien $[V, \ln(I)]$ appelée "caractéristique de sonde". Un exemple de caractéristique de sonde est présenté dans la Fig. 5.1

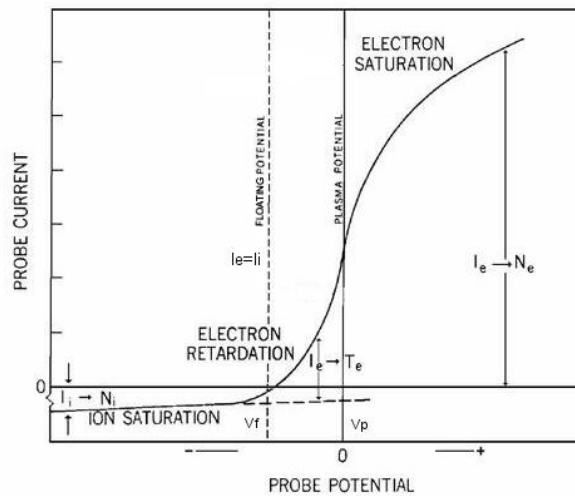


FIG. 5.1 – Courbe caractéristique de sonde ($V, \log(I)$) typique

- Pour un potentiel de sonde très négatif par rapport au potentiel plasma, les ions sont attirés et les électrons repoussés, la sonde collecte alors le courant ionique de saturation;
- Lorsque le potentiel est moins négatif, alors la sonde collecte principalement des ions mais les électrons les plus "chauds" arrivent à atteindre la surface de la sonde;
- En augmentant le potentiel de polarisation de la sonde nous arrivons au point où le courant ionique et le courant électronique s'annule : Le potentiel auquel se place naturellement la sonde lorsqu'elle est plongée dans le plasma sans être électriquement polarisée est appelé de potentiel flottant.

$$I(V_f) = I_i + I_e = 0 \quad (5.2)$$

où I_i est le courant ionique et I_e le courant électronique.

- Au delà du potentiel flottant les électrons sont majoritairement collectés car leur masse est très faible devant celle des ions, ainsi le courant collecté augmente très rapidement et atteint une saturation, une fois que la sonde est arrivée à un certain potentiel;

162 Étude Expérimentale de la Plume Plasma du Moyen d'Essai SR5

- Ce potentiel, où il y a saturation, est le potentiel du plasma. Arrivé à cette valeur les électrons ont tous suffisamment d'énergie pour franchir la gaine et être collectés par la sonde et nous avons alors le courant de saturation électronique.

Pour déterminer les caractéristiques des électrons, il faut extraire le courant électronique du courant total collecté par la sonde. La méthode la plus simple est d'utiliser la valeur du courant ionique de saturation et de la soustraire au courant total. Il ne reste alors que le courant électronique.

Dans la partie de la caractéristique de sonde proche du potentiel flottant, nous voyons que la sonde commence à collecter plus d'électrons que d'ions. C'est dans cette zone que l'on détermine la température électronique. Si les électrons sont supposés à l'équilibre de Boltzmann, la densité électronique suit la relation suivante :

$$(n_e)_i = n_e \exp\left(\frac{q_e V}{k_B T_e}\right) \quad (5.3)$$

Le courant d'électron qui atteint la sonde peut s'exprimer comme suit :

$$I_e = -q_e n_e \exp\left(\frac{q_e V}{k_B T_e}\right) \sqrt{\frac{k_B T_e}{m_e}} S \quad (5.4)$$

où S représente la surface de la sonde en contact avec le plasma.

Dans cette expression, le potentiel appliqué à la sonde dépend de l'exponentiel de la température. Ainsi, en dérivant le logarithme du courant électronique en fonction du potentiel, il est alors possible d'exprimer la température électronique sous la forme :

$$T_e = \frac{q_e}{k_B} \frac{1}{\frac{\partial}{\partial V} \log(I_e)} \quad (5.5)$$

On peut alors évaluer la pente de la courbe $[V, \ln(I)]$ dans la zone du potentiel flottant, et l'inverse de la pente de cette droite donne la température cinétique des électrons. Cette méthode n'est applicable que quand la fonction de distribution d'énergie des électrons est proche d'une Maxwellienne (rigoureusement cette grandeur n'est définie que pour une fonction de distribution Maxwellienne), et qu'une pente monotone est observable.

Le potentiel flottant V_f correspond lui au minimum de la courbe $[V, \ln(I)]$.

La valeur que l'on peut ensuite déterminer est le potentiel plasma V_p . Il existe deux méthodes pour déterminer ce potentiel : La méthode graphique utilisant les tangentes des droites de température et de courant de saturation électronique, dont l'intersection a pour abscisse la valeur du potentiel plasma ; et la méthode de la dérivée première du courant électronique collecté par la sonde. Le potentiel plasma est alors déterminé par un changement de pente de la courbe identifiable par le maximum de la dérivée première.

Une fois que le potentiel plasma est connu, il permet, connaissant la température électronique de déterminer la densité électronique. En prenant la valeur du courant électronique de saturation au potentiel plasma nous avons la valeur de courant pour lequel on peut considérer que tous les électrons sont collectés :

$$n_e = \frac{(I_e)_{sat}}{q_e S \sqrt{\frac{q_e}{k_B} \frac{k_B T_e}{m_e}}} \quad (5.6)$$

Deux exemples de traitement de courbes de sondes électrostatiques sont présentés dans la Fig. 5.2. On y voit deux caractéristiques de sonde qui correspondent l'une à une fonction de distribution électronique proche et l'autre à une FDEE éloignée d'une Maxwellienne. Dans le deuxième cas, une température électronique T_e ne peut être déterminée sans ambiguïté. On peut dans ce cas uniquement évaluer la température électronique de la population électronique Maxwellienne qui est alors non-représentative de l'ensemble des électrons.

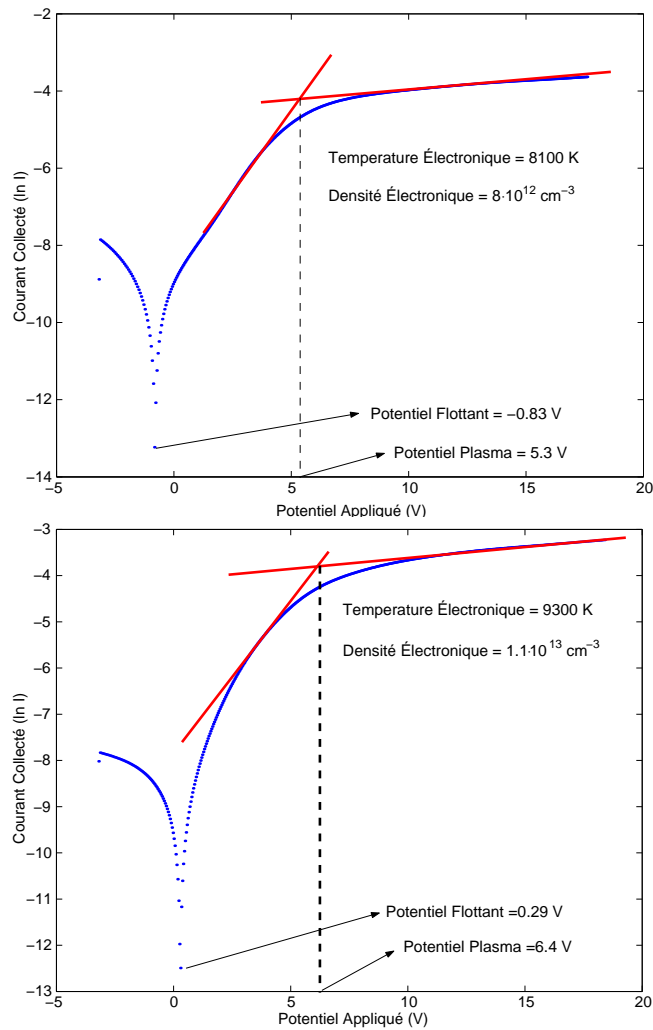


FIG. 5.2 – Courbes caractéristiques de sonde : Maxwellienne (haut) et non-Maxwellienne (bas)

Fonction de distribution en énergie des électrons (FDEE)

En considérant la partie de la courbe de sonde comprise entre le potentiel flottant V_f et le potentiel plasma V_p , et en évaluant la dérivée seconde du courant électronique collecté en fonction du potentiel, il est possible de déterminer la fonction de distribution en énergie des électrons [6] :

$$[f(\varepsilon)]_{\varepsilon=V-V_p} = \sqrt{2m_e} \frac{2}{q_e S} \frac{\partial^2 I_e}{\partial V^2} \quad (5.7)$$

Cependant, les problèmes liés au filtrage numérique nécessaire lors de la dérivation du signal ne permettent pas de déterminer la totalité de la FDEE et en particulier la queue à haute énergie.

5.2.2 Description du dispositif de sondes

Une sonde simple spécialement fabriquée a été utilisée pour effectuer les mesures des propriétés électriques du plasma. La sonde est constituée d'un fil de tungstène : le tungstène (W) est choisi pour son haut point de fusion de 3695 K et pour son énergie d'extraction élevée de l'ordre de 4.55 eV. Cependant le tungstène est un matériau assez difficile à travailler car il est fibreux et cassant. La sonde est placée dans un tube isolant d'alumine (Al_2O_3 à 99 %) qui présente une bonne tenue mécanique aux températures élevées (2000–2100 K), une bonne conductivité thermique (900 J/K kg), une grande résistivité électrique ($> 10^{14} \Omega \text{ cm}$), une grande dureté, et une bonne résistance à l'usure.

Cette sonde est insérée dans un support en acier refroidi par une circulation d'eau et elle est polarisée par un modulateur de voltage. Un signal triangulaire de modulation $\pm 20 \text{ V}$ avec un offset $+5 \text{ V}$ à une fréquence 50 Hz a été appliquée à la sonde de façon à collecter un signal courant-tension de la sonde. L'acquisition du signal a été effectuée avec un oscilloscope Tektronics TDS 680 B avec deux canaux à 1 GHz. La résistance de l'oscilloscope a été de 10Ω lors de la mesure du courant collecté.

Critères de dimensions de la sonde

D'après la théorie de sondes de Langmuir [6], les dimensions de la sonde doivent être inférieures au libre parcours moyen des électrons et ions présents dans l'écoulement de plasma. Dans le cadre de notre étude d'un plasma en mouvement, il faut s'assurer aussi que la sonde ne perturbe pas l'écoulement : il faut ainsi que celle-ci soit plus petite que son libre parcours moyen λ_G . Il faut d'autre part que les dimensions de la sonde (diamètre d_s) soient supérieures à la longueur de Debye λ_D de l'écoulement.

Soit en définitive :

$$\lambda_G \gg d_s \gg \lambda_D \quad (5.8)$$

Le libre parcours moyen de l'écoulement peut être estimé d'après la théorie cinétique des gaz (idem chapitre 4) :

$$\lambda_G = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi \sigma (p + \frac{1}{2} \rho v^2)} \quad (5.9)$$

et la longueur de Debye se détermine d'après la relation [8] :

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{2\epsilon_0 k_B T_e}{n_e q_e^2}} \quad (5.10)$$

D'après les simulations de l'écoulement selon l'approche Navier–Stokes présentées au chapitre 4 (voir Figs. 4.9 et 4.10) et en retenant la section efficace de collision de $\sigma=10^{-19}$ m² on constate que le libre parcours moyen λ_G est compris entre 0.4 mm et 1 mm. Des mesures préliminaires des densités et températures électroniques dans le jet de plasma permettent d'estimer la longueur de Debye λ_D du plasma entre 0.5 μ m au centre de la plume et 2.5 μ m au niveau de sa limite. En prenant en compte le fait que des mesures n'ont pas été réalisées à une distance inférieure de 150 mm de la sortie de la tuyère, pour des raisons de tenue thermique de la sonde, et que le jet est en expansion dans la chambre à vide, on constate qu'une sonde de 0.2 mm de diamètre répondra aux critères de la théorie de Langmuir (Eq. 5.8) à l'exception des limites de la plume plasma où la longueur de Debye λ_D est du même ordre de grandeur que le rayon de sonde. Ainsi, toutes les mesures ont été effectuées avec une sonde de 0.2 mm de diamètre.

5.2.3 Diagnostics de sondes dans le jet de plasma

Les mesures de caractéristiques de sondes ont été effectuées dans un plan vertical, en considérant le jet de plasma comme étant axisymétrique. La sonde a été placée dans l'axe du jet, et le bras supportant la torche plasma a été déplacé successivement dans les plans horizontal et vertical. Des mesures ont été effectuées à des intervalles de 2.5 cm dans la région centrale du jet, et à des intervalles de 5 cm dans la périphérie du jet. Des mesures n'ont pas été réalisées à une distance inférieure à 15 cm du plan de sortie de la source plasma, pour des raisons de tenue thermique de la sonde électrostatique.

Une accumulation de 16 enregistrements successifs de 3 caractéristiques de signal $[V, I]$ a été enregistrée pour chaque point. Le signal des 3 fronts montants a été isolé puis sommé dans un front montant moyen. La courbe résultant a ensuite été lissée grâce à un filtre numérique. Le signal résultant a été ensuite traité selon la méthode décrite dans la section 5.2.1. Il a été vérifié que dans plusieurs régions du jet, la FDEE n'était pas représentée par une Maxwellienne. Ainsi, il a été choisi de ne pas avoir recours à la méthode graphique de la pente pour déterminer la température des électrons. Il a plutôt été choisi de déterminer la FDEE en chaque point et d'extraire la température correspondant au pic de celle-ci. Pour chaque point, la méthode graphique de détermination des paramètres du plasma (n_e , T_e , V_p et V_f) a été appliquée 4 fois, et une moyenne des valeurs déterminées à chaque fois a été considérée pour minimiser les erreurs dues à l'emploi d'une méthode graphique.

Caractérisation d'un jet de plasma d'air, et d'un jet de plasma de type Martien

Un jet de plasma d'air et de composition Martienne (97% CO₂–3% N₂) ont été ainsi cartographiés grâce à la mesure d'une centaine de points. Les quatre paramètres du plasma (n_e , T_e , V_p et V_f) ont été déterminés et tracés pour chaque type de plasma. Les paramètres du jet de plasma d'air sont présentés

dans le tableau 5.1, les paramètres du jet de plasma de composition Martienne sont équivalentes à celles présentées dans le tableau 3.2. Le tracé de chacun de ces paramètres est présenté successivement et à même échelle pour un plasma d'air et de type Martien.

Paramètres Expérience			
		ΔE_{arc}	+ 5.49 kW
		$\Delta E_{cathode}$	- 0.52 kW
\dot{m}	0.37 g/s	ΔE_{anode}	- 1.34 kW
$P_{generateur}$	41100 Pa	h_{gaz}	9.78 MJ/kg
$P_{chambre}$	3.3 Pa	η	66 %

TAB. 5.1 – Paramètres du plasma N_2-O_2 simulé dans le moyen d'essai SR5

La densité électronique (pic de la FDEE) a été déterminée pour les deux "plumes" de plasma. Les valeurs de densités sont présentées dans la Fig. 5.3

La densité électronique maximale du plasma d'air (obtenue en sortie de tuyère) est à peu près le double que celle d'un plasma de type Martien ($8 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ pour $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$). On observe une structure précise de la plume dans les deux cas, avec comme on peut s'y attendre une densité électronique plus élevée au centre de la plume. La densité électronique étant proportionnelle au courant de saturation du signal enregistré, ce paramètre peut être connu avec une très bonne précision. Un comportement différent de la densité électronique peut être observé dans la "plume" plasma de type Martien. On observe que la densité électronique maximale est atteinte à une distance de 25 cm de la sortie de tuyère. D'autre part, des augmentations de densités électroniques sont observées à des distances de 40 et 55 cm de la sortie de tuyère.

Des mesures complémentaires de densités électroniques par sondes électrostatiques ont été réalisées le long de l'axe du jet en variant les proportions de CO_2 et de N_2 dans le jet. L'évolution de la densité électronique pour trois autres compositions du plasma (90% CO_2 -10% N_2 , 70% CO_2 -30% N_2 , et 50% CO_2 -50% N_2) est tracée sur la Fig. 5.4 et on peut vérifier que ce comportement n'est pas reproduit pour les autres compositions chimiques du plasma.

Il est probable que ce phénomène observé résulte d'une interaction d'ondes de choc obliques, puisque dans notre cas (voir chapitre 4), le jet est en sous-expansion par rapport à la pression ambiante dans le caisson. Des ondes d'expansion vont alors se créer à la sortie de la tuyère, amenant à la formation d'ondes de choc obliques en forme de diamant dans le jet [10]. Un schéma des interactions d'ondes de choc dans un jet en sous-expansion est présenté dans la Fig. 5.5.

Il est possible dans ces deux autres cas que le jet soit adapté, et que l'expansion ait lieu on observant une onde de choc conique aux limites du jet, puis un choc normal plus en aval, ramenant le jet à des vitesses subsoniques à la pression du caisson. Il semble ainsi que plusieurs modes d'expansion du jet dans le caisson puissent être obtenus. Il est aussi possible que le jet garde la forme schématisée dans la Fig. 5.5 mais que l'effet des ondes de choc ne soit pas perceptible au niveau des densités électroniques. Il serait ainsi utile de compléter ces mesures de sondes électrostatiques par des mesures de vitesse et de densité sur les espèces lourdes du jet, par des techniques comme la fluorescence induite par laser, afin

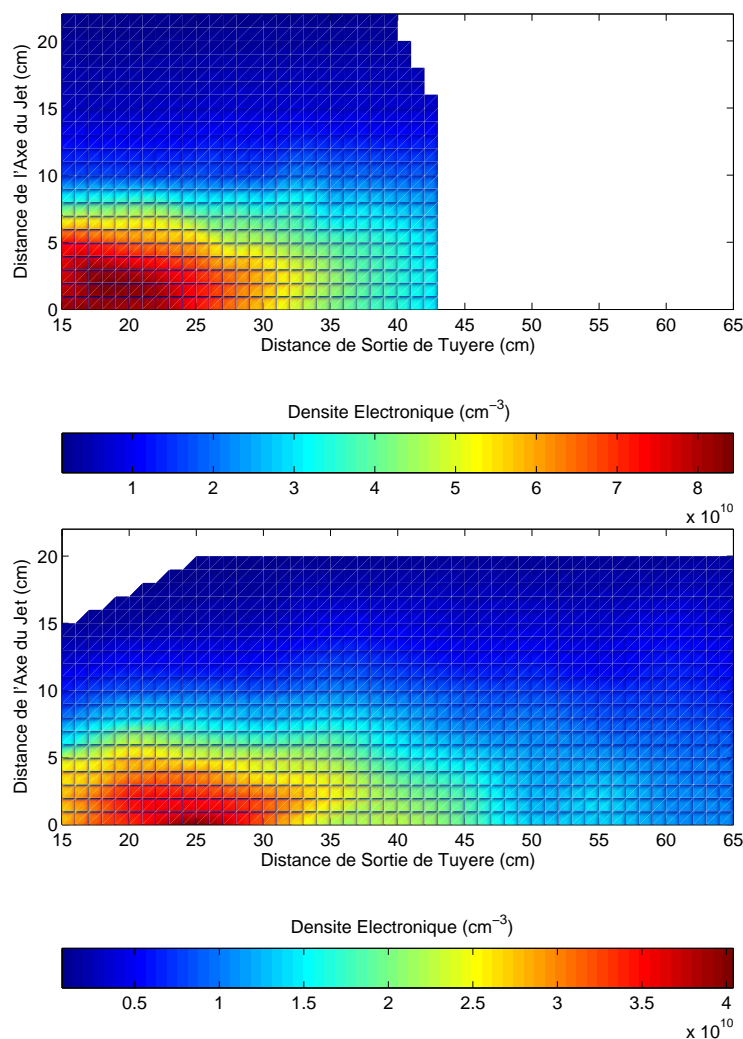


FIG. 5.3 – Densité électronique du jet plasma mesurée pour un mélange d'air (haut) et de type Martien (bas)

d'étudier le comportement du jet plus en détail. Il est aussi intéressant de noter que ce comportement des densités électroniques a aussi été observé dans un moyen d'essai arc-jet à vitesse supersonique [11] pour un plasma d'azote.

La température électronique (pic de la FDEE) dans le jet a aussi été déterminée, est présentée dans la Fig. 5.6 pour les deux plumes de plasma.

On vérifie dans un premier temps qu'au contraire de la densité électronique, la caractérisation de la température électronique du jet est moins précise. L'utilisation d'une technique d'estimation de pente de la caractéristique de pente, ainsi que la technique de détermination de la FDEE pâtissent des incertitudes déjà décrites auparavant. Ainsi, dans notre cas (détermination de la FDEE), les

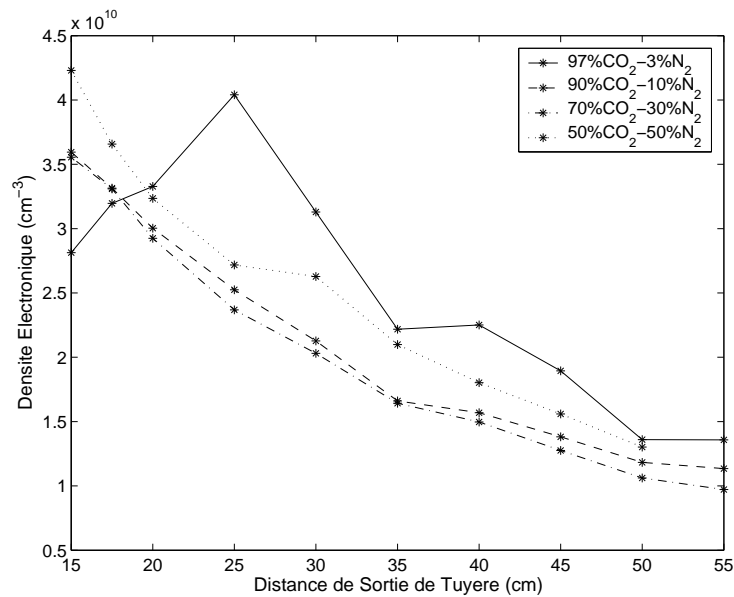


FIG. 5.4 – Évolution de la densité électronique mesurée le long de l'axe du jet pour des plasmas de différentes proportions de CO_2 et N_2

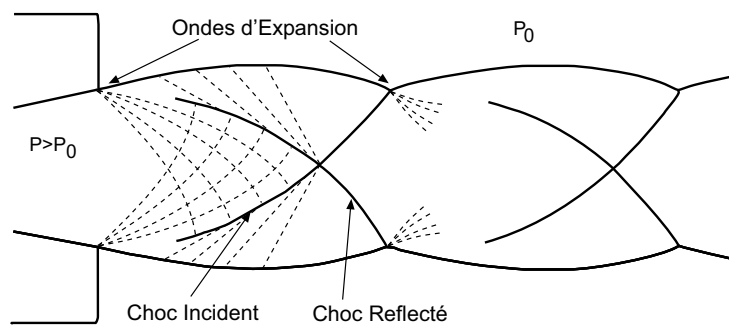


FIG. 5.5 – Forme d'un jet supersonique en sous-expansion

valeurs de températures qui ont été déterminées ne sont pas aussi homogènes que pour les densités électroniques (surtout près des limites du jet où la densité électronique – donc le courant recueilli – est plus faible). Cependant on peut constater une tendance globale qui indiquerait que les plus hautes températures électroniques seraient atteintes en dehors du jet. Encore une fois, il est peu probable que cette augmentation de température soit due à la présence d'un choc oblique sur les frontières du jet. Ainsi, il est plutôt possible que les électrons les plus énergétiques puissent transiter de la région centrale du jet vers ses limites, les moins énergétiques étant thermalisés.

Aucune réponse définitive n'est apparente à ce jour, et ce phénomène mériterait d'être analysé plus en profondeur dans une base théorique et expérimentale. D'autre part, une analyse des FDEE mesurées dans et en dehors du jet montre

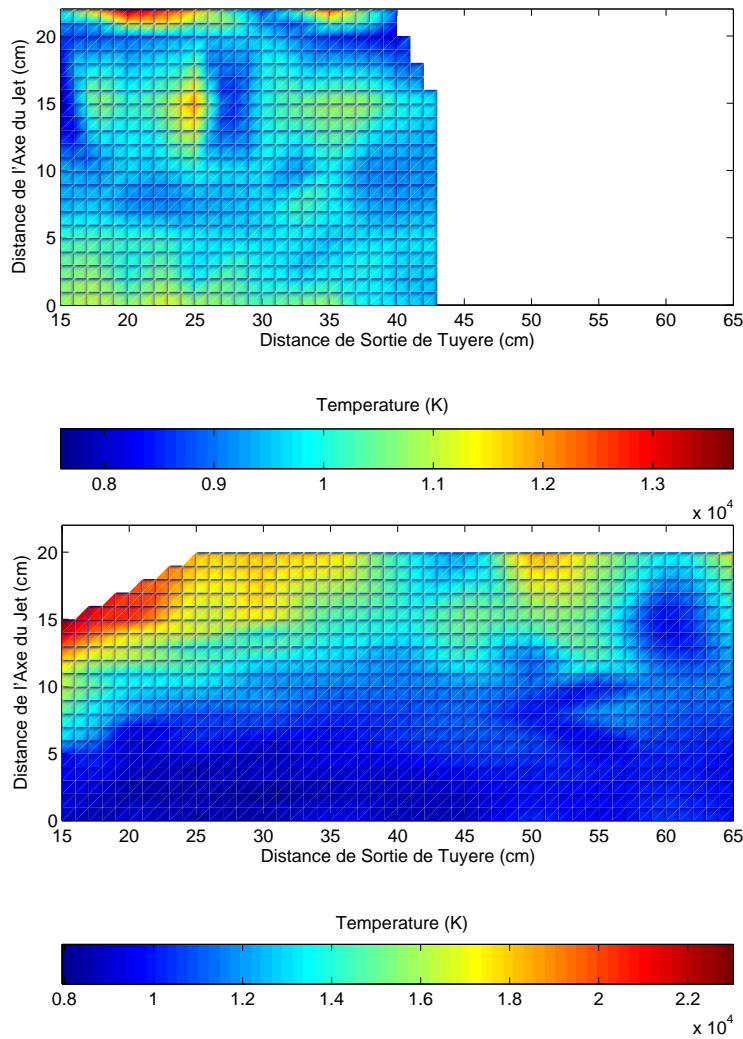


FIG. 5.6 – *Température électronique du jet plasma pour un mélange d'air (haut) et de type Martien (bas)*

que des FDEE plus proches d'une maxwellienne sont obtenues dans le jet, alors que les FDEE mesurées en dehors du jet présentent souvent une queue à haute énergie. Un exemple de deux fonctions de distribution mesurées dans et en dehors du jet est présenté dans la Fig. 5.7 avec la meilleure approximation à une FDEE Maxwellienne tracée en pointillés.

Il n'est actuellement possible de déterminer si ces FDEE en déséquilibre correspondent à un artefact du dispositif de mesure, où si elles correspondent à un phénomène physique réellement rencontré dans le jet. Néanmoins, il est important de noter que ce phénomène a également été observé dans des moyens d'essais du même type [12]. Finalement, en comparant les températures d'un plasma d'air et un plasma de type Martien, on constate que la température électronique

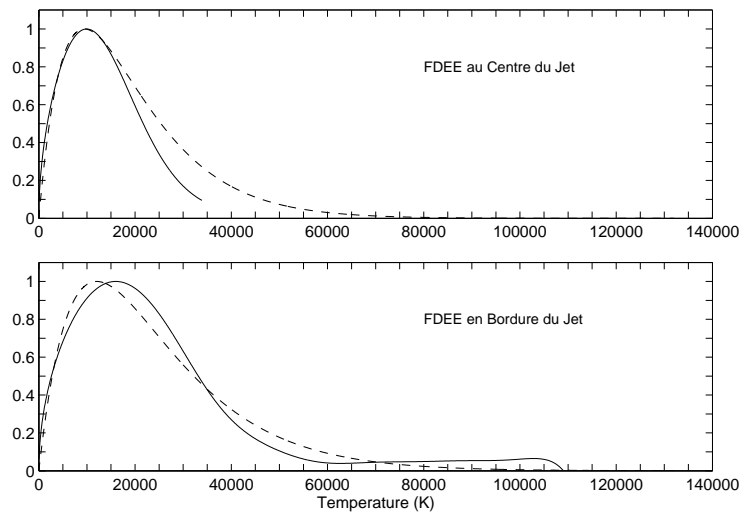


FIG. 5.7 – Exemples de FDEE mesurées dans et en dehors du jet tracées avec une approximation par une maxwellienne (en pointillés)

dans la plume plasma est plus élevée pour un plasma d'air (10000–11000 K) que pour un plasma de type Martien (8000–10000 K) pour des puissances injectées par l'arc à peu près équivalentes. Dans les frontières du jet, le comportement inverse est observé (10000–14000 K pour un plasma d'air, 12000–22000 K pour un plasma de type Martien). Encore une fois, il est difficile d'expliquer clairement ces différences sans une étude détaillée des phénomènes électriques et cinétiques au sein de ce plasma.

Finalement, les valeurs du potentiel plasma et du potentiel flottant pour les deux types de composition chimiques du plasma (air et Mars) sont présentées dans les Figs. 5.8 et 5.9. Le potentiel plasma suit la même tendance que la température cinétique des électrons pour les deux types de plasmas, et le potentiel flottant reste constant dans toute la région du jet pour les deux cas (0.5–1 V).

5.2.4 Mesure des fluctuations de plasma par sondes flottantes

La sonde électrostatique a été placée en flottant (sonde non-polarisée électriquement) dans le jet du plasma d'air étudié auparavant, et des mesures des fluctuations du plasma ont été réalisées. La distribution spectrale des fluctuations du plasma a été déterminée en utilisant la méthode de Welch [13] incluse dans la toolbox de traitement de signal de MATLAB, puis la transformée de Fourier dépendante en temps a été appliquée pour analyser l'évolution temporelle des fluctuations du plasma. Les résultats obtenus sont présentés dans la Fig. 5.10.

On vérifie que plusieurs modes de fluctuations à basse fréquence existent dans le plasma, mais que leur fréquence reste inférieure à 2 MHz. La fréquence

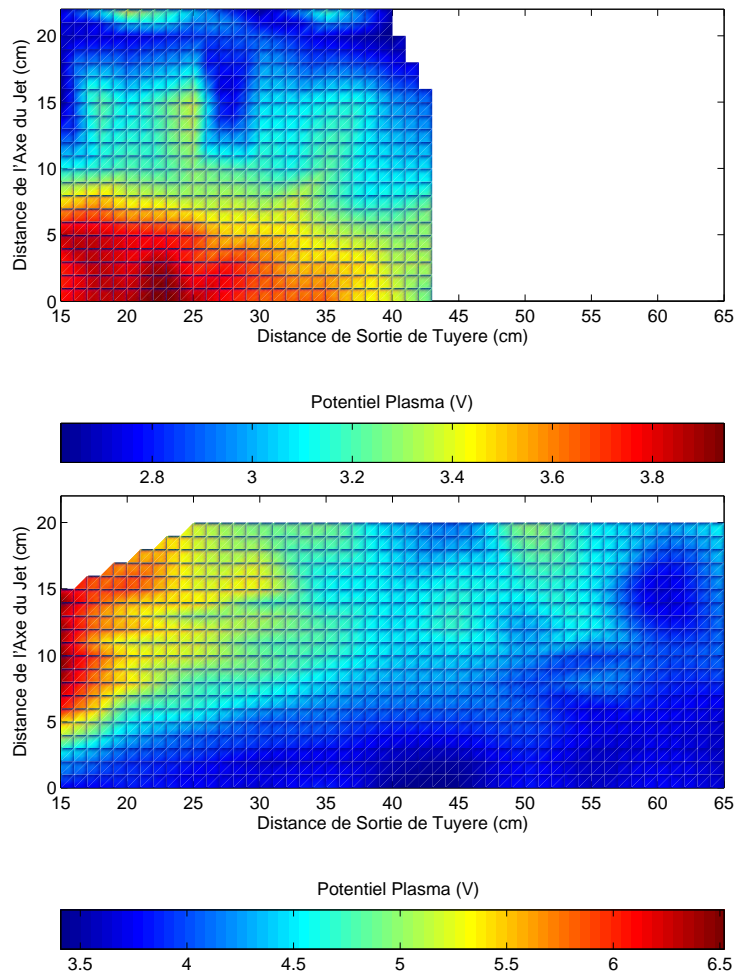


FIG. 5.8 – *Potentiel plasma du jet mesuré pour un mélange d'air (haut) et de type Martien (bas)*

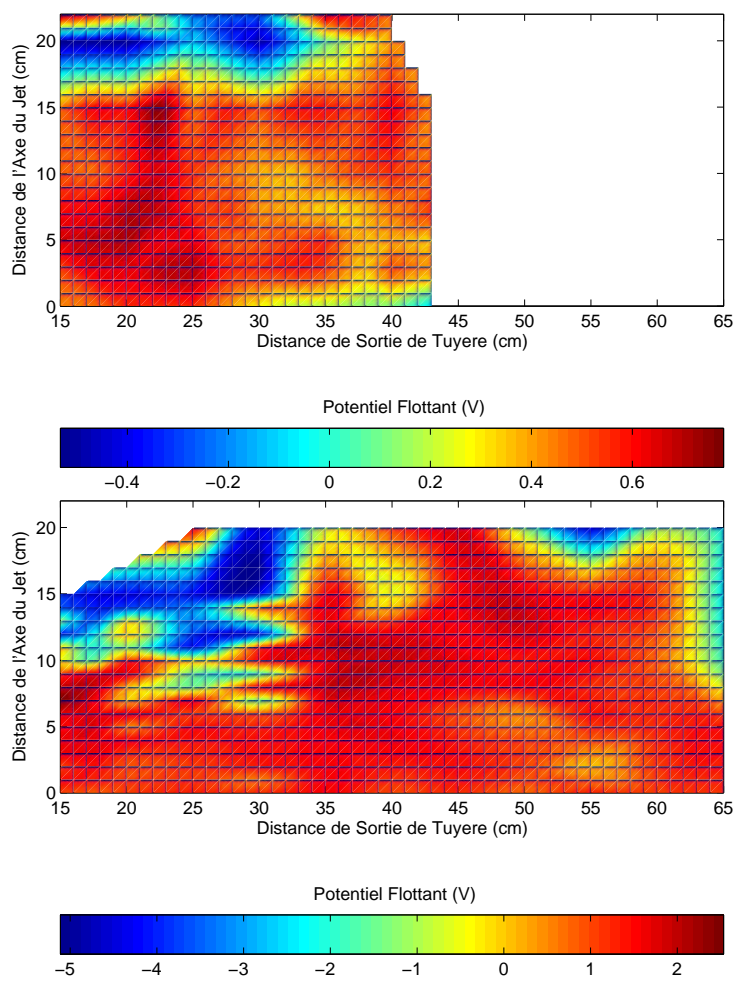


FIG. 5.9 – Potentiel flottant du jet plasma mesuré pour un mélange d'air (haut) et de type Martien (bas)

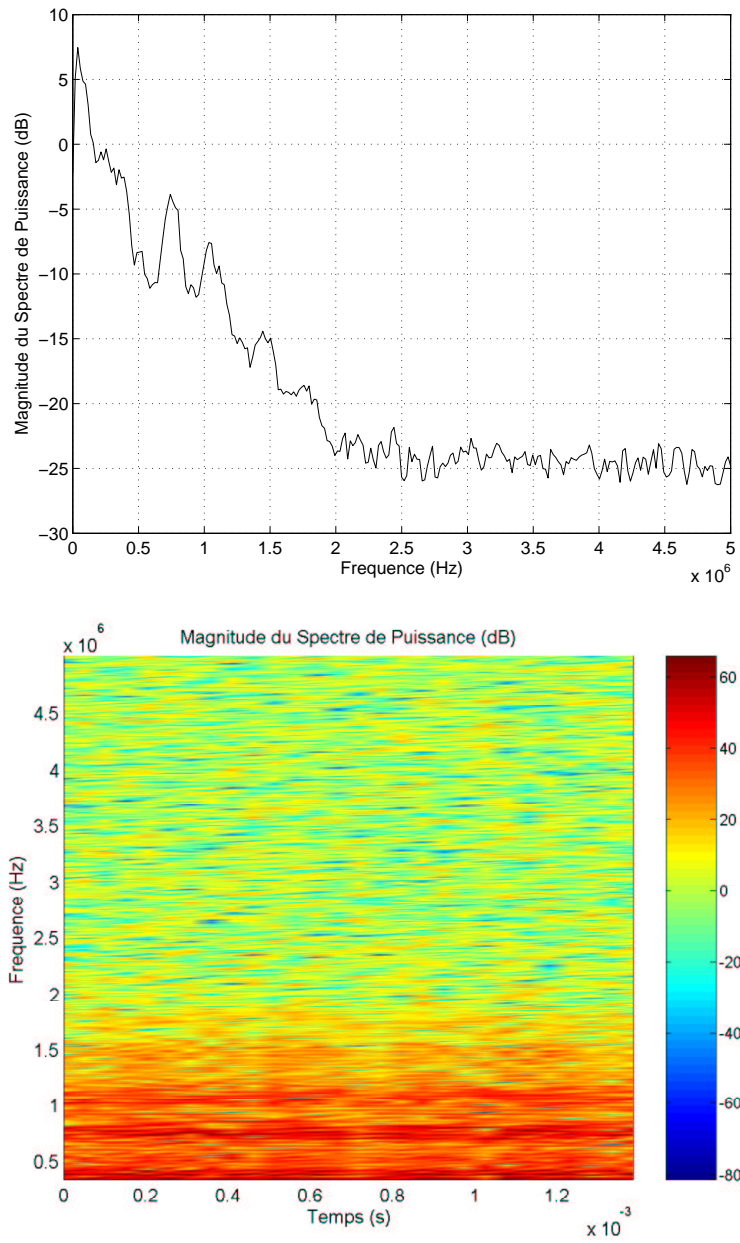


FIG. 5.10 – *Mesure de la puissance spectrale intégrée et résolue en temps des fluctuations du plasma d'air*

plasma la plus importante est observée vers 50 kHz, puis vers 750 kHz, puis vers 1 et 1.5 MHz. Ces fréquences plasma restent stables dans le temps, aucune évolution temporelle n'étant observée.

Toutefois, ces mesures ont été réalisées avec une sonde non-blindée, et il serait intéressant de les compléter dans de futures études en utilisant des sondes blindées, mais aussi en effectuant des mesures d'oscillations électriques dans le générateur plasma, et aussi en traitant le signal de fluctuations obtenues avec des méthodes plus précises que celles basées sur la transformée de Fourier (comme par exemple la méthode EMD – Empirical Mode Decomposition – [14]).

5.3 Étude du Système CN Violet dans le jet libre par spectrométrie d'émission

Il a déjà été vérifié au chapitre 3 que le Système CN Violet est un système radiatif très émissif dans un plasma de type Martien, mais aussi que les niveaux de vibration de ce système ne suivent pas un équilibre de Boltzmann. Ce déséquilibre, résultant probablement d'un phénomène de pompage optique comme il l'a aussi été démontré au chapitre 3, n'est pas observé pour un plasma de type Titan (95% N₂–5%CH₄) puisque la molécule de CO₂ est absente de ce mélange. Il a ainsi été entrepris d'étudier l'émission de ce système radiatif dans la plume de plasma pour ces deux types de compositions chimiques du plasma (Mars et Titan). Il a aussi été choisi de placer un obstacle de forme sphérique (sphère en acier inoxydable de 7.5 cm de diamètre placée à une distance de près de 10 cm de la sortie de tuyère) à la limite de la plume plasma de façon à estimer l'influence de l'interaction de la plume avec un choc fort sur l'émission du Système CN Violet. Une image de l'interaction de la plume plasma avec la sphère métallique est présentée dans la Fig. 5.11.

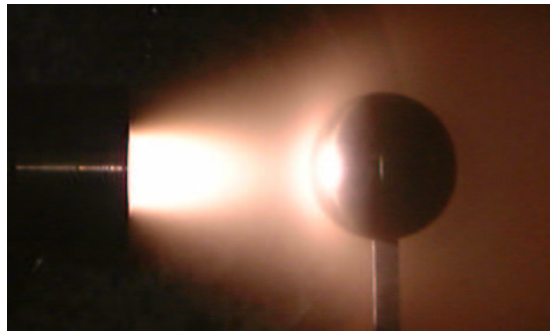


FIG. 5.11 – *Photo de l'interaction du jet plasma avec une sphère métallique*

Des mesures préliminaires ont montré que l'intensité d'émission du Système CN Violet n'était pas suffisamment élevée dans la région plus en aval du jet. Il est facile de proposer qu'une augmentation de la proportion d'azote N dans la composition du plasma entraînera une plus grande émission du Système CN Violet. Pour vérifier cette hypothèse, l'émission de ce système a été mesurée sur la ligne de courant centrale pour différents rapports de CO₂ et N₂. La Fig. 5.12 présente l'intensité d'émission du Système CN Violet sur la ligne de courant centrale

pour 4 compositions chimiques différentes à débit total équivalent. L'émission mesurée est intégrée radialement (la méthode de la transformée d'Abel n'a pas été appliquée).

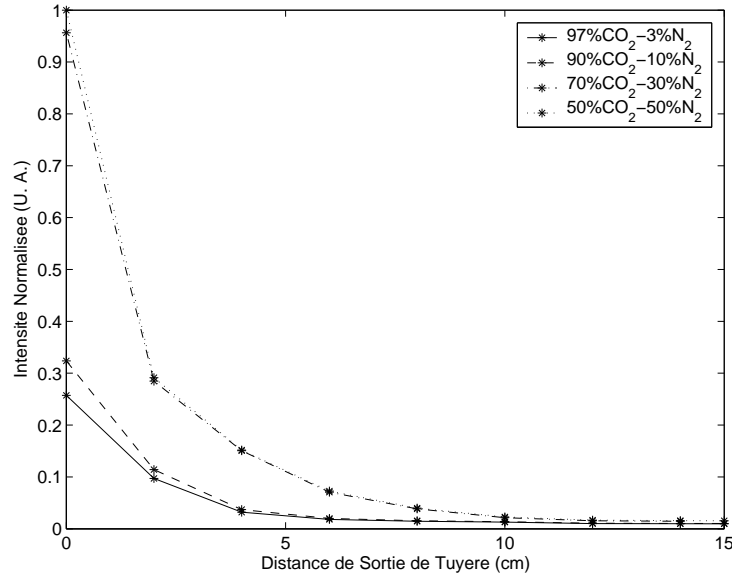


FIG. 5.12 – Émission du Système CN Violet sur la ligne de courant centrale pour différentes proportions d'un plasma CO_2-N_2

On vérifie que l'augmentation de la proportion initiale de N_2 à 10% amène une augmentation de l'émission du Système CN Violet. Lorsque la proportion de N_2 est augmentée à 30% l'augmentation de l'émission de ce système est encore plus nette mais arrive à saturation lorsque l'on atteint une proportion de 50% de N_2 . Finalement, une proportion de 90% $CO_2-10\% N_2$ a été retenue pour l'étude de façon à avoir une composition de plasma proche de l'atmosphère Martienne tout en ayant une intensité d'émission suffisante du Système CN Violet dans le jet. Les paramètres globaux des deux plasmas simulés sont présentés dans le tableau 5.2.

Paramètres des Expériences		
Mélange	90% $CO_2 - 10\% N_2$	95% $N_2 - 5\% CH_4$
ΔE_{arc}	+ 6.65 kW	+ 5.49 kW
$\Delta E_{cathode}$	- 0.52 kW	- 0.52 kW
ΔE_{anode}	- 2.6 kW	- 2.33 kW
\dot{m}	0.31 g/s	0.61 g/s
$P_{generateur}$	32450 Pa	49200 Pa
$P_{chambre}$	3.8 Pa	5.8 Pa
h_{gaz}	11.4 MJ/kg	4.3 MJ/kg
η	53 %	48 %

TAB. 5.2 – Paramètres des plasmas CO_2-N_2 et N_2-CH_4 simulés dans le moyen d'essai SR5

5.3.1 Détermination des propriétés radiatives locales du jet

Des mesures de l'émission du Système CN Violet $\Delta v = 0$ ont été réalisées sur toute la région d'émission du jet. Les mesures ont été effectuées radialement pour différentes distances de la sortie de tuyère de façon à pouvoir appliquer la technique de la transformée d'Abel (voir annexe J). L'inversion d'Abel a ensuite été appliquée sur tous les spectres mesurés, de façon à déterminer les propriétés radiatives locales dans le jet. Un exemple de l'émission locale en sortie de tuyère du Système CN Violet, déterminée après inversion d'Abel est présenté dans la Fig. 5.13 pour le plasma de type Titan.

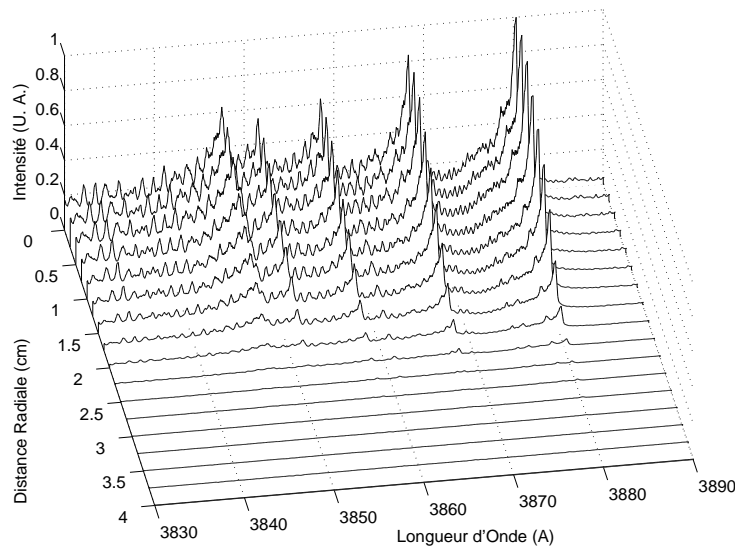


FIG. 5.13 – Exemple de transformée d'Abel sur le spectre de CN Violet pour un plasma de type Titan

La technique de la transformée d'Abel est très sensible aux incertitudes de mesure du rayonnement sur les bords de la plume de plasma (voir annexe J), l'application de cette technique s'est avérée difficile dans les régions où le rapport signal-bruit du Système CN Violet était assez faible. Ce problème s'est posé pour le plasma de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ pour les régions plus en aval de la sortie de tuyère où la mise en oeuvre de la technique de l'inversion d'Abel s'est révélée difficile.

Les profils locaux de rayonnement du Système CN Violet $\Delta v = 0$ sont présentés dans la Fig. 5.14 pour les deux jets de plasma. La technique de l'inversion d'Abel n'a pas permis de reproduire exactement le profil radial de rayonnement du Système CN Violet. Cela peut être la conséquence d'un rapport signal-bruit trop faible en bordure du jet, ou bien encore la conséquence d'une fluctuation de plasma puisque les points de mesure dans le plasma sont enregistrés un par un. La présence de la sphère induisant un choc droit n'implique pas une augmentation conséquente de l'émission du Système CN Violet. L'augmentation de rayonnement de ce système émissif est consistante avec les mesures du choc devant la sphère réalisées avec une caméra intensifiée et présentées dans

la Fig. 5.15.

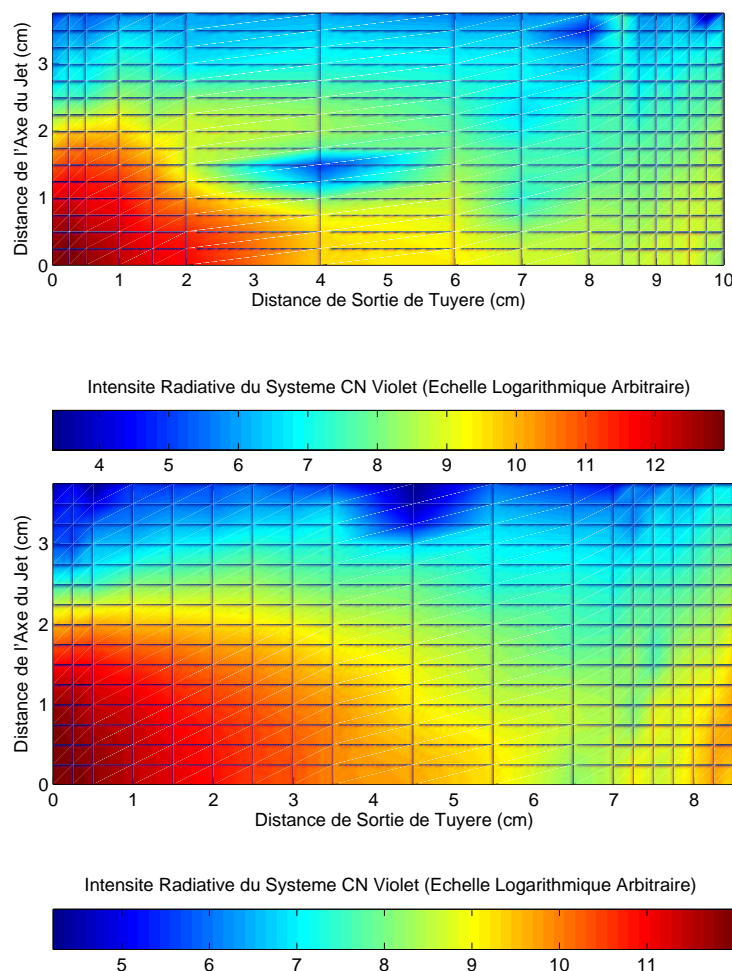


FIG. 5.14 – *Emission radiative du Système CN Violet $\Delta v=0$ dans la plume d'un plasma de type Martien (haut) et de type Titan (bas)*

5.3.2 Détermination du peuplement des niveaux de vibration de la molécule de CN dans le jet

Une fois les spectres locaux de CN reconstruits, le code SESAM a été utilisé pour reproduire les spectres mesurés et déterminer le peuplement des niveaux vibrationnels de l'état $B^2\Sigma$ de CN. Des exemples de simulation de spectres du Système CN Violet obtenus en sortie de tuyère, sur l'axe du jet, sont présentés dans la Fig. 5.16 pour les deux types de plasma. La détermination des niveaux $v=0-5$ est facilitée par le fait que les têtes de bandes des transitions depuis ces niveaux peuvent être facilement identifiées dans le spectre. L'estimation du peuplement des niveaux de vibration plus élevés est plus difficile en raison du retournement de bandes qui est observé, impliquant un recouvrement des

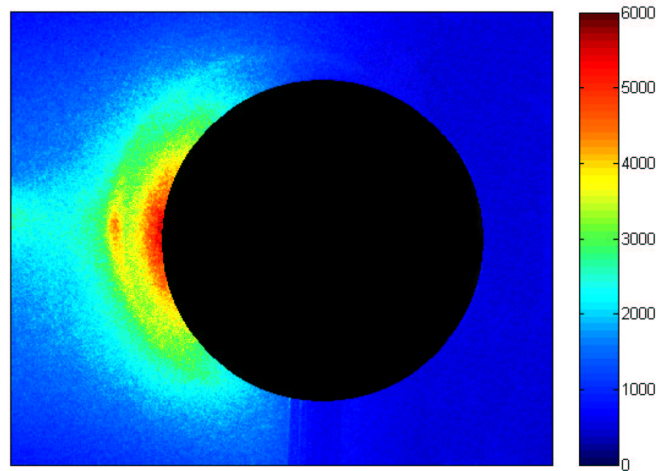


FIG. 5.15 – Mesure par caméra intensifiée de l'émission radiative de l'écoulement autour de la sphère (unités arbitraires)

bandes de vibration initiales, plus intenses. Les incertitudes sur le peuplement de ces niveaux sera alors plus élevé.

Finalement, les peuplements des états vibrationnels de l'état $B^2\Sigma$ de CN ont été déterminés sur l'axe du jet pour les deux types de plasmas. La Fig. 5.17 présente l'évolution de ce paramètre dans l'axe du jet.

On vérifie que les peuplements de niveaux restent figés le long de l'axe du jet, les légères différences observées d'un niveau à l'autre pouvant être attribuées à des incertitudes de mesure. Les peuplements des niveaux de vibration dans le plasma de type Titan restent figés sur une distribution de Boltzmann avec $T_{vib} = 10000$ K alors que les peuplements des niveaux de vibration du plasma de type Martien restent figés sur un peuplement en déséquilibre. Les niveaux de rotation suivent une distribution de Boltzmann figée à $T_{vib} = 10000$ K pour le plasma de type Titan à $T_{vib} = 2500$ K pour le plasma de type Martien. La traversée du choc droit devant la sphère ne semble pas induire assez de collisions pour favoriser un échange sensible entre les différents niveaux d'énergie de vibration, et modifier leurs peuplements. On constate ainsi que le jet de plasma est dans tous les cas trop raréfié pour favoriser des échanges d'énergie entre les différents modes d'énergie de ses espèces.

5.3.3 Analyse quantitative de l'émission du Système CN Violet dans l'axe du jet

Une analyse de la déexcitation radiative de l'état excité du Système CN Violet dans le jet de plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$ a été menée afin d'expliquer l'évolution de l'émissivité de ce système radiatif le long du jet.

La densité électronique mesurée pour un plasma de mélange de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et tracée dans dans la Fig. 5.4 le long de l'axe du jet a été fixée pour cette analyse

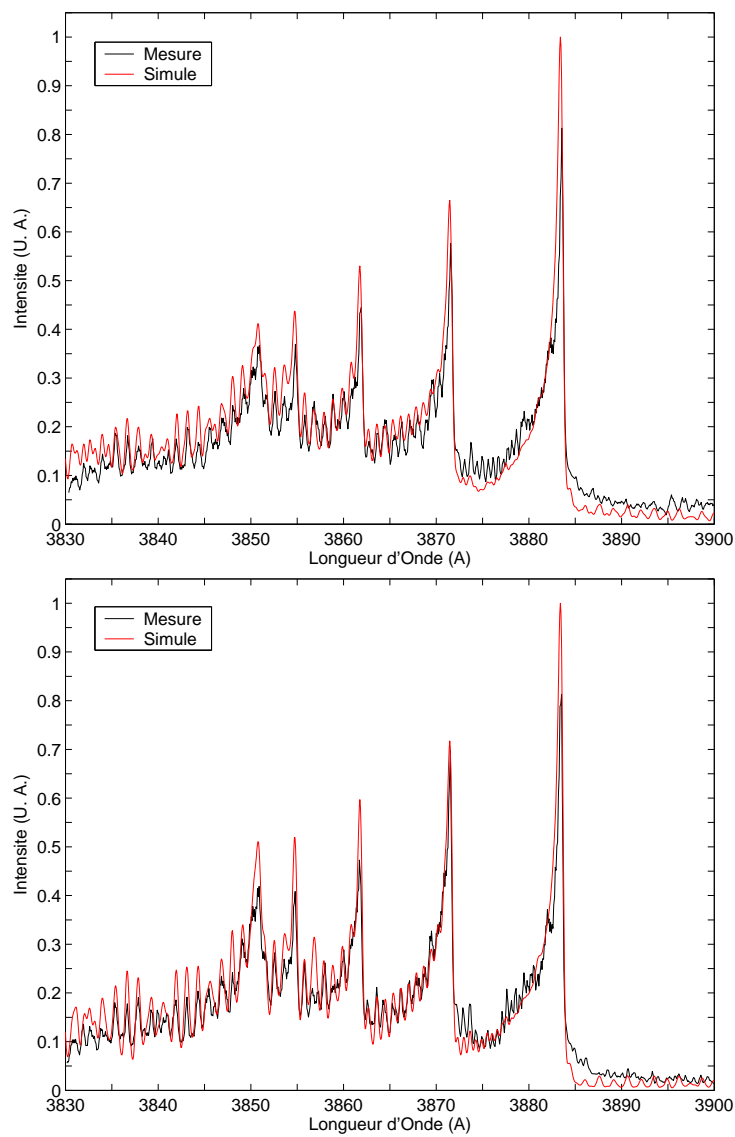


FIG. 5.16 – Exemple de simulation de l'émission du Système CN Violet $\Delta v=0$ pour un plasma de type Martien (haut) et de type Titan (bas)

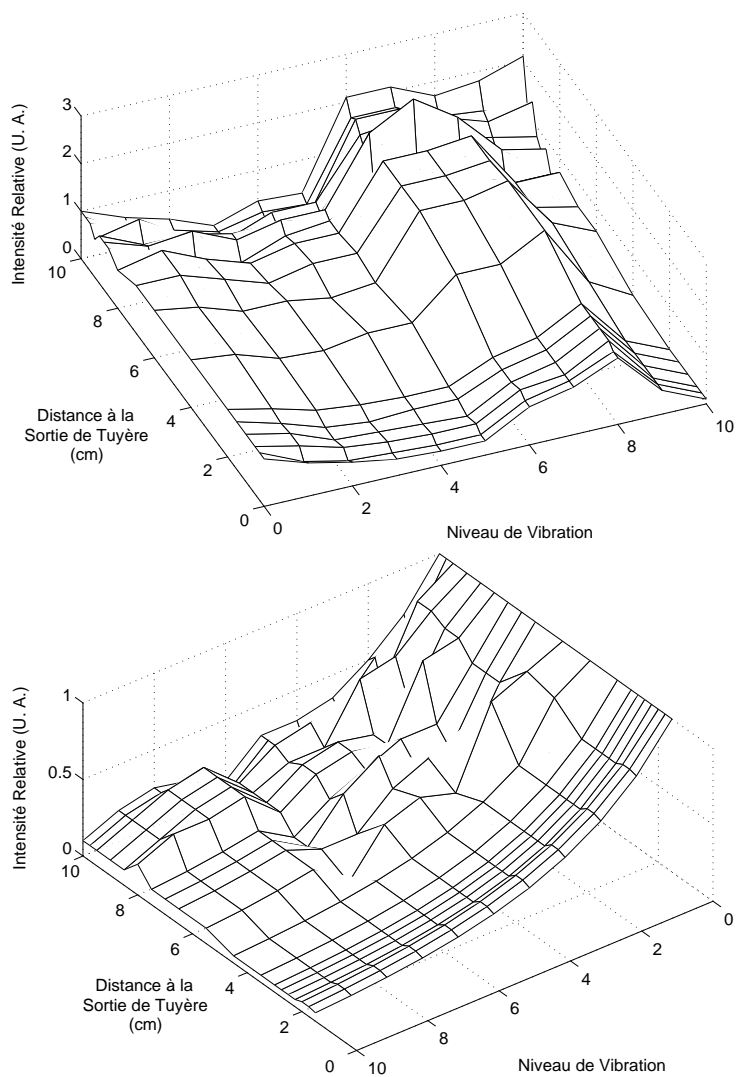


FIG. 5.17 – Evolution du peuplement des niveaux de vibration de l'état $B^2\Sigma$ sur l'axe du jet pour un plasma de type Martien (haut) et de type Titan (bas)

à $4 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ (valeur moyenne obtenue à une distance entre 15 et 25 cm de la sortie de tuyère). D'après les simulations numériques présentées au chapitre 4, la concentration molaire de CN dans le jet est de 0.006 %, et on considère le taux d'ionization du jet à 1%. On obtient alors une concentration de $2.4 \cdot 10^8 \text{ cm}^{-3}$ de CN dans le jet. Le coefficient d'Einstein de $A = 1.5 \cdot 10^7$ a été pris en compte pour la réaction de déexcitation radiative de l'état $B^2\Sigma$ (voir chapitre 2) et la réaction d'excitation de l'état $B^2\Sigma$ par impact électronique (coefficient K_{ij}) présentée au tableau 3.5 a été prise en compte d'après l'hypothèse de peuplement des niveaux électroniquement excités de CN discutée au chapitre 3. Finalement, l'équation 1.45 que l'on rappelle ici :

$$\frac{DN_i}{Dt} = \sum_j (K_{ji}N_e + A_{ji})N_j - \sum_j (K_{ij}N_e + A_{ij})N_j \quad (5.11)$$

a été résolue pour ce cas particulier et l'évolution temporelle des deux états électroniques $B^2\Sigma$ et $X^2\Sigma$ de CN a été calculée en fixant une température électronique $T_e = 10000 \text{ K}$ en accord avec les températures électroniques mesurées dans un jet de plasma $\text{CO}_2\text{-N}_2$ (voir Fig. 5.6) et en supposant le peuplement de ces deux niveaux électroniques initialement à l'équilibre de Boltzmann avec $T_{exc} = T_e$. L'évolution temporelle du peuplement des deux niveaux est présentée dans la Fig. 5.18.

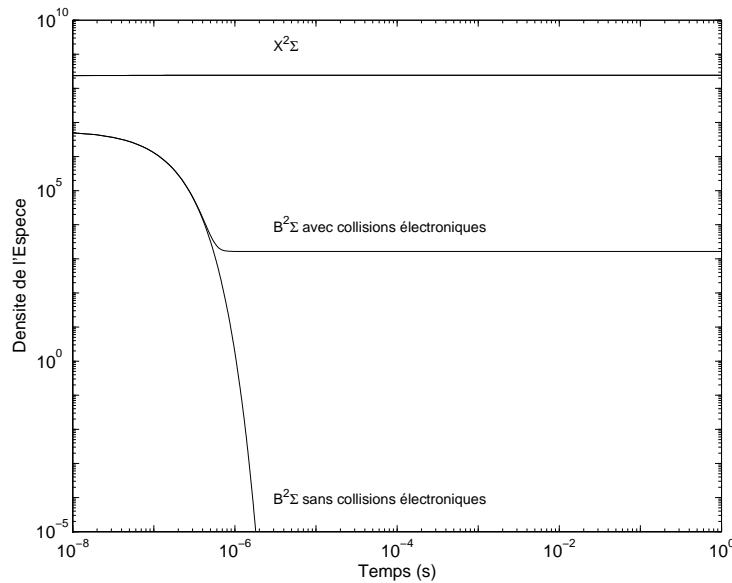


FIG. 5.18 – Evolution temporelle des niveaux électroniques du Système CN Violet dans le jet

On constate que le peuplement de l'état excité $B^2\Sigma$ de CN chute de trois ordres de grandeur au bout de $1 \mu\text{s}$ et que les processus collisionnels d'excitation du niveau $B^2\Sigma$ sont négligeables par rapport aux processus de déexcitation radiative de ce niveau. Un état stationnaire à une densité de $2 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-3}$ est atteint. Pour un plasma d'une vitesse typique de 4 km/s , la distance de 4 mm

sera parcourue au bout de 1 μs , où l'émission du Système CN Violet devient nulle. Or on constate que dans la pratique, l'émission du Système CN Violet est observable à des distances de 5 à 10 cm de la sortie du jet. On peut ainsi conclure que le rayonnement émis au niveau du col de la tuyère par le système CN Violet est assez important pour réexciter le niveau $B^2\Sigma$ de CN par absorption de rayonnement sur un plan axial. Même si ce phénomène n'est pas apparent à un niveau radial, où se place l'observation, le plasma à haute densité présent au niveau du col émet vraisemblablement une grande quantité de rayonnement dans la direction (axiale) du jet. Ce rayonnement peut alors être absorbé par le plasma en aval du col et exciter les états radiatifs de CN, qui se déexciteront isotropiquement ensuite (et dont une partie du rayonnement émis sera observée radialement).

5.4 Conclusions

L'analyse des propriétés électriques des jets de plasma obtenus dans le moyen d'essai SR5 a permis de caractériser la structure du jet libre dans le caisson d'expériences. Deux phénomènes particuliers ont été mis en évidence :

1. Les fonctions de distribution électroniques restent proches d'une Maxwellienne dans la région centrale du jet. Des écarts à une FDEE Maxwellienne sont observés en dehors de la plume, où les densités électroniques sont plus faibles. Ces résultats peuvent en partie s'expliquer par un faible rapport signal/bruit dans cette région où le courant collecté par une sonde électrostatique reste faible et immergé dans le bruit électrostatique ambiant. Néanmoins, des températures électroniques (pic de la FDEE) plus élevées que dans la région centrale du jet sont systématiquement observées, tant pour un plasma d'air que pour un plasma de type Martien. L'observation de ce phénomène dans un autre moyen d'essai (voir [12]) nous amène à conclure que ce comportement ne peut être attribué à des erreurs de mesure, et qu'il a une signification physique. Une première explication pourrait être apportée en proposant que les électrons hautement énergétiques arriveraient à s'extraire du jet et pénétrer dans ses bords, alors que les électrons à moins haute vitesse seraient thermalisés dans le jet;
2. Pour le plasma composé de 97% CO_2 -3% N_2 , une variation périodique des densités électroniques a été observée, et peut être expliquée par un phénomène de réflexion d'ondes de choc dans un jet sous-expandé. Ce comportement n'est pas systématiquement observé, et on peut conclure que selon les différentes conditions globales de l'expérience, un jet adapté peut être obtenu dans un cas (avec une onde de choc conique latéralement et une onde de choc normale en aval), et un jet non-adapté (sous-expandé) dans l'autre. Il est aussi possible que le jet ne soit pas adapté, mais que les ondes de choc formées ne soient pas assez fortes dans la plupart des cas pour permettre d'observer une modification des densités électroniques dans le jet.

L'analyse du rayonnement du Système CN Violet nous a permis de vérifier que les peuplements des niveaux vibrationnels de l'état excité $B^2\Sigma$ de CN restaient figés tout le long du jet, et même après la traversée d'un choc droit. Ainsi, il est constaté que les jets de plasma obtenus dans le moyen d'essai

SR5 sont trop raréfiés pour qu'un quelconque processus collisionnel soit observable. Néanmoins, il a été vérifié que l'émission radiative du Système CN Violet chute moins vite que prévu dans le jet en aval de la tuyère par un modèle non-collisionnel. Il a été vérifié que l'hypothèse d'une ré-excitation par collisions électroniques était à proscrire en raison des trop basses densités électroniques mesurées, et les trop basses densités de l'espèce CN estimées dans le jet. Ainsi, l'hypothèse d'une forte réabsorption de rayonnement du Système CN Violet sur l'axe du jet est privilégiée pour expliquer ce repeuplement des états excités $B^2\Sigma$ de CN.

Bibliographie

- [1] Griem H. R., *"Plasma Spectroscopy"*, McGraw Hill Publishing, New York, 1964.
- [2] Laux C. O., *"Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas"*, Thèse de Doctorat, Stanford University, HTGL Report No. T-288, Aug. 1993.
- [3] Vidal C. R., Cooper J., Smith E. W., "Hydrogen Stark-broadening Tables", *Astrophys. J. Suppl. Series No. 214*, Vol. 25, pp. 37–136, 1973.
- [4] Langmuir I., Mott S. H. M., "The Theory of Collectors in Gaseous Discharges", *Phys. Rev.*, Vol. 28, pp. 727–763, 1926.
- [5] Langmuir I., "Electron and Positive Ion Charge", *Phys. Rev.*, Vol. 33, pp. 954–989, 1929.
- [6] Laframboise J., *"Theory of Cylindrical and Spherical Langmuir Probes in a Collisionless Plasma at Rest"*, Rarefied Gas Dynamics, édité par J. H. de Leeuw, Vol. 1, Academic Press, New York, 1965.
- [7] Chen F. F., *Electric Probes, in Plasma Diagnostic Techniques*, Academic Press, New York, pp. 113–200, 1965.
- [8] Delcroix J.-L., Bers A., *"Physique des Plasmas"*, Editions CNRS, Vol. 1 et 2, 1994.
- [9] Bohm D., Burhop E. H. S., Massey H. S. W., *"Characteristics of Electrical Discharges in Magnetic Fields"*, Mc Graw Hill Publishing, New York, 1949.
- [10] Norman M. L., Winkler K.-H. A., "Supersonic Jets", *Los Alamos Science*, Spring–Summer 1985.
- [11] Robin L., *"Étude Cinétique et Interaction de Paroi Dans un Jet de Plasma d'Azote Basse Pression"*, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences et Techniques de l'Université de Rouen, Jan. 1992.
- [12] Zhdanok S. A., "Plasma Hall Accelerator for Airspace Applications", 2004.
- [13] Welch P. D., "The Use of Fast Fourier Transform for the Estimation of Power Spectra: A Method Based on Time Averaging Over Short, Modified Periodograms", *IEEE Trans. Audio Electroacoust.*, Vol. AU-15, pp. 70–73, 1967.
- [14] Albarède, *"Etudes Expérimentales d'un Propulseur à Effet Hall - Comportement Stationnaire et Dynamique du Flux d'électrons"*, Thèse de Doctorat, Université d'Orléans, Dec. 2004.

Conclusion Générale

Un résumé des résultats des travaux exposés dans ce mémoire est présenté ici de façon condensée. Les contributions de cette thèse aux applications de rayonnement d'entrée atmosphérique apportées sous la forme du développement d'un code de calcul "raie-par-raie", mais aussi sous la forme d'une campagne de mesures sur des moyens d'essai complémentaires y seront succinctement décrites. Des recommandations pour des développements futurs faisant suite à ce programme de recherches seront finalement proposées.

Contribution de la thèse

L'étude présentée dans ce mémoire avait pour objectif de mettre au point un code de calcul "raie-par-raie" précis, flexible et performant, pour la simulation du rayonnement d'entrées atmosphériques, puis de le valider expérimentalement, conformément aux objectifs définis par le CNES.

Ainsi, la mise au point de ce code a respecté ces trois critères grâce à la prise en compte des caractéristiques suivantes :

1. Précision : La structure fine des spectres de rayonnement moléculaire a été prise en compte;
2. Précision : Un profil de raie Voigt a été introduit pour l'élargissement des raies. Ceci permet au code de simuler du rayonnement à plus haute pression, même si le phénomène dominant sera l'élargissement Doppler dans le cadre d'une entrée atmosphérique;
3. Précision : La base de données incluse dans le code pour la simulation du rayonnement de l'air et de l'atmosphère Martienne est basé sur des jeux de constantes spectroscopiques précises et validées expérimentalement dans le cadre de cette étude ou d'autres études. Les probabilités de transition ont été systématiquement recalculées d'après une méthode "ab-initio", en utilisant des jeux de constantes spectroscopiques les plus précis possibles;
4. Flexibilité : Le code a été mis au point avec une structure ouverte, un module d'excitation séparé d'un module radiatif, et préparé pour l'inclusion de modèles d'excitation en déséquilibre, et une base de données spectrales totalement ajustable par l'utilisateur sans avoir recours à des modifications du code source;
5. Performance : Des stratégies de sélection de raies à calculer et la définition de profils de raies calculés avec un nombre de points minimisé permettent d'obtenir des temps de calcul réduits et des discretisations spectrales adaptatives et de taille réduite;

6. Flexibilité: L'utilisateur peut définir les critères de prise en compte des raies à calculer, et la définition des profils de raie calculés selon des critères de vitesse de calcul ou bien de précision des résultats obtenus.

Le code de calcul a d'abord été validée pour la simulation du rayonnement d'air à l'équilibre et sur une gamme spectrale allant du proche-UV au proche-IR. Le code de calcul a ensuite été appliqué à la simulation radiative d'un plasma de type Martien (97 % CO₂-3% N₂) à l'équilibre. Il a été constaté que par rapport à l'air, l'émission radiative d'un plasma de type Martien est concentrée sur la gamme de l'ultraviolet vide (VUV, < 2000 Å) et sur la gamme de l'infrarouge. Il a été déterminé qu'une grande partie des systèmes moléculaires radiatifs avait une contribution négligeable à la puissance radiative totale du gaz dans des conditions d'équilibre. Cette étude théorique des propriétés radiatives à l'équilibre d'un plasma de type Martien a été complétée par une campagne expérimentale de mesures dans la gamme du proche-UV au proche-IR sur des moyens d'essai complémentaires. Il a été possible d'isoler un nombre restreint de systèmes moléculaires émissifs à prendre en compte d'après les mesures obtenues, et des modèles de peuplement des niveaux électroniques excités intervenant dans les transitions radiatives de ces espèces ont été proposés pour les molécules de CO, CN et C₂. Ce programme de recherche a permis d'assurer la validité et l'applicabilité du code SESAM pour la simulation d'écoulements d'entrée atmosphérique, conformément aux spécifications définies par le CNES.

Un code de calcul de même type a été mis au point dans le cadre des programmes de recherche de l'Agence Spatiale Européenne concernant les applications d'entrée atmosphérique. Ce code "raie-par-raie" (code PARADE) applique des modèles radiatifs comparables à ceux qui ont été mis au point dans le code SESAM. Les deux codes de calcul peuvent être confrontés et les résultats obtenus avec chacun de ces codes peuvent être analysés comparativement. Ainsi, dans l'absence de données expérimentales, une comparaison entre ces codes de calcul permet de vérifier la validité de la mise en oeuvre des différents modèles radiatifs appliqués. Aussi, il est possible de comparer l'efficacité des deux codes en termes de temps de calcul et de maille spectrale, et de proposer des améliorations en conséquence. L'interfaçage entre ces deux codes devrait se poursuivre à l'avenir, permettant une validation systématique des modèles numériques mis au point avec chaque code, par comparaison avec les résultats obtenus avec l'autre code de calcul.

Une étude plus détaillée de l'arc-jet SR5 du Laboratoire d'Aérothermique a été menée avec pour objectif de caractériser de façon très précise les processus physico-chimiques présents dans le jet et ses propriétés radiatives. Cette étude a prioritairement portée sur des plasmas de type Martien, et a été conduite avec deux étapes différentes :

L'écoulement de plasma à l'intérieur du générateur arc-jet a été modélisé en utilisant des modèles de type fluide. Il a été vérifié que l'écoulement avait un comportement très complexe, puisqu'il est en interaction visqueuse très forte, et puisque le fort taux de détente de la section divergente de la tuyère du générateur induit un figeage progressif des modes internes de l'écoulement. Ceci induit par conséquent l'apparition d'un fort déséquilibre thermodynamique du jet à la sortie du générateur. La rarefaction du jet est telle qu'une transition

vers le régime moléculaire libre est vraisemblablement observée près de la sortie de tuyère.

Le jet libre de plasma a ensuite été étudié expérimentalement. Une étude de ses propriétés électroniques par des sondes électrostatiques a mis en évidence des écarts importants des fonctions de distributions des électrons par rapport à un équilibre de Maxwell, avec un surpeuplement d'électrons à haute énergie aux frontières du jet (ce comportement singulier est systématique, tant pour des plasmas d'air, que pour des plasmas de type Martien). Un phénomène de réflexion d'ondes de choc a aussi été mis en évidence grâce à cette technique de diagnostic.

L'étude de l'émission du Système Violet de CN, qui est le plus émissif observé dans la gamme du visible, a été menée sur toute la région du jet. Un obstacle sphérique a été placé dans le jet de façon à évaluer l'influence de l'interaction du jet avec une onde de choc sur l'émission de ce système radiatif. Des mesures préliminaires ont montré qu'un déséquilibre de Boltzmann est observé sur les niveaux de vibration de l'état électronique excité de la transition pour un plasma de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ alors qu'il n'est pas observé sur plasma de $\text{N}_2\text{-CH}_4$ (type Titan) où l'émission de ce système radiatif est aussi observée. Ce déséquilibre a pu être attribué à un phénomène de pompage optique par absorption de rayonnement de CO_2 au niveau du col, les populations étant ensuite maintenues figées au cours de la détente du jet à l'intérieur et à l'extérieur du générateur plasma. L'étude globale de l'émission du Système Violet de CN dans le jet pour ces deux compositions initiales du plasma a montré que le peuplement des niveaux de vibration de l'état excité de CN restait figé dans les deux cas (sur une distribution non-Boltzmannienne et Boltzmannienne respectivement). La traversée de l'onde de choc normale à proximité de la sphère n'induit pas une augmentation de densité suffisamment élevée pour favoriser les processus collisionnels, et les peuplements des niveaux de vibration restent figés pour les deux compositions de plasma.

Il a finalement été vérifié que l'émission radiative au niveau du col de la tuyère est vraisemblablement assez élevée pour réexciter les états radiatifs du Système CN Violet par ré-absorption de rayonnement. En effet, il a été vérifié par l'application d'un modèle collisionnel-radiatif simplifié que la densité électronique dans la plume plasma était insuffisante pour permettre une ré-excitation des états radiatifs du Système CN Violet par des processus de collisions électroniques.

Il semblerait finalement que le jet de plasma du moyen d'essai SR5 puisse sous de nombreux aspects être assimilé à un jet moléculaire libre (notamment au niveau du nombre probablement peu élevé de collisions qui a lieu à l'intérieur du jet). D'autre part, il est vérifié que les processus radiatifs ont une influence très marquée sur les propriétés du jet.

Ceci n'implique pas que le moyen d'essai SR5 ne soit pas adapté à la simulation d'écoulements d'entrée atmosphérique. Il faut avoir à l'esprit que la mise au point de ce moyen d'essai avec ce type de générateur plasma dans les années 90 répondait à un besoin spécifique : obtenir un jet de plasma stable dans le temps, avec un faible taux d'érosion des électrodes, et la possibilité de produire des plasmas composés en partie d'oxygène. On constate que le moyen d'essai

SR5 répond à tous ces critères et possède une flexibilité et un taux de disponibilité peu égalés par d'autres moyens d'essai. Ainsi, même si des études plus fondamentales de processus physico-chimiques ne peuvent être réalisées dans le jet de plasma, en raison de son grand taux de raréfaction, ce moyen d'essai est adapté pour des études de l'interaction du jet avec un obstacle, ou bien pour l'identification des systèmes radiatifs émissifs dans un jet. Dans ce dernier type d'applications, le moyen d'essai pourrait se révéler très utile pour la mise au point et l'étalonnage de systèmes optiques de mesure, ou bien encore pour tester des dispositifs de fluorescence induite par laser.

Développements futurs

Les développements envisagés à la suite de cette étude devraient porter tout d'abord sur le développement de modèles d'excitation en déséquilibre en utilisant l'approche par niveaux sous sa forme quasi-stationnaire (QSS). Ceci représenterait un pas intermédiaire pour le calcul de rayonnement en déséquilibre thermodynamique (fonctions de distribution non-Boltzmanniennes) où des codes de calcul hydrodynamiques calculeraient les paramètres macroscopiques de l'écoulement (avec l'hypothèse d'un équilibre des modes internes), et le code de calcul de rayonnement prendrait en compte ces paramètres macroscopiques pour le calcul des peuplements de modes internes en déséquilibre d'après l'approche QSS. À plus moyen terme, dès lors que les puissances de calcul disponibles seraient suffisamment adaptées, les modèles développés pourraient être inclus dans le code de calcul hydrodynamique, en levant la restriction QSS, et les populations des niveaux internes seraient alors fournies directement au code radiatif.

Le développement de modèles par niveaux adaptés à la simulation d'écoulements d'entrée atmosphérique est un sujet de recherche multidisciplinaire, et de nombreux efforts d'analyse des modèles existants et de développement de nouveaux modèles doivent encore être fournis dans les prochaines années. Les modèles par niveaux définis par différentes équipes comme celle du professeur Capitelli de l'Université de Bari, du professeur Loureiro du Centre de Physique des Plasmas de l'IST de Lisbonne, et du professeur Chikhaoui de l'IUSTI de Marseille, devront être analysés et inclus en partie dans un modèle global qui reste encore à définir. Une approche proposée pour le développement de ce type de modèles est discutée en détail dans [1].

Un autre aspect important à étudier est celui de la validité de l'approche de Born-Oppenheimer couramment employée dans le calcul des niveaux internes d'une espèce. En effet, il n'est pas certain que cette approche soit entièrement valable pour des niveaux moléculaires excités, et loin de la distance internucléaire d'équilibre. Cette question mériterait d'être précisée dans des études futures.

La validation de ces modèles dépendra, non seulement de la mise au point de campagnes de mesure expérimentales dans la région du visible (comme celles présentées dans ce mémoire), mais surtout de la mise au point de campagnes de mesure dans la région VUV où une grande partie de processus radiatifs sont présents (rayonnement atomique, présence de continuums de recombinaison, couplages forts entre émission et absorption de rayonnement, importance de la densité électronique du plasma, etc...). On vérifie d'après les calculs à l'équilibre

que la majeure partie du rayonnement dans un gaz à haute enthalpie dépend de l'émission du Système 4^{ième} Positif de CO, et du rayonnement atomique dans cette région.

Un étude complémentaire pourrait aussi être menée dans la région infrarouge où le rayonnement des transitions rovibrationnelles de CO et CO₂ a une influence majeure. Toutefois, ce rayonnement est important surtout aux plus basses températures (<5000 K), et pour un écoulement d'entrée atmosphérique dur Mars, il est possible que l'influence des flux de chaleur radiatifs soit inférieure à celle des flux convectifs pour cette gamme de températures. Toutefois, il a été vérifié au chapitre 2 que le rayonnement de CO₂ était très intense autour de 3000 K dans des conditions d'équilibre, et ne devrait pas être négligé. Néanmoins il est probable que les phénomènes radiatifs dans la gamme infrarouge seront vraisemblablement moins critiques que les phénomènes radiatifs dans le VUV, mais des études plus détaillées de ce type de rayonnement devraient préciser cette question.

Il serait intéressant de pouvoir continuer ce travail de validation expérimentale dans les moyens d'essai déjà décrits au chapitre 3, mais pour ces nouvelles régions spectrales. Les équipes de recherche du LAEPT de Clermont-Ferrand, de l'IUSTI de Marseille, ou de l'IST de Lisbonne où un moyen d'essai microondes est disponible pourraient apporter une contribution importante à l'étude de l'émission de plasmas de type Martien dans ces gammes spectrales.

Au niveau de l'étude des écoulements plasmas dans le moyen d'essai SR5, un effort pourrait tout d'abord être porté sur une modélisation plus physique de l'arc électrique dans le générateur plasma de SR5, en utilisant une description 1D axisymétrique. Il serait aussi intéressant de prendre en compte l'influence du rayonnement sur l'écoulement interne dans la générateur, puisque cette influence est de toute évidence importante. Les processus d'échange d'énergie entre modes internes apparaissant comme importants au niveau du divergent de la tuyère, il serait intéressant de coupler des modèles par niveaux à des codes de calcul de type fluide prenant en compte les effets dissipatifs de l'écoulement en utilisant une description de type Navier-Stokes. Cette approche a déjà été appliquée avec succès pour un écoulement de plasma d'air dans le générateur SR5 [2], et pourrait être poursuivie. De plus, il serait intéressant d'adapter les méthodes de calcul fluides déjà employées, de façon à libérer progressivement la condition de non-glissement près de la paroi, pour prendre en compte le passage progressif de l'écoulement vers un régime transitionnels près de la sortie du générateur.

L'étude expérimentale des propriétés électroniques des frontières de la plume plasma pourrait être complétée par des simulations numériques, de façon à pouvoir expliquer la présence d'un grand nombre d'électrons à haute énergie dans cette région.

Cette étude pourrait être effectuée en ayant recours à des méthodes de type Monte-Carlo (puisque le jet de plasma est dans le régime raréfié) ou bien par des méthodes "particle-in-cell" (PIC) prenant en compte uniquement les interactions électrostatiques des espèces chargées (puisque le plasma est vraisemblablement non-collisionnel). Une approche hybride entre ces deux méthodes serait de toute évidence la plus adaptée.

Finalement, une adaptation du générateur de plasma du moyen d'essai SR5 pourrait être envisagée avec la mise au point d'une chambre de tranquillisation et

d'une tuyère avec un taux de détente plus faible. Ceci permettrait d'obtenir des jets de plasma avec des déséquilibres moins marqués, et avec des densités plus élevées permettant l'établissement de processus collisionnels d'excitation ou de dé-excitation des espèces chimiques du plasma. Cette augmentation de densité s'effectuerait alors au détriment de la vitesse du jet, qui serait plus basse, mais pourrait rester dans le régime supersonique.

Une étude de faisabilité concernant la mise au point d'une tuyère en quartz avec un insert en tungstène et une connexion métallique depuis cet insert vers l'extérieur de la tuyère (pour permettre la fermeture du circuit électronique) pourrait finalement être réalisée. La mise au point d'une telle tuyère permettrait d'étudier par des diagnostics optiques les propriétés de l'écoulement interne de plasma, et de pouvoir valider des codes de calcul pour la simulation de ce type d'écoulements en d'autres points que la sortie de la tuyère.

Bibliographie

- [1] Lino da Silva M., Guerra V., Loureiro J., Dudeck M., *"Perspectives on the Development of Accurate Nonequilibrium Radiation Models for Planetary Atmospheric Entries"*, Proceedings of the Second Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, ESA SP-587, Porquerolles, France, 1-2 Oct. 2004.
- [2] Lino da Silva M., Passarinho F., Izrar B., Alexandrova T., Dudeck M., *"Modelling of the Arc-Jet Plasma Flow in the SR5 Nozzle Using a Thermochemical Nonequilibrium and a State-to-State Approach"*, Proceedings of the Second Workshop on Radiation of High Temperature Gases in Atmospheric Entry, ESA SP-587, Porquerolles, France, 1-2 Oct. 2004.

Annexe A

Considerations sur les Systèmes d'Unités de Mesure Employés en Mécanique Quantique

Un grand nombre de systèmes d'unité sont utilisés par les spectroscopistes. Ainsi, une bonne connaissance des différents systèmes d'unités disponibles et de leur domaine d'application se révèle essentielle afin d'éviter toute erreur dans l'emploi de ces unités. Chaque système est en fait adapté à un certain type de grandeurs, et chacun est employé pour résoudre des problèmes spécifiques, adaptés aux grandeurs mesurées. Certains systèmes, comme le système atomique, sont faits en sorte que les constantes habituellement rencontrés dans les problèmes traités en ayant recours à ce type de systèmes aient une valeur unitaire, ce qui simplifie considérablement tout calcul.

Cette section présente les différents systèmes d'unités rencontrés en spectroscopie, ainsi que les conversions entre les différentes grandeurs employées.

A.1 Le système d'unités SI

Le Système International (SI) d'unités, adopté en 1960 à la 11^{ème} Conférence Internationale des Poids et Mesures, est le standard international qui définit les unités des différentes grandeurs utilisées. Les unités principales de ce système sont le mètre pour la longueur, le kilo pour la masse, la seconde pour le temps et l'ampère pour l'intensité électrique. Ce système est adapté pour les grandeurs courantes de notre monde macroscopique, où celles-ci sont de l'ordre de l'unité. Sauf exception où une autre unité ou système d'unités sont jugés plus adaptés, les grandeurs présentées dans ce mémoire se baseront sur le système SI.

A.2 Le système d'unités CGS

Le système d'unités CGS a été introduit formellement par la British Association for the Advancement of Science en 1874. Les unités principales de ce système sont le centimètre pour la longueur, la gramme pour la masse, la seconde pour le temps et le Biot pour l'intensité électrique (d'où la sigle CGS). Ce système devint très répandu au cours du siècle XIX parmi les scientifiques travaillant dans des laboratoires, car il était bien adapté aux grandeurs mesurées (longueurs de l'ordre de grandeur du centimètre et masses de l'ordre de grandeur du gramme).

Celui-ci était subdivisé en unités électrostatiques (e.s.u) adaptées à l'étude de l'électricité et en unités électromagnétiques (e.m.u) adaptées à l'étude du magnétisme. Ces deux sous-systèmes furent regroupés pour donner naissance au système d'unités Gaussien qui reprenait le système électrostatique pour les grandeurs de type électrique, et le système électromagnétique pour les grandeurs de type magnétique.

Dans la pratique, beaucoup de données spectroscopiques sont encore présentées en unités CGS, surtout dans les pays anglo-saxons.

Une propriété intéressante découle du fait que certaines grandeurs couramment utilisées en électromagnétisme ont une valeur unitaire en employant les unités du système CGS. Ainsi on retrouve pour la perméabilité magnétique du vide et la perméabilité électrique du vide $\frac{4\pi\mu_0}{c^2} = 1$ et $4\pi\epsilon_0 = 1$ respectivement.

L'avantage de ce type de propriétés sera discuté dans la prochaine section, appliqué au système d'unités Atomique.

A.3 Le système d'unités Atomique

En mécanique quantique, des quantités la constante de Dirac \hbar , la masse de l'électron m_e , et la charge élémentaire e sont communément rencontrées. Puisque ces constantes ont des valeurs très réduites dans le système SI, un risque important de débordement numérique existe. Il devient alors approprié de trouver un système numérique où ces valeurs seraient le plus proches de l'unité.

Le système d'unités atomique devient alors un système très approprié pour exprimer ce type de quantités. Dans ce système, tout est rapporté aux différentes caractéristiques de l'atome d'hydrogène.

L'unité de longueur, exprimée en Bohrs, correspond au rayon classique de l'orbitale électronique fondamentale $1s$, l'unité de vitesse correspond à la vitesse classique de l'électron sur l'orbitale $1s$, l'unité de temps correspond au rapport de la longueur sur la vitesse, l'unité de charge correspond à la charge élémentaire e de l'électron, l'unité de masse correspond à la masse m_e d'un électron, et finalement l'unité d'énergie, exprimée en Hartrees, correspond à l'énergie potentielle de l'orbitale électronique $1s$.

On vérifie alors que les quantités \hbar , m_e , e et $4\pi\epsilon_0$, fréquemment rencontrées dans des expressions employées pour des calculs au niveau atomique ont une valeur unitaire dans ce nouveau système. Il devient alors beaucoup plus aisé de

résoudre des équations comme l'équation de Schrödinger radiale d'une molécule atomique puisque dans ce nouveau système d'unités on obtient l'équivalence

$$-\frac{\hbar^2}{2m} \frac{\partial^2 \psi_v(r)}{\partial r^2} + V_e \psi_v(r) = E \psi_v(r)$$

$$\Leftrightarrow -\frac{1}{2m} \frac{\partial^2 \psi_v(r)}{\partial r^2} + V_e \psi_v(r) = E \psi_v(r)$$

Ici les valeurs de la masse m et du potentiel V_e seront de l'ordre de grandeur de l'unité, et la résolution numérique de l'équation de Schrödinger s'en trouvera facilitée.

A.4 Autres unités employées

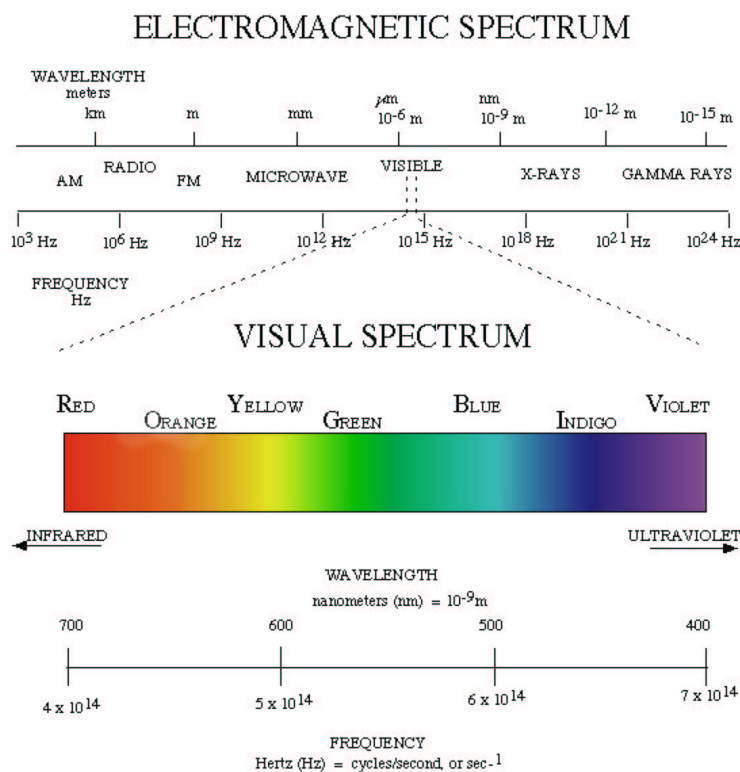


FIG. A.1 – Spectre électromagnétique

En dehors des trois systèmes déjà étudiés, d'autres grandeurs sont utilisées en spectroscopie en fonction de la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique étudié. Le spectre électromagnétique étant très étendu, la longueur d'onde varie de presque vingt puissances de dix, depuis les ondes radio aux longueurs d'onde de plusieurs kilomètres, aux rayons gamma aux longueurs d'onde de moins de 10^{-15} m.

Dans la partie radio du spectre ($\lambda > 10^{-4}$ m) il est plus commun de se référer à la fréquence de l'onde plutôt qu'à sa longueur d'onde. Les différentes classes d'ondes radio (AM, FM et microondes) sont mesurées en unités kHz, MHz et GHz respectivement.

Dans la partie infrarouge lointain du spectre, on se réfère à la longueur d'onde du rayonnement en micromètres (μm). Pour la partie proche-infrarouge, visible et proche-ultraviolet, la longueur d'onde est exprimée en nanomètres (nm) ou Ångstrom (10^{-10} m).

Pour la partie ultraviolet lointain, puis la partie rayons X et rayons γ où la longueur d'onde du rayonnement peut devenir inférieure à 1 Å, on préfère utiliser des unités d'énergie plutôt que de unités de longueur d'onde. Dans ce cas, l'unité employée est l'électron volt¹ (eV). Pour les rayonnements fortement énergétiques, on emploie l'unité keV, MeV et GeV.

Pour les simulations spectrales, il a été choisi d'employer le nombre d'onde exprimé en centimètres inverses² (cm^{-1}). En effet, cette unité est communément utilisée pour quantifier l'énergie des différents niveaux quantiques d'une espèce (puisque on peut associer une énergie à un rayonnement de longueur d'onde déterminée). Ainsi, elle se révèle très pratique pour des simulations spectrales puisque le nombre d'onde du rayonnement émis/absorbé lors d'une transition entre deux états quantiques correspond simplement au différentiel entre les nombres d'onde de ces deux états (cette unité est ici préférée à la longueur d'onde qui correspond à l'inverse de ce différentiel).

Le rayonnement mesuré expérimentalement s'exprime en longueur d'onde. Cette unité de mesure sera ici exprimée en Ångstroms, unité adaptée à la région visible du spectre qui est principalement étudiée dans ce mémoire.

Finalement, pour les calculs de puissance volumique ou surfacique de rayonnement émise ou absorbée, l'unité de longueur adoptée sera le centimètre, qui se révèle adapté aux ordres de grandeur de rayonnement de ce type de plasmas.

A.4.1 Unités d'énergie employées en mécanique quantique

Plusieurs unités d'énergie sont retrouvées en mécanique quantique, et il est souvent très utile de pouvoir convertir une grandeur d'énergie entre ces différents types d'unités.

Le tableau A.4.1 présente les conversions entre quatre différentes unités susceptibles d'être rencontrées pour quantifier les différents niveaux d'énergie d'une espèce: le joule (unité SI), le Hartree (unité atomique), le centimètre inverse et l'électron volt. Ces deux dernières unités définissent aussi une quantité d'énergie puisque d'après la relation de Planck ($\Delta E = h\nu$) on retrouve une correspondance entre nombre d'onde et énergie, et que l'électronvolt correspond à l'énergie acquise par un électron lorsqu'il est soumis à un champ électrique de 1 V entre deux plaques infinies éloignées de 1 m.

1. qui correspond à l'énergie acquise par un électron lorsqu'il est soumis à un champ électrique de 1 V

2. ce qui correspond à l'ancienne unité CGS, le Kaiser ($1 \text{ K} = 1 \text{ cm}^{-1}$)

	J	cm ⁻¹	eV	Hr
J	-	5.034 117 20(86) × 10 ²²	6.241 509 47(53) × 10 ¹⁸	2.293 712 57(39) × 10 ¹⁷
cm ⁻¹	1.986 445 61(34) × 10 ⁻²³	-	1.239 841 91(11) × 10 ⁻⁴	4.556 335 252 760(30) × 10 ⁻⁶
eV	1.602 176 53(14) × 10 ⁻¹⁹	8065.479(21)	-	3.674 932 45(31) × 10 ⁻²
Hr	4.359 744 17(75) × 10 ⁻¹⁸	2.194 746 313 705(15) × 10 ⁵	27.211 396 1(81)	-

TAB. A.1 – *Correspondance entre unités d'énergie*

A.5 Unités fondamentales et facteurs de conversion entre les différents systèmes décrits

Les différentes unités fondamentales de chaque système, ainsi que les facteurs de conversion vers le système international sont présentées ici.

Le tableau A.5 présente les unités principales de chaque système. L'unité de température est le Kelvin (*K*) pour les trois systèmes d'unités.

	Longueur	Masse	Temps	Courant
SI	mètre (m)	kilo (k)	seconde (s)	ampère (A)
CGS	centimètre (cm)	gramme (g)	seconde (s)	biot (Bi)
UA	bohr (a0)	masse electron (m _e)	temps u.a (t0)	intensité u.a (I0)
	Charge Électrique	Énergie	Dipole Électrique	Action
SI	coulomb (C)	joule (J)	coulomb-mètre (C m)	-
CGS	franklin (Fr)	erg (erg)	debye (D)	-
UA	charge élémentaire (e)	hartree (Hr)	dipole électrique (ea0)	dirac (ħ)

TAB. A.2 – *Correspondance des unités élémentaires pour les trois systèmes d'unités*

Le tableau A.5 présente les conversions des différentes unités fondamentales des systèmes non-SI vers le système SI. Il représente une référence utile lorsqu'il est nécessaire de convertir des données spectroscopiques d'un système d'unités à un autre.

A.6 Quelques facteurs de conversion utiles

Dans la littérature rencontrée en spectroscopie, différents types d'unités spectrales coexistent, et il est important de connaître précisément les facteurs de conversion entre ces différents types d'unités. Ainsi, les trois types d'unités plus couramment rencontrées sont :

1. La fréquence ν exprimée en Hz. Cette unité à l'avantage d'être indépendante de la vitesse de la lumière c (par rapport à la différence d'énergie d'une transition), et d'être indépendante de l'indice optique considéré.
2. La longueur d'onde λ exprimée en m qui est plutôt adaptée à l'étude spectrale de rayonnement mesuré expérimentalement³. Cette unité dépend

3. on retrouve plutôt des unités Å, nm, ou μm selon les régions spectrales étudiées

Système	Unité	Valeur en Unités SI
U.A	bohr (a0)	$5.291\ 772\ 108(18)\times 10^{-11}$ m
U.A	hartree (Hr)	$4.359\ 744\ 17(75)\times 10^{-18}$ J
U.A	temps U.A (t0)	$2.418\ 884\ 326\ 505(16)\times 10^{-17}$ s
U.A	intensité U.A (I0)	$6.623\ 617\ 82(57)\times 10^{-3}$ A
U.A	dipole électrique U.A (ea0)	$8.478\ 353\ 09(73)\times 10^{-30}$ C m
CGS	erg	1×10^{-7} J
CGS	biot (Bi)	10 A
CGS	debye (D)	$3.335\ 641\times 10^{-30}$ C m (10^{-18} esu cm)
Autre	electron volt (eV)	$1.602\ 176\ 53(14)\times 10^{-19}$ J

TAB. A.3 – Conversions d'unités vers le système SI

de la vitesse de la lumière c par rapport à la différence d'énergie d'une transition.

- Le nombre d'onde $\bar{\nu}$ exprimée en cm^{-1} qui, pour des raisons historiques est la plus utilisée pour quantifier les différents niveaux d'énergie d'une espèce atomique et moléculaire, et qui pour cette raison a été utilisée dans le code SESAM. Cette unité dépend également de la vitesse de la lumière c par rapport à la différence d'énergie d'une transition.

La relation entre ces trois quantités s'écrit:

$$\Delta E = h\nu = 100hc\bar{\nu} = \frac{hc}{\lambda} \quad (\text{A.1})$$

Le facteur de conversion des grandeurs exprimées en fonction de ces trois unités s'écrit alors:

$$X_{\bar{\nu}}d\bar{\nu} = X_{\nu}d\nu = X_{\nu}|d(100c\bar{\nu})| = 100cX_{\nu}d\bar{\nu} \quad (\text{A.2})$$

$$X_{\lambda}d\lambda = X_{\nu}d\nu = X_{\nu}|d\left(\frac{c}{\lambda}\right)| = \frac{c}{\lambda^2}X_{\nu}d\lambda \quad (\text{A.3})$$

Annexe B

Structure Interne des Espèces Atomiques et Moléculaires

La détermination des différents états possibles pour une espèce et le calcul de leurs niveaux d'énergie a une grande importance sur les processus de peuplement de ces différents états, mais aussi sur le rayonnement émis ou absorbé lors des transitions entre ces différents états. Ce chapitre nous présente ainsi les relations utiles au calcul de ces grandeurs.

B.1 Description quantique des états d'une espèce atomique ou moléculaire

La théorie quantique, utilisée pour déterminer au niveau microscopique les différentes configurations internes des espèces présentes au sein d'un gaz, repose sur les deux postulats de *Bohr* :

1. Une système ne peut exister que dans des états d'énergie *quantifiés*.
2. Les processus d'émission ou d'absorption de rayonnement ne peuvent se produire qu'au cours de la transition entre deux états d'énergie de ce système. La fréquence du rayonnement émis ou absorbé dépend de la différence entre ces deux états d'énergie selon la loi de *Planck* : $\Delta E = h\nu$.

Nous nous intéresserons ici en priorité au premier de ces postulats, les conséquences du deuxième postulat étant abordées au chapitre 2.

Depuis les travaux de *de Broglie*, il est admis que tout mouvement d'un système de masse m à une vitesse v peut être assimilé à une onde de longueur :

$$\lambda = \frac{h}{mv} \quad (\text{B.1})$$

En prenant en compte l'Eq. B.1 et en utilisant les bases de la mécanique ondulatoire *Schrödinger* détermina la relation qui s'écrit sous sa forme stationnaire¹:

$$\nabla^2\psi + \frac{8\pi^2m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \quad (\text{B.2})$$

où V définit le potentiel appliqué au système par les lois de force usuelles. Cette équation peut être réécrite sous une forme plus compacte

$$H\psi = E\psi \quad \text{avec} \quad H = -\frac{h^2}{8\pi^2m}\nabla^2 + V \quad (\text{B.3})$$

où H désigne le hamiltonien du système.

L'équation de Schrödinger est ainsi une équation différentielle qui admet une solution avec des valeurs propres E et des vecteurs propres ψ . Les valeurs propres correspondent aux valeurs des niveaux d'énergie du système, les vecteurs propres aux distributions de probabilités du système dans l'espace, d'après le postulat de *Born*. Dans notre cas d'étude, on s'intéressera au calcul des niveaux d'énergie E .

B.1.1 L'approximation de Born-Oppenheimer

Lorsque l'on étudie un système composé d'un atome ou d'une molécule constituée d'atomes de masse m_j entourés de leur cortège électronique, l'équation de Schrödinger du système s'écrit:

$$\frac{1}{m_e} \sum_i^n (\nabla_{el}^2)_i + \sum_j^N \frac{1}{m_j} (\nabla_{nuc}^2)_j + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - V)\psi = 0 \quad (\text{B.4})$$

En tirant avantage du fait que la masse des noyaux de la molécule est largement supérieure à la masse de ses électrons, Born et Oppenheimer [1] émirent l'hypothèse de la séparabilité du mouvement des électrons et du mouvement du noyau. Le mouvement des électrons s'effectue sous le champ d'un noyau fixe et l'action d'un potentiel V_{el} (fonction des coordonnées des différents électrons x_i, y_i, z_i), et le mouvement du noyau s'effectue sous l'action d'un potentiel $E_{el} + V_{nuc}$ où V_{nuc} représente le potentiel de Coulomb du noyau. Cette séparabilité de ces deux types de mouvements implique l'expression suivante pour la fonction d'onde solution :

$$\psi = \psi_{el}(\dots, (x_{el})_i, (y_{el})_i, (z_{el})_i, \dots) \psi_{nuc}(\dots, (x_{nuc})_j, (y_{nuc})_j, (z_{nuc})_j, \dots) \quad (\text{B.5})$$

où ψ_{el} et ψ_{noy} représentent les fonctions d'onde solutions des équations :

1. On ne s'intéresse dans le cadre de notre étude qu'aux états stationnaires d'une espèce atomique ou moléculaire.

$$\sum_i^n (\nabla_{el}^2)_i + \frac{8\pi^2 m_e}{h^2} (E_{el} - V_{el}) \psi_{el} = 0 \quad (\text{B.6a})$$

$$\sum_j^N \frac{1}{m_j} (\nabla_{nuc}^2)_j + \frac{8\pi^2}{h^2} (E - E_{el} - V_{nuc}) \psi_{el} = 0 \quad (\text{B.6b})$$

Si on substitue l'expression B.5 dans l'Eq. B.4, en prenant en compte les Eqs. B.6a et B.6b, on vérifie que l'Eq. B.4 ne peut être satisfaite que si les termes :

$$\sum_j^N \frac{2}{m_j} \left\{ \begin{aligned} & \frac{\partial \psi_{el}}{(\partial x_{nuc})_j} \frac{\partial \psi_{nuc}}{(\partial x_{nuc})_j} + \frac{\partial \psi_{el}}{(\partial y_{nuc})_j} \frac{\partial \psi_{nuc}}{(\partial y_{nuc})_j} + \frac{\partial \psi_{el}}{(\partial z_{nuc})_j} \frac{\partial \psi_{nuc}}{(\partial z_{nuc})_j} \\ & + \psi_{nuc} \nabla_{nuc_j} \psi_{el} \end{aligned} \right\} \quad (\text{B.7})$$

peuvent être négligés. Plus concrètement, cette approche implique que la variation de la fonction d'onde des électrons ψ_{el} en fonction de celle de la distance internucléaire est suffisamment lente et que les dérivées premières et secondes $\frac{\partial \psi_{el}}{(\partial x_{nuc})_j}, \dots, \frac{\partial^2 \psi_{el}}{(\partial x_{nuc})_j^2}, \dots$ peuvent être négligées. Born et Oppenheimer ont justement démontré que cette approximation était habituellement satisfaite. En résumé, cette approximation justifie la séparabilité de la fonction d'onde totale du système en fonction du produit de la fonction d'onde des électrons et de celle du noyau ($\psi = \psi_{el} \cdot \psi_{nuc}$). D'autre part, il est possible de considérer que les mouvements du noyau ont lieu sous l'action d'un potentiel d'où $E_{el} + V_{nuc}$.

B.2 Structure des espèces atomiques

Outre les degrés de liberté de translation du noyau, les seuls degrés de liberté supplémentaires d'un système atomique correspondent aux différentes configurations possibles de son cortège électronique. Il s'avère alors nécessaire dans ce cas de bien définir les configurations électroniques qui peuvent être obtenues au niveau de l'atome, et de quantifier le niveau d'énergie de chacune de ces configurations en résolvant l'équation de Schrödinger de ce système. On sait d'après les règles de la mécanique quantique que chaque électron possède un moment cinétique orbital de nombre quantique l , et un moment cinétique de spin de nombre quantique s . Plusieurs approximations existent alors pour déterminer les interactions électrostatiques du cortège électronique, chargé négativement, avec le noyau, chargé positivement, en tenant en compte des moments cinétiques de chaque électron.

B.2.1 Structure électronique

Les électrons en rotation autour de l'atome sont repartis en couches qui sont définies par l'ensemble des électrons ayant le même nombre quantique principal n . Ces couches sont elles-mêmes réparties en sous-couches, définies par l'ensemble des électrons ayant le même nombre quantique principal n et le même nombre quantique orbital l .

Le principe d'exclusion de Pauli impose le nombre maximum d'électrons que peut contenir une sous-couche (n, l) . Celui-ci est égal à $2(2l + 1)^2$ et la configuration est dite paire (respectivement impaire) si $\sum_i l_i$ est un nombre pair (respectivement impair). La valeur du nombre quantique orbital l est conventionnellement représentée par une lettre romane minuscule (cf. tableau B.1)

l	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	...
notation	s	p	d	f	g	h	i	k	l	m	n	...

TAB. B.1 – Notation spectroscopique du nombre quantique orbital l

Approche de champ central

La notation introduite précédemment est suffisante lorsque l'on se place dans une approche de champ central, c'est à dire quand l'atome est représenté comme une combinaison d'orbitaux mono-électroniques, en négligeant les interactions entre les différents électrons.

La configuration électronique de l'atome d'azote s'écrit par exemple :

$$N \text{ (7 électrons)} : (1s)^2(2s)^2(2p)^3$$

Ce qui signifie que 2 électrons sont présents dans une orbite-s au premier niveau, 2 électrons sont présents dans une orbite-s au deuxième niveau, et 3 électrons sont présents dans une orbite-p au deuxième niveau.

Couplage L–S

Si on se place dans une approche autre que celle du champ central, il faut introduire des variables supplémentaires représentant les termes de moment globaux au niveau de l'atome. Ainsi on voit apparaître le terme du moment orbital total \vec{L} et le terme de spin total \vec{S} .

Les normes de ces vecteurs s'écrivent respectivement :

$$|\vec{L}| = \sqrt{L(L+1)}\hbar$$

$$|\vec{S}| = \sqrt{S(S+1)}\hbar$$

les nombres quantiques L et S prenant les valeurs³:

$$L = 0, 1, 2, 3, \dots = S, P, D, F, \dots$$

$$S = 0, \frac{1}{2}, 1, 1\frac{1}{2}, \dots$$

2. Le nombre quantique magnétique de spin peut prendre les valeurs $\pm \frac{1}{2}$ et il existe $2l + 1$ valeurs possibles pour le nombre quantique magnétique orbital $(-l, -l + 1, \dots, l)$.

3. La notation spectroscopique du nombre quantique L correspond à celle du nombre quantique l en majuscules.

le moment angulaire total \vec{J} de l'atome étant donné alors par $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$.

L'approche la plus communément employée est celle du couplage L-S où les interactions spin-orbite sont traitées comme des perturbations par rapport au modèle du champ central. Ceci suppose un couplage faible entre moments cinétique orbital et de spin.

Les notations des différentes configurations électroniques sont les mêmes que pour l'approximation de champ central, à la différence près que les états sont définis par des lettres majuscules.

L'état électronique complet est alors désigné par une description des états des électrons individuels et un symbole (^{2S+1}L) indiquant la structure complète.

La configuration électronique de l'atome d'azote présentée auparavant devient alors :

$$N \text{ (7 électrons): } (1s)^2(2s)^2(2p)^3 \quad {}^4S$$

où le terme 4S indique que le moment angulaire total L est nul, comme indiqué par le symbole S , et que le spin total S est de $1\frac{1}{2}$, comme indiqué par la multiplicité de spin 4 placée en exposant.

De même, la configuration électronique d'un état excité de l'atome d'azote s'écrira:

$$N \text{ (7 électrons): } (1s)^2(2s)^2(2p)^2(3p)^1 \quad {}^4P$$

Autres approches de couplage

Le couplage L-S s'applique préférentiellement à la représentation des premiers états d'un atome de nombre atomique Z peu élevé. Lorsque l'on étudie les états plus excités ou encore les états d'atomes plus lourds, on observe un couplage plus fort entre les moments cinétiques orbitaux et de spin pour chaque électron. On passe dans ce cas progressivement vers un couplage dit de type j-j. \vec{j} représente le moment cinétique électronique tel que $\vec{j} = \vec{l} + \vec{s}$, et on a $\vec{J} = \sum \vec{j}$. Le passage d'un couplage de type L-S vers un couplage de type j-j est désigné de couplage j-l. On trouve un exemple de passage progressif d'un couplage L-S à un couplage j-j dans le cadre du calcul des configurations électroniques de l'atome d'Argon.

B.2.2 Calcul des énergies de niveaux électroniques

En tenant compte de l'hypothèse de Born-Oppenheimer, l'hamiltonien du système atome-électrons peut être séparé en deux parties :

$$H_{er} = (H_{er})_0 + (H_{er})_1 \quad \text{avec} \quad (H_{er})_1 \ll (H_{er})_0 \quad (\text{B.8})$$

où $(H_{er})_0$ est le développement à l'ordre 0 de H_{er} et correspond à l'approximation de champ central déjà décrite. $(H_{er})_1$ correspond au développement à l'ordre 1 de H_{er} , et prend en compte les perturbations des énergies. L'expression de deux hamiltoniens s'écrit alors [2] :

$$(H_{er})_0 = \sum_i^n \left[-\frac{\hbar^2}{8\pi^2 m_e} \nabla_i^2 + V(r_i) \right] \quad (\text{B.9a})$$

$$(H_{er})_1 = \sum_i^n \left[-V(r_i) - \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_i} \right] + \sum_i \sum_{j=i+1} \frac{Zq_e^2}{4\pi\epsilon_0 r_{i,j}} \quad (\text{B.9b})$$

où le premier terme de $(H_{er})_0$ correspond à l'énergie cinétique de l'électron i et le deuxième terme à l'énergie potentielle de l'électron dans le champ central créé par le noyau et les autres électrons; et où le premier terme de $(H_{er})_1$ correspond à l'énergie potentielle de l'électron i dans le champ créé par le noyau, et le deuxième terme à l'énergie de répulsion coulombienne entre l'électron i et l'électron j .

Les différentes interactions atome-électron et électron-électron sont schématisées dans la Fig. B.1

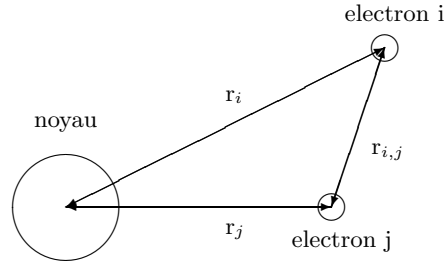


FIG. B.1 – Interactions atome-électrons

Dans le cadre de la résolution de ce système d'équations, on peut noter que le potentiel $V(r_i)$ est obtenu à partir de calculs de structure atomique, et que l'on observe le comportement asymptotique suivant pour la fonction $Z(r_i)$:

$$\begin{aligned} r_i \rightarrow 0 Z(r_i) &\simeq Z \\ r_i \rightarrow \infty Z(r_i) &= 1 \text{ atome neutre} \\ &= n \text{ atome } (n-1) \text{ fois ionisé} \end{aligned}$$

Structure fine et approches dans chaque couplage

Lorsque l'on prend en compte les interactions de spin-orbite, on introduit la contribution H_{SO} au hamiltonien total:

$$H_{SO} = \sum_i \xi(r_i) \vec{l}_i \cdot \vec{s}_i \quad (\text{B.10})$$

où $\xi(r_i)$ dépend des coordonnées radiales de l'électron.

On observe alors dans l'approche de couplage **L-S**:

$$H_{SO} \ll (H_{er})_1 \ll (H_{er})_0$$

et dans l'approche de couplage $\mathbf{j}-\mathbf{j}$:

$$(H_{er})_1 \ll H_{SO} \ll (H_{er})_0$$

Dans la pratique, les calculs de niveaux d'énergie électroniques sont assez complexes et fastidieux, et des bases de données proposent des listes de niveaux électroniques plus ou moins précises pour chaque espèce atomique (cf. chapitre 2).

Calcul des niveaux d'énergie des niveaux proches de la limite d'ionisation

Pour les hauts nombres quantiques principaux ($n \geq 7 - 8$) l'espacement entre les différents niveaux d'énergie tend à devenir plus faible, et à dépendre uniquement du nombre quantique principal n . L'évolution des différents niveaux d'énergie devient alors identique à celle d'un atome hydrogénoïde et peut être exprimée par une série de Ritz-Rydberg [3] :

$$E_n = E_i - \frac{Ry}{\left(n + A + \frac{B}{n^2}\right)^2} \quad (\text{B.11})$$

où A et B sont des variables ajustables selon l'espèce atomique.

Le poids statistique de ces niveaux supplémentaires est donné par la relation :

$$g_n = 2n^2 g_i \quad (\text{B.12})$$

où $2n^2$ représente le poids statistique des niveaux d'énergie d'un atome d'hydrogène et g_i représente le poids statistique du "coeur" de l'atome qui est équivalent au poids statistique du niveau fondamental de l'ion créé lors de l'ionisation de l'espèce considérée [4].

On obtient alors un nombre infini de niveaux d'énergie (puisque la série de Rydberg exprimée par l'Eq. B.11 converge vers l'énergie d'ionisation de l'atome). Ceci est irréaliste, et il faut alors prendre en compte l'abaissement du potentiel d'ionisation de l'atome dû à l'interaction avec les particules chargées environnantes [5]. L'abaissement ΔE de l'énergie d'ionisation de l'espèce atomique étudiée se calcule dans une première approche (espèces neutres et ions immobiles) en fonction de la densité électronique n_e et température T du gaz environnant :

$$\Delta E_i = \frac{1}{4\pi} q_e^3 \sqrt{\frac{n_e}{\epsilon_0 k_B T}} \quad (\text{B.13})$$

et l'atome sera ionisé dès que le nombre quantique n_{max} sera atteint :

$$E_{n_{max}+1} > E_i - \Delta E_i$$

Pour une trajectoire d'entrée atmosphérique typique, on a $n_e = 10^{16} \text{ m}^{-3}$ et $T = 5000 \text{ K}$. L'abaissement de potentiel est dans ce cas de $\Delta E_i = 0.23 \text{ cm}^{-1}$. Si on fixe A et B à 1 on obtient $n_{max} = 680$. pour le nombre quantique principal n .

B.3 Structure des espèces diatomiques

Une espèce diatomique possède, en plus de ses degrés de liberté de translation et électroniques, des degrés de liberté de vibration et de rotation. En effet, par rapport à une espèce monoatomique, une espèce diatomique peut aussi posséder un mouvement de vibration et un mouvement de rotation (voir Fig. B.2⁴).

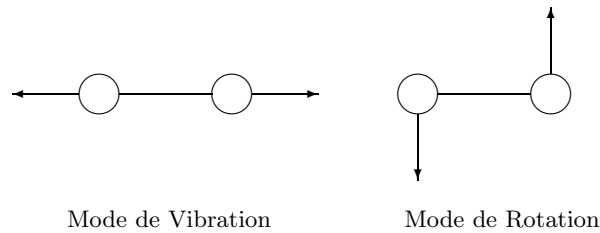


FIG. B.2 – Modes de vibration et de rotation d'une molécule diatomique

A l'inverse des différentes configurations électroniques qu'une espèce atomique ou moléculaire peut considérer, les énergies différents niveaux de vibration et de rotation qu'une molécule peut considérer peuvent être exprimées assez simplement en fonctions des nombres quantiques de vibration v et de rotation J . Ces expressions peuvent être déterminées en résolvant l'équation de Schrödinger (Eq. B.2) pour chaque cas de figure (vibration ou rotation).

B.3.1 Structure quantique de vibration et de rotation

Mode de vibration

On admet dans une première approche que le mouvement de vibration de la molécule est harmonique. Dans le cadre de la mécanique classique, un mouvement de vibration de ce type est induit par une force F proportionnelle à l'écart $r - r_e$ à la distance internucléaire d'équilibre r_e et dirigée vers la position d'équilibre. Comme la force appliquée à un système F est exprimée comme la dérivée négative de son potentiel V , on obtient :

$$V = - \int F = - \int -k(r - r_e) = \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \quad (\text{B.14})$$

En insérant ce potentiel dans l'équation de Schrödinger et en se plaçant dans un repère unidimensionnel (axe $(r - r_e)$) on obtient :

$$\frac{d^2\psi}{d(r - r_e)^2} + \frac{8\pi^2\mu_{i,j}}{h^2} \left(E - \frac{1}{2}k(r - r_e)^2 \right) \psi = 0 \quad (\text{B.15})$$

où μ désigne la masse réduite du système.

Cette équation admet des solutions aux valeurs propres :

4. Les vecteurs représentant les vitesses de chaque noyau.

$$E(v) = \frac{h}{2\pi} \sqrt{\frac{k}{\mu_{i,j}}} \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.16})$$

soit en unités cm^{-1}

$$G(v) = \frac{E(v)}{hc} = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) \quad (\text{B.17})$$

Dans la pratique, le mouvement de vibration est anharmonique, et des ordres supérieurs sont employés pour décrire les énergies de chaque niveau de vibration. L'énergie d'un niveau de vibration v est donnée par l'expression :

$$G(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \quad (\text{B.18})$$

l'espacement des niveaux d'énergie de vibration consécutifs diminuant à mesure que le nombre quantique de vibration v augmente.

Mode de rotation

On représente la molécule comme un rotateur rigide. Dans le cadre d'un mouvement de rotation de moment constant, le système n'est soumis à aucune force externe, d'où on a $V = 0$. L'équation de Schrödinger devient alors

$$\frac{d^2\psi}{dx^2} + \frac{d^2\psi}{dy^2} + \frac{d^2\psi}{dz^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} E\psi = 0 \quad (\text{B.19})$$

avec $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ maintenu constant.

Cette équation admet des solutions aux valeurs propres :

$$E(J) = \frac{h^2 J(J+1)}{8\pi^2 \mu_{i,j} r^2} \quad (\text{B.20})$$

soit en unités cm^{-1}

$$F(J) = \frac{E(J)}{hc} = \frac{hJ(J+1)}{8\pi^2 c\mu r^2} = BJ(J+1) \quad (\text{B.21})$$

Dans la pratique, le mouvement de rotation est soumis à des effets de distorsion centrifuge, et des ordres supérieurs sont employées pour décrire les énergies de chaque niveau de vibration. L'énergie d'un niveau de vibration J est alors donnée par l'expression :

$$F(J) = B(J(J+1)) - D(J(J+1))^2 - H(J(J+1))^3 \quad (\text{B.22})$$

l'espacement des niveaux d'énergie de rotation consécutifs augmentant à mesure que le nombre quantique de rotation J augmente.

Separabilité des mouvements de vibration et rotation

Dans la pratique, les mouvements de vibration et de rotation d'une molécule se produisent simultanément. Or, lorsque la molécule atteint des niveaux de vibration v plus élevés, sa distance internucléaire r augmente par rapport à sa distance d'équilibre r_e sous l'influence des effets d'anharmonicité de la vibration. Comme la constante de rotation B dépend de la distance internucléaire r selon l'Eq. B.21, la constante B va dépendre du niveau de vibration v de la molécule et va diminuer pour des valeurs plus élevées de v (puisque r augmente dans ce cas). Ceci est aussi vrai pour les autres constantes de distortion centrifuge D et H

La dépendance vibrationnelle des constantes B_v , D_v s'écrit

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

$$D_v = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2} \right) + \dots$$

La séparabilité des mouvements de vibration et de rotation peut toutefois être satisfaite. Ainsi les fonctions d'onde solution pour une molécule en mouvement simultané de vibration et de rotation s'écrivent dans un repère Eulerien [3] :

$$\psi = \frac{1}{r} \psi_{vib}(r - r_e) \psi_{rot}(\vartheta, \varphi) \quad (\text{B.23})$$

Pour des valeurs plus élevées du nombre de rotation J , même si la séparabilité des mouvements de vibration et de rotation tient encore lieu, on vérifie alors que les fonctions d'onde solution du mouvement de vibration $\psi_{vib}(r - r_e)$ sont alors remplacées par des fonction d'onde similaires qui ont une légère dépendance par rapport au nombre quantique de rotation J .

B.3.2 Structure électronique

Les noyaux atomiques sont maintenus en cohésion grâce à leur nuage électronique, puisque les noyaux chargés positivement se repoussent mutuellement.

De plus, en prenant en compte l'hypothèse de Born–Oppenheimer, l'énergie (cinétique et potentielle) des électrons, donc de l'état électronique dépendra de la distance internucléaire momentanée r . Cette variation sera bien entendu différente pour chaque configuration électronique. On trace alors les différentes courbes de potentiel électroniques en fonction de la distance internucléaire r .

En observant les différentes courbes de potentiel reconstruites par la méthode RKR (voir annexe D) et tracées pour la molécule cyanogène CN sur la Fig. B.3, on vérifie aisément que certaines configurations d'énergie sont stables (le potentiel admet un minimum local), et d'autres ne le sont pas (le potentiel entièrement répulsif entraîne la dissociation de la molécule).

Moment angulaire orbital total

Par rapport au mouvement des électrons autour d'un atome qui prend place dans un champ de force symétrique, le champ de force autour d'une molécule

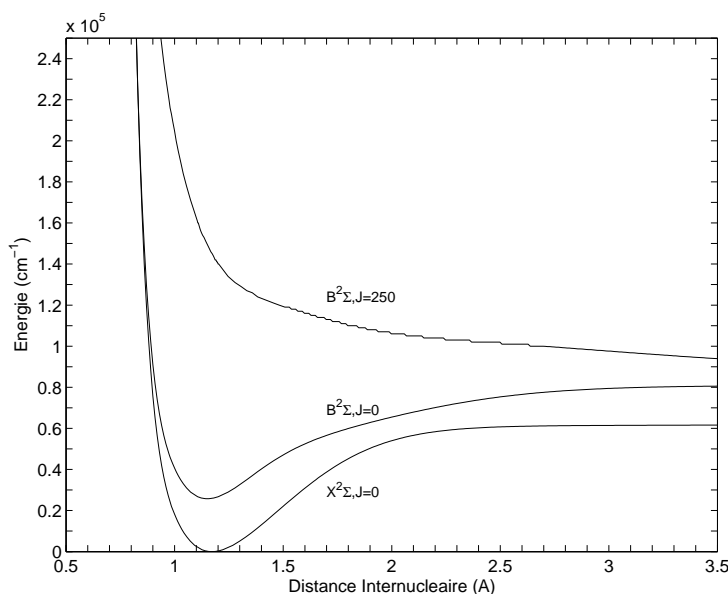


FIG. B.3 – Courbes de potentiel de la molécule CN

diatomique n'est symétrique qu'autour de l'axe de la molécule. Ainsi, seule la composante axiale du moment angulaire orbital total \vec{L} (défini à l'identique de la section B.2.1) reste constante. La composante du moment angulaire électronique orbital total le long de l'axe internucléaire est donnée par le vecteur $\vec{\Lambda}$, sa norme étant donnée par $|\vec{\Lambda}| = \Lambda\hbar$, le nombre quantique Λ pouvant prendre les valeurs $\Lambda = 0, 1, 2, \dots, L$

Les états électroniques d'une molécule sont définis par le nombre quantique Λ à l'identique du nombre quantique L qui est utilisé dans le cas des atomes. Ainsi, pour $\Lambda = 0, 1, 2, 3$ on attribue les termes $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi$ (pour $L = 0, 1, 2, 3$ on utilise les termes S, P, D, F). Les états Π, Δ, Φ sont doublement dégénérés puisque la projection de \vec{L} sur l'axe internucléaire peut prendre deux directions (positive ou négative). Les états Σ sont non-dégénérés puisque $\vec{\Lambda} = 0$.

Moment angulaire de spin total

Similairement à la projection $\vec{\Lambda}$ du vecteur \vec{L} le long de l'axe internucléaire, la projection du moment de spin électronique total \vec{S} sur l'axe internucléaire est donnée par le vecteur $\vec{\Sigma}$ (à ne pas confondre avec l'état électronique Σ). Le nombre quantique Σ peut alors prendre les valeurs $\Sigma = S, S-1, S-2, \dots, -S$, ce qui implique que la dégénérescence des différents états de spin total S est de $2S+1$.

Moment angulaire total

Le moment angulaire total le long de l'axe internucléaire, noté $\vec{\Omega}$ est obtenu par l'addition des vecteurs $\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$, à l'identique du moment angulaire total \vec{J} d'un atome, qui résulte de la somme des vecteurs \vec{L} et \vec{S} . Toutefois, les vecteurs

$\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$ étant colinéaires, le nombre quantique du moment angulaire total le long de l'axe internucléaire est donné par $\Omega = \Lambda + \Sigma$.

Similairement au cas atomique dans l'approche L-S, l'état électronique d'une molécule diatomique est alors désigné par le symbole $(^{2S+1}\Lambda)$ indiquant la structure complète. La notation de l'état est précédée par une lettre cataloguant l'état. L'initiale X représente généralement l'état fondamental et A, B, C, \dots les états d'une multiplicité donnée. Les initiales a, b, c, \dots représentent alors des états d'une autre multiplicité.

La dégénérescence de cet état électronique est donnée par :

$$g_e = (2 - \delta_{0,\Lambda})(2S + 1) \quad (\text{B.24})$$

Propriétés de symétrie des fonctions d'onde

Les fonctions d'onde de chaque niveau quantique peuvent respecter certaines propriétés de symétrie. Ainsi si une onde change de signe lors d'une réflexion par rapport à un plan, elle est dite *antisymétrique*, sinon, elle est dite *symétrique*.

Pour une molécule diatomique, deux opérations de symétrie en particulier sont importantes :

- l'opération de symétrie par rapport à un plan passant par l'axe internucléaire. On désigne un état par $+$ ou $-$ selon que sa fonction d'onde est symétrique ou antisymétrique. Un état Σ^+ correspondra ainsi à un état électronique Σ dont les niveaux de rotation pairs sont positifs ($+$) et les niveaux de rotation impairs négatifs ($-$). Pour un état Σ^- ces relations se retrouvent inversées. Pour un état électronique $\Lambda > 0$, les niveaux de rotation sont dédoublés, donc l'un de ces niveaux sera positif et l'autre négatif. La distinction $+/-$ n'a plus lieu dans ce cas.
- la permutation des noyaux d'une molécule homonucléaire. On désigne un état par s ou a selon que sa fonction d'onde est symétrique ou antisymétrique dans l'espace rotationnel, et g (*gerade*) ou u (*ungerade*) selon que sa fonction d'onde est symétrique ou antisymétrique dans l'espace vibronique. Dans le cas d'une molécule homonucléaire, cette notation complète la précédente ($+/-$). Ainsi, pour une molécule homonucléaire, Σ_g^- désigne un état dont les niveaux de rotation positifs sont pairs et symétriques, et les niveaux de rotation négatifs sont pairs et antisymétriques. Σ_u^- désigne alors un état dont les niveaux de rotation positifs sont pairs et antisymétriques, et les niveaux de rotation négatifs sont pairs et symétriques.

Poids statistique de spin nucléaire des molécules homonucléaires

Le spin nucléaire d'une molécule n'induit aucun moment supplémentaire au sein de la molécule, et l'effet du spin nucléaire peut être complètement négligé dans le calcul des niveaux d'énergie et des fonctions d'onde de la molécule. Pour une molécule hétéronucléaire avec un noyau A et B , le poids statistique de spin nucléaire I de la molécule vaut $(2I_A + 1)(2I_B + 1)$. Néanmoins, dans le cas d'une molécule homonucléaire, le peuplement des niveaux d'énergie est conditionné par le poids statistique I . Dans le cas où celui-ci est entier (les noyaux

sont des *Bosons*), la fonction d'onde totale doit rester symétrique par rapport à l'opération des symétrie qui consiste à permuter les noyaux de la molécule (voir section B.3.2). Lorsque le spin nucléaire est demi-entier (les noyaux sont des *Fermions*), la fonction d'onde totale doit rester antisymétrique. Or il y a $(2I + 1)(I + 1)$ états symétriques de spin nucléaire (ortho) et $(2I + 1)I$ états antisymétriques (para). Le nombre d'états ortho et para est alors différent et le peuplement de ces niveaux différera selon que ceux-ci ont une fonction d'onde associée symétrique s ou antisymétrique a .

Ainsi, si I est entier, le poids statistique de spin nucléaire vaut $(2I + 1)(I + 1)$ pour un niveau symétrique (s), et vaut $(2I + 1)I$ pour un niveau antisymétrique (a). Si I est demi-entier, la règle est inversée. Le peuplement relatif des deux niveaux est présenté dans le tableau B.2

	niveau s	niveau a
I entier	$\frac{I+1}{2I+1}$	$\frac{I}{2I+1}$
I demi-entier	$\frac{I}{2I+1}$	$\frac{I+1}{2I+1}$

TAB. B.2 – Peuplement relatif des états s et a d'une molécule homonucléaire

B.3.3 Structure rovibronique

On a vérifié que les énergies électroniques, de vibration et de rotation (énergie rovibronique) de la molécule pouvaient être séparées, et que la fonction d'onde de la molécule pouvait être découpée en trois fonctions d'onde regroupant les termes électroniques, de vibration et de rotation en s'aidant de l'hypothèse de Born-Oppenheimer. On a alors en résumé :

$$\psi = \psi_{el} \times \psi_{vib} \times \psi_{rot}$$

L'énergie totale d'un état donné de la molécule s'écrit alors :

$$E_{e,v,J} = E_{el} + E_{vib} + E_{rot}$$

Avec

$$E_{el} \gg E_{vib} \gg E_{rot}$$

Soit plus en détail⁵ :

$$\begin{aligned} E_{e,v,J} &= T(e) + G(v) + F_v(J) \\ &= T(e) + \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \dots \\ &\quad + B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - H_v(J(J+1))^3 \end{aligned} \quad (\text{B.25})$$

5. Le terme de l'énergie électronique, souvent désigné par T_e est désigné par $T(e)$ dans ce mémoire pour éviter les confusions avec la température des électrons souvent désigné aussi par T_e .

Les coefficients de Klein–Dunham

L'emploi des coefficients de Klein–Dunham sous forme matricielle représente une méthode efficace pour la détermination des positions de niveaux, puisque elle évite la profusion de constantes spectroscopiques qui peuvent être souvent à l'origine d'erreurs d'interprétation. (Par exemple, la constante γ_e utilisée dans le calcul de B_v peut quelquefois être confondue avec la constante d'interaction spin-rotation γ).

Les positions de niveaux se calculent alors d'après la formule :

$$E_{e,v,J} = \sum_{i,j} Y_{ij} (v + 1/2)^i [F(J)]^j, \quad (\text{B.26})$$

Le formalisme proposé est consistant avec l'hamiltonien effectif de Zare [6]. D'autres formalismes peuvent exister [7], et il est nécessaire de vérifier quel est le formalisme employé lors de l'emploi de coefficients publiés.

La correspondance entre les développements spectroscopiques traditionnels et les coefficients de Klein–Dunham d'après le formalisme de Zare s'écrit :

$$G(v) = \sum_{i=0, \dots} Y_{i0} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = T(e) + \omega_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{B.27a})$$

$$- \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^3 + \dots$$

$$B_v = \sum_{i=0, \dots} Y_{i1} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = B_e - \alpha_e \left(v + \frac{1}{2}\right) \quad (\text{B.27b})$$

$$+ \gamma_e \left(v + \frac{1}{2}\right)^2 + \dots$$

$$D_v = - \sum_{i=0, \dots} Y_{i2} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i = D_e + \beta_e \left(v + \frac{1}{2}\right) + \dots \quad (\text{B.27c})$$

$$H_v = - \sum_{i=0, \dots} Y_{i3} \left(v + \frac{1}{2}\right)^i, \dots \quad (\text{B.27d})$$

La correspondance entre les coefficients de Klein–Dunham d'après le formalisme de Zare et les constantes spectroscopiques traditionnelles est présentée dans le tableau B.3.

L'emploi d'expansions de Klein–Dunham, à l'inverse des développements traditionnels, peut éviter des cas de figure où l'on néglige des corrections d'ordres plus élevés, induisant des décalages considérables entre positions de raies spectroscopiques mesurées et calculées [8].

La prise en compte d'une matrice de coefficients de Klein–Dunham avec des dimensions telles que $i = 10$ et $j = 7$ dans des routines employées pour le calcul de positions de lignes est suffisante pour permettre de prendre en compte la totalité des expansions polynomiales proposées dans la littérature. Cette conclusion résulte de l'analyse menée dans le cadre de ce mémoire concernant les différentes constantes spectroscopiques proposées dans la littérature pour

Y_{00}	$T(e)$	Y_{01}	B_e	Y_{02}	$-D_e$
Y_{10}	ω_e	Y_{11}	$-\alpha_e$	Y_{12}	$-\beta_e$
Y_{20}	$-\omega_e x_e$	Y_{21}	γ_e		
Y_{30}	$\omega_e y_e$	Y_{31}	δ_e		
Y_{40}	$\omega_e z_e$	Y_{41}	η_e		
Y_{50}	$\omega_e a_e$				
Y_{60}	$\omega_e b_e$				
Y_{70}	$\omega_e c_e$				

TAB. B.3 – Correspondance entre coefficients de Klein-Dunham et les constantes spectroscopiques traditionnelles

de différents systèmes radiatifs. Le calcul de positions de lignes par le code SESAM a ainsi programmé en fonction de la prise en compte de matrices de Klein-Dunham avec ces dimensions pour les états hauts et bas d'une transition radiatives.

B.3.4 Phénomènes de couplage entre rotation et mouvement électronique

Les mouvements des électrons prenant place autour d'un noyau en rotation, on observe un couplage entre le moment de rotation du noyau (désigné par le vecteur \vec{N}) et le moment électronique le long de l'axe internucléaire (désigné par le vecteur $\vec{\Omega}$). La résultante de la somme de ces deux vecteurs est désignée par le vecteur \vec{J} qui désigne alors le moment angulaire total de la molécule, à l'identique du moment angulaire total d'un atome ($\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$). Ce moment angulaire \vec{J} peut uniquement prendre les valeurs:

$$|\vec{J}| = \sqrt{J(J+1)}\hbar$$

où J représente le nombre quantique de rotation déjà employé lors du calcul des niveaux d'énergie de rotation (l'emploi de ce nombre quantique est évident puisque la molécule en rotation possède son propre moment électronique $\vec{\Omega}$).

Plusieurs cas de couplage entre les différents moments angulaires \vec{L} , \vec{S} et \vec{N} existent, et sont désignés de cas de *Hünd* du nom de celui qui les a étudiés en premier lieu [9, 10]. Les deux premiers cas de couplage (cas *a* et *b* sont les plus communément rencontrés et sont décrits en détail ici. Les autres cas *c* *d* et *e* sont plus rares et seront décrits plus succinctement.

Cas *a* de Hünd

Le cas *a* de Hünd correspond aux molécules ayant une faible vitesse de rotation, aussi appelées de molécules froides. Dans ce cas, le mouvement de rotation du noyau est faible et peu lié au mouvement des électrons autour du noyau. La precession de \vec{L} et \vec{S} autour de l'axe internucléaire est dans ce cas plus rapide que la nutation du noyau autour de \vec{N} . Les vecteurs \vec{L} et \vec{S} sont ainsi fortement couplés au champ électrostatique créé par le noyau le long de son axe internucléaire. Le nombre quantique J prend dans ce cas les valeurs

$$J = \Omega, \Omega + 1, \Omega + 2, \dots$$

La Fig. B.4 présente de façon schématique ce cas de couplage.

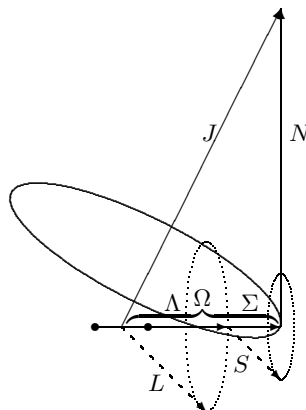


FIG. B.4 – *Diagramme vectoriel du cas a de Hund*

Cas b de Hund

Le cas *b* de Hund convient aux états Σ et aux molécules légères ayant une forte vitesse de rotation. Dans ce cas, l'effet de la rotation de la molécule devient important, et le vecteur de spin n'est plus couplé à l'axe internucléaire, et les vecteurs $\vec{\Sigma}$ et $\vec{\Omega}$ ne sont plus définis. Dans ce cas, les vecteurs $\vec{\Lambda}$ et \vec{N} forment un vecteur \vec{K} qui représente le moment angulaire total en négligeant le spin de la molécule. Les moments angulaires \vec{K} et \vec{S} forment alors le moment angulaire total \vec{J} . Les nombres quantiques K et J prennent dans ce cas les valeurs

$$K = \Lambda, \Lambda + 1, \Lambda + 2, \dots$$

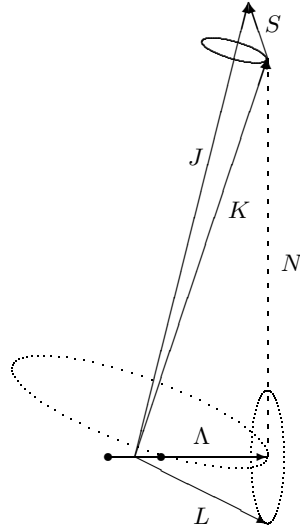
$$J = (K - S), (K - S + 1), (K - S + 2), \dots, (K + S)$$

La Fig. B.5 présente de façon schématique ce cas de couplage.

Cas intermédiaire *a - b*

En fait, les cas *a* et *b* de Hund correspondent à des cas extrêmes. Usuellement les bas états rotationnels d'une molécule appartiennent au cas *a*, alors que les états plus élevés correspondent au cas *b*. On parle alors d'un cas intermédiaire entre *a* et *b*. Dans ce cas intermédiaire, le moment cinétique de spin total \vec{S} se découple progressivement de l'axe internucléaire pour se coupler progressivement avec le moment de rotation.

Les cas *a* et *b* correspondent ainsi à deux descriptions distinctes de l'hierarchie des différents niveaux d'énergie :

FIG. B.5 – *Diagramme vectoriel du cas b de Hund*

- cas *a* de Hund
 1. état électronique Λ
 2. sous-état électronique Ω
 3. état vibrationnel v
 4. état rotationnel J
- cas *b* de Hund
 1. état électronique Λ
 2. état vibrationnel v
 3. état rotationnel K
 4. sous-état rotationnel J

La constante spectroscopique Y_v permet de quantifier ce couplage:

$$Y_v = \frac{A_v}{B_v} \quad (\text{B.28})$$

avec A_v qui désigne le couplage entre le moment orbital et le moment cinétique de spin. On peut vérifier si un état rotationnel appartient à l'un des deux cas de Hund en se basant sur le critère défini par Kovacs [11]: Ainsi, si $Y_v \gg J(J+1)$ l'état appartient au cas *a* de Hund et si $Y_v \ll J(J+1)$ l'état appartient au cas *b* de Hund.

Dans les deux cas de couplage, les états rotationnels sont mieux exprimés par le nombre quantique J . Néanmoins, dans le cas *b* de Hund, les différences d'énergie entre les différents niveaux J pour un même niveau K ne sont pas usuellement résolues et le nombre quantique K est parfois utilisé pour quantifier les états de rotation.

Les modèles et les constantes employés dans ce mémoire peuvent prendre en compte ce phénomène de découplage et cette distinction n'aura plus lieu. Dans

ce mémoire, on se conformera ainsi à l'utilisation des nombres quantiques Λ et J pour décrire les différents états électroniques et de rotation.

Autres cas de Hund

D'autres cas de couplage plus rares peuvent exister (cas c , d et e), mais ils sont rarement rencontrés dans la pratique et seront décrits succinctement ici.

- Dans le cas c , le couplage entre \vec{L} et \vec{S} est dominant par rapport au couplage avec l'axe internucléaire. $\vec{\Lambda}$ et $\vec{\Sigma}$ ne sont plus définis par rapport à l'axe internucléaire. $\vec{\Omega}$ représente dans ce cas la projection de la somme $\vec{L} + \vec{S}$ par rapport à l'axe internucléaire. Le reste de la description est similaire au cas a de Hund. Ce cas peut concerner certaines molécules lourdes.
- Dans le cas d , le moment cinétique orbital \vec{L} est découplé de l'axe internucléaire, mais fortement couplé au moment de rotation du noyau, qui est alors noté \vec{R} au lieu de \vec{N} . Ce cas résulte d'une transition depuis le cas b lorsque le mouvement de rotation augmente et peut se produire pour des molécules ayant une faible distance internucléaire. Il a été observé pour la molécule H_2 . De plus, si le couplage entre \vec{K} et \vec{S} est négligeable, ce cas est désigné comme d' [12].
- Dans le cas e , \vec{L} et \vec{S} sont totalement découplés de l'axe internucléaire, mais fortement couplés entre eux. Leur somme se combine avec le moment de rotation, qui est désigné par le vecteur \vec{R} pour former le moment total \vec{J} . Ce cas présente quelques similarités avec les cas c et d et n'a jamais été observé expérimentalement même s'il est prédit pour certains états de Rydberg de N_2 [13].

B.3.5 Structure fine des états quantiques

Les phénomènes de couplage entre le mouvement des électrons et le mouvement de rotation ont pour conséquence de modifier la position des niveaux d'énergie de rotation par rapport au nombre quantique de spin S . Dans la pratique on observe une levée de la dégénérescence de spin. L'expression des niveaux d'énergie de rotation est alors différente selon la dégénérescence de spin (états doublet, triplet, \dots soit $S = \frac{1}{2}, 1, \dots$), mais aussi selon le nombre quantique électronique Λ (états $\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$).

Les différentes interactions supplémentaires résultant de ces couplages sont alors introduites sous la forme de constantes spectroscopiques supplémentaires :

- les interactions spin-orbite (interaction entre le moment angulaire orbital électronique et le moment de spin) sont exprimées par l'intermédiaire de la constante spectroscopique A_v déjà introduite dans la section B.3.4
- les interactions spin-spin (interaction entre les moments de spin individuels des électrons) sont exprimées par l'intermédiaire de la constante spectroscopique λ_v
- les interactions spin-rotation (interaction entre le moment de rotation et le moment de spin) sont exprimées par l'intermédiaire de la constante spectroscopique γ_v

L'influence des effets vibration de la molécule sur ces constantes spectroscopiques s'exprime de la façon usuelle :

$$[A, \lambda, \gamma]_v = \sum_0^i [A, \lambda, \gamma]_i \left(v + \frac{1}{2} \right)^i \quad (\text{B.29})$$

L'expression des différents niveaux d'énergie est donné par différents auteurs à la suite de calculs de mécanique quantique en diagonalisant l'hamiltonien introduit dans l'Eq. B.3 et en incluant les différentes interactions dues au mouvement de spin de l'électron. Ces calculs ne seront pas explicités ici et le lecteur pourra ainsi se référer aux ouvrages respectifs pour plus de précisions (voir [11]). Seules les expressions des états singlets, doublets et triplets pour un état électronique principal Σ ou Π (ou Δ pour un état doublet) seront présentées ici car ce sont les principaux états rencontrés au sein les gaz étudiés dans ce mémoire. Les expressions présentées ici ont été reprises pour le calcul par le code SESAM de la structure fine des niveaux moléculaires.

États singulet

On rappelle l'équation des niveaux d'énergie de rotation pour un état $^1\Sigma$ et qui correspond au cas où il n'y a pas d'interaction entre le moment de rotation \vec{N} et le moment électronique total $\vec{\Omega}$ (puisque celui-ci est nul)

$$F_v(J) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - H_v(J(J+1))^3 \quad (\text{B.30})$$

Por des états $\Lambda \neq 0$, l'équation d'énergie des niveaux de rotation est donnée dans une première approximation (en négligeant les effets de distortion centrifuge) par :

$$F_v(J) = B_v(J(J+1)) + (A_v - B_v)\Lambda^2 \quad (\text{B.31})$$

Et le dernier terme est habituellement inclus dans le terme de l'énergie électronique $T(e)$. Dans la pratique [3], on retrouve l'Eq. B.30 avec les coefficients effectifs B_v^{eff} , D_v^{eff} , \dots .

États doublet

L'expression générale des niveaux d'énergie des états doublet est donnée par [3] :

$$F_{3/2}(J \geq 1) = B_v \left[\begin{array}{l} (J + \frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 \\ -\frac{1}{2} \left(4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y_v(Y_v - 4)\Lambda^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right] - D_v J^4 \quad (\text{B.32a})$$

$$F_{1/2}(J \geq 0) = B_v \left[\begin{array}{l} (J + \frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 \\ +\frac{1}{2} \left(4 \left(J + \frac{1}{2} \right)^2 + Y_v(Y_v - 4)\Lambda^2 \right)^{\frac{1}{2}} \end{array} \right] - D_v (J+1)^4 \quad (\text{B.32b})$$

Pour les états $^2\Sigma$ une expression simplifiée des états d'énergie est préférée [3] :

$${}^2\Sigma_{3/2}(J \geq 1) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 + \gamma_v \left(\frac{J}{2}\right) \quad (\text{B.33a})$$

$${}^2\Sigma_{1/2}(J \geq 0) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - \gamma_v \left(\frac{J+1}{2}\right) \quad (\text{B.33b})$$

États triplet

L'expression plus précise pour les niveaux d'énergie des états ${}^3\Sigma$ donnée par [14] d'après la formulation de [15] avec une correction typographique d'après [8] est préférée à l'expression proposée par [3] :

$${}^3\Sigma_2(J \geq 2) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - \left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right) - \left[\left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2 + 4J(J+1)\left(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.34a})$$

$${}^3\Sigma_1(J \geq 1) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 \quad (\text{B.34b})$$

$${}^3\Sigma_0(J \geq 0) = B_v(J(J+1)) - D_v(J(J+1))^2 - \left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right) + \left[\left(\lambda_v - B_v + \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2 + 4J(J+1)\left(B_v - \frac{1}{2}\gamma_v\right)^2\right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{B.34c})$$

L'expression des niveaux d'énergie ${}^3\Pi$ est donnée par [16] :

$${}^3\Pi_2(J \geq 2) = B_v \left[\frac{J(J+1) - \sqrt{y_1 + 4J(J+1)}}{-\frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}} \right] - D_v \left(J - \frac{1}{2} \right)^4 \quad (\text{B.35a})$$

$${}^3\Pi_1(J \geq 1) = B_v \left[J(J+1) + \frac{4}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)} \right] - D_v \left(J + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (\text{B.35b})$$

$${}^3\Pi_0(J \geq 0) = B_v \left[\frac{J(J+1) + \sqrt{y_1 + 4J(J+1)}}{-\frac{2}{3} \frac{y_2 - 2J(J+1)}{y_1 + 4J(J+1)}} \right] - D_v \left(J + \frac{3}{2} \right)^4 \quad (\text{B.35c})$$

avec

$$y_1 = Y_v(Y_v - 4) + \frac{4}{3} \quad y_2 = Y_v(Y_v - 1) - \frac{4}{9} \quad Y_v = \frac{A_v}{B_v}$$

Dédoublément Λ

La levée de la dégénérescence Λ pour $\Lambda \neq 0$, appelée dédoublément Λ , résulte du mouvement de rotation de la molécule, et augmente avec le nombre quantique de rotation J . En effet, plus la molécule tournera vite, plus l'interaction du moment de rotation de la molécule avec le moment orbital des électrons sera important. On obtient alors deux niveaux d'énergie notés e et f . Ce phénomène est plus marqué pour les états Π , mais reste assez faible, allant de l'ordre de quelques centièmes à quelques dixièmes de cm^{-1} pour des nombres quantiques de rotation plus élevés. Trois constantes (plus les constantes de distortion centrifuge dépendant du niveau vibrationnel) sont utilisées pour caractériser l'effet du dédoublément Λ . Elles sont notées o , p et q . Dans la

pratique, les effets du dédoublement ne sont observés qu'avec une résolution spectrale extrêmement fine (inférieure au cm^{-1}) et ce phénomène n'a pas été pris en compte dans le code SESAM à l'exception du calcul des niveaux haut et bas des bandes de Swan de C_2 , pour lequel des constantes spectroscopiques prenant en compte le dédoublement- Λ sont disponibles.

B.3.6 Perturbations des niveaux d'énergie

Une perturbation vibrationnelle a lieu lorsque deux courbes de potentiel se croisent pour un nombre quantique de rotation $J = 0$. Cette perturbation ne prend lieu que pour des courbes de même multiplicité, donc entre deux états où une transition radiative est permise par les règles de sélection (voir chapitre 2). On observe alors une répulsion entre ces deux états. Plusieurs cas de figure peuvent avoir lieu, et sont schématisés dans [3]. La Fig. B.6 présente une perturbation vibrationnelle observée pour la molécule C_2 , avec un croisement évité entre deux courbes de potentiel.

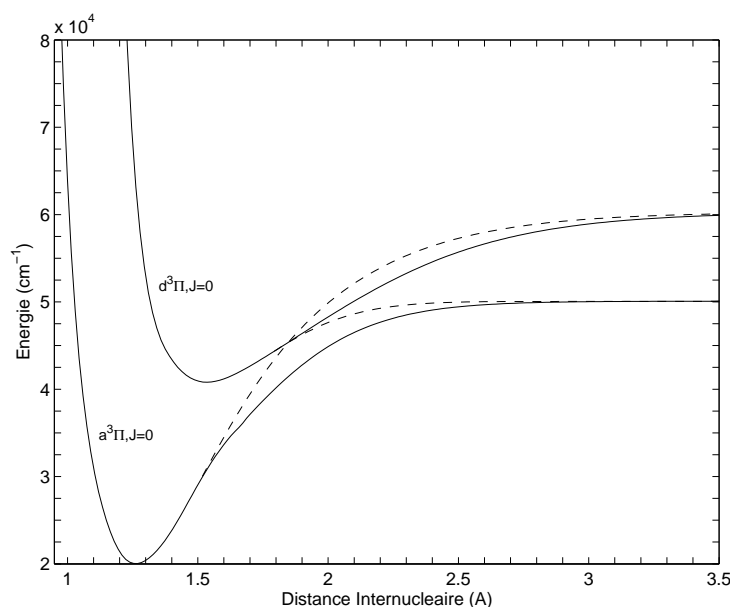


FIG. B.6 – Perturbations des courbes de potentiel de la molécule C_2

Ces perturbations vibrationnelles sont moins communes que les perturbations rotationnelles qui ont lieu pour des nombres de rotation J non-nuls, et où on observe également un évitement entre les deux courbes de potentiel en question.

Ces interactions entre courbes de potentiel amène un décalage entre les positions des différents niveaux d'énergie qui ne peut être quantifié qu'en résolvant l'hamiltonien du système en prenant en compte les perturbations des autres états électroniques. Cette théorie dite perturbative est décrite en détail dans [17]. Il n'est pas possible de quantifier ce type d'interactions en ayant recours aux expressions polynomiales usuelles.

B.4 Structure des espèces polyatomiques

Le calcul de la structure des espèces polyatomiques présente des difficultés additionnelles par rapport au calcul de la structure des espèces atomiques. Celles-ci possèdent plusieurs modes de vibration ou encore plusieurs modes de rotation pour les molécules polyatomiques non-linéaires. Il en résulte un nombre accru de niveaux de vibration et de rotation, issu de la combinaison de ces plusieurs modes de vibration et de rotation.

Dans certains cas, des constantes d'équilibre pour le calcul des énergies $G(v)$ des différents niveaux d'énergie peuvent encore être déterminées, au prix d'une plus grande complexité. Dans le cas où la molécule est linéaire, les niveaux de rotation peuvent encore être exprimés par l'intermédiaire d'une expression identique à celle de l'Eq. B.22, et les constantes de rotation B_v , D_v et H_v peuvent aussi être déterminées par l'intermédiaire de relations similaires à celles servant au calcul de $G(v)$. Néanmoins, la précision de ces relations est quelquefois insuffisante, et on retrouve plutôt ces constantes explicitées pour chaque niveau de vibration.

On va s'intéresser particulièrement à l'étude de la structure de la molécule de CO_2 , qui sera la seule molécule polyatomique étudiée dans le cadre de ce mémoire.

B.4.1 Étude de la molécule de CO_2

Outre son mouvement de rotation, identique à celui d'une molécule diatomique, la molécule de CO_2 présente trois types de modes vibrationnels (modes d'étirement symétrique et asymétrique, mode de flexion doublement dégénéré) schématisés dans la Fig. B.7

Seules les transitions de vibration-rotation seront étudiées dans le cadre de ce mémoire, et on supposera la molécule dans son état électronique fondamental. Les transitions entre deux états électroniques différents sont peu connues, et peu observées dans la pratique. Elles ne seront pas prises en compte ici.

La nomenclature des niveaux de vibration-rotation de CO_2 s'écrit par l'intermédiaire des nombres quantiques de vibration v_1 (étirement asymétrique), v_2 (flexion), v_3 (étirement symétrique), l_2 (moment cinétique vibratoire), r (niveau au sein d'une polyade de Fermi), et par le nombre quantique de vibration J . Un niveau d'énergie de vibration-rotation peut être univoquement défini par la nomenclature

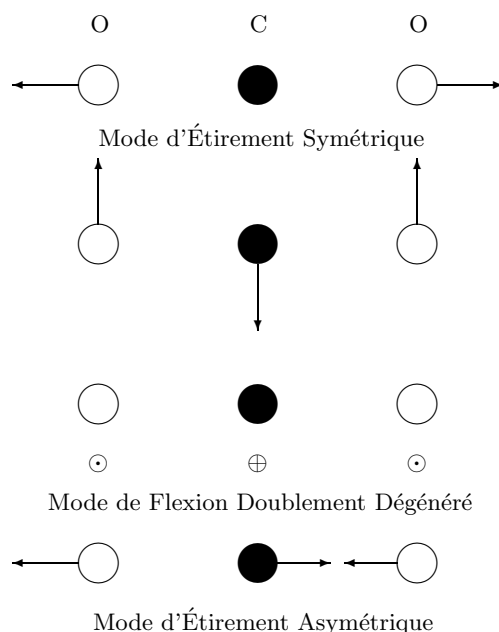
$$(v_1, v_2, l_2, v_3, r, J)$$

Calcul des niveaux d'énergie

Les constantes spectroscopiques des différents niveaux de vibration plus bas sont déterminées par l'interpolation de positions de raies mesurées expérimentalement. On obtient ainsi les expressions des constantes spectroscopiques $G(v)$, B_v , D_v et H_v pour chaque niveau de vibration.

Deux approches existent pour déterminer les constantes spectroscopiques des niveaux de vibration plus élevés qui ne sont pas directement observés :

1. l'extrapolation à partir des constantes spectroscopiques referentes aux

FIG. B.7 – Modes de vibration de la molécule de CO_2

niveaux de vibration moins élevés, mesurées expérimentalement. Cette technique, appelée de Diagonalisation Numérique Directe (DND) a été développée par [18] et a été appliquée au calcul de bandes de CO_2 non observées expérimentalement d'après extrapolation des bandes mesurées [19].

- le calcul d'après des constantes spectroscopiques d'équilibre. Des expressions des hamiltoniens de vibration-rotation pour des molécules non-linéaires ont d'abord été établies par [20, 21], puis des extrapolations de cette technique ont été proposées par [22, 23] pour permettre de déduire un hamiltonien valable pour des molécules linéaires. Ces méthodes ont été raffinées par [24], puis un hamiltonien de vibration-rotation pour la molécule de CO_2 a été proposé par [25] en utilisant la méthode de diagonalisation de matrice proposée par [26]. En diagonalisant cet hamiltonien, il est alors possible de déterminer des constantes spectroscopiques d'équilibre pour le calcul des constantes $G(v)$, B_v , D_v . Des constantes spectroscopiques à l'équilibre pour les 10 isotopes de CO_2 sont proposées dans cette dernière référence.

Bibliographie

- [1] Born M., Oppenheimer J. R., "Zur Quantentheorie der Molekeln", *Ann Physik*, Vol. 84, No. 20, pp. 457-484, 1927.
- [2] Bommier V., "Spectroscopie des Plasmas Hors Équilibre Thermodynamique Local", Cours du DEA de Physique des Gaz et des Plasmas, Université d'Orsay Paris-Sud, 1996.

- [3] Herzberg G., “*Spectra of Diatomic Molecules*”, D. Van Nostrand Company Inc., Vol. I. Spectra of Diatomic Molecules, 2nd Ed., Sep. 1965.
- [4] André P., Lefort A., “The Influence of Thermal Disequilibrium on a Plasma Consisting of Insulator Vapours”, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, Vol. 31, pp. 717–729, 1998.
- [5] Delcroix J.-L., Bers A., “*Physique des Plasmas*”, Editions CNRS, Vol. 1 et 2, 1994.
- [6] Zare R. N., Schemeltekopf A. L., Harrop W. J., Albritton D. L., “A Direct Approach for the Reduction of Diatomic Spectra to Molecular Constants for the Construction of RKR Potentials”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 46, pp. 37–66, 1973.
- [7] Brown J. M., Colbourn E. A., Watson J. K. G., Wayne F. D., “An Effective Hamiltonian for Diatomic Molecules”, *J. Mol. Spectrosc.*, Vol. 74, pp. 294–318, 1979.
- [8] Laux C. O., “*Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas*”, Thèse de Doctorat, Stanford University, HTGL Report No. T-288, Aug. 1993.
- [9] Hund F., “Zur Deutung Einiger Erscheinungen in den Molekülspektren”, *Z. Physik*, Vol. 36, pp. 657, 1926.
- [10] Hund F., “Zur Deutung der Molekülspektren III”, *Z. Physik*, Vol. 43, pp. 805, 1927.
- [11] Kovacs I., “*Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules*”, Adam Hilger Ltd., 1969.
- [12] Mulliken R. S., “The Interpretation of Band Spectra. Part IIc. Empirical Band Types”, *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 3, pp. 89, 1931.
- [13] Boubert P., “*Méthodes Spectroscopiques Appliquées aux Plasmas et aux Milieux à Haute Enthalpie*”, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l’Université de Rouen, Sept. 1999.
- [14] Nicolet M., Cieslik S., Kennes R., “Aeronomic Problems of Molecular Oxygen Photodissociation - V. Predissociation in the Schumann–Runge Bands of Oxygen”, *Planet. Space Sci.*, Vol. 37, pp. 427–458, 1989.
- [15] Miller S. L., Townes C. H., “The Microwave Absorption Spectrum of $(\text{O}^{16})_2$ and $\text{O}^{16}\text{O}^{17}$ ”, *Phys. Rev.*, Vol. 90, pp. 537–543, 1953.
- [16] Budò A., “Über die Triplett-Bandentermformel für den Allge Meinen Intermediären Fall und Anwendung Derselben auf die $B^3\Pi-$, $^3\Pi-$ Terme des N_2 -Moleküls”, *Z. Physik*, Vol. 96, pp. 219–229, 1935.
- [17] Lefebvre-Brion H., Field R. W., “*Perturbations in the Spectra of Diatomic Molecules*”, Academic Press, 1986.
- [18] Wattson R. B., Rothman L. S., “Direct Numerical Diagonalization: Wave of the Future”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 48, No. 5–6, pp. 763–780, 1992.
- [19] Rothman L. S., Hawkins R. L., Wattson R. B., Gamache R. R., “Energy Levels, Intensities, and Linewidths of Atmospheric Carbon Dioxide Bands”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 48, No. 5/6, pp. 537–566, 1992.
- [20] Wilson E. B., Howard J. B., *J. Chem. Phys.*, Vol. 4, pp. 262, 1936.
- [21] Darling B. T., Dennison D. M., “The Water Vapour Molecule”, *Phys. Rev.*, Vol. 57, pp. 128–139, 1940.

-
- [22] Sayvetz A., "The Kinetic Energy of Polyatomic Molecules", *J. Chem. Phys.*, Vol. 7, pp. 383–389, 1939.
- [23] Nielsen H. H., "The Vibration–Rotation Energy of Molecules", *Rev. Mod. Phys.*, Vol. 23, pp. 90–136, 1951.
- [24] Watson J. K. G., *Mol. Phys.*, Vol. 19, pp. 465, 1970.
- [25] Chédin A., "The Carbon Dioxide Molecule. Potential, Spectroscopic, and Molecular Constants From its Infrared Spectrum", *J. Mol. Spectrosc.*, Vol. 76, pp. 430–491, 1979.
- [26] Van Vleck J. H., "On Σ -Type Doubling and Electron Spin in the Spectra of Diatomic Molecules", *Phys. Rev.*, Vol. 33, pp. 467–506, 1929.

Annexe C

Deduction de la loi de Planck et Établissement de l'Équation de Transfert Radiatif

Les théorie élémentaire du transfert radiatif est établie dans cet annexe, et les expressions des coefficients d'émission et d'absorption sont déduites, ainsi que la loi établissant la dépendance de ces deux grandeurs.

C.1 Deduction de la loi de Planck

La deduction succincte de la loi de Planck associée au rayonnement d'équilibre est présentée dans cette section. Le lecteur pourra se référer à quelques ouvrages de référence [1, 2, 3] pour trouver une étude plus approfondie sur les différents phénomènes de transfert radiatif à l'équilibre.

Un photon peut être caractérisé par les grandeurs suivantes:

- son énergie $E = h\nu$.
- sa quantité de mouvement $p = \frac{h\nu}{c}$.
- un état de spin $m_s = \pm 1$ lié à la polarisation du photon qui peut être circulaire droite ou gauche pour une onde plane monochromatique. Les photons étant des Bosons, leur nombre quantique de spin est $S = 1$.

On va s'intéresser aux propriétés radiatives d'un gaz à l'équilibre en utilisant une approche statistique analogue à la théorie cinétique de Maxwell-Boltzmann. On peut se placer dans le cadre de cette approche classique si on définit une enceinte assez grande par rapport à la longueur d'onde du photon, ce qui est le cas pour le rayonnement étudié. On peut alors définir le nombre d'états accessibles à un photon de fréquence appartenant à l'intervalle $[\nu, \nu + d\nu]$ dans l'espace des phases à 6 dimensions (position r et quantité de mouvement p selon les axes x, y et z).

Le nombre d'états accessibles dans une cellule élémentaire de l'espace des phases telle que le vecteur de quantité de mouvement ait un module appartenant à l'intervalle $[p, p + dp]$ et une direction u à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$ est dans l'approximation classique :

$$dN = \frac{2}{h^3} d\tau p^2 dp d\Omega \quad (\text{C.1})$$

le facteur 2 correspondant à la dégénérescence de spin. Analoguement le nombre d'états par unité de volume est donné par :

$$dn = \frac{2p^2 dp d\Omega}{h^3} = \frac{2\nu^2 d\nu d\Omega}{c^3} \quad (\text{C.2})$$

Si on considère le rayonnement comme isotrope (c constant), en posant $N_{u,\nu}$ comme le nombre moyen de photons par état appartenant à l'intervalle $[\nu, \nu + d\nu]$ et une direction u à l'intérieur de l'angle solide $d\Omega$ le nombre de photons par unité de volume $n_{u,\nu}$ répondant à ces conditions est donné par :

$$dn_{u,\nu} = \frac{2\nu^2}{c^3} d\nu d\Omega N_{u,\nu} \quad (\text{C.3})$$

Le flux radiatif à travers un élément de surface dS doté d'une normale orientée a étant donné par la relation

$$d\Phi = \int_{\nu=0}^{\infty} \int_{\Omega=0}^{4\pi} h\nu c u \cdot a dS dn_{u,\nu} \quad (\text{C.4})$$

avec $h\nu = E$ l'énergie transportée par le photon, $|cu \cdot a dS|$ le volume occupé par les photons de vecteur de quantité de mouvement p pointant dans l'angle solide $d\Omega$ et traversant dS par unité de temps.

En posant $\cos \theta = a \cdot u$ et en tenant compte de l'Eq. C.3 on obtient :

$$\frac{d\Phi}{dS} = \int_{\nu=0}^{\infty} d\nu \int_{\Omega=0}^{4\pi} L'_\nu(u) \cos \theta d\Omega \quad (\text{C.5})$$

avec

$$L'_\nu(u) = \frac{2h\nu^3}{c^2} N_{u,\nu} \quad (\text{C.6})$$

qui est appelée de luminance monochromatique et qui caractérise le rayonnement se propageant dans l'angle solide $d\Omega$ et l'intervalle spectral $[\nu, \nu + d\nu]$ au point considéré.

La densité volumique d'énergie radiative par unité de fréquence s'écrit, en tenant compte de l'Eq. C.3 et l'Eq. C.6

$$\begin{aligned} u_\nu &= \int_{4\pi} h\nu dn_{u,\nu} \\ &= \int_{4\pi} \frac{L'_\nu}{c} d\Omega \end{aligned} \quad (\text{C.7})$$

Dans le cas particulier où la vitesse c (soit l'indice optique) et la luminance L'_ν sont isotropes, on obtient

$$u_\nu^{iso} = \frac{4\pi L_\nu}{c} \quad (\text{C.8})$$

D'après la loi statistique de distribution des populations des bosons (photons, phonons) valables à l'équilibre thermodynamique

$$N_\nu^o = \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T} - 1\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{C.9})$$

et on obtient l'expression de la densité volumique d'énergie à l'équilibre

$$u_\nu^o(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{C.10})$$

où l'on retrouve l'expression de la loi de Planck associée au rayonnement d'équilibre.

C.2 Établissement de l'équation de transfert radiatif

Les processus élémentaires d'interaction entre rayonnement et matière sont présentés dans cette section et les grandeurs radiatives associées y sont explicitées. En prenant en compte la loi du rayonnement d'équilibre de Planck, une dépendance entre le coefficient d'émission et d'absorption d'un gaz sera déduite.

C.2.1 Processus élémentaires d'interaction rayonnement-matière

Les processus élémentaires de rayonnement à un niveau microscopique peuvent être résumés à trois types d'interaction rayonnement-matière :

1. L'émission spontanée qui se produit lorsque la particule considéré passe d'un état d'énergie supérieur E_u à un état inférieur E_l en émettant un photon dont l'énergie correspond à la différence d'énergies entre ces deux états, soit $h\nu = E_u - E_l$. L'émission spontanée est isotrope et peut se produire dans toutes les directions, les photons émis ayant des états de spin différents. Le phénomène est dit de type incohérent.
2. L'émission induite qui se produit lorsque un photon d'énergie $h\nu$ correspondant à l'écart entre un état d'énergie supérieur E_u et un état inférieur E_l du corps considéré interagit avec celui-ci. Lorsque le corps se situe dans l'état d'énergie supérieur E_u , il peut résulter une désexcitation vers un niveau inférieur E_l par résonance ainsi que l'émission d'un deuxième photon d'énergie $h\nu$ ayant la même fréquence ν , la même valeur de spin s , et la même quantité de mouvement p (soit la même direction et sens). Le phénomène est ainsi dit de type cohérent.
3. L'absorption se produit pour les mêmes conditions initiales que pour l'émission induite, sauf que le corps considéré occupe l'état d'énergie inférieur E_l . Dans ce cas, le photon incident est absorbé, et le corps transite vers l'état d'énergie supérieur E_u . Ce phénomène est également de type cohérent.

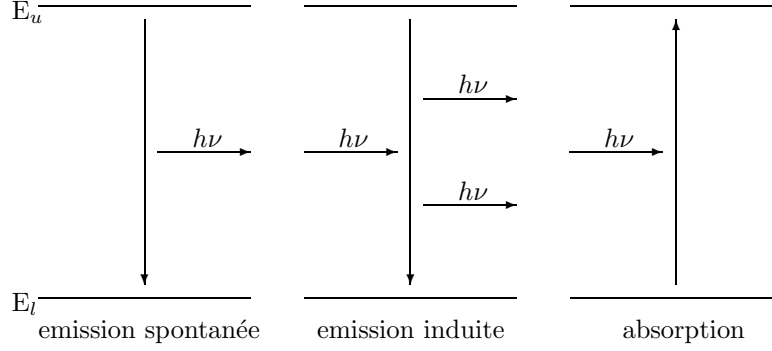


FIG. C.1 – Schéma des trois processus élémentaires de rayonnement

Les évolutions des populations des niveaux supérieurs N_u et inférieurs N_l du corps étudié résultant de ces trois processus radiatifs s'écrivent respectivement :

$$\begin{aligned}\frac{\partial N_u}{\partial t} &= -N_u A_{ul} \\ \frac{\partial N_u}{\partial t} &= -N_u B_{ul} u_\nu \\ \frac{\partial N_l}{\partial t} &= -N_u B_{ul} u_\nu\end{aligned}\quad (\text{C.11})$$

où A_{ul} , B_{ul} , et B_{lu} représentent les coefficients d'Einstein d'émission spontanée, d'émission induite, et d'absorption, et u_ν représente la densité volumique d'énergie radiative.

La variation de la population du niveau N_u résulte ainsi de la superposition de ces trois processus :

$$\frac{\partial N_u}{\partial t} = -N_u A_{ul} + [N_u B_{ul} - N_u B_{ul}] u_\nu \quad (\text{C.12})$$

C.2.2 Équilibre radiatif

Dans des conditions d'équilibre, ces trois processus radiatifs se compensent et n'affectent pas les populations des différents niveaux. On a alors

$$\frac{\partial N_u^o}{\partial t} = -N_u^o A_{ul} + [N_u^o B_{ul} - N_u^o B_{ul}] u_\nu^o = 0 \quad (\text{C.13})$$

compte tenu de la loi de distribution des populations à l'équilibre :

$$\frac{N_u^o}{N_l^o} = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{E_u - E_l}{k_B T}\right) = \frac{g_u}{g_l} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) \quad (\text{C.14})$$

on obtient:

$$u_\nu^o(T) = \frac{A_{ul}}{B_{ul}} \left[\frac{B_{lu}g_l}{B_{ul}g_u} \exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{C.15})$$

L'expression de la densité volumique d'énergie radiative par unité de fréquence étant donnée par la loi de Planck dont on rappelle ici l'expression:

$$u_\nu^o(T) = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \left[\exp\left(-\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{C.16})$$

On aboutit aux relations fondamentales, qui restent valables même dans des domaines hors de l'équilibre:

$$g_l B_{lu} = g_u B_{ul} \quad (\text{C.17})$$

$$\frac{A_{ul}}{B_{ul}} = \frac{8\pi h\nu^3}{c^3} \quad (\text{C.18})$$

C.2.3 Equation de transfert radiatif

On se propose d'exprimer la puissance radiative dP_ν émise par un élément de volume dV , dans un angle solide $d\Omega$ et un intervalle spectral $[\nu, \nu + d\nu]$ en prenant en compte l'Eq. C.12 de bilan radiatif relatif aux trois processus de rayonnement élémentaires multipliée par l'énergie $h\nu$ des photons émis¹, et en s'appuyant sur des relations supplémentaires.

- Le phénomène de l'émission spontanée étant isotrope, l'angle solide $d\Omega$ recueille une fraction $d\Omega/4\pi$ du rayonnement émis.
- La densité volumique d'énergie u_ν est associée à un rayonnement isotrope selon la relation $u_\nu = 4\pi \frac{L_\nu^*}{c}$.
- Même si le rayonnement incident L_ν est non-nul selon un angle donné $d\Omega$ dans les processus d'émission induite et d'absorption, celui-ci peut à priori émettre aléatoirement depuis n'importe quelle direction dans l'espace. Ceci implique à grande échelle, que l'élément de volume dV subit un rayonnement isotrope équivalent L_ν^* tel que $L_\nu^* = \frac{d\Omega}{4\pi} L_\nu$.

L'expression de la puissance radiative émise par un élément de volume devient alors :

$$\begin{aligned} dP_\nu &= dV \left[n_u A_{ul} \frac{d\Omega}{4\pi} + (n_u B_{ul} - n_l B_{lu}) u_\nu \right] h\nu d\nu \\ &= d\Omega dV \left[n_u \frac{A_{ul}}{4\pi} + B_{ul} \left(n_u - \frac{g_u}{g_l} n_l \right) \frac{L_\nu}{c} \right] h\nu d\nu \end{aligned} \quad (\text{C.19})$$

La puissance radiative émise peut aussi être exprimée en fonction de considérations géométriques. La quantité dP_ν peut s'exprimer en fonction de la variation de luminance L_ν le long de l'axe z dans l'angle solide $d\Omega$. Après simple observation de la Fig. C.2 avec $dV = dS dz = dS ds \cos \theta$ on obtient:

1. le peuplement/dépeuplement d'un niveau s'accompagne d'émission/absorption de rayonnement répondant au principe de conservation d'énergie

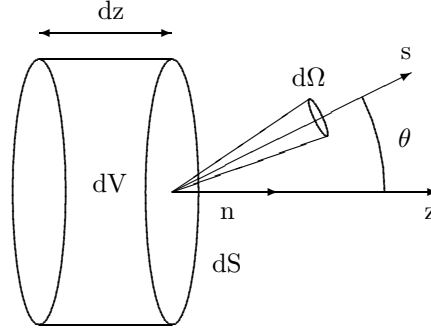


FIG. C.2 – Puissance radiative émise par un volume élémentaire de gaz

$$dP_\nu = dL_\nu d\Omega dS d\nu \cos \theta \quad (\text{C.20})$$

En prenant en compte les Eqs. C.19 et C.20 on obtient

$$\begin{aligned} dL_\nu dS \cos \theta &= dV \left[n_u \frac{A_{ul}}{4\pi} + B_{ul} \left(n_u - \frac{g_u}{g_l} n_l \right) \frac{L_\nu}{c} \right] h\nu \\ &= dS dz \left[n_u \frac{A_{ul}}{4\pi} + B_{ul} \left(n_u - \frac{g_u}{g_l} n_l \right) \frac{L_\nu}{c} \right] h\nu \end{aligned} \quad (\text{C.21})$$

L'Eq. C.21 établie dans le cadre restreint d'une seule transition $u \leftrightarrow l$ représente la forme générale de l'équation de transfert radiatif. Cette équation peut être réécrite d'une façon plus générale :

$$\cos \theta \frac{dL_\nu}{dz} = \varepsilon_\nu - \alpha_\nu L_\nu \quad (\text{C.22})$$

avec

$$\varepsilon_\nu = \frac{n_u A_{ul} h\nu}{4\pi} \quad (\text{C.23})$$

$$\alpha(\nu) = \left(n_u - \frac{g_u}{g_l} n_l \right) B_{ul} \frac{h\nu}{c} \quad (\text{C.24})$$

qui désignent respectivement les coefficients d'émission et d'absorption du milieu.

Compte tenu de l'Eq. C.18, on peut déduire une relation entre le coefficient d'émission et d'absorption :

$$\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha(\nu)} = \frac{2h\nu^3}{c^2} \left(\frac{g_l n_u}{g_u n_l} - 1 \right)^{-1} \quad (\text{C.25})$$

et on retrouve dans des conditions d'équilibre thermodynamique :

$$\begin{aligned}\frac{\varepsilon_\nu}{\alpha(\nu)} &= \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\frac{g_l n_u^o}{g_u n_l^o} - 1 \right]^{-1} \\ &= \frac{2h\nu^3}{c^2} \left[\exp\left(\frac{h\nu}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1}\end{aligned}\quad (\text{C.26})$$

soit en nombre d'onde (voir annexe A) :

$$\frac{\varepsilon_{\bar{\nu}}}{\alpha(\bar{\nu})} = 2hc^2 \bar{\nu}^3 \left[\exp\left(\frac{hc\bar{\nu}}{k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{C.27})$$

ou en longueur d'onde (idem) :

$$\frac{\varepsilon_\lambda}{\alpha(\lambda)} = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \left[\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1 \right]^{-1} \quad (\text{C.28})$$

C.3 Grandeurs employées pour le calcul de transfert radiatif

Luminance L_ν : La luminance définit le nombre de rayons de fréquence ν traversant une surface S avec un angle solide Ω dans un intervalle de temps t . On a ainsi : $dE = L_\nu dS dt d\Omega d\nu$.

Densité d'énergie u_ν : Elle correspond au flux d'énergie isotrope. On a ainsi : $u_\nu = 1/c \int L_\nu d\Omega$.

Coefficient d'émission ε_ν : Le coefficient d'émission monochromatique correspond à l'énergie spontanément émise dans une région du gaz. On a : $dE = \varepsilon_\nu dV dt d\Omega d\nu$. La nomenclature de ce terme peut parfois s'écrire J_ν .

Émissivité ϵ_ν : $dE = 1/4\pi \epsilon_\nu \rho dV dt d\Omega d\nu$. L'émissivité est une grandeur en unités massiques, similaire au coefficient d'émission avec $\varepsilon_\nu = \frac{\epsilon_\nu \rho}{4\pi}$. La nomenclature de ce terme peut parfois s'écrire ϵ_ν .

Coefficient d'absorption $\alpha(\nu)$: Le coefficient d'absorption correspond à la perte d'intensité d'un rayon qui traverse une distance l .

Opacité $\kappa(\nu)$: L'opacité est une grandeur en unités massiques, similaire au coefficient d'absorption tel que $\kappa(\nu) = \alpha(\nu)/\rho$.

Profondeur optique du milieu τ_ν : La profondeur optique d'un milieu définit si celui-ci est optiquement mince ($\tau_\nu < 1$), ou opaque ($\tau_\nu > 1$), tel que $d\tau_\nu = \alpha(\nu) dl$.

Bibliographie

- [1] Steinfield J. I., *“An Introduction to Modern Spectroscopy”*, Harper and Row, 1974.
- [2] Hottel H. C., Sarofim A. F., *“Radiative Transfery”*, McGraw–Hill Publishing, New York, 1967.
- [3] Siegel R., Howell J. R., *“Thermal Radiation Heat Transfer”*, McGraw–Hill Publishing, New York, 1981.

Annexe D

Calcul des Fonctions d'Onde des États Rovibroniques d'une Molécule Diatomique

Cet annexe présente en détail la méthode de reconstruction des courbes de potentiel et de détermination des fonctions d'onde des différents états de vibration d'un état électronique.

D.1 Reconstruction des potentiels moléculaires par la méthode RKR

Outre les méthode "ab-initio" présentées dans la section 2.1.2, les courbes de potentiel des états électroniques d'une molécule diatomique peuvent être déterminés en utilisant la méthode Rydberg–Klein–Rees (RKR), nommée d'après les noms des auteurs de celle-ci [1, 2, 3]. Sur une plage de données où des constantes spectroscopiques sont disponibles, cette méthode permet de reconstruire des courbes de potentiel plus précises que celles obtenues par une méthode "ab-initio" (puisque les jeux de constantes spectroscopiques utilisés sont en général déterminés avec une précision de l'ordre du cm^{-1}).

Cette méthode utilise ainsi les expressions des énergies de rotation-vibration observées expérimentalement pour permettre de reconstruire les potentiels internucléaires d'une molécule diatomique. On calcule alors les points de retournement r_{min} et r_{max} correspondant respectivement à la distance internucléaire minimale et maximale pour un état d'énergie $V = T(v, J)$ donné.

Le potentiel effectif $V_{eff}(r)$ d'une molécule diatomique est donné par la somme d'un potentiel $V_e(r)$ et d'un potentiel centrifuge $\frac{K}{r^2}$:

$$V_{eff}(r) = V_e(r) + \frac{K}{r^2} \quad (\text{D.1})$$

232 Calcul de Fonctions d'Onde d'États d'une Molécule Diatomique

où K est une constante dépendant du nombre quantique de rotation J et de la masse réduite $\mu_{i,j}$ de la molécule.

On définit alors l'intégrale de Rydberg comme l'aire comprise entre la droite $V_{eff} = V$ et le potentiel $V_{eff}(r)$. Celui-ci est ainsi une fonction de l'énergie et du moment angulaire de la molécule, et on peut alors écrire :

$$S(V,J) = \int_{r_{min}}^{r_{max}} [V - V_{eff}(r)] dr = \int_{r_{min}}^{r_{max}} \left[V - V_e(r) - \frac{K}{r^2} \right] dr \quad (D.2)$$

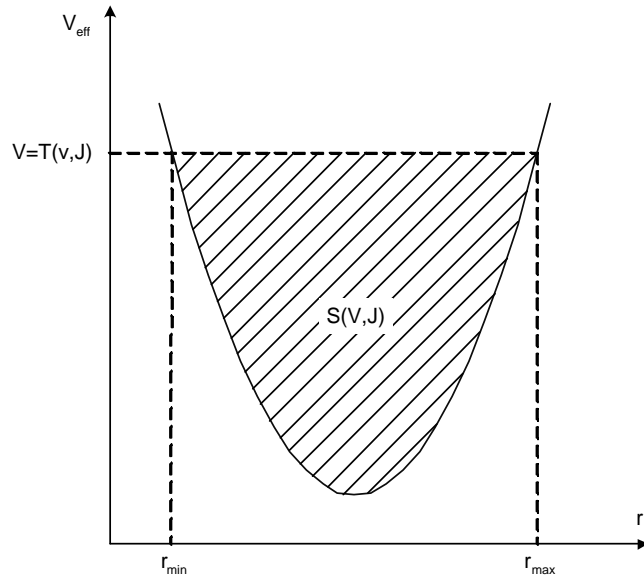


FIG. D.1 – Intégrale de Rydberg

Si on définit deux dérivées partielles f et g de l'intégrale de Rydberg S telles que :

$$f(v) = \frac{1}{2} \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_K \quad (D.3a)$$

$$g(v) = -\frac{1}{2} \left[\frac{\partial S}{\partial K} \right]_V \quad (D.3b)$$

On obtient en remplaçant S par l'expression D.2 :

$$f(v) = \frac{1}{2} \int_{r_{min}}^{r_{max}} dr = \frac{1}{2} (r_{max} - r_{min}) \quad (D.4a)$$

$$g(v) = \frac{1}{2} \int_{r_{min}}^{r_{max}} \frac{dr}{r^2} = \frac{1}{2} \left(\frac{1}{r_{min}} - \frac{1}{r_{max}} \right) \quad (D.4b)$$

Les points de retournement r_{min} et r_{max} peuvent maintenant être déterminés en fonction de f et de g . On obtient :

$$r_{max}(v), r_{min}(v) = \left(\frac{f(v)}{g(v)} + f(v)^2 \right)^{1/2} \pm f(v) \quad (D.5)$$

Il est plus convenable d'adopter une formulation en accord avec les grandeurs spectroscopiques mesurées expérimentalement, en introduisant les nombres quantiques de vibration v et de rotation J , et en exprimant l'énergie potentielle V en cm^{-1} .

L'intégrale de Rydberg s'écrit alors :

$$S(V, J) = \frac{h\sqrt{hc}}{\pi\sqrt{2\mu_{i,j}}} \int_{-1/2}^v [V - T(v', J)]^{1/2} dv' \quad (D.6)$$

où $T(v', J)$ correspond à l'énergie d'un niveau donné (on rappelle que la limite supérieure v correspond à $V = T(v, J)$). La méthode RKR étant semi-classique, les nombres quantiques v et J sont traités de façon continue.

Pour un état sans rotation ($J = 0$), les dérivées partielles f et g peuvent être exprimées en fonction des énergies $G(v)$ des niveaux de vibration de la molécule, et en fonction des constantes de rotation B_v :

$$f(v) = \frac{1}{hc} \left[\frac{\partial S}{\partial V} \right]_{J=0} = \frac{1}{2\pi\sqrt{\frac{2\mu_{i,j}c}{h}}} \int_{-1/2}^v [G(v) - G(v')]^{-1/2} dv' \quad (D.7a)$$

$$g(v) = -\frac{8\pi^2\mu_{i,j}}{h^2} \left[\frac{\partial S}{\partial J(J+1)} \right]_{J=0} = 2\pi\sqrt{\frac{2\mu_{i,j}c}{h}} \int_{-1/2}^v B_{v'} [G(v) - G(v')]^{-1/2} dv' \quad (D.7b)$$

puisque $V = T(v, 0) = G(v) + cste$ et que $\left[\frac{\partial T}{\partial J(J+1)} \right]_{J=0} = B_v$.

D.1.1 Mise en oeuvre numérique de la méthode

Les intégrands des deux intégrales f et g (Eqs. D.7) ne sont pas définis pour la borne supérieure d'intégration v . Une méthode de quadrature de type Gauss a alors été utilisée pour calculer ces intégrales au voisinage de leur borne supérieure. On sépare le calcul de l'intégrale en deux parties (on présente l'exemple pour la fonction f) :

$$f = \int_{-1/2}^{v-\epsilon} f' dv' + \int_{v-\epsilon}^v f' dv' \quad (D.8)$$

La première partie de l'intégrale est calculée de façon classique en utilisant la méthode des trapèzes, et la deuxième est calculée avec la méthode de quadrature de Gauss.

On se ramène au calcul de l'intégrale entre les limites $[-1, 1]$ par un changement de variables :

$$\int_a^b f(x)dx = \frac{b-a}{2} \int_{-1}^1 f\left(\frac{(b-a)t+b+a}{2}\right) dt$$

puis on applique la méthode de quadrature de type Gauss :

$$\int_{-1}^1 f(x)dx = \sum_{i=1}^n \omega_i f(x_i) \quad (\text{D.9})$$

Les poids statistiques ω_i sont quant à eux calculés en utilisant des polynômes de Jacobi.

Les paramètres du calcul incluent ainsi le pas p adopté pour le calcul de la partie bornée de l'intégrale par la méthode des trapèzes, la limite ϵ de l'intégrale bornée, et le nombre de points n pris en compte dans la quadrature de Gauss. Dans notre cas, on a retenu les paramètres $p = v/1000$, $\epsilon = v/100$, et $n = 128$, qui nous permettent d'obtenir une bonne précision de calcul des courbes de potentiel, avec un temps de calcul raisonnable.

Le potentiel étant reconstruit sur une plage de distances internucléaires restreinte aux valeurs d'énergies observées, il doit être extrapolé aux limites inférieures et supérieures de cette plage de distances. Le potentiel RKR a ainsi été extrapolé par une fonction repulsive pour la limite inférieure et une fonction de Hulbert et Hirschfelder pour la limite supérieure [4]. L'expression mathématique de ces deux fonctions s'écrit :

$$V_{rep}(r) = \frac{\omega}{r^\zeta} \quad (\text{D.10})$$

$$V_{HH}(r) = D_e \left[\left(1 - e^{-\alpha(r-r_e)}\right)^2 + \beta\alpha^3(r-r_e)^3 e^{-2\alpha(r-r_e)}(1 + \alpha\gamma(r-r_e)) \right] \quad (\text{D.11})$$

où r_e et D_e correspondent à la distance internucléaire d'équilibre et à l'énergie de dissociation de la molécule respectivement, et où $\omega, \zeta, \alpha, \beta, \gamma$ sont des paramètres qui doivent être ajustés sur les extrémités du potentiel RKR de façon à assurer la continuité du potentiel reconstruit. Ces paramètres sont ajustés dans le calcul par rapport à la partie centrale du potentiel en utilisant une méthode d'interpolation par splines.

D.2 Calcul des fonctions d'onde vibrationnelles

Une fois le potentiel $V_e(r)$ reconstruit, il peut être injecté dans l'équation radiale de Schrödinger de façon à pouvoir obtenir les fonctions d'onde vibrationnelles. On résoud alors cette équation :

$$\nabla^2 \psi + \frac{8\pi^2 \mu_{i,j}}{h^2} (E - V_e(r)) \psi = 0 \quad (\text{D.12})$$

sous une forme matricielle de type

$$AX = EHX \quad (\text{D.13})$$

où E et A représentent respectivement les vecteurs et valeurs propres de la solution, et H l'hamiltonien de l'Eq. D.12.

Mise en oeuvre numérique de la méthode

Plusieurs méthodes spectrales ont été utilisées pour résoudre l'Eq. D.12 sous forme matricielle. Ainsi, des méthodes spectrales sur des bases cosinus [5], sinus [6], de Fourier [7], ou de polynômes de Chebyshev [7] ont été testées. Il a été vérifié que l'emploi de ces différentes méthodes, pour une maille de points identique, résultait en des solutions quasi-identiques numériquement. La méthode la plus simple et efficace en termes de procédure de calcul a donc été retenue. Ce choix s'est porté sur la méthode sur base de sinus avec une maille de points paire proposée par Balint–Kurti [6]. La référence de cette méthode présente une petite erreur, et il est choisi de la décrire ici avec la prise en compte de cette correction :

Dans cette méthode, l'hamiltonien H de l'équation D.13 s'écrit :

$$H(i,j) = \frac{\hbar^2}{4\mu l^2} \left[\frac{(n-1)(n-2)}{6} + \frac{n}{2} \right] + V_e(r_i) \quad i = j \quad (\text{D.14a})$$

$$H(i,j) = \frac{(-1)^{(i-j)}}{\mu} \left[\frac{\hbar}{2l \sin\left(\frac{\pi(i-j)}{nN}\right)} \right]^2 \quad i \neq j \quad (\text{D.14b})$$

avec $l = r_{sup} - r_{inf}$.

Conformément aux recommandations de l'annexe A, on se place dans le système d'unités atomique, adapté au calcul des énergies et fonctions d'onde vibroniques, et on évite tout problème numérique en ayant des grandeurs proches de l'unité dans le calcul. L'Eq. D.14 s'écrit dans ce système d'unités :

$$H(i,j) = \frac{\pi^2}{mL^2} \left[\frac{(n-1)(n-2)}{6} + \frac{n}{2} \right] + V_e(r_i) \quad i = j \quad (\text{D.15a})$$

$$H(i,j) = \frac{(-1)^{(i-j)}}{m} \frac{\pi^2}{ml^2} \left[\sin\left(\frac{\pi(i-j)}{n}\right) \right]^{-2} \quad i \neq j \quad (\text{D.15b})$$

Il a été choisi de prendre en compte une distribution de points avec $n = 300$ et $[r_{inf}, r_{sup}] = [0.5 \cdot r_{min}(v_{max}), 3 \cdot r_{max}(v_{max})]$ qui représente un bon compromis entre précision des résultats et temps de calcul nécessaire.

L'équation matricielle D.13 est ensuite résolue en prenant en compte cet hamiltonien, et les valeurs propres A de la solution représentent les fonctions d'onde du niveau vibronique sur la maille de points équidistants comprise entre r_{min} et r_{max} .

D.3 Précision globale de la méthode

La comparaison entre les valeurs propres E de la solution de la forme matricielle de l'équation de Schrödinger et les valeurs exactes des énergies de niveaux vibroniques, déterminées d'après les jeux de constantes spectroscopiques, permet d'estimer la précision de la méthode qui a été mise au point. On obtient en utilisant cette méthode des différences comprises entre 0 et 0.05 % pour les

énergies de niveaux recalculées, ce qui démontre l'excellente précision de cette approche.

Il est intéressant de noter que l'emploi de cette méthode permet de déterminer les énergies des niveaux de vibration plus élevées¹ de façon plus précise qu'une extrapolation, toujours hasardeuse, des jeux de constantes polynomiales des niveaux de vibration plus bas vers les plus hauts niveaux.

Bibliographie

- [1] Rydberg R., "Graphische Darstellung Einiger Bandenspektroskopischer Ergebnisse", *Zeitschrift für Physik*, Vol. 73, pp. 376–385, 1931.
- [2] Klein O., "Zur Berechnung von Potentialkurven für Zweiatomige Moleküle mit Hilfe von Spektraltermen", *Zeitschrift für Physik*, Vol. 76, pp. 226–235, 1932.
- [3] Rees A. L., "The Calculation of the Potential Energy Curves From Band-Spectroscopy Data", *Proceedings of the Physical Society*, Vol. A59, pp. 998–1008, 1947.
- [4] Hulburt H. M., Hirschfelder J. O., "Potential Energy Functions for Diatomic Molecules", *Journal of Chemical Physics*, Vol. 9, pp. 61–69, 1941.
- [5] Marston C. C., Balint-Kurti G. G., "The Fourier Grid Hamiltonian Method for Bound State Eigenvalues and Eigenfunctions", *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, No. 6, pp. 3571–3576, 1966.
- [6] Balint-Kurti G. G., Dixon R. N., Marston C. C., "Grid Methods for Solving the Schrödinger Equation and Time Dependent Quantum Dynamics of Molecular Photofragmentation and Reactive Scattering Processes", *International Reviews in Physical Chemistry*, Vol. 11, No. 2, pp. 317–344, 1992.
- [7] Weideman J. A. C., Reddy S. C., "A *MATLAB* Differentiation Matrix Suite", Tech. rep., University of Stellenbosh, 2000.

1. Sous réserve que la courbe de potentiel soit bien représentée par un potentiel répulsif et un potentiel de Hirschfelder et Hulburt dans cette zone, ce qui est le cas en général.

Annexe E

Branches et Facteurs de Hönl-London des Transitions Simulées

Cet annexe présente les expressions analytiques des facteurs de Hönl-London dans le cas intermédiaire entre les cas a et b de Hund pour des transitions entre états Σ , Π et Δ , singulet, doublet et triplet. Ces transitions dans ce cas de couplage¹ correspondent à la quasi-totalité des transitions dipolaires électriques des espèces diatomiques, et correspondent à la totalité des transitions étudiées dans ce mémoire.

Les facteurs de Hönl-London présentés dans ce mémoire adoptent la règle de normalisation suivante :

$$\sum_{J''} S_{K''J''}^{K'J'} = (2J'' + 1) \quad (\text{E.1})$$

ou l'on retrouve comme total la dégénérescence du niveau rotationnel de départ $(2J'' + 1)$.

Whiting [1] propose d'utiliser une règle de normalisation légèrement différente :

$$\sum_{J''} S_{K''J''}^{K'J'} = (2 + \delta_{0,\Lambda})(2S + 1)(2J'' + 1) \quad (\text{E.2})$$

et il est nécessaire de bien vérifier laquelle des deux règles de normalisation est employée dans un calcul.

Cet annexe rappelle aussi quelles sont les branches observées pour chaque transition, et quelles sont les restrictions qui peuvent être appliquées au calcul de ces raies (voir discussion au chapitre 2). Lorsque les indices $'$ et $''$ ne sont pas explicitement donnés, les valeurs présentées pour les facteurs de Hönl-London correspondent à l'état final $''$.

1. Ce cas couplage est valable surtout pour des molécules de masse atomique faible, ce qui est le cas pour les composants d'une atmosphère.

E.1 Transitions singulet

Les états singulet appartiennent indifféremment au cas de Hund a ou au cas de Hund b , car $S = 0$. Les facteurs de Hönl-London proposés par Kovacs [2] pour le cas général, (avec $\Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda''$) sont présentés dans le tableau E.1. La somme des contributions de chaque transition correspond à $2J + 1$.

	$\Delta\Lambda = -1$	$\Delta\Lambda = 0$	$\Delta\Lambda = +1$
$P(J)$	$\frac{(J+\Lambda)(J+\Lambda-1)}{2J}$	$\frac{(J+\Lambda)(J-\Lambda)}{J}$	$\frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{2J}$
$Q(J)$	$\frac{(J+\Lambda)(J-\Lambda+1)(2J+1)}{2J(J+1)}$	$\frac{\Lambda^2(2J+1)}{J(J+1)}$	$\frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{2J(J+1)}$
$R(J)$	$\frac{(J-\Lambda+2)(J-\Lambda+1)}{2(J+1)}$	$\frac{(J+\Lambda+1)(J-\Lambda+1)}{J+1}$	$\frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{2(J+1)}$

TAB. E.1 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions singulet

E.1.1 Transitions $^1\Sigma - ^1\Sigma$

Seules deux branches P et R satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = \pm 1$ sont présentes, la règle de sélection $\Delta N = \Delta J = 0$ étant interdite pour des transitions de ce type.

E.1.2 Transitions $^1\Sigma - ^1\Pi$

Ce type de transition possède trois branches P , Q et R satisfaisant à la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$.

E.1.3 Transitions $^1\Pi - ^1\Sigma$

Ce type de transition possède trois branches P , Q et R satisfaisant à la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$.

E.1.4 Transitions $^1\Pi - ^1\Pi$

Ce type de transition possède trois branches P , Q et R satisfaisant à la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Néanmoins, la branche Q a des forces de raie peu intenses et peut être négligée dans le calcul.

E.1.5 Transitions $^1\Pi - ^1\Delta$

Ce type de transition possède trois branches P , Q et R satisfaisant à la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$.

E.1.6 Transitions $^1\Delta - ^1\Pi$

Ce type de transition possède trois branches P , Q et R satisfaisant à la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$.

E.2 Transitions doublet

Les transitions doublet appartiennent au cas intermédiaire de Hünd entre les cas a et b , sauf pour la transition ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ qui appartient au cas b de Hünd puisque $\Lambda = 0$.

E.2.1 Transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$

Les deux états ${}^2\Sigma$ de la transition appartiennent au cas b de Hünd. Ce type de transition possède 4 branches principales P_1, P_2, R_1, R_2 et 2 branches satellites ${}^P Q_{12}, {}^R Q_{21}$ satisfaisant aux règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta N = \pm 1$, la règle de transition $\Delta N = \pm 0$ étant interdite pour les transitions $\Sigma - \Sigma$. Cependant, les branches satellites ${}^P Q_{12}$ et ${}^R Q_{21}$ ont des forces de raie peu intenses et peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que 4 branches principales P_1, P_2, R_1 et R_2 .

Les facteurs de Hönl-London proposés par Schadee [3] sont présentés dans le tableau E.2. La somme des contributions de chaque transition correspond à $2J + 1$.

Transitions	Facteurs de Hönl-London	
$P_{1,2}(J)$	$\frac{J(J+1)}{2J+1}$	$\frac{J(J-1)}{2J-1}$
$R_{1,2}(J)$	$\frac{(J+1)(J+2)}{2J+3}$	$\frac{J(J+1)}{2J+1}$
${}^R Q_{21}(J), {}^Q R_{12}(J)$	$\frac{J+1}{(2J+1)(2J+3)}$	$\frac{J}{(2J-1)(2J+1)}$

TAB. E.2 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$

E.2.2 Transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. On observe ainsi 12 branches $P_1, P_2, {}^O P_{12}, {}^Q P_{21}, Q_1, Q_2, {}^P Q_{12}, {}^R Q_{21}, R_1, R_2, {}^Q R_{12}, {}^S R_{21}$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, si on néglige le dédoublement de spin des états ${}^2\Sigma$, les branches P_2 et ${}^P Q_{12}$, les branches Q_1 et ${}^P Q_{21}$, les branches Q_2 et ${}^Q R_{12}$, et les branches R_1 et ${}^R Q_{21}$ se superposent. D'autre part, les forces de raies des branches ${}^O P_{12}, {}^Q P_{21}, {}^Q R_{12}, {}^S R_{21}$ sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que les 6 branches principales $P_1, P_2^{eff} = P_2 + {}^P Q_{12}, Q_1^{eff} = Q_1 + {}^Q P_{21} \simeq Q_1, Q_2^{eff} = Q_2 + {}^Q R_{12} \simeq Q_2$ et $R_1^{eff} = R_1 + {}^R Q_{21}, R_2$.

E.2.3 Transitions ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. On observe ainsi 12 branches $P_1, P_2, {}^O P_{12}, {}^Q P_{21}, Q_1, Q_2, {}^P Q_{12}, {}^R Q_{21}, R_1, R_2, {}^Q R_{12}, {}^S R_{21}$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, si on néglige le dédoublement de spin des états ${}^2\Sigma$, les branches P_1 et ${}^P Q_{12}$, les branches Q_1 et ${}^Q R_{12}$, les branches Q_2 et ${}^Q P_{21}$, et les branches R_2 et ${}^R Q_{21}$ se superposent. D'autre part, les forces de raies des branches ${}^O P_{12}, {}^Q P_{21}$

240 Branches et Facteurs de Hönl-London des Transitions Simulées

${}^Q R_{12}$, ${}^S R_{21}$ sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que les 6 branches principales $P_1^{eff} = P_1 + {}^P Q_{12}$, P_2 , $Q_1^{eff} = Q_1 + {}^Q R_{12} \simeq Q_1$, $Q_2^{eff} = Q_2 + {}^Q P_{21} \simeq Q_2$, R_1 et $R_2^{eff} = R_2 + {}^R Q_{21}$.

Les facteurs de Hönl-London proposées par Arnold [4] pour les transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$ et ${}^2\Pi - {}^2\Sigma$ sont présentés dans le tableau E.3. La somme des contributions de chaque transition correspond à $2J + 1$.

Transition		Facteur de Hönl-London
${}^2\Sigma - {}^2\Pi$	${}^2\Pi - {}^2\Sigma$	
$P_2(J)$	$R_2(J-1)$	$\frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1)U(4J^2+4J-7+2Y)}{16J}$
${}^Q P_{21}(J)$	${}^Q R_{12}(J-1)$	
${}^O P_{12}(J)$	${}^S R_{21}(J-1)$	$\frac{(2J+1)^2 \mp (2J+1)U(4J^2+4J+1-2Y)}{16J}$
$P_1(J)$	$R_1(J-1)$	
$Q_2(J)$	$Q_2(J)$	$\frac{(2J+1)[(4J^2+4J-1) \pm U(8J^3+12J^2-2J+1-2Y)]}{16J(J+1)}$
${}^R Q_{21}(J)$	${}^P Q_{12}(J)$	
${}^P Q_{12}(J)$	${}^R Q_{21}(J)$	$\frac{(2J+1)[(4J^2+4J-1) \mp U(8J^3+12J^2-2J-7+2Y)]}{16J(J+1)}$
$Q_1(J)$	$Q_1(J)$	
$R_2(J)$	$P_2(J+1)$	$\frac{(2J+1)^2 \pm (2J+1)U(4J^2+4J+1-2Y)}{16(J+1)}$
${}^S R_{21}(J)$	${}^O P_{12}(J+1)$	
${}^Q R_{12}(J)$	${}^Q P_{21}(J+1)$	$\frac{(2J+1)^2 \mp (2J+1)U(4J^2+4J-7+2Y)}{16(J+1)}$
$R_1(J)$	$P_1(J+1)$	

$$Y = \frac{A_v}{B_v}$$

$$U = [Y^2 - Y + (2J+1)^2]^{-1/2}$$

TAB. E.3 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Sigma - {}^2\Pi$

E.2.4 Transitions ${}^2\Pi - {}^2\Pi$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. On observe ainsi 12 branches P_1 , P_2 , ${}^O P_{12}$, ${}^Q P_{21}$, Q_1 , Q_2 , ${}^P Q_{12}$, ${}^R Q_{21}$, R_1 , R_2 , ${}^Q R_{12}$, ${}^S R_{21}$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, les forces de raies des branches satellites et des branches Q_1 et Q_2 sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que 4 branches principales P_1 , P_2 , R_1 et R_2 .

Les facteurs de Hönl-London proposés par Kovacs [2] sont présentés dans le tableau E.4. La somme des contributions de chaque transition correspond à $2J + 1$. La constante de couplage Y doit être négative dans l'expression.

E.2.5 Transitions ${}^2\Pi - {}^2\Delta$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. On observe ainsi 12 branches P_1 , P_2 , ${}^O P_{12}$, ${}^Q P_{21}$, Q_1 , Q_2 , ${}^P Q_{12}$, ${}^R Q_{21}$, R_1 , R_2 , ${}^Q R_{12}$, ${}^S R_{21}$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, les forces de raies des branches ${}^O P_{12}$, ${}^Q P_{21}$, ${}^Q R_{12}$, ${}^S R_{21}$ sont assez

Transition	Facteur de Hönl-London
$P_1(J)$	$\frac{(J-\frac{3}{2})(J+\frac{3}{2})}{4JC'^-(J-1)C''^-(J)} [u'^-(J-1)u''^-(J) + 4(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})]^2$
$Q_1(J)$	$\frac{J+\frac{1}{2}}{2J(J+1)C'^-(J)C''^-(J)} [\frac{3}{2}u'^-(J)u''^-(J) + 2(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
$R_1(J)$	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)C'^-(J+1)C''^-(J)} [u'^-(J+1)u''^-(J) + 4(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
${}^Q P_{21}(J)$	$\frac{(J-\frac{3}{2})(J+\frac{3}{2})}{4JC'^+(J-1)C''^-(J)} [u'^+(J-1)u''^-(J) - 4(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})]^2$
${}^R Q_{21}(J)$	$\frac{J+\frac{1}{2}}{2J(J+1)C'^+(J)C''^-(J)} [\frac{3}{2}u'^+(J)u''^-(J) - 2(J-\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
${}^S R_{21}(J)$	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)C'^+(J+1)C''^-(J)} [u'^+(J+1)u''^-(J) - 4(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
${}^O P_{12}(J)$	$\frac{(J-\frac{3}{2})(J+\frac{3}{2})}{4JC'^-(J-1)C''^+(J)} [u'^-(J-1)u''^+(J) - 4(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})]^2$
${}^P Q_{12}(J)$	$\frac{J+\frac{1}{2}}{2J(J+1)C'^-(J)C''^+(J)} [\frac{3}{2}u'^-(J)u''^+(J) - 2(J-\frac{3}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
${}^Q R_{12}(J)$	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)C'^-(J+1)C''^+(J)} [u'^-(J+1)u''^+(J) - 4(J+\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
$P_2(J)$	$\frac{(J-\frac{3}{2})(J+\frac{3}{2})}{4JC'^+(J-1)C''^+(J)} [u'^+(J-1)u''^+(J) + 4(J-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})]^2$
$Q_2(J)$	$\frac{J+\frac{1}{2}}{2J(J+1)C'^+(J)C''^+(J)} [\frac{3}{2}u'^+(J)u''^+(J) + 2(J-\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
$R_2(J)$	$\frac{(J-\frac{1}{2})(J+\frac{5}{2})}{4(J+1)C'^+(J+1)C''^+(J)} [u'^+(J+1)u''^+(J) + 4(J-\frac{1}{2})(J+\frac{3}{2})]^2$
$u^\pm(J) = \sqrt{Y(Y-4) + 4(J+\frac{1}{2})^2} \pm (Y-2) \quad u' \leftrightarrow Y' - u'' \leftrightarrow Y''$ $C^\pm(J) = \frac{1}{2} \left\{ u^\pm(J)^2 + 4 \left[(J+\frac{1}{2})^2 - 1 \right] \right\} \quad C' \leftrightarrow u' - C'' \leftrightarrow u''$	

TAB. E.4 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Pi - {}^2\Pi$

faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que 8 branches $P_1, P_2, Q_1, Q_2, {}^P Q_{12}, {}^R Q_{21}, R_1$ et R_2 .

E.2.6 Transitions ${}^2\Pi - {}^2\Delta - {}^2\Pi$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. On observe ainsi 12 branches $P_1, P_2, {}^O P_{12}, {}^Q P_{21}, Q_1, Q_2, {}^P Q_{12}, {}^R Q_{21}, R_1, R_2, {}^Q R_{12}, {}^S R_{21}$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, les forces de raies des branches ${}^O P_{12}, {}^Q P_{21}, {}^Q R_{12}, {}^S R_{21}$ sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que 8 branches $P_1, P_2, Q_1, Q_2, {}^P Q_{12}, {}^R Q_{21}, R_1$ et R_2 .

Les facteurs de Hönl-London proposés par Kovacs [2] pour les transitions ${}^2\Pi - {}^2\Delta$ et ${}^2\Delta - {}^2\Pi$ sont présentés dans le tableau E.5. La somme des contributions de chaque transition correspond à $2J + 1$. La constante de couplage Y doit être négative dans l'expression.

Transition		Facteur de Hönl-London	
${}^2\Pi - {}^2\Delta$	${}^2\Delta - {}^2\Pi$		
$P_1(J)$	$R_1(J-1)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{3}{2})(J-\Lambda-\frac{1}{2})}{8JC'^-(J-1)C''-(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^-(J-1)u''-(J) \\ +4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
$Q_1(J)$	$Q_1(J)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{3}{2})}{4J(J+1)C'^-(J)C''-(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^-(J)u''-(J) \\ +4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
$R_1(J)$	$P_1(J+1)$	$\frac{(J+\Lambda+\frac{3}{2})(J+\Lambda+\frac{5}{2})}{8(J+1)C'^-(J+1)C''-(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^-(J+1)u''-(J) \\ +4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
${}^Q P_{21}(J)$	${}^Q R_{12}(J-1)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{3}{2})(J-\Lambda-\frac{1}{2})}{8JC'^+(J-1)C''-(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^+(J-1)u''-(J) \\ -4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
${}^R Q_{21}(J)$	${}^P Q_{12}(J)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{3}{2})}{4J(J+1)C'^+(J)C''-(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^+(J)u''-(J) \\ -4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
${}^S R_{21}(J)$	${}^O P_{12}(J+1)$	$\frac{(J+\Lambda+\frac{3}{2})(J+\Lambda+\frac{5}{2})}{8(J+1)C'^+(J+1)C''-(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^+(J+1)u''-(J) \\ -4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
${}^O P_{12}(J)$	${}^S R_{21}(J-1)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{3}{2})(J-\Lambda-\frac{1}{2})}{8JC'^-(J-1)C''+(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^-(J-1)u''+(J) \\ -4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
${}^P Q_{12}(J)$	${}^R Q_{21}(J)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{3}{2})}{4J(J+1)C'^-(J)C''+(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^-(J)u''+(J) \\ -4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
${}^Q R_{12}(J)$	${}^Q P_{21}(J+1)$	$\frac{(J+\Lambda+\frac{3}{2})(J+\Lambda+\frac{5}{2})}{8(J+1)C'^-(J-1)C''+(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^-(J+1)u''+(J) \\ -4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
$P_2(J)$	$R_2(J-1)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{3}{2})(J-\Lambda-\frac{1}{2})}{8JC'^+(J-1)C''+(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^+(J-1)u''+(J) \\ +4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
$Q_2(J)$	$Q_2(J)$	$\frac{(J-\Lambda-\frac{1}{2})(J+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{3}{2})}{4J(J+1)C'^+(J)C''+(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^+(J)u''+(J) \\ +4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$
$R_2(J)$	$P_2(J+1)$	$\frac{(J+\Lambda+\frac{3}{2})(J+\Lambda+\frac{5}{2})}{8(J+1)C'^+(J-1)C''+(J)}$	$\left[\begin{array}{l} u'^+(J+1)u''+(J) \\ +4(J-\Lambda+\frac{1}{2})(J+\Lambda+\frac{1}{2}) \end{array} \right]^2$

$$u^\pm(J) = \sqrt{\Lambda^2 Y(Y-4) + 4\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 \pm \Lambda(Y-2)} \quad u' \leftrightarrow [\Lambda', Y'] - u'' \leftrightarrow [\Lambda'', Y'']$$

$$C^\pm(J) = \frac{1}{2} \left\{ u^\pm(J)^2 + 4 \left[\left(J + \frac{1}{2}\right)^2 - \Lambda^2 \right] \right\} \quad C' \leftrightarrow [\Lambda', u'] - C'' \leftrightarrow [\Lambda'', u'']$$

TAB. E.5 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^2\Pi - {}^2\Delta$

E.3 Transitions triplet

Les transitions triplet appartiennent au cas intermédiaire de Hünd entre les cas a et b , sauf pour la transition ${}^2\Sigma - {}^2\Sigma$ qui appartient au cas b de Hünd puisque $\Lambda = 0$.

E.3.1 Transitions ${}^3\Sigma - {}^3\Sigma$

Les deux états ${}^2\Sigma$ de la transition appartiennent au cas b de Hünd. Ce type de transition possède 6 branches principales $P_1, P_2, P_3, R_1, R_2, R_3$ et 6 branches satellites ${}^P Q_{12}, {}^P Q_{23}, {}^P R_{13}, {}^R P_{31}, {}^R Q_{21}, {}^R Q_{32}$ satisfaisant aux règles de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$ et $\Delta N = \pm 1$, la règle de transition $\Delta N = \pm 0$ étant interdite pour les transitions $\Sigma - \Sigma$. Cependant, les branches satellites ont des forces de raie peu intenses et peuvent être négligées. Les facteurs de Hönl-London proposés par Tatum [5] sont présentés dans le tableau E.6. La somme des contributions de chaque transition correspond à $6(2J + 1)$.

Transitions	Facteurs de Hönl-London		
$P_{1,2,3}(J)$	$\frac{(J-1)(2J+1)}{2J+1}$	$\frac{(J-1)(J+1)}{J}$	$\frac{(J+1)(2J-1)}{2J+1}$
$Q_{1,2,3}(J)$	$\frac{J(2J+3)}{2J-1}$	$\frac{J(J+2)}{J+1}$	$\frac{(J+2)(2J+1)}{2J+3}$
$R_{1,2,3}(J)$	$\frac{J(2J+3)}{2J-1}$	$\frac{J(J+2)}{J+1}$	$\frac{(J+2)(2J+1)}{2J+3}$
${}^P R_{13}(J), {}^P Q_{12}(J)$	$\frac{1}{(J+1)(2J+1)(2J+3)}$	$\frac{1}{J}$	
${}^P Q_{23}(J), {}^R Q_{21}(J)$	$\frac{1}{(J+1)}$	$\frac{1}{J}$	
${}^R Q_{32}(J), {}^R P_{31}(J)$	$\frac{1}{(J+1)}$	$\frac{1}{J(2J-1)(2J+1)}$	

TAB. E.6 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^3\Sigma - {}^3\Sigma$

E.3.2 Transitions ${}^3\Sigma - {}^3\Pi$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. On observe ainsi 27 branches $P_1, Q_1, R_1, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}, {}^S R_{21}, {}^R P_{31}, {}^S Q_{31}, {}^T R_{31}, {}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, P_2, Q_2, R_2, {}^Q P_{32}, {}^R Q_{32}, {}^S R_{32}, {}^N P_{13}, {}^O Q_{13}, {}^P R_{13}, {}^O P_{23}, {}^P Q_{23}, {}^Q R_{23}, P_3, Q_3, R_3$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, si on néglige le dédoublement de spin des états ${}^3\Sigma$, les branches $P_1, {}^T R_{31}$ et ${}^R Q_{21}$, les branches P_2 et ${}^R Q_{32}$, les branches Q_1 et ${}^S R_{21}$, les branches $Q_2, {}^O P_{12}$ et ${}^S R_{32}$, les branches Q_3 et ${}^O P_{23}$, les branches R_2 et ${}^P Q_{12}$, les branches $R_3, {}^N P_{13}$ et ${}^P Q_{23}$ se superposent. D'autre part, les forces de raies des branches satellites sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que les 9 branches principales $P_1^{eff} = P_1 + {}^T R_{31} + {}^R Q_{21} \simeq P_1, P_2^{eff} = P_2 + {}^R Q_{32} \simeq P_2, P_3, Q_1^{eff} = Q_1 + {}^S R_{21} \simeq Q_1, Q_2^{eff} = Q_2 + {}^O P_{12} + {}^S R_{32} \simeq Q_2, Q_3^{eff} = Q_3 + {}^O P_{23} \simeq Q_3, R_1, R_2^{eff} = R_2 + {}^P Q_{12} \simeq R_2$ et $R_3^{eff} = R_3 + {}^N P_{13} + {}^P Q_{23} \simeq R_3$.

E.3.3 Transitions ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. On observe ainsi 27 branches $P_1, Q_1, R_1, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}, {}^S R_{21},$

244 Branches et Facteurs de Hönl-London des Transitions Simulées

${}^R P_{31}, {}^S Q_{31}, {}^T R_{31}, {}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, P_2, Q_2, R_2, {}^Q P_{32}, {}^R Q_{32}, {}^S R_{32}, {}^N P_{13}, {}^O Q_{13}, {}^P R_{13}, {}^O P_{23}, {}^P Q_{23}, {}^Q R_{23}, P_3, Q_3, R_3$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, si on néglige le dédoublement de spin des états ${}^3\Sigma$, les branches P_2 et ${}^R Q_{21}$, les branches $P_3, {}^R Q_{32}$ et ${}^T R_{31}$, les branches Q_1 et ${}^O P_{12}$, les branches $Q_2, {}^O P_{23}$ et ${}^S R_{21}$, les branches Q_3 et ${}^S R_{32}$, les branches $R_1, {}^N P_{13}$ et ${}^P Q_{12}$, et les branches R_2 et ${}^P Q_{23}$ se superposent. D'autre part, les forces de raies des branches satellites sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que les 9 branches principales $P_1, P_2^{eff} = P_2 + {}^R Q_{21} \simeq P_2, P_3^{eff} = P_3 + {}^R Q_{32} + {}^T R_{31} \simeq P_3, Q_1^{eff} = Q_1 + {}^O P_{12} \simeq Q_1, Q_2^{eff} = Q_2 + {}^O P_{23} + {}^S R_{21} \simeq Q_2, Q_3^{eff} = Q_3 + {}^S R_{32} \simeq Q_3, R_1^{eff} = R_1 + {}^N P_{13} + {}^P Q_{12} \simeq R_1$ et $R_2^{eff} = R_2 + {}^P Q_{23} \simeq R_2$.

Les facteurs de Hönl-London proposés par Budò [6] pour les transitions ${}^3\Sigma - {}^3\Pi$ et ${}^3\Pi - {}^3\Sigma$ sont présentés dans le tableau E.7. La somme des contributions de chaque transition correspond à $12(2J + 1)$. La constante de couplage Y doit être négative dans l'expression.

Transition		Facteur de Hönl-London
${}^3\Sigma - {}^3\Pi$	${}^3\Pi - {}^3\Sigma$	
$P_1 (J)$	$R_1 (J - 1)$	$\frac{(J^2 - 1)[(J + 1)u_1 - Y + 2J^2]^2}{(2J - 1)C_1(J)}$
$Q_1 (J)$	$Q_1 (J)$	$\frac{[(J^2 + J - 1)u_1 + (Y - 2) + 2J(J^2 - 1)]^2}{JC_1(J)}$
$R_1 (J)$	$P_1 (J + 1)$	$\frac{J[J(J + 2)u_1 + (J + 2)(Y - 2) + 2(J - 1)(J + 1)^2]^2}{(J + 1)(2J + 3)C_1(J)}$
${}^Q P_{21}(J)$	${}^Q R_{12}(J - 1)$	$\frac{(J^2 - 1)[(J + 1)(Y - 2) - u_1]^2}{JC_1(J)}$
${}^R Q_{21}(J)$	${}^P Q_{12}(J)$	$\frac{(2J + 1)[(J^2 + J - 1)(Y - 2) + u_1]^2}{J(J + 1)C_1(J)}$
${}^S R_{21}(J)$	${}^O P_{12}(J + 1)$	$\frac{J(J + 2)[J(Y - 2) + u_1]^2}{(J + 1)C_1(J)}$
${}^R P_{31}(J)$	${}^P R_{13}(J - 1)$	$\frac{(J - 1)^2(J + 1)[(J + 1)u_1 - (Y - 2) - 2J(J + 1)]^2}{J(2J - 1)C_1(J)}$
${}^S Q_{31}(J)$	${}^O Q_{13}(J)$	$\frac{[(J^2 + J - 1)u_1 + (Y - 2) - 2(J - 1)(J + 1)]^2}{(J + 1)C_1(J)}$
${}^T R_{31}(J)$	${}^N P_{13}(J + 1)$	$\frac{J(J + 2)[Ju_1 + Y - 2J^2]^2}{(2J + 3)C_1(J)}$
${}^O P_{12}(J)$	${}^S R_{21}(J - 1)$	$\frac{2(J^2 - 1)Y^2}{(2J - 1)C_2(J)}$
${}^P Q_{12}(J)$	${}^R Q_{21}(J)$	$\frac{2[J(Y - 2) - 2]^2}{JC_2(J)}$
${}^Q R_{12}(J)$	${}^Q P_{21}(J + 1)$	$\frac{2J[(J + 1)Y - 2(2J + 3)]^2}{(J + 1)(2J + 3)C_2(J)}$
$P_2 (J)$	$R_2 (J - 1)$	$\frac{(8J - 1)(J + 1)^3}{JC_2(J)}$
$Q_2 (J)$	$Q_2 (J)$	$\frac{8(2J + 1)(J^2 + J - 1)^2}{J(J + 1)C_2(J)}$
$R_2 (J)$	$P_2 (J + 1)$	$\frac{8J^3(J + 2)}{(J + 1)C_2(J)}$
${}^Q P_{32}(J)$	${}^Q R_{23}(J - 1)$	$\frac{2(J + 1)[J(Y - 4) + 2]^2}{J(2J - 1)C_2(J)}$
${}^R Q_{32}(J)$	${}^P Q_{23}(J)$	$\frac{2[(J + 1)Y - 2J]^2}{(J + 1)C_2(J)}$
${}^S R_{32}(J)$	${}^O P_{23}(J + 1)$	$\frac{2J(J + 2)Y^2}{(2J + 3)C_2(J)}$
${}^N P_{13}(J)$	${}^T R_{31}(J - 1)$	$\frac{(J^2 - 1)[(J + 1)u_3 + (Y - 2) - 2J(J + 2)]^2}{(2J - 1)C_3(J)}$

${}^O Q_{13}(J)$	${}^S Q_{31}(J)$	$\frac{[(J^2+J-1)u_3-(Y-2)-2J^2(J+2)]^2}{JC_3(J)}$
${}^P R_{13}(J)$	${}^R P_{31}(J+1)$	$\frac{J(J+2)^2[J u_3-(Y-2)-2J(J+1)]^2}{(J+1)(2J+3)C_3(J)}$
${}^O P_{23}(J)$	${}^S R_{32}(J-1)$	$\frac{(J^2-1)[u_3+(J+1)(Y-2)]^2}{JC_3(J)}$
${}^P Q_{23}(J)$	${}^R Q_{32}(J)$	$\frac{(2J+1)[(J^2+J+1)(Y-2)-u_3]^2}{J(J+1)C_3(J)}$
${}^Q R_{23}(J)$	${}^Q P_{32}(J+1)$	$\frac{J(J+2)[J(Y-2)-u_3]^2}{(J+1)C_3(J)}$
$P_3(J)$	$R_3(J-1)$	$\frac{(J+1)[(J^2-1)u_3+(J-1)(Y-2)+2J^2(J+2)]^2}{J(2J-1)C_3(J)}$
$Q_3(J)$	$Q_3(J)$	$\frac{[(J^2+J-1)u_3-(Y-2)+2J(J+1)(J+2)]^2}{(J+1)C_3(J)}$
$R_3(J)$	$P_3(J+1)$	$\frac{J(J+2)[J u_3-(Y-2)+2J(J+2)]^2}{(2J+3)C_3(J)}$
$u_1(J) = \sqrt{Y(Y-4) + 4J^2}$ $u_3(J) = \sqrt{Y(Y-4) + 4(J+1)^2}$ $C_1(J) = J(J+1)Y(Y-4) + 2(2J+1)(J-1)J(J+1)$ $C_2(J) = Y(Y-4) + 4J(J+1)$ $C_3(J) = (J-1)(J+2)Y(Y-4) + 2(2J+1)J(J+1)(J+2)$		

TAB. E.7 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^3\Sigma - {}^3\Pi$ E.3.4 Transitions ${}^3\Pi - {}^3\Pi$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. 27 branches $P_1, Q_1, R_1, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}, {}^S R_{21}, {}^R P_{31}, {}^S Q_{31}, {}^T R_{31}, {}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, P_2, Q_2, R_2, {}^Q P_{32}, {}^R Q_{32}, {}^S R_{32}, {}^N P_{13}, {}^O Q_{13}, {}^P R_{13}, {}^O P_{23}, {}^P Q_{23}, {}^Q R_{23}, P_3, Q_3, R_3$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, les forces de raies des branches satellites et des branches Q_1, Q_2 et Q_3 sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que 6 branches principales P_1, P_2, P_3, R_1, R_2 et R_3 .

Les facteurs de Hönl-London proposés par Kovacs [2] pour les transitions ${}^3\Pi - {}^3\Pi$ sont présentés dans le tableau E.9. La somme des contributions de chaque transition correspond à $(2J+1)$. La constante de couplage Y doit être négative dans l'expression.

Transition	Facteur de Hönl-London
$P_1(J)$	$\frac{(J-1)(J+1)}{16JC_1'(J-1)C_1''(J)} \left[\begin{array}{l} J^2 u_1'^+(J-1) u_1''^+(J) \\ + (J-2)(J+2) u_1'^-(J-1) u_1''^-(J) \\ + 8J(J-2)(J-1)(J+1) \end{array} \right]^2$
$Q_1(J)$	$\frac{2J+1}{4J(J+1)C_1'(J)C_1''(J)} \left[(J-1)(J+2) u_1'^-(J) u_1''^-(J) + 4(J-1)^2(J+1)^2 \right]^2$
$R_1(J)$	$\frac{J(J+2)}{16(J+1)C_1'(J+1)C_1''(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_1'^+(J+1) u_1''^+(J) \\ + (J-1)(J+3) u_1'^-(J+1) u_1''^-(J) \\ + 8J(J-1)(J+1)(J+2) \end{array} \right]^2$
${}^Q P_{21}(J)$	$\frac{(J-1)(J+1)}{2JC_2'(J-1)C_1''(J)} \left[\begin{array}{l} J^2 u_1'^+(J) - (J-2)(J+2) u_1''^-(J) \\ - 2(J-1)(J+1)(Y'-2) \end{array} \right]^2$
${}^R Q_{21}(J)$	$\frac{2(2J+1)}{J(J+1)C_2'(J)C_1''(J)} \left[(J-1)(J+2) u_1'^-(J) + (J-1)(J+1)(Y'-2) \right]^2$
${}^S R_{21}(J)$	$\frac{J(J+2)}{2(J+1)C_2'(J+1)C_1''(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_1'^+(J) - (J-1)(J+3) u_1''^-(J) \\ - 2(J-1)(J+1)(Y'-2) \end{array} \right]^2$

$$\begin{aligned}
 {}^R P_{31}(J) & \frac{(J-1)(J+1)}{16JC'_3(J-1)C''_1(J)} \left[\begin{array}{l} J^2 u_3'^-(J-1) u_1''^+(J) \\ + (J-2)(J+2) u_3'^+(J-1) u_1''^-(J) - 8(J-1)^2 (J+1)^2 \end{array} \right]^2 \\
 {}^S Q_{31}(J) & \frac{2J+1}{4J(J+1)C'_3(J)C''_1(J)} \left[(J-1)(J+2) u_3'^+(J) u_1''^-(J) - 4J(J-1)(J+1)(J+2) \right]^2 \\
 {}^T R_{31}(J) & \frac{J(J+2)}{16(J+1)C'_3(J+1)C''_1(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_3'^-(J+1) u_1''^+(J) \\ + (J-1)(J+3) u_3'^+(J+1) u_1''^-(J) \\ - 8(J-1)(J+1)^2 (J+3) \end{array} \right]^2 \\
 {}^O P_{12}(J) & \frac{(J-1)(J+1)}{2JC'_1(J-1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} J^2 u_1'^+(J-1) - (J-2)(J+2) u_1'^-(J-1) \\ - 2J(J-2)(Y''-2) \end{array} \right]^2 \\
 {}^P Q_{12}(J) & \frac{2(2J+1)}{J(J+1)C'_1(J)C''_2(J)} \left[(J-1)(J+2) u_1'^-(J) + (J-1)(J+1)(Y''-2) \right]^2 \\
 {}^Q R_{12}(J) & \frac{J(J+2)}{2(J+1)C'_1(J+1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_1'^+(J+1) - (J-1)(J+3) u_1'^-(J+1) \\ - 2J(J+2)(Y''-2) \end{array} \right]^2 \\
 P_2(J) & \frac{4(J-1)(J+1)}{JC'_2(J-1)C''_2(J)} \left[\frac{1}{2}(Y'-2)(Y''-2) + (J-2)(J+2) + J^2 \right]^2 \\
 Q_2(J) & \frac{4(2J+1)}{J(J+1)C'_2(J)C''_2(J)} \left[\frac{1}{2}(Y'-2)(Y''-2) + 2(J-1)(J+2) \right]^2 \\
 R_2(J) & \frac{4J(J+2)}{(J+1)C'_2(J+1)C''_2(J)} \left[\frac{1}{2}(Y'-2)(Y''-2) + (J-1)(J+3) + (J+1)^2 \right]^2 \\
 {}^Q P_{32}(J) & \frac{(J-1)(J+1)}{2JC'_3(J-1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} J^2 u_3'^-(J-1) \\ - (J-2)(J+2) u_3'^+(J-1) + 2(J-1)(J+1)(Y''-2) \end{array} \right]^2 \\
 {}^R Q_{32}(J) & \frac{2(2J+1)}{J(J+1)C'_3(J)C''_2(J)} \left[(J-1)(J+2) u_3'^+(J) - J(J+2)(Y''-2) \right]^2 \\
 {}^S R_{32}(J) & \frac{J(J+2)}{2(J+1)C'_3(J+1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_3'^-(J+1) - (J-1)(J+3) u_3'^+(J+1) \\ + 2(J+1)(J+3)(Y''-2) \end{array} \right]^2 \\
 {}^N P_{13}(J) & \frac{(J-1)(J+1)}{16JC'_1(J-1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} J^2 u_1'^+(J-1) u_3''^-(J) \\ + (J-2)(J+2) u_1'^-(J-1) u_3''^+(J) - 8(J-2)J^2 (J+2) \end{array} \right]^2 \\
 {}^O Q_{13}(J) & \frac{2J+1}{4J(J+1)C'_1(J)C''_3(J)} \left[(J-1)(J+2) u_1'^-(J) u_3''^+(J) - 4J(J-1)(J+1)(J+2) \right]^2 \\
 {}^P R_{13}(J) & \frac{J(J+2)}{16(J+1)C'_1(J+1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_1'^+(J+1) u_3''^-(J) \\ + (J-1)(J+3) u_1'^-(J+1) u_3''^+(J) - 8J^2 (J+2)^2 \end{array} \right]^2 \\
 {}^O P_{23}(J) & \frac{(J-1)(J+1)}{2JC'_2(J-1)C''_3(J)} \left[J^2 u_3''^-(J) - (J-2)(J+2) u_3''^+(J) + 2J(J+2)(Y'-2) \right]^2 \\
 {}^P Q_{23}(J) & \frac{2(2J+1)}{J(J+1)C'_2(J)C''_3(J)} \left[(J-1)(J+2) u_3''^+(J) - 2J(J+2)(Y'+2) \right]^2 \\
 {}^Q R_{23}(J) & \frac{J(J+2)}{2(J+1)C'_2(J+1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_3''^-(J) - (J-1)(J+3) u_3''^+(J) \\ + 2J(J+2)(Y'-2) \end{array} \right]^2 \\
 P_3(J) & \frac{(J-1)(J+1)}{16JC'_3(J-1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} J^2 u_3'^-(J-1) u_3''^-(J) \\ + (J-2)(J+2) u_3'^+(J-1) u_3''^+(J) \\ + 8J(J-1)(J+1)(J+2) \end{array} \right]^2 \\
 Q_3(J) & \frac{2J+1}{4J(J+1)C'_3(J)C''_3(J)} \left[(J-1)(J+2) u_3'^+(J) u_3''^+(J) - 48J^2 (J+2)^2 \right]^2 \\
 R_3(J) & \frac{J(J+2)}{16(J+1)C'_3(J+1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J+1)^2 u_3'^-(J+1) u_3''^+(J) \\ + (J-1)(J+3) u_3'^+(J+1) u_3''^+(J) \\ + 8J(J+1)(J+2)(J+3) \end{array} \right]^2
 \end{aligned}$$

$$u_1^\pm(J) = \sqrt{Y(Y-4) + 4J^2} \pm (Y-2) \quad u' \leftrightarrow Y' - u'' \leftrightarrow Y''$$

$$u_3^\pm(J) = \sqrt{Y(Y-4) + 4(J+1)^2} \pm (Y-2)$$

$$C_1(J) = Y(Y-4)(J+2)(J-1) + 2J(2J+1)(J+1)(J-1)$$

$$C_2(J) = Y(Y-4) + 4J(J+1) \quad C' \leftrightarrow u' - C'' \leftrightarrow u''$$

$$C_3(J) = Y(Y-4)J(J+1) + 2J(2J+1)(J+2)(J+1)$$

 TAB. E.8 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^3\Pi - {}^3\Pi$

E.3.5 Transitions ${}^3\Pi - {}^3\Delta$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. 27 branches $P_1, Q_1, R_1, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}, {}^S R_{21}, {}^R P_{31}, {}^S Q_{31}, {}^T R_{31}, {}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, P_2, Q_2, R_2, {}^Q P_{32}, {}^R Q_{32}, {}^S R_{32}, {}^N P_{13}, {}^O Q_{13}, {}^P R_{13}, {}^O P_{23}, {}^P Q_{23}, {}^Q R_{23}, P_3, Q_3, R_3$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, les forces de raies des branches satellites sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que 9 branches principales $P_1, P_2, P_3, Q_1, Q_2, Q_3, R_1, R_2$ et R_3 .

E.3.6 Transitions ${}^3\Delta - {}^3\Pi$

Cette transition appartient au cas intermédiaire de couplage entre le cas a et b de Hünd. 27 branches $P_1, Q_1, R_1, {}^Q P_{21}, {}^R Q_{21}, {}^S R_{21}, {}^R P_{31}, {}^S Q_{31}, {}^T R_{31}, {}^O P_{12}, {}^P Q_{12}, {}^Q R_{12}, P_2, Q_2, R_2, {}^Q P_{32}, {}^R Q_{32}, {}^S R_{32}, {}^N P_{13}, {}^O Q_{13}, {}^P R_{13}, {}^O P_{23}, {}^P Q_{23}, {}^Q R_{23}, P_3, Q_3, R_3$ satisfaisant la règle de sélection $\Delta J = 0, \pm 1$. Cependant, les forces de raies des branches satellites sont assez faibles et celles-ci peuvent être négligées. Finalement, il ne reste plus que 9 branches principales $P_1, P_2, P_3, Q_1, Q_2, Q_3, R_1, R_2$ et R_3 .

Les facteurs de Hönl-London proposés par Kovacs [2] pour les transitions ${}^3\Pi - {}^3\Delta$ et ${}^3\Delta - {}^3\Pi$ sont présentés dans le tableau E.9. La somme des contributions de chaque transition correspond à $(2J + 1)$. La constante de couplage Y doit être négative dans l'expression.

Transition		Facteur de Hönl-London	
$P_1(J)$	$R_1(J-1)$	$\frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{32JC'_1(J-1)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J-1)u_1^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_1^{'-}(J-1)u_1^{''-}(J) \\ + 8(J-\Lambda-2)(J-\Lambda)(J+\Lambda)^2 \end{array} \right]^2$
$Q_1(J)$	$Q_1(J)$	$\frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{32J(J+1)C'_1(J)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J)u_1^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_1^{'-}(J)u_1^{''-}(J) \\ + 8(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)(J+\Lambda)(J+\Lambda+1) \end{array} \right]^2$
$R_1(J)$	$P_1(J+1)$	$\frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{32(J+1)C'_1(J+1)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J+1)u_1^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_1^{'-}(J+1)u_1^{''-}(J) \\ + 8(J-\Lambda)^2(J+\Lambda)(J+\Lambda+2) \end{array} \right]^2$
${}^Q P_{21}(J)$	${}^Q R_{12}(J-1)$	$\frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{4JC'_2(J-1)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J) \\ - (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_1^{'-}(J) \\ - 2(\Lambda+1)(J-\Lambda)(J+\Lambda)(Y'-2) \end{array} \right]^2$
${}^R Q_{21}(J)$	${}^P Q_{12}(J)$	$\frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{4J(J+1)C'_2(J)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J) \\ - (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_1^{'-}(J) \\ - 2(\Lambda+1)(J-\Lambda)(J+\Lambda)(Y'-2) \end{array} \right]^2$
${}^S R_{21}(J)$	${}^O P_{12}(J+1)$	$\frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{4(J+1)C'_2(J+1)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J) \\ - (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_1^{'-}(J) \\ - 2(\Lambda+1)(J-\Lambda)(J+\Lambda)(Y'-2) \end{array} \right]^2$
${}^R P_{31}(J)$	${}^P R_{13}(J-1)$	$\frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{32JC'_3(J-1)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{'-}(J-1)u_1^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_3^{'+}(J-1)u_1^{''-}(J) \\ - 8(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)(J+\Lambda)(J+\Lambda+1) \end{array} \right]^2$
${}^S Q_{31}(J)$	${}^O Q_{13}(J)$	$\frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{32J(J+1)C'_3(J)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{'-}(J)u_1^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_3^{'+}(J)u_1^{''-}(J) \\ - 8(J-\Lambda)^2(J+\Lambda)(J+\Lambda+2) \end{array} \right]^2$
${}^T R_{31}(J)$	${}^N P_{13}(J+1)$	$\frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{32(J+1)C'_3(J+1)C''_1(J)}$	$\left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{'-}(J+1)u_1^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_3^{'+}(J+1)u_1^{''-}(J) \\ - 8(J-\Lambda)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda)(J+\Lambda+3) \end{array} \right]^2$

$$\begin{array}{l}
 {}^O P_{12}(J) \quad {}^S R_{21}(J-1) \quad \frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{4JC'_1(J-1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J-1) \\ - (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_1'^-(J-1) \\ -2\Lambda(J-\Lambda-2)(J+\Lambda)(Y''-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^P Q_{12}(J) \quad {}^R Q_{21}(J) \quad \frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{4J(J+1)C'_1(J)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J) \\ - (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_1'^-(J) \\ -2\Lambda(J-\Lambda-1)(J+\Lambda+1)(Y''-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^Q R_{12}(J) \quad {}^Q P_{21}(J+1) \quad \frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{4(J+1)C'_1(J+1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J+1) \\ - (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_1'^-(J+1) \\ -2\Lambda(J-\Lambda)(J+\Lambda+2)(Y''-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 P_2(J) \quad R_2(J-1) \quad \frac{2(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{JC'_2(J-1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2}\Lambda(\Lambda+1)(Y'-2)(Y''-2) \\ + (J-\Lambda+1)(J+\Lambda) \\ + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 Q_2(J) \quad Q_2(J) \quad \frac{2(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{J(J+1)C'_2(J)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2}\Lambda(\Lambda+1)(Y'-2)(Y''-2) \\ + (J-\Lambda+1)(J+\Lambda) \\ + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 R_2(J) \quad P_2(J+1) \quad \frac{2(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{(J+1)C'_2(J+1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} \frac{1}{2}\Lambda(\Lambda+1)(Y'-2)(Y''-2) \\ + (J-\Lambda+1)(J+\Lambda) \\ + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^Q P_{32}(J) \quad {}^Q R_{23}(J-1) \quad \frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{4JC'_3(J-1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{'+}(J-1) \\ - (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_3'^-(J-1) \\ +2\Lambda(J-\Lambda-1)(J+\Lambda+1)(Y''-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^R Q_{32}(J) \quad {}^P Q_{23}(J) \quad \frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{4J(J+1)C'_3(J)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{'+}(J) \\ - (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_3'^-(J) \\ +2\Lambda(J-\Lambda)(J+\Lambda+2)(Y''-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^S R_{32}(J) \quad {}^O P_{23}(J+1) \quad \frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{4(J+1)C'_3(J+1)C''_2(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{'+}(J+1) \\ - (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_3'^-(J+1) \\ +2\Lambda(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+3)(Y''-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^N P_{13}(J) \quad {}^T R_{31}(J-1) \quad \frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{32JC'_1(J-1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J-1)u_3^{''-}(J) \\ + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_1'^-(J-1)u_3^{''+}(J) \\ -8(J-\Lambda-2)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda)(J+\Lambda+1) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^O Q_{13}(J) \quad {}^S Q_{31}(J) \quad \frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{32J(J+1)C'_1(J)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J)u_3^{''-}(J) \\ + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_1'^-(J)u_3^{''+}(J) \\ -8(J-\Lambda-1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)^2 \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^P R_{13}(J) \quad {}^R P_{31}(J+1) \quad \frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{32(J+1)C'_1(J+1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_1^{'+}(J+1)u_3^{''-}(J) \\ + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_1'^-(J+1)u_3^{''+}(J) \\ -8(J-\Lambda)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^O P_{23}(J) \quad {}^S R_{32}(J-1) \quad \frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{4JC'_2(J-1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{''-}(J) \\ - (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_3^{''+}(J) \\ +2(\Lambda+1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(Y'-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^P Q_{23}(J) \quad {}^R Q_{32}(J) \quad \frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{4J(J+1)C'_2(J)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{''-}(J) \\ - (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_3^{''+}(J) \\ +2(\Lambda+1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(Y'-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 {}^Q R_{23}(J) \quad {}^Q P_{32}(J+1) \quad \frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{4(J+1)C'_2(J+1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{''-}(J) \\ - (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_3^{''+}(J) \\ +2(\Lambda+1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(Y'-2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 P_3(J) \quad R_3(J-1) \quad \frac{(J-\Lambda-1)(J-\Lambda)}{32JC'_3(J-1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{''-}(J-1)u_3^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda-2)(J+\Lambda+1)u_3^{''-}(J-1)u_3^{''+}(J) \\ +8(J-\Lambda-1)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)^2 \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 Q_3(J) \quad Q_3(J) \quad \frac{(J-\Lambda)(J+\Lambda+1)(2J+1)}{32J(J+1)C'_3(J)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{''-}(J)u_3^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda-1)(J+\Lambda+2)u_3^{''-}(J)u_3^{''+}(J) \\ +8(J-\Lambda)(J-\Lambda+1)(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2) \end{array} \right] \Bigg]^2 \\
 R_3(J) \quad P_3(J+1) \quad \frac{(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+2)}{32(J+1)C'_3(J+1)C''_3(J)} \left[\begin{array}{l} (J-\Lambda+1)(J+\Lambda)u_3^{''-}(J+1)u_3^{''+}(J) \\ + (J-\Lambda)(J+\Lambda+3)u_3^{''-}(J+1)u_3^{''+}(J) \\ +8(J-\Lambda+1)^2(J+\Lambda+1)(J+\Lambda+3) \end{array} \right] \Bigg]^2
 \end{array}$$

$$u_1^\pm(J) = \sqrt{\Lambda^2 Y(Y-4) + 4J^2 \pm \Lambda(Y-2)} \quad u' \leftrightarrow [\Lambda', Y'] \quad - \quad u'' \leftrightarrow [\Lambda'', Y'']$$

$$u_3^\pm(J) = \sqrt{\Lambda^2 Y(Y-4) + 4(J+1)^2 \pm \Lambda(Y-2)}$$

$$\begin{aligned}
C_1(J) &= \Lambda^2 Y(Y-4)(J+\Lambda+1)(J-\Lambda) + 2(2J+1)(J+\Lambda)J(J-\Lambda) \\
C_2(J) &= \Lambda^2 Y(Y-4) + 4J(J+1) \quad C' \leftrightarrow [\Lambda', u'] - C'' \leftrightarrow [\Lambda'', u''] \\
C_3(J) &= \Lambda^2 Y(Y-4)(J+\Lambda)(J-\Lambda+1) + 2(2J+1)(J+\Lambda+1)(J+1)(J-\Lambda+1)
\end{aligned}$$

TAB. E.9 – Facteurs de Hönl-London pour les transitions ${}^3\Pi - {}^3\Delta$

Bibliographie

- [1] Whiting E. E., “Recommended Conventions for Defining Transition Moments and Intensity Factors in Diatomic Molecular Spectra”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 80, pp. 249–256, 1980.
- [2] Kovacs I., “Rotational Structure in the Spectra of Diatomic Molecules”, Adam Hilger Ltd., 1969.
- [3] Schadee A., “The Formation of Molecular Lines in the Solar Spectrum”, *Bull. Astron. Inst. Neth.*, Vol. 17, No. 5, pp. 311–357, 1964.
- [4] Arnold J. O., Whiting E. E., Lyle G. C., “Line by Line Calculation of Spectra From Diatomic Molecules and Atoms Assuming a Voigt Line Profile”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 9, pp. 775–798, 1969.
- [5] Tatum J. B., “Hönl-London Factors for ${}^3\Sigma^\pm - {}^3\Sigma^\pm$ Transitions”, *Canadian Journal of Physics*, Vol. 44, pp. 2944–2946, 1966.
- [6] Budò A., “Intensitätsformeln für die Tripletbanden”, Mitteilung aus dem Physikalischen Institut der Königl.-Ungarischen Universität für Technische und Wirtschaftswissenschaften, pp. 579–587, 1937.

Annexe F

Profils de Raie

Cet annexe présente succinctement les formulations mathématiques des profils de raie Gaussiens et Lorentziens, ainsi que les formulations des convolutions de ces deux types de profils.

Les formules mathématiques d'un profil Lorentzien et d'un profil Gaussien s'écrivent respectivement

$$\ell(\nu) = \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_L} \right)^2} \quad (\text{F.1a})$$

$$g(\nu) = \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_G} \right)^2 \right] \quad (\text{F.1b})$$

L'aire de ces deux profils peut être intégrée analytiquement:

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \ell(\nu) d\nu = \Delta\nu_L \frac{\pi}{2}$$

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\nu) d\nu = \Delta\nu_G \sqrt{\frac{\pi}{4 \ln 2}}$$

On retrouve ainsi l'expression des profils de Gauss et de Lorentz normalisés

$$\bar{\ell}(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_L} \frac{2}{\pi} \frac{1}{1 + 4 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_L} \right)^2} \quad (\text{F.2a})$$

$$\bar{g}(\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp \left[-4 \ln 2 \left(\frac{\nu - \nu_0}{\Delta\nu_G} \right)^2 \right] \quad (\text{F.2b})$$

Désormais, nous allons utiliser exclusivement dans nos calculs l'expression des profils normalisés, et nous reprenons la notation initiale en faisant correspondre $\ell(\nu) \equiv \bar{\ell}(\nu)$ et $g(\nu) \equiv \bar{g}(\nu)$.

F.1 Combinaison de plusieurs profils d'élargissement de raie

Les processus d'élargissement de raie étant nombreux et pouvant suivre un profil de raie Gaussien ou Lorentzien, il est important de connaître le profil de raie résultant de la convolution de différents processus d'élargissement.

Le profil résultant de la convolution de deux profils initiaux est donné par

$$h(\nu) = f(\nu) \otimes g(\nu)$$

ce qui correspond à résoudre indifféremment une des deux intégrales

$$h(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\xi)g(\nu - \xi)d\xi$$

$$h(\nu) = \int_{-\infty}^{+\infty} f(\nu - \xi)g(\xi)d\xi$$

F.1.1 Convolution de deux profils d'élargissement de Lorentz

Pour la convolution de deux profils d'élargissement Lorentziens on a:

$$\begin{aligned} \ell(x) &= \ell_1(x) \otimes \ell_2(x) \\ &= \frac{\Delta\nu_{L_1}\Delta\nu_{L_2}}{\pi^2} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{1}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_1}^2} \frac{1}{(\xi - x)^2 + \Delta\nu_{L_2}^2} d\xi \\ x &= \nu - \nu_0 \end{aligned}$$

En résolvant l'intégrand par la méthode des fractions partielles:

$$\begin{aligned} \frac{1}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_1}^2} \frac{1}{(\xi - x)^2 + \Delta\nu_{L_2}^2} &= \frac{A\xi}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_1}^2} + \frac{B}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_1}^2} \\ &+ \frac{C(\xi - x)}{(\xi - x)^2 + \Delta\nu_{L_2}^2} + \frac{D}{(\xi - x)^2 + \Delta\nu_{L_2}^2} \end{aligned}$$

On obtient:

$$\begin{aligned} A &= -C = 2x\alpha \\ B &= (x^2 + \Delta\nu_{L_2}^2 - \Delta\nu_{L_1}^2)\alpha \\ D &= (x^2 - \Delta\nu_{L_2}^2 + \Delta\nu_{L_1}^2)\alpha \\ \text{avec } \alpha &= \frac{1}{(x^2 + \Delta\nu_{L_2}^2 + \Delta\nu_{L_1}^2)^2 - 4\Delta\nu_{L_1}^2\Delta\nu_{L_2}^2} \end{aligned}$$

L'intégrale s'écrit alors:

$$\ell(x) = \frac{\Delta\nu_{L_1}\Delta\nu_{L_2}}{\pi^2} \left(A \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\xi d\xi}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_1}^2} + B \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_1}^2} \right. \\ \left. + C \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{(\xi - x)d\xi}{(\xi - x)^2 + \Delta\nu_{L_2}^2} + D \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{d\xi}{(\xi - x)^2 + \Delta\nu_{L_2}^2} \right)$$

Puisque le profil est symétrique, on obtient:

$$\ell(x) = 2 \frac{\Delta\nu_{L_1}\Delta\nu_{L_2}}{\pi^2} \left(B \int_0^{+\infty} \frac{d\xi}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_1}^2} + D \int_0^{+\infty} \frac{d\xi}{\xi^2 + \Delta\nu_{L_2}^2} \right) \\ = 2 \frac{\Delta\nu_{L_1}\Delta\nu_{L_2}}{\pi^2} \left(\frac{\pi B}{2\Delta\nu_{L_1}} + \frac{\pi D}{2\Delta\nu_{L_2}} \right) \\ = \pi (\Delta\nu_{L_2} B + \Delta\nu_{L_1} D)$$

En remplaçant B et D par leurs valeurs correspondantes on obtient

$$\ell(x) = \frac{\Delta\nu_L}{\pi} \frac{1}{x^2 + \Delta\nu_L^2} \tag{F.3a}$$

$$\text{avec } \Delta\nu_L = \Delta\nu_{L_1} + \Delta\nu_{L_2} \tag{F.3b}$$

On vérifie que la convolution de deux profils Lorentzien résulte en un profil également Lorentzien. La largeur de raie à mi-hauteur résultante correspond à la somme des deux largeurs de raies initiales ($\Delta\nu_L = \Delta\nu_{L_1} + \Delta\nu_{L_2}$).

F.1.2 Convolution de deux profils d'élargissement de Gauss

Pour la convolution de deux profils d'élargissement Gaussiens on a:

$$g(x) = g_1(x) \otimes g_2(x) \\ = \frac{1}{\Delta\nu_{G_1}\Delta\nu_{G_2}} \frac{4 \ln 2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left(\frac{-4 \ln 2 \xi^2}{\Delta\nu_{G_1}^2}\right) \exp\left[\frac{-4 \ln 2 (\xi - x)^2}{\Delta\nu_{G_2}^2}\right] d\xi \\ x = \nu - \nu_0$$

Cette expression peut être remaniée de façon à obtenir la formule intégrable analytiquement du type $\int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-kx^2)dx = \sqrt{\frac{\pi}{k}}$.

On pose d'abord

$$g(x) = \frac{1}{\Delta\nu_{G_1}\Delta\nu_{G_2}} \frac{4 \ln 2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-(a\xi^2 + b\xi + c)] d\xi$$

avec

$$a = 4 \ln 2 \frac{(\Delta\nu_{G_1}^2 + \Delta\nu_{G_2}^2)}{\Delta\nu_{G_1}^2 \Delta\nu_{G_2}^2}, \quad b = 8 \ln 2 \frac{x}{\Delta\nu_{G_2}^2}, \quad c = 4 \ln 2 \frac{x^2}{\Delta\nu_{G_2}^2}$$

On obtient

$$g(x) = \frac{1}{\Delta\nu_{G_1}\Delta\nu_{G_2}} \frac{4 \ln 2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-a(\xi^2 + 2B\xi + C)] d\xi$$

avec

$$B = \frac{b}{2a}, \quad C = \frac{c}{a}$$

soit

$$\begin{aligned} g(x) &= \frac{1}{\Delta\nu_{G_1}\Delta\nu_{G_2}} \frac{4 \ln 2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp\left\{-a\left[(\xi + B)^2 + C - B^2\right]\right\} d\xi \\ &= \frac{1}{\Delta\nu_{G_1}\Delta\nu_{G_2}} \frac{4 \ln 2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp[-a(\zeta^2 + C - B^2)] d\zeta \\ &= \frac{K}{\Delta\nu_{G_1}\Delta\nu_{G_2}} \frac{4 \ln 2}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \exp(-a\zeta^2) d\zeta \\ &= \frac{K}{\Delta\nu_{G_1}\Delta\nu_{G_2}} \frac{4 \ln 2}{\sqrt{\pi a}} \end{aligned}$$

avec

$$K = \exp[-a(C - B^2)]$$

en remplaçant a , B et C par leurs valeurs correspondantes, on obtient:

$$g(x) = \frac{1}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi}} \exp\left(\frac{-4 \ln 2 x^2}{\Delta\nu_G^2}\right) \quad (\text{F.4a})$$

$$\text{avec } \Delta\nu_G = \Delta\nu_{G_1}^2 + \Delta\nu_{G_2}^2 \quad (\text{F.4b})$$

On vérifie que la convolution de deux profils Gaussien résulte en un profil également Gaussien. La largeur de raie à mi-hauteur résultante correspond à la somme des carrés des deux largeurs de raies initiales ($\Delta\nu_G = \Delta\nu_{G_1}^2 + \Delta\nu_{G_2}^2$).

F.1.3 Convolution d'un profil d'élargissement de Lorentz avec un profil d'élargissement de Gauss

Pour la convolution entre un profil d'élargissement Lorentzien et un profil d'élargissement Gaussien on a:

$$\begin{aligned} v(x) &= \ell(x) \otimes g(x) \\ &= \frac{\Delta\nu_L}{\Delta\nu_G} \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp\left\{-\left[(\xi - x)^2 \ln 2\right] / \Delta\nu_G^2\right\}}{\xi^2 + \Delta\nu_L^2} d\xi \\ x &= \nu - \nu_0 \end{aligned}$$

si on fixe $a = \Delta\nu_L / \Delta\nu_G$ et on choisit une échelle telle que: $\Delta\nu_G = 1$ on obtient:

$$v(x) = a \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\exp [-(\xi - x)^2 \ln 2]}{\xi^2 + a^2} d\xi$$

en effectuant la transformation de coordonnées $\xi = a \tan \theta$ on peut ramener les limites de l'intégrale à une valeur finie:

$$v(x) = \sqrt{\frac{\ln 2}{\pi^3}} \int_{-\frac{\pi}{2}}^{+\frac{\pi}{2}} \exp [-(a \tan \theta - x)^2 \ln 2] d\theta$$

l'intégrand étant nul aux limites du domaine.

Le calcul de l'intégrale peut être encore simplifié en éliminant le terme de la tangente grâce à la transformée de coordonnées $t = \tan \frac{1}{2}\theta$:

$$v(x) = \sqrt{\frac{4 \ln 2}{\pi^3}} \int_{-1}^{+1} \frac{\exp \left\{ - \left[\frac{2at}{1-t^2} - x \right]^2 \ln 2 \right\}}{1+t^2} dt \quad (\text{F.5})$$

Malgré les simplifications apportées, cette fonction n'est malheureusement pas intégrable analytiquement et il faut soit intégrer numériquement l'expression, soit recourir à des expressions approchées. L'intégration de l'Eq. F.5 doit tenir compte du fait que lorsque l'intervalle d'intégration t diminue, le terme $\frac{t}{1-t^2}$ devient élevé, et l'exponentielle de ce terme peut diverger.

D'autre part il faut tenir compte que $\int_{-1}^{+1} \neq 2 \int_0^1$ et que l'intervalle d'intégration ne peut pas être divisé par deux.

Annexe G

Base de Données Spectroscopiques du Code SESAM

Cet annexe regroupe les nouveaux jeux de constantes spectroscopiques compilés et développés dans le cadre du développement du code SESAM et utiles pour la simulation de l'émission spectrale d'un plasma de type Martien. Les jeux de constantes présentés dans cet annexe sont complémentaires avec ceux proposés par C. Laux [1] et S. Chauveau [2] pour la simulation de l'émission spectrale d'un plasma d'air. Les coefficients d'Einstein de la base de données sont présentés dans la section G.2 sous une forme abrégée par manque d'espace. ici, $X.XXX - X$ doit être lu comme $X.XXXE-X$.

G.1 Constantes spectroscopiques pour le calcul des énergies de niveaux

G.1.1 États de la molécule N_2^+

v	G_v	B_v	$D_v \cdot 10^6$	$H_v \cdot 10^{12}$	$\gamma_v \cdot 10^3$	$\gamma_{D_v} \cdot 10^6$	$\gamma_{H_v} \cdot 10^{12}$
$X^2\Sigma_g^+$		Michaud & Roux [3]		$T(e)_{X=0}$			
0	1099.52	1.922316	5.919		9.18		
1	3274.266	1.90338	5.958		9.2		
2	5416.497	1.884265	5.996		9.14		
3	7525.965	1.864985	6.039		9.12		
4	9602.418	1.845523	6.085		9.04		
5	11645.586	1.825855	6.127		8.99		
6	13655.18	1.80559	6.179		8.95		
7	15630.896	1.785883	6.201		9.15		
$B^2\Sigma_u^+$		Michaud & Roux [3]		$T(e)_{B=25461.26}$			
0	1204.322	2.07456	6.273	-5.73	24	-1.58	54
1	3575.941	2.05145	6.459	-8.08	20.2	-1.56	48
2	5894.78	2.02661	6.675	-8.4	9.7	-1.34	0
3	8155.715	2.00001	7.016	-9	3	-3.5	0
4	10352.207	1.97124	7.47	-17	0	-2.8	0

TAB. G.1 – Constantes spectroscopiques par niveaux des états $X^2\Sigma_g^+$ et $B^2\Sigma_u^+$ de la molécule N_2^+

G.1.2 États de la molécule NO

$B^2\Pi_r$	Engleman [4]		
+45868.53	+1037.449	-7.4724	+0.07253
+1.125	-0.013482	+1.25E-04	

TAB. G.2 – Matrice de Klein-Dunham de l'état $B^2\Pi_r$ de la molécule NO

G.1.3 États de la molécule CN

v	G_v	B_v	$D_v \cdot 10^6$	$H_v \cdot 10^{12}$	$L_v \cdot 10^{16}$	$M_v \cdot 10^{20}$	$N_v \cdot 10^{25}$	$\gamma_v \cdot 10^3$	$\gamma_{D_v} \cdot 10^6$	$\gamma_{H_v} \cdot 10^{12}$	Ref.
$X^2\Sigma^+$		$T(e)_{X=0}$									
0	1031.124	1.891025	6.41					6.16			[5]
1	3073.527	1.87355	6.42					5.96			[5]
2	5089.623	1.855725	6.43					6.83			[5]
3	7079.4	1.838675	6.44					6.82			[5]
4	9042.802	1.820955	6.45					6.12			[5]
5	10979.769	1.80331	6.47					6			[5]
6	12890.32	1.78584	6.48					7.3			[5]
7	14774.3715	1.767898777	6.50					6.3			[6]
8	16631.8586	1.750040523	6.51					6.0			[6]
9	18462.7308	1.73326872	6.53					5.6			[6]
10	20266.9288	1.714048023	6.54					5.2			[6]
11	22044.2546	1.69528	6.54					14.9			[7]
$B^2\Sigma^+$		$T(e)_{B=25752}$									
0	1076.963	1.95874	6.58					15.65			[5]
1	3200.539	1.93792	6.69					16.9			[5]
2	5283.958	1.91625	6.82					16.3			[5]
3	7324.969	1.893825	6.98					22.2			[5]
4	9320.973	1.87045	7.19					19			[5]
5	11269.124	1.845075	7.43					19			[5]
6	13166.365	1.81933	7.72					22.9			[5]
7	15009.457	1.79091	7.927	-26.9	4.2	-6.3	4.6	17.56	-7.2	-9	[7, 8]
8	16795.834	1.76175	8.661	-18	4.2	-6.3	4.6	20.1	-7.2	-9	[7, 8]
9	18521.969	1.73047	9.145	-23.9	4.2	-6.3	4.6	17.1	-7.2	-9	[7, 8]
11	21790.3618	1.66477	8.1					24.4			[7, 8]

TAB. G.3 – Constantes spectroscopiques par niveaux des états $X^2\Sigma^+$ et $B^2\Sigma^+$ de la molécule CN

$X^2\Sigma^+$	Interpolation tableau G.1.3				
+0.088169	+2068.6	-13.095	-0.013348	+8.9438E-04	-4.2286E-05
+1.8995	-0.017062	-2.0089E-04	+3.0958E-05	-1.6313E-06	
-6.4039E-06	-1.2701E-08	+1.8105E-09	-4.0278E-10	+2.1855E-11	
$\gamma = 0.006$					
$A^2\Pi_i$	Prasad & Bernath 1992 [9]				
+9245.28	+1813.235	-12.7511	-0.00666	-3.04E-02	-1.865E-05
+1.71562	-0.01712	-3.66E-05			
-5.93E-06	-4.2E-08				
$A_v = -52.6846 + 0.0686(v + \frac{1}{2}) + 0.00335(v + \frac{1}{2})^2$					
$B^2\Sigma^+$	Interpolation tableau G.1.3				
+25752.305	+2163	-19.525	-0.012325	-0.048048	+0.001773
+1.9692	-0.020785	+2.5282E-05	-7.6392E-05	+2.7119E-06	
-6.5322E-06	-8.0725E-08	-1.9529E-08	+2.4792E-09	-2.7519E-10	
$\gamma = 0.02$					

TAB. G.4 – Matrices de Klein-Dunham et constantes de structure fine des états $X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi_i$ et $B^2\Sigma^+$ de la molécule CN

G.1.4 États de la molécule C_2

v	G_v	B_v p B_v ip	D_v p·10 ⁶ D_v ip·10 ⁶	y_{1p} y_{1ip}	y_{2p} y_{2ip}	Ref.
$a^3\Pi_g$		$T(e)_d=716.24$				
0	817.76	1.6237	6.4	158.6981	124.7987	[10]
		1.6237	6.4	156.8223	123.1407	[10]
1	2435.77	1.60715	6.42	161.2349	127.0113	[10]
		1.60715	6.42	159.4936	125.412	[10]
2	4030.44	1.59043	6.43	163.6433	129.1189	[10]
		1.59043	6.43	161.6933	127.4094	[10]
3	5601.77	1.57362	6.43	166.0543	131.1238	[10]
		1.57362	6.43	164.1714	129.5753	[10]
4	7149.76	1.557	6.54	168.2237	133.1099	[10]
		1.557	6.54	166.3201	131.4527	[10]
5	8674.41	1.54038	6.54	170.7597	135.3192	[10]
		1.5402	6.75	168.517	133.3746	[10]
6	10175.76	1.52388	7.05	173.1433	137.4005	[10]
		1.52362	7.26	171.0838	135.6214	[10]
7	11653.69	1.50724	7.05	175.5733	139.7518	[10]
		1.50694	7.26	173.4183	137.815	[10]
8	13108.32	1.4906	7.05	177.9183	141.8214	[10]
		1.49026	7.26	175.8033	139.9415	[10]
9	14539.61	1.47396	5.5	180.3433	143.9784	[10]
		1.47358	5.5	178.0933	141.9647	[10]
$d^3\Pi_u$		$T(e)_d=20022.5$				
0	890.19	1.74557	6.85	127.29	97.32	[10]
		1.74544	6.856	127.29	97.32	[10]
1	2643.88	1.72535	6.989	127.29	97.32	[10]
		1.72511	6.992	127.29	97.32	[10]
2	4360.13	1.7043	7.3	127.29	97.32	[10]
		1.7043	7.3	127.29	97.32	[10]
3	6035.91	1.68145	7.576	127.29	97.32	[10]
		1.68145	7.576	127.29	97.32	[10]
4	7665.55	1.66119	6.795	127.29	97.32	[10]
		1.6609	6.595	127.29	97.32	[10]
5	9243.01	1.63865	5.63	127.29	97.32	[10]
		1.63865	5.33	127.29	97.32	[10]
6	10764.52	1.61035	5.63	127.29	97.32	[10]
		1.61035	5.33	127.29	97.32	[10]
7	12239.19	1.56865	11.4			[11]
		1.56865	11.4			[11]
8	13614.4	1.5267	11.4	127.016	97.12	[10]
		1.5267	11.4	122.32	93.01	[10]
9	14918.75	1.4845	11.1	95.31	76.77	[10]
		1.4845	11.1	97.71	58.77	[10]
10	16138.19	1.44156	11.03	127.29	97.32	[10]
		1.44156	12.53	127.29	97.32	[10]

TAB. G.5 – Constantes spectroscopiques par niveaux des états $a^3\Pi_g$ et $d^3\Pi_u$ de la molécule C_2

<hr/> <hr/>					
$X^1\Sigma_g^+$	Douay [12]				
+0	+1855.0142	-13.5547	-0.1321	+0.00357	-0.001116
+1.820099	-0.018012	-6.33E-05	-2.06E-05		
-6.964E-6	-6.41E-08				
<hr/> <hr/>					
$a^3\Pi_g$	Interpolation tableau G.1.4				
pair					
+716.24	+1641.4	-11.671	+0.00036881	-3.9778E-05	+1.5494E-06
+1.6319	-0.016278	-0.0001862	+3.0470E-05	-1.5508E-06	
-6.3803E-06	-4.7365E-08	+1.7962E-08	-2.8657E-09	+3.7359E-11	
impair					
+716.24	+1641.4	-11.671	+0.00036881	-3.9778E-05	+1.5494E-06
+1.6319	-0.016278	-0.00017336	+2.5504E-05	-1.2140E-06	
-6.3803E-06	-4.7365E-08	+1.7962E-08	-2.8657E-09	+3.7359E-11	
<hr/> <hr/>					
$A_v = -17.362 - 0.033265(v + \frac{1}{2}) + 0.01065(v + \frac{1}{2})^2 - 0.00030674(v + \frac{1}{2})^3$					pair
$A_v = -17.279 - 0.0056939(v + \frac{1}{2}) + 0.006974(v + \frac{1}{2})^2 - 0.00019076(v + \frac{1}{2})^3$					impair
<hr/> <hr/>					
$b^3\Sigma_g^-$	Huber & Herzberg [13]				
+6434.27	+1470.45	-11.19	+0.028		
+1.49852	-0.01634	+8.7E-05			
-6.22E-06					
<hr/> <hr/>					
$A^1\Pi_u$	Douay [12]				
+8391.4085	+1608.199	-12.0597	-0.010555		
+1.6166275	-0.0169691	-3.34E-05	-0.154E-05		
-6.5086E-06	+2.53E-08				
<hr/> <hr/>					
$d^3\Pi_u$	Interpolation tableau G.1.4				
pair					
+20016.4598	+1803.8	-26.353	+1.967	-0.26167	+0.0079318
+1.7624	-0.033871	+0.0063779	-0.0010233	+4.2435E-05	
-6.8489E-06	+9.3554E-08	-1.8301E-06	+3.7866E-08	-2.9459E-09	
impair					
+20016.4598	+1803.8	-26.353	+1.967	-0.26167	+0.0079318
+1.7621	-0.033709	+0.0063229	-0.0010156	+4.2083E-05	
-6.8489E-06	+9.3554E-08	-1.8301E-06	+3.7866E-08	-2.9459E-09	
<hr/> <hr/>					
$A_v = -16.467 + 0.15924(v + \frac{1}{2}) + 0.0034084(v + \frac{1}{2})^2 + 0.0007759(v + \frac{1}{2})^3$					pair
$A_v = -16.368 + 0.030069(v + \frac{1}{2}) + 0.036709(v + \frac{1}{2})^2 - 0.0012701(v + \frac{1}{2})^3$					impair
<hr/> <hr/>					
$C^1\Pi_g$	Huber & Herzberg [13]				
+34261.3	+1809.1	-15.81			
+1.7834	-0.018				
-6.8E-06					
<hr/> <hr/>					
$e^3\Pi_g$	Huber & Herzberg [13]				
+40796.65	+1106.56	-39.260	+2.8050	-0.1271	
+1.1922	-0.0242	+8.7E-05			
-6.3E-06	-2.9E-07				
<hr/> <hr/>					
$D^1\Sigma_u^+$	Huber & Herzberg [13]				
+43239.44	+1829.6	-13.9			
+1.833	-0.02				
-7.32E-06	-3E-08				
<hr/> <hr/>					

TAB. G.6 – Matrices de Klein-Dunham et constantes de structure fine des états $X^1\Sigma_g^+$, $a^3\Pi_g$, $b^3\Sigma_g^-$, $A^1\Pi_u$, $d^3\Pi_u$, $C^1\Pi_g$, $e^3\Sigma_u^+$ et $D^1\Pi_g$ de la molécule C_2

G.1.5 États de la molécule CO

$X^1\Sigma^+$	George [14]								
+0	+2169.7	-13.287	+0.01043	+6.7462E-05	+3.2987E-07	-5.8494E-09	-6.2716E-10	+9.0776E-12	-6.1705E-14
+1.9313	-0.017504	+6.238E-07	-7.0546E-09	+3.4921E-09	-1.0881E-10	+9.537E-13	-2.1251E-14		
-6.1216E-06	+1.0188E-09	-1.8203E-10	+1.7737E-12	-1.0435E-13					
+5.886E-12	-1.4336E-13	-1.0422E-15							
-3.6175E-17	-7.2671E-19	-5.0547E-21							
-4.5796E-23	-5.9224E-24								
-1.5196E-27									
$a^3\Pi_r$	Prasad [15] et Huber & Herzberg [13]								
+48686.7	+1738.26	-14.25							
+1.69124	-0.01904								
-6.36E-06									
$a^3\Sigma^+$	Huber & Herzberg [13]								
+55825.49	+1228.6	-10.468	+0.0091	+0.00259					
+1.3446	-0.01892								
-6.41E-06									
$d^3\Delta_i$	Huber & Herzberg [13]								
+61120.1	+1171.94	-10.635	+0.0785	-0.001634					
+1.3108	-0.01782	+1.13E-04							
-6.59E-06									
$A^1\Pi$	Simmons [16]								
+65075.77	+1518.24	-19.4	+0.76584	-0.14117	+1.434E-02	-8.051E-04	+2.36E-05	-2.90E-07	
+1.6115	-0.023251	+1.5911E-03	-5.716E-04	+8.2417E-05	-5.9413E-06	+2.1149E-07	-2.991E-09		
-7.29E-06	-1.05E-07								
$b^3\Sigma^+$	Prasad [15] et Huber & Herzberg [13]								
+83686.5	+2333.9	-58.64							
+1.986	-0.042								
$B^1\Sigma^+$	Kepa [17]								
+86932.16	+2150.41	-34.09							
+1.96103	-0.02574								
-6.477E-06	-5.86E-07								

TAB. G.7 – Matrices de Klein-Dunham et constantes de structure fine des états $X^1\Sigma^+$ $a^3\Pi_r$ $a^3\Sigma^+$ $d^3\Delta_i$ $A^1\Pi$ $b^3\Sigma^+$ et $B^1\Sigma^+$ de la molécule CO

G.1.6 Énergies de dissociation des états électroniques de CO, CN et C₂

	D ₀	D _e		D ₀	D _e		D ₀	D _e
CO(X ¹ Σ ⁺)	89595	89595	CN(X ² Σ ⁺)	62662	62662	C ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	50085	50085
CO(a ³ Π _r)	40908	89595	CN(A ² Π _i)	53417	62662	C ₂ (a ³ Π _u)	49369	50085
CO(a ³ Σ ⁺)	33769	89595	CN(B ² Σ ⁺)	56206	81958	C ₂ (b ³ Σ _g ⁻)	43651	50085
CO(d ³ Δ _i)	28475	89595				C ₂ (A ¹ Π _u)	41694	50085
CO(A ¹ Π)	24519	89595				C ₂ (d ³ Π _g)	30062	50085
CO(b ³ Σ ⁺)	5909	89595				C ₂ (C ¹ Π _g)	36212	70473
CO(B ¹ Σ ⁺)	2663	89595				C ₂ (e ³ Π _g)	19483	60280
						C ₂ (D ¹ Σ _u ⁺)	38689	81928

TAB. G.8 – Énergies de dissociation des états électroniques de CO, CN et C₂

G.2 Base de données pour le calcul des transitions radiatives

G.2.1 Transitions radiatives de NO

NO Epsilon [18]	
r[Å]	R_e [ea_0]
0.90	+0.49
0.92	+0.44
0.94	+0.41
0.96	+0.38
0.98	+0.355
1.00	+0.33
1.02	+0.31
1.04	+0.295
1.06	+0.285
1.08	+0.27
1.10	+0.26
1.12	+0.25
1.14	+0.24
1.16	+0.235
1.18	+0.23
1.20	+0.225
1.22	+0.215
1.24	+0.21

NO Gamma [19]
 $R_e(r)[ea_0] = 29.9335658 - 99.6524963r + 125.2092908r^2 - 70.0107638r^3 + 14.67993789r^4$
 $r = [0.9 - 1.3]\text{Å}$

NO Beta [20]
 $R_e = 0.11 \cdot (2.3 - 0.96r + 5.2 \cdot 10^7 \exp[-15.1r])$
 $r = [1.23 - 1.78]\text{Å}$

TAB. G.9 – *Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule NO*

$v' \ v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																										
0	1.394 - 1	2.198 - 1	1.971 - 1	1.328 - 1	7.514 - 2	3.780 - 2	1.750 - 2	7.631 - 3	3.180 - 3	1.281 - 3	5.027 - 4	1.936 - 4	7.368 - 5	2.795 - 5	1.069 - 5	4.182 - 6	1.709 - 6	7.467 - 7	3.571 - 7	1.902 - 7	1.132 - 7	7.839 + 5	1.152 + 6	9.611 + 5	6.030 + 5	3.180 + 5	1.495 + 5	6.485 + 4	2.654 + 4	1.040 + 4	3.936 + 3	1.452 + 3	5.237 + 2	1.861 + 2	6.543 + 1	2.292 + 1	8.074 + 0	2.892 + 0	1.067 + 0	4.100 - 1	1.655 - 1	7.019 - 2	3.008 - 4	4.820 - 4	4.398 - 4	3.025 - 4	1.754 - 4	9.096 - 5	4.366 - 5	1.985 - 5	8.669 - 6	3.676 - 6	1.525 - 6	6.226 - 7	2.517 - 7	1.013 - 7	4.095 - 8	1.677 - 8	7.054 - 9	3.087 - 9	1.425 - 9		
1	2.777 - 1	8.535 - 2	8.845 - 4	6.095 - 2	1.122 - 1	1.108 - 1	8.138 - 2	5.009 - 2	2.741 - 2	1.380 - 2	6.535 - 3	2.958 - 3	1.297 - 3	5.564 - 4	2.366 - 4	1.011 - 4	4.414 - 5	2.003 - 5	9.617 - 6	4.957 - 6	2.766 - 6	1.689 + 6	4.798 + 5	5.941 + 3	3.130 + 5	5.316 + 5	4.879 + 5	3.344 + 5	1.927 + 5	9.892 + 4	4.681 + 4	2.086 + 4	8.876 + 3	3.650 + 3	1.464 + 3	5.775 + 2	2.265 + 2	8.925 + 1	3.568 + 1	1.461 + 1	6.175 + 0	2.703 + 0	5.846 - 4	1.803 - 4	2.429 - 6	1.396 - 4	2.592 - 4	2.609 - 4	1.966 - 4	1.249 - 4	7.097 - 5	3.730 - 5	1.853 - 5	8.828 - 6	4.083 - 6	1.851 - 6	8.309 - 7	3.730 - 7	1.694 - 7	7.868 - 8	3.777 - 8	1.890 - 8	9.907 - 9
2	2.429 - 1	1.445 - 2	1.300 - 1	6.024 - 2	2.480 - 4	2.979 - 2	7.432 - 2	8.772 - 2	7.415 - 2	5.152 - 2	3.144 - 2	1.752 - 2	9.136 - 3	4.548 - 3	2.196 - 3	1.044 - 3	4.963 - 4	2.396 - 4	1.192 - 4	6.201 - 5	3.405 - 5	1.597 + 6	8.994 + 4	7.522 + 5	3.190 + 5	5.558 + 2	1.515 + 5	3.438 + 5	3.763 + 5	2.970 + 5	1.934 + 5	1.109 + 5	5.806 + 4	2.848 + 4	1.331 + 4	6.008 + 3	2.652 + 3	1.159 + 3	5.063 + 2	2.235 + 2	1.004 + 2	4.620 + 1	5.015 - 4	3.056 - 5	2.769 - 4	1.275 - 4	2.417 - 7	7.188 - 5	1.783 - 4	2.140 - 4	1.856 - 4	1.333 - 4	8.449 - 5	4.913 - 5	2.686 - 5	1.405 - 5	7.128 - 6	3.556 - 6	1.765 - 6	8.818 - 7	4.479 - 7	2.334 - 7	1.255 - 7
3	1.228 - 1	1.665 - 1	3.655 - 2	3.445 - 2	9.391 - 2	3.991 - 2	2.121 - 4	2.063 - 2	5.584 - 2	7.133 - 2	6.521 - 2	4.896 - 2	3.228 - 2	1.945 - 2	1.100 - 2	5.965 - 3	3.161 - 3	1.664 - 3	8.821 - 4	4.773 - 4	2.663 - 4	8.655 + 5	1.104 + 6	2.278 + 5	2.054 + 5	5.165 + 5	1.984 + 5	3.033 + 2	1.040 + 5	2.529 + 5	2.990 + 5	2.552 + 5	1.796 + 5	1.112 + 5	6.297 + 4	3.342 + 4	1.695 + 4	8.349 + 3	4.045 + 3	1.949 + 3	9.427 + 2	4.605 + 2	2.482 - 4	3.410 - 4	7.600 - 5	7.409 - 5	2.019 - 4	8.418 - 5	1.400 - 7	5.235 - 5	1.392 - 4	1.803 - 4	1.691 - 4	1.311 - 4	8.980 - 5	5.640 - 5	3.334 - 5	1.891 - 5	1.046 - 5	5.721 - 6	3.128 - 6	1.726 - 6	9.678 - 7
4	3.975 - 2	1.996 - 1	3.659 - 2	1.028 - 1	9.937 - 4	4.909 - 2	7.154 - 2	2.533 - 2	3.947 - 6	1.725 - 2	4.527 - 2	5.941 - 2	5.679 - 2	4.499 - 2	3.152 - 2	2.032 - 2	1.239 - 2	7.301 - 3	4.232 - 3	2.450 - 3	1.432 - 3	2.956 + 5	1.414 + 6	2.430 + 5	6.511 + 5	5.353 + 3	2.794 + 5	3.736 + 5	1.175 + 5	1.601 + 2	8.582 + 4	2.009 + 5	2.436 + 5	2.172 + 5	1.613 + 5	1.060 + 5	6.407 + 4	3.653 + 4	2.003 + 4	1.072 + 4	5.665 + 3	2.984 + 3	7.781 - 5	3.996 - 4	7.392 - 5	2.134 - 4	1.893 - 6	1.069 - 4	1.548 - 4	5.283 - 5	7.827 - 8	4.574 - 5	1.170 - 4	1.554 - 4	1.522 - 4	1.244 - 4	9.037 - 5	6.054 - 5	3.840 - 5	2.352 - 5	1.411 - 5	8.404 - 6	5.009 - 6
5	8.568 - 3	1.071 - 1	1.764 - 1	9.022 - 4	9.010 - 2	3.712 - 2	5.374 - 3	5.511 - 2	5.372 - 2	1.527 - 2	1.494 - 4	1.559 - 2	3.795 - 2	4.994 - 2	4.909 - 2	4.058 - 2	3.001 - 2	2.063 - 2	1.352 - 2	8.619 - 3	5.420 - 3	6.580 + 4	7.990 + 5	1.253 + 6	6.693 + 3	5.773 + 5	2.219 + 5	3.287 + 4	2.993 + 5	2.660 + 5	6.550 + 4	1.967 + 3	7.604 + 4	1.648 + 5	2.001 + 5	1.834 + 5	1.419 + 5	9.826 + 4	6.313 + 4	3.853 + 4	2.273 + 4	1.312 + 4	1.597 - 5	2.077 - 4	3.494 - 4	2.004 - 6	1.859 - 4	7.699 - 5	1.231 - 5	1.211 - 4	1.166 - 4	3.113 - 5	1.016 - 6	4.281 - 5	1.013 - 4	1.346 - 4	1.354 - 4	1.153 - 4	8.812 - 5	6.268 - 5	4.250 - 5	2.795 - 5	1.806 - 5
6	1.253 - 3	3.287 - 2	1.653 - 1	1.001 - 1	3.727 - 2	3.642 - 2	7.015 - 2	5.345 - 3	1.948 - 2	5.378 - 2	3.910 - 2	8.669 - 3	5.914 - 4	1.420 - 2	3.189 - 2	4.175 - 2	4.201 - 2	3.615 - 2	2.815 - 2	2.055 - 2	1.439 - 2	9.705 + 3	2.530 + 5	1.236 + 6	7.121 + 5	2.591 + 5	2.357 + 5	4.285 + 5	2.874 + 4	1.113 + 5	2.790 + 5	1.837 + 5	3.398 + 4	4.841 + 3	6.765 + 4	1.353 + 5	1.633 + 5	1.531 + 5	1.231 + 5	8.957 + 4	6.095 + 4	3.961 + 4	2.180 - 6	6.073 - 5	3.172 - 4	1.958 - 4	7.639 - 5	7.459 - 5	1.458 - 4	1.054 - 5	4.401 - 5	1.191 - 4	8.491 - 5	1.703 - 5	2.635 - 6	4.009 - 5	8.751 - 5	1.155 - 4	1.187 - 4	1.049 - 4	8.412 - 5	6.327 - 5	4.558 - 5
7	1.261 - 4	6.064 - 3	7.159 - 2	1.906 - 1	3.335 - 2	7.681 - 2	2.867 - 3	6.483 - 2	3.130 - 2	5.591 - 4	3.141 - 2	4.764 - 2	2.739 - 2	4.567 - 3	1.096 - 3	1.263 - 2	2.638 - 2	3.442 - 2	3.547 - 2	3.174 - 2	2.593 - 2	9.895 + 2	4.690 + 4	5.512 + 5	1.425 + 6	2.344 + 5	5.359 + 5	1.837 + 4	4.028 + 5	1.797 + 5	4.235 + 3	1.710 + 5	2.362 + 5	1.221 + 5	1.608 + 4	7.414 + 3	5.845 + 4	1.091 + 5	1.312 + 5	1.258 + 5	1.050 + 5	8.009 + 4	2.067 - 7	1.044 - 5	1.309 - 4	3.616 - 4	6.358 - 5	1.556 - 4	5.718 - 6	1.346 - 4	6.456 - 5	1.637 - 6	7.124 - 5	1.063 - 4	5.941 - 5	8.480 - 6	4.243 - 6	3.639 - 5	7.404 - 5	9.726 - 5	1.021 - 4	9.355 - 5	7.846 - 5
8	4.785 - 6	6.275 - 4	1.623 - 2	1.163 - 1	1.836 - 1	3.179 - 3	8.550 - 2	4.411 - 3	3.699 - 2	5.013 - 2	6.004 - 3	9.069 - 3	3.743 - 2	3.893 - 2	1.824 - 2	2.140 - 3	1.512 - 3	1.095 - 2	2.152 - 2	2.802 - 2	2.952 - 2	3.447 + 1	4.783 + 3	1.252 + 5	8.923 + 5	1.369 + 6	2.025 + 4	5.991 + 5	3.018 + 4	2.330 + 5	2.956 + 5	3.062 + 4	5.338 + 4	1.948 + 5	1.847 + 5	7.711 + 4	6.544 + 3	9.069 + 3	4.907 + 4	8.653 + 4	1.039 + 5	1.018 + 5	6.725 - 9	9.921 - 7	2.765 - 5	2.099 - 4	3.435 - 4	5.426 - 6	1.716 - 4	9.252 - 6	7.652 - 5	1.042 - 4	1.159 - 5	2.174 - 5	8.547 - 5	8.743 - 5	3.946 - 5	3.625 - 6	5.449 - 6	3.203 - 5	6.149 - 5	8.054 - 5	8.625 - 5

TAB. G.10 – Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Gamma ($A^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_r$) de NO

$v^i v^j$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0	1.239 - 5	1.829 - 4	1.276 - 3	5.605 - 3	1.741 - 2	4.072 - 2	7.450 - 2	1.093 - 1	1.307 - 1	1.289 - 1	1.055 - 1	7.194 - 2	4.094 - 2	1.941 - 2	7.592 - 3	2.442 - 3	6.642 - 4	1.402 - 4	1.464 - 5	2.591 - 6	2.912 - 6
	5.279 + 1	6.039 + 2	3.294 + 3	1.142 + 4	2.819 + 4	5.269 + 4	7.728 + 4	9.099 + 4	8.730 + 4	6.888 + 4	4.491 + 4	2.421 + 4	1.081 + 4	3.978 + 3	3.190 + 3	2.870 + 2	5.848 + 1	9.124 + 0	5.012 - 1	6.698 - 2	1.420 - 1
	3.822 - 8	4.757 - 7	2.830 - 6	1.072 - 5	2.981 - 5	5.960 - 5	9.639 - 5	1.256 - 4	1.337 - 4	1.176 - 4	8.580 - 5	5.203 - 5	2.624 - 5	1.098 - 5	3.759 - 6	1.044 - 6	2.471 - 7	4.519 - 8	2.939 - 9		1.211 - 9
1	9.750 - 5	1.200 - 3	6.750 - 3	2.290 - 2	5.173 - 2	8.048 - 2	8.461 - 2	5.369 - 2	1.244 - 2	1.711 - 2	3.492 - 2	8.361 - 2	1.086 - 1	9.698 - 2	2.649 - 2	3.370 - 2	1.340 - 2	4.101 - 2	3.107 - 3	3.985 - 4	8.958 - 6
	4.751 + 2	4.516 + 3	1.980 + 4	5.284 + 4	9.469 + 4	1.176 + 5	9.913 + 4	5.050 + 4	9.351 + 3	1.982 + 3	1.723 + 4	3.277 + 4	3.365 + 4	2.351 + 4	4.219 + 4	4.853 + 3	1.445 + 3	3.207 + 2	6.296 + 1	8.412 + 0	6.692 - 2
	3.290 - 7	3.395 - 6	1.620 - 5	4.715 - 5	9.241 - 5	1.259 - 4	1.166 - 4	6.553 - 5	1.343 - 5	1.725 - 6	3.063 - 6	5.625 - 5	7.535 - 5	5.953 - 5	3.512 - 5	1.600 - 5	5.490 - 6	1.416 - 6	3.259 - 7	5.157 - 8	
2	4.036 - 4	4.117 - 3	1.842 - 2	4.680 - 2	7.187 - 2	6.306 - 2	2.249 - 2	8.088 - 5	2.682 - 2	6.086 - 2	4.849 - 2	9.219 - 3	3.561 - 3	5.079 - 2	9.674 - 2	1.017 - 1	7.289 - 2	3.797 - 2	1.407 - 2	3.809 - 3	8.559 - 4
	2.247 + 3	1.764 + 4	6.128 + 4	1.220 + 5	1.481 + 5	1.033 + 5	2.922 + 4	1.241 + 2	2.363 + 4	3.281 + 4	2.736 + 4	4.167 + 3	1.958 + 3	3.446 + 4	2.156 + 4	1.748 + 4	9.574 + 3	3.770 + 3	1.011 + 3	2.202 + 3	3.314 + 1
	1.491 - 6	1.268 - 5	4.785 - 5	1.037 - 4	1.373 - 4	1.048 - 4	3.251 - 5	1.518 - 7	3.190 - 5	6.398 - 5	4.541 - 5	7.716 - 6	4.061 - 6	3.375 - 5	5.694 - 5	5.252 - 5	3.294 - 5	1.496 - 5	4.661 - 6	1.041 - 6	2.122 - 7
3	1.171 - 3	9.829 - 3	3.435 - 2	6.249 - 2	5.757 - 2	1.739 - 2	1.445 - 3	3.379 - 2	4.892 - 2	1.559 - 2	2.444 - 3	3.930 - 2	5.555 - 2	2.043 - 2	9.584 - 4	4.177 - 2	9.464 - 2	1.022 - 1	7.067 - 2	3.319 - 2	1.043 - 2
	7.437 + 3	4.791 + 4	1.294 + 5	1.834 + 5	1.325 + 5	3.118 + 4	2.475 + 3	4.173 + 4	4.818 + 4	1.227 + 4	1.638 + 3	2.053 + 4	2.317 + 4	6.826 + 3	3.371 + 2	8.535 + 3	1.494 + 4	1.223 + 4	6.376 + 3	2.202 + 3	4.772 + 2
	4.732 - 6	3.298 - 5	9.656 - 5	1.487 - 4	1.170 - 4	3.005 - 5	2.610 - 6	4.827 - 5	6.132 - 5	1.723 - 5	2.547 - 6	3.548 - 5	4.467 - 5	1.475 - 5	5.768 - 7	2.350 - 5	4.683 - 5	4.389 - 5	2.640 - 5	1.060 - 5	2.693 - 6
4	2.672 - 3	1.833 - 2	4.886 - 2	5.928 - 2	2.452 - 2	1.954 - 4	2.866 - 2	4.128 - 2	7.795 - 3	8.709 - 3	4.277 - 3	2.758 - 2	6.041 - 8	2.977 - 2	5.440 - 2	2.100 - 2	1.638 - 3	4.961 - 2	1.020 - 1	9.946 - 2	5.958 - 2
	1.936 + 4	1.015 + 5	2.079 + 5	1.949 + 5	6.197 + 4	6.454 + 2	4.972 + 4	5.647 + 4	8.352 + 3	8.137 + 3	3.159 + 4	1.636 + 4	2.992 - 1	1.146 + 4	1.663 + 4	5.148 + 3	2.872 + 2	3.333 + 3	1.117 + 4	8.136 + 3	2.950 + 3
	1.183 - 5	6.704 - 5	1.486 - 4	1.511 - 4	5.219 - 5	5.920 - 7	4.979 - 5	6.189 - 5	1.004 - 5	1.077 - 5	4.615 - 5	2.647 - 5		2.301 - 5	3.743 - 5	1.305 - 5	8.242 - 7	2.347 - 5	4.180 - 5	3.513 - 5	1.813 - 5
5	5.117 - 3	2.841 - 2	5.596 - 2	3.994 - 2	2.231 - 3	1.693 - 2	3.932 - 2	9.848 - 3	7.170 - 3	3.747 - 2	1.704 - 2	2.600 - 3	3.716 - 2	2.894 - 2	3.468 - 7	3.159 - 2	5.215 - 2	1.296 - 2	8.663 - 3	7.201 - 2	1.115 - 1
	4.222 + 4	1.786 + 5	2.685 + 5	1.459 + 5	5.426 + 3	4.215 + 4	7.505 + 4	1.450 + 4	9.498 + 3	3.851 + 4	1.400 + 4	1.636 + 4	3.050 + 4	1.282 + 4	3.994 - 2	8.864 + 3	1.161 + 4	2.333 + 3	1.124 + 3	7.228 + 3	8.280 + 3
	2.483 - 5	1.133 - 4	1.840 - 4	1.082 - 4	4.367 - 6	3.688 - 5	7.153 - 5	1.509 - 5	1.082 - 5	4.815 - 5	1.927 - 5	2.771 - 6	3.452 - 5	2.399 - 5		2.077 - 5	3.066 - 5	6.975 - 6	3.826 - 6	2.819 - 5	3.724 - 5
6	8.557 - 3	3.803 - 2	5.292 - 2	1.703 - 2	3.268 - 3	3.425 - 2	1.899 - 2	1.701 - 3	3.126 - 2	1.763 - 2	2.212 - 3	3.292 - 2	1.797 - 2	2.635 - 3	3.745 - 2	2.320 - 2	1.272 - 3	4.141 - 2	4.412 - 2	1.905 - 3	3.218 - 2
	8.029 + 4	2.711 + 5	2.855 + 5	6.758 + 4	1.294 + 4	9.297 + 4	1.828 + 4	3.461 + 3	4.472 + 4	1.988 + 4	2.234 + 3	3.534 + 4	1.117 + 4	1.353 + 3	1.539 + 4	5.148 + 3	3.252 + 2	8.399 + 3	7.152 + 3	2.639 + 2	2.950 + 3
	4.547 - 5	1.654 - 4	1.879 - 4	4.807 - 5	9.967 - 6	7.769 - 5	3.569 - 5	3.427 - 6	4.835 - 5	2.353 - 5	2.904 - 6	3.627 - 5	1.766 - 5	2.369 - 6	2.999 - 5	1.653 - 5	7.935 - 7	2.309 - 5	2.227 - 5	9.356 - 7	1.198 - 5
7	1.284 - 2	4.512 - 2	4.148 - 2	2.525 - 3	1.791 - 2	2.308 - 2	1.046 - 3	2.025 - 2	2.424 - 2	5.479 - 5	2.634 - 2	1.765 - 2	2.390 - 3	3.259 - 2	1.288 - 2	7.102 - 3	3.988 - 2	1.155 - 2	1.033 - 2	5.248 - 2	2.359 - 2
	1.368 + 5	3.643 + 5	2.506 + 5	9.574 + 3	7.215 + 4	9.151 + 4	1.878 + 3	4.095 + 4	3.786 + 4	1.322 + 2	2.825 + 4	1.503 + 4	1.754 + 3	1.879 + 4	6.058 + 3	2.697 + 3	1.212 + 4	2.773 + 3	1.890 + 3	7.713 + 3	2.793 + 3
	7.471 - 5	2.139 - 4	1.585 - 4	6.537 - 6	5.326 - 5	7.317 - 5	1.630 - 6	3.864 - 5	3.894 - 5	1.485 - 7	3.475 - 5	2.030 - 5	2.609 - 6	3.088 - 5	1.104 - 5	5.466 - 6	2.744 - 5	7.043 - 6	5.410 - 6	2.499 - 5	1.305 - 5
8	1.764 - 2	4.826 - 2	2.634 - 2	7.253 - 4	2.960 - 2	1.402 - 2	4.973 - 3	2.875 - 2	3.473 - 3	1.547 - 2	2.299 - 2	1.453 - 4	2.647 - 2	2.272 - 2	6.279 - 3	3.301 - 2	4.286 - 3	3.889 - 2	3.555 - 2	6.723 - 4	3.255 - 2
	2.131 + 5	4.407 + 5	1.768 + 5	5.954 + 3	1.300 + 5	4.437 + 4	1.540 + 4	6.307 + 4	5.507 + 3	2.330 + 4	2.704 + 4	1.965 + 2	2.123 + 4	4.817 + 3	3.340 + 3	1.432 + 4	1.525 + 3	5.323 + 3	7.885 + 3	1.286 + 2	4.315 + 3
	1.123 - 4	2.496 - 4	1.077 - 4	3.909 - 6	9.213 - 5	3.399 - 5	5.278 - 5	5.682 - 5	5.396 - 6	2.489 - 5	3.155 - 5	2.512 - 7	2.981 - 5	1.264 - 5	5.708 - 6	2.713 - 5	3.216 - 6	1.254 - 5	2.083 - 5	3.829 - 7	1.454 - 5
9	2.254 - 2	4.713 - 2	1.254 - 2	8.207 - 3	2.961 - 2	1.479 - 3	1.913 - 2	1.663 - 2	2.706 - 3	2.604 - 2	2.608 - 3	1.687 - 2	1.825 - 2	1.933 - 3	3.209 - 2	4.794 - 3	1.614 - 2	2.694 - 2	2.348 - 4	4.354 - 2	1.733 - 2
	3.080 + 5	4.860 + 5	9.189 + 4	5.726 + 4	1.427 + 5	4.029 + 3	6.125 + 4	3.907 + 4	6.234 + 3	4.248 + 4	3.144 + 3	1.893 + 4	1.614 + 4	1.522 + 3	3.168 + 4	2.355 + 3	6.407 + 3	8.817 + 3	6.036 + 1	7.103 + 3	2.808 + 3
	1.569 - 4	2.656 - 4	5.396 - 5	3.618 - 5	9.718 - 5	2.963 - 6	4.871 - 5	3.367 - 5	5.832 - 6	4.322 - 5	3.488 - 6	2.896 - 5	2.144 - 5	2.221 - 6	2.707 - 5	4.184 - 6	1.262 - 5	1.933 - 5	1.478 - 7	1.952 - 5	8.688 - 6
10	2.709 - 2	4.234 - 2	2.437 - 3	1.818 - 2	2.012 - 2	1.647 - 3	3.256 - 2	2.446 - 3	1.653 - 2	1.409 - 2	4.129 - 3	2.376 - 2	3.319 - 4	2.154 - 2	9.989 - 3	8.771 - 3	2.506 - 2	1.061 - 5	2.892 - 2	1.046 - 2	1.334 - 2
	4.180 + 5	4.921 + 5	2.591 + 4	1.358 + 5	1.055 + 5	5.992 + 3	8.732 + 4	5.401 + 3	3.839 + 4	2.463 + 4	6.693 + 3	3.908 + 4	2.612 + 2	1.807 + 4	6.601 + 3	4.913 + 3	1.133 + 4	1.608 + 0	8.702 + 3	3.555 + 3	2.552 + 3
	2.060 - 4	2.599 - 4	1.469 - 5	8.272 - 5	6.914 - 5	6.779 - 6	6.663 - 5	4.459 - 6	3.434 - 5	2.292 - 5	7.072 - 6	3.351 - 5	3.290 - 7	2.494 - 5	1.001 - 5	8.210 - 6	2.092 - 5	3.298 - 9	1.984 - 5	6.506 - 6	7.284 - 6
11	3.094 - 2	3.515 - 2	5.436 - 5	2.499 - 2	8.595 - 3	1.042 - 2	1.878 - 2	1.278 - 3	3.251 - 2	1.019 - 3	1.826 - 2	8.538 - 3	9.117 - 3	1.872 - 2	1.260 - 3	2.439 - 2	1.400 - 3	2.062 - 2	1.238 - 2	9.223 - 3	2.838 - 2
	5.376 + 5	4.595 + 5	5.275 + 1	1.205 + 5	4.750 + 4	5.648 + 4	6.973 + 4	5.373 + 5	5.612 + 4	1.561 + 3	3.097 + 4	1.119 + 4	1.068 + 4	1.728 + 4	1.072 + 3	1.528 + 4	6.849 + 2	8.561 + 3	4.322 + 3	3.216 + 3	6.430 + 3
	2.565 - 4	2.347 - 4	2.888 - 8	1.205 - 4	3.000 - 5	3.841 - 5	5.112 - 5	4.256 - 6	4.807 - 5	1.449 - 6	3.123 - 5	1.228 - 5	1.278 - 5	2.260 - 5	1.537 - 6	2.407 - 5	1.189 - 6	1.643 - 5	5.198 - 6	5.957 - 6	1.700 - 5
12	3.386 - 2	2.696 - 2	1.453 - 3	2.622 - 2	1.307 - 3	1.901 - 2	7.537 - 3	1.031 - 2	1.468 - 2	3.204 - 3	1.972 - 2	3.970 - 5	2.074 - 2	2.063 - 3	1.709 - 2	8.812 - 3	9.851 - 3	1.799 - 2	2.521 - 3	2.601 - 2	1.541 - 4
	6.606 + 5	3.954 + 5	2.122 + 4	2.376 + 5	6.236 + 3	1.098 + 5	2.878 + 4	3.930 + 4	3.881 + 4	4.848 + 3	3.594 + 4	1.291 + 2	2.619 + 4	1.995 + 3	1.495 + 4	6.065 + 3	5.848 + 3	8.421 + 3	9.458 + 2	8.253 + 3	5.376 + 1
	3.055 - 4	1.956 - 4	1.124 - 5	1.349 - 4	4.801 - 6	7.197 - 5	2.031 - 5	2.990 - 5	3.189 - 5	7.511 - 6	3.463 - 5	1.231 - 7	2.984 - 5	2.479 - 6	2.032 - 5	9.032 - 6	6.972 - 6	1.519 - 5	1.886 - 6	1.824 - 5	1.322 - 7
13	3.573 - 2	1.900 - 2	5.715 - 3	2.252 - 2	3.390 - 4	2.166 - 2	6.169 - 4	1.836 - 2	3.734 - 3	1.356 - 2	8.479 - 3	8.244 - 3	1.383 - 2	3.537 - 3	1.865 - 2	5.456 - 4					

$v' \ v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																										
0	1.353 - 1	2.139 - 1	1.957 - 1	1.362 - 1	8.026 - 2	4.229 - 2	2.059 - 2	9.467 - 3	4.169 - 3	1.777 - 3	7.394 - 4	3.026 - 4	1.228 - 4	4.985 - 5	2.049 - 5	8.657 - 6	3.835 - 6	1.816 - 6	9.352 - 7	5.287 - 7	3.276 - 7	5.476 + 6	8.438 + 6	7.518 + 6	5.076 + 6	2.883 + 6	1.453 + 6	6.732 + 5	2.935 + 5	1.224 + 5	4.952 + 4	1.974 + 4	7.942 + 3	3.316 + 3	1.454 + 3	6.542 + 2	2.844 + 2	1.096 + 2	3.350 + 1	6.822 + 0	5.927 - 1	1.661 - 5	1.445 - 3	2.393 - 3	2.294 - 3	1.669 - 3	1.023 - 3	5.578 - 4	2.800 - 4	1.325 - 4	6.012 - 5	2.651 - 5	1.155 - 5	5.089 - 6	2.334 - 6	1.127 - 6	5.606 - 7	2.702 - 7	1.159 - 7	3.959 - 8	9.045 - 9		
1	2.863 - 1	8.956 - 2	2.185 - 4	5.263 - 2	1.039 - 1	1.079 - 1	8.321 - 2	5.389 - 2	3.108 - 2	1.653 - 2	8.281 - 3	3.974 - 3	1.851 - 3	8.463 - 4	3.850 - 4	1.767 - 4	8.313 - 5	4.076 - 5	2.114 - 5	1.173 - 5	6.991 - 6	1.183 + 7	3.579 + 6	1.072 + 4	2.041 + 6	3.898 + 6	3.923 + 6	2.916 + 6	1.804 + 6	9.914 + 5	5.047 + 5	2.447 + 5	1.146 + 5	5.221 + 4	2.318 + 4	1.008 + 4	4.341 + 3	1.883 + 3	8.373 + 2	3.850 + 2	1.821 + 2	8.708 + 1	2.872 - 3	9.306 - 4	2.989 - 6	6.114 - 4	1.256 - 3	1.362 - 3	1.092 - 3	7.304 - 4	4.346 - 4	2.400 - 4	1.265 - 4	6.455 - 5	3.211 - 5	1.560 - 5	7.445 - 6	3.529 - 6	1.690 - 6	8.320 - 7	4.250 - 7	2.241 - 7	1.199 - 7
2	2.551 - 1	1.674 - 2	1.292 - 1	6.178 - 2	8.672 - 4	2.359 - 2	6.554 - 2	8.216 - 2	7.328 - 2	5.371 - 2	3.461 - 2	2.039 - 2	1.128 - 2	5.967 - 3	3.071 - 3	1.562 - 3	7.973 - 4	4.146 - 4	2.228 - 4	1.251 - 4	7.399 - 5	1.076 + 7	7.323 + 5	5.287 + 6	2.426 + 6	2.792 + 4	8.981 + 5	2.405 + 6	2.940 + 6	2.544 + 6	1.791 + 6	1.102 + 6	6.195 + 5	3.282 + 5	1.671 + 5	8.281 + 4	4.040 + 4	1.961 + 4	9.558 + 3	4.705 + 3	2.351 + 3	1.197 + 3	2.414 - 3	1.755 - 4	1.355 - 3	6.660 - 4	8.215 - 6	2.838 - 4	8.170 - 4	1.076 - 3	1.004 - 3	7.635 - 4	5.083 - 4	3.098 - 4	1.783 - 4	9.880 - 5	5.342 - 5	2.850 - 5	1.517 - 5	8.122 - 6	4.406 - 6	2.433 - 6	1.373 - 6
3	1.237 - 1	1.897 - 1	3.026 - 2	3.645 - 2	9.079 - 2	4.015 - 2	7.026 - 4	1.560 - 2	4.755 - 2	6.473 - 2	6.257 - 2	4.964 - 2	3.463 - 2	2.212 - 2	1.330 - 2	7.699 - 3	4.369 - 3	2.471 - 3	1.412 - 3	8.252 - 4	4.979 - 4	5.367 + 6	8.121 + 6	1.237 + 6	1.514 + 6	3.713 + 6	1.511 + 6	1.765 + 4	6.031 + 5	1.738 + 6	2.296 + 6	2.144 + 6	1.626 + 6	1.079 + 6	6.567 + 5	3.784 + 5	2.103 + 5	1.141 + 5	6.096 + 4	3.245 + 4	1.742 + 4	9.502 + 3	1.118 - 3	1.803 - 3	2.930 - 4	3.830 - 4	1.004 - 3	4.374 - 4	5.475 - 6	2.008 - 4	6.221 - 4	8.844 - 4	8.900 - 4	7.288 - 4	5.229 - 4	3.448 - 4	2.156 - 4	1.303 - 4	7.702 - 5	4.495 - 5	2.620 - 5	1.542 - 5	9.252 - 6
4	3.480 - 2	2.146 - 1	6.058 - 2	9.306 - 2	1.084 - 4	4.913 - 2	6.696 - 2	2.489 - 2	1.599 - 4	1.272 - 2	3.730 - 2	5.217 - 2	5.279 - 2	4.430 - 2	3.293 - 2	2.259 - 2	1.471 - 2	9.297 - 3	5.801 - 3	3.624 - 3	2.291 - 3	1.566 + 6	9.309 + 6	2.658 + 6	3.722 + 6	1.455 + 4	2.074 + 6	2.634 + 6	8.800 + 5	1.768 + 3	4.833 + 5	1.337 + 6	1.818 + 6	1.780 + 6	1.427 + 6	1.005 + 6	6.524 + 5	4.041 + 5	2.436 + 5	1.443 + 5	8.452 + 4	4.923 + 4	3.043 - 4	1.924 - 3	5.846 - 4	8.720 - 4	3.636 - 6	5.534 - 4	7.511 - 4	2.685 - 4	5.779 - 7	1.695 - 4	5.035 - 4	7.363 - 4	7.765 - 4	6.716 - 4	5.110 - 4	3.591 - 4	2.412 - 4	1.579 - 4	1.018 - 4	6.502 - 5	4.137 - 5
5	5.400 - 3	9.647 - 2	2.240 - 1	3.196 - 3	9.245 - 2	2.513 - 2	8.292 - 3	5.214 - 2	4.820 - 2	1.457 - 2	3.687 - 6	1.113 - 2	2.995 - 2	4.198 - 2	4.378 - 2	3.845 - 2	3.031 - 2	2.227 - 2	1.566 - 2	1.075 - 2	7.311 - 3	2.465 + 5	4.326 + 6	1.016 + 7	2.997 + 5	3.185 + 6	1.300 + 6	3.554 + 5	2.162 + 6	1.837 + 6	4.876 + 5	1.968 + 3	4.151 + 5	1.053 + 6	1.431 + 6	1.440 + 6	1.207 + 6	8.978 + 5	6.208 + 5	4.116 + 5	2.670 + 5	1.712 + 5	4.491 - 5	8.362 - 4	2.086 - 3	6.542 - 5	7.396 - 4	3.216 - 4	9.372 - 5	6.084 - 4	5.523 - 4	1.568 - 4	6.776 - 7	1.533 - 4	4.173 - 4	6.096 - 4	6.605 - 4	5.964 - 4	4.791 - 4	3.582 - 4	2.572 - 4	1.810 - 4	1.260 - 4

TABLE G.12 – *Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Epsilon ($D^2\Sigma^+ \leftrightarrow X^2\Pi_r$) de NO*

G.2.2 Transitions radiatives de CO

CO Fondamental [21]		CO Angström [22]		CO Asundi [23]	
r[a_0]	R_e [ea_0]	r[\AA]	R_e [D]	r[a_0]	R_e [ea_0]
1.6	-0.425	1.60	+3.9195	1.3	+0.2533
1.8	-0.312	1.80	+3.0568	1.7	+0.2678
1.9	-0.257	1.90	+2.0662	1.8	+0.2707
2.0	-0.201	2.00	+1.3612	1.9	+0.2714
2.132	-0.126	2.132	+0.8747	2.0	+0.2698
2.25	-0.06	2.25	+0.6611	2.1	+0.2663
2.35	-0.005	2.35	+0.5438	2.2	+0.2607
2.5	+0.074			2.4	+0.2442
2.65	+0.147			2.5	+0.2335
2.8	+0.214			2.6	+0.2214
3.0	+0.293			2.8	+0.1943
3.25	+0.364			3.0	+0.1649
3.5	+0.405			3.3	+0.1207
3.75	+0.412			3.6	+0.0783
4.0	+0.385			4.0	+0.0327
5.0	+0.13			4.5	+0.0150
8.0	-0.017			5.0	+0.0112

CO 4 ^{ieme} Positif [24, 25] $R_e[D] = 14.39(1 - 1.177r + 0.350r^2)$ $r = [1 - 1.8]\text{\AA}$					
CO 3 ^{ieme} Positif [26, 27] $R_e[ea_0] = 0.30896(6.25 - 4.53r)$ $r = [1.07 - 1.17]\text{\AA}$					
CO Triplet [28] $R_e[D] = 1.65$ $r = [1.18 - 1.26]\text{\AA}$					

TAB. G.13 – Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule CO

$v^i v^j$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																													
0	9.003	-2 2.054	-1 1.229	-1 1.526	-1 7.382	-2 2.681	-2 7.701	-3 1.822	-3 3.134	-4 3.605	-5 1.736	-5 4.812	-6 7.682	-6 4.876	-8 1.647	-5 3.390	-6 1.104	-5 1.437	-5 6.910	-7 1.481	-5 3.182	-6 1.551	+7 2.566	+7 1.992	+7 9.588	+6 3.196	+6 7.801	+5 1.478	+5 2.345	+4 2.201	+3 4.017	+1 2.044	+2 8.532	+1 2.929	+2 1.072	-1 3.576	+2 1.059	+2 1.249	+2 2.342	+2 3.837	-1 1.162	+2 5.382	+1 1.109	-2 1.964	-2 1.632	-2 8.431	-3 3.019	-3 7.935	-4 1.621	-4 2.779	-5 2.824	-6 5.593	-8 3.095	-7 1.409	-7 5.286	-7 7.780	-7 2.542	-7 3.319	-7 6.915	-7 1.265	-9 4.293	-7 2.241	-7 5			
1	1.733	-1 1.193	-1 1.756	-3 6.280	-2 1.529	-1 1.440	-1 8.206	-2 3.250	-2 9.890	-3 2.480	-3 4.222	-4 5.729	-5 2.082	-5 8.667	-9 1.275	-7 1.204	-5 6.691	-6 8.563	-6 3.743	-5 1.527	-6 3.420	-5 3.673	+7 1.843	+7 1.781	+5 5.160	+6 8.748	+6 5.665	+6 2.171	+6 5.567	+5 1.094	+5 1.907	+4 1.304	+3 4.542	+1 2.752	+2 4.688	+1 4.292	+1 3.534	+2 1.200	+2 1.553	+2 5.213	+2 3.961	+1 2.428	+2 2.511	-2 1.346	-2 1.391	-4 4.316	-3 7.848	-3 5.460	-3 2.259	-3 6.226	-4 1.322	-4 2.493	-5 1.850	-6 7.003	-8 4.624	-7 8.607	-8 8.633	-8 7.812	-7 2.925	-7 4.186	-7 1.561	-6 1.303	+7 9.082	-7 5		
2	1.846	-1 7.557	-3 7.466	-2 8.775	-2 2.480	-3 4.978	-2 3.119	-1 1.283	-1 7.374	-2 2.917	-2 8.977	-3 2.084	-3 3.281	-4 9.362	-5 1.234	-5 2.569	-6 6.308	-6 2.102	-7 5.993	-6 2.823	-5 8.091	-6 4.757	+7 1.375	+6 1.061	+7 8.895	+6 1.610	+5 2.617	+6 4.697	+6 3.073	+6 1.153	+6 2.830	+5 5.802	+4 8.059	+3 3.254	+2 4.792	+2 3.188	+1 2.748	+2 2.564	+2 3.345	+0 2.384	+2 4.990	+2 7.032	+1 3.115	-2 9.602	-4 7.914	-3 7.093	-3 1.375	-4 2.397	-3 3.252	-3 1.315	-3 3.487	-4 7.734	-5 1.165	-5 3.541	-7 8.200	-7 5.958	-8 5.625	-7 5.764	-7 8.286	-9 6.528	-7 1.516	-6 2.181	-7 5			
3	1.436	-1 2.055	-2 8.971	-2 2.007	-5 7.472	-2 6.061	-2 2.266	-6 6.046	-2 1.271	-1 1.125	-1 6.028	-2 2.317	-2 6.949	-3 1.424	-3 3.047	-4 6.560	-5 7.907	-7 7.474	-6 4.234	-6 1.510	-5 2.152	-5 4.454	+7 4.939	+6 1.546	+7 4.409	+2 6.941	+6 3.926	+6 1.374	+3 1.965	+6 2.736	+6 1.593	+6 5.281	+5 1.268	+5 2.627	+4 1.655	+3 4.587	+2 3.139	+2 3.864	+2 1.480	+2 7.891	+1 4.856	+2 3.612	+2 2.798	-2 3.404	-2 2.989	-3 5.971	-3 3.817	-3 5.146	-3 3.250	-3 1.896	-3 3.294	-3 1.168	-5 1.931	-3 1.133	-3 1.997	-7 5.819	-4 9.572	-4 5.634	-4 2.237	-4 6.772	-5 6.633	-6 4.510	-6 1.805	-7 3.662	-7 5	
4	9.146	-2 7.706	-2 2.138	-2 5.172	-2 4.588	-2 8.596	-3 7.940	-2 3.293	-2 5.303	-3 7.850	-2 2.241	-1 9.505	-2 4.682	-2 1.740	-2 4.555	-3 9.608	-4 2.587	-4 8.761	-6 6.812	-6 1.067	-5 2.328	-5 3.384	+7 2.188	+7 4.369	+6 8.185	+6 5.161	+6 7.549	+5 4.702	+6 1.311	+6 1.718	+5 1.522	+6 1.579	+6 7.584	+5 2.221	+5 5.731	+4 6.831	+3 5.642	+2 9.087	+2 2.004	+2 1.259	+1 2.760	+2 6.308	+2 2.044	-2 1.406	-2 2.989	-3 5.971	-3 3.820	-3 6.285	-4 4.191	-3 1.253	-3 1.762	-4 1.680	-3 1.855	-3 6.639	-4 4.931	-3 9.734	-4 3.082	-4 8.620	-5 5.116	-5 1.003	-6 1.763	-6 4.254	-7 2.933	-8 7.073	-7 1.785	-6 5
5	5.087	-2 1.027	-1 1.840	-3 7.015	-2 6.097	-4 6.690	-2 1.157	-2 3.273	-2 7.157	-2 1.001	-2 2.163	-2 9.670	-2 1.164	-1 7.654	-2 3.536	-2 1.181	-2 2.876	-3 7.990	-4 8.548	-5 7.992	-6 2.086	-5 2.226	+7 3.457	+7 5.220	+5 1.325	+7 1.056	+5 6.878	+6 8.124	+5 1.777	+6 2.621	+6 2.239	+5 3.884	+5 1.100	+6 8.438	+5 3.221	+5 9.842	+4 1.923	+4 1.330	+3 1.553	+3 1.749	+1 3.429	+1 4.920	+2 1.295	-2 2.136	-2 3.431	-4 9.271	-3 7.879	-5 5.479	-3 6.917	-4 1.620	-3 2.561	-3 3.248	-4 4.831	+3 1.106	+3 4.566	-4 1.512	-4 3.206	-5 2.412	-6 3.074	-6 3.784	-8 1.838	-8 1.284	-6 5			
6	2.574	-2 9.211	-2 3.436	-2 2.558	-2 4.160	-2 2.521	-2 2.463	-2 5.182	-2 1.490	-4 5.780	-2 4.913	-2 9.963	-5 4.585	-2 1.088	-1 1.024	-1 6.039	-2 2.538	-2 7.423	-3 2.120	-3 3.668	-4 3.143	-5 1.322	+7 3.651	+7 1.060	+7 5.674	+6 7.185	+6 3.078	+6 3.326	+6 3.381	+6 1.167	+4 1.932	+6 1.056	+6 1.732	+2 4.684	+5 7.142	+5 3.889	+5 1.426	+5 3.977	+4 3.581	+3 2.233	+3 8.176	+1 1.513	+2 7.416	-3 2.173	-2 7.601	-3 3.817	-3 5.146	-3 2.350	-3 1.896	-3 3.294	-3 1.108	-5 1.931	-3 1.133	-3 1.997	-7 5.819	-4 9.572	-4 5.634	-4 2.237	-4 6.772	-5 6.633	-6 4.510	-6 1.805	-7 3.662	-7 5		
7	1.220	-2 6.632	-2 6.743	-2 6.654	-5 5.757	-2 1.669	-3 5.415	-2 1.364	-4 5.144	-2 2.075	-2 1.537	-2 6.690	-2 2.250	-2 6.320	-3 7.202	-2 1.103	-1 8.672	-2 4.606	-2 1.648	-2 5.159	-3 1.230	-3 7.298	+6 3.074	+7 2.424	+7 8.273	+3 1.170	+7 2.895	+5 6.056	+6 5.635	+3 3.037	+6 8.303	+5 4.825	+5 1.315	+6 2.676	+5 6.185	+4 4.301	+5 3.814	+5 1.754	+5 6.587	+4 8.537	+3 3.214	+3 7.304	+2 3.955	-3 1.766	-2 1.478	-2 3.538	-6 8.061	-3 1.123	-4 4.735	-3 4.703	-6 2.709	-3 1.855	-4 4.935	-4 1.444	-3 3.158	-4 7.861	-5 5.896	-4 4.950	-4 2.813	-4 1.146	-5 6.630	-6 1.646	-6 5			
8	5.523	-3 4.156	-2 7.670	-2 1.525	-2 2.688	-2 3.438	-2 1.505	-2 3.257	-2 2.461	-2 1.501	-2 5.076	-2 2.963	-4 4.208	-2 5.533	-2 4.042	-3 2.634	-2 9.140	-2 1.036	-1 7.143	-2 3.194	-2 1.132	-2 3.822	+6 2.237	+7 3.209	+7 5.057	+6 6.352	+6 6.362	+6 1.962	+6 3.323	+6 1.718	+6 8.121	+5 1.854	+6 1.993	+4 7.612	+5 6.063	+5 2.547	+4 4.475	+5 2.928	+5 1.809	+5 9.108	+4 1.777	+4 4.510	+3 2.004	-3 1.242	-2 1.889	-2 3.159	-3 4.215	-3 4.490	-3 1.475	-3 2.662	-3 1.469	-3 7.420	-4 1.813	-3 1.564	-5 8.558	-4 7.326	-4 3.313	-5 2.069	-4 4.437	-4 2.968	-4 1.621	-4 3.439	-5 9.508	-6 5		
9	2.426	-3 2.370	-2 6.649	-2 4.323	-2 1.688	-3 4.855	-2 2.098	-3 4.306	-2 2.056	-3 4.614	-2 7.660	-4 4.242	-2 2.582	-2 7.194	-3 5.904	-2 3.248	-2 8.763	-4 5.222	-2 1.004	-1 9.413	-2 5.388	-2 1.928	+6 1.471	+7 3.220	+7 1.639	+7 4.187	+5 1.044	+7 3.790	+5 5.161	+6 2.125	+5 2.927	+6 7.724	+4 1.397	+6 5.496	+5 1.327	+5 5.836	+5 2.020	+5 6.999	+3 1.614	+5 1.538	+5 1.046	+5 3.162	+4 9.791	-4 7.908	-3 1.833	-2 9.893	-3 2.682	-4 7.107	-3 2.742	-4 3.976	-3 1.745	-4 2.565	-3 2.551	-5 1.399	-3 5.901	-4 1.528	-4 7.225	-4 2.691	-4 1.006	-5 2.505	-4 2.584	-4 1.905	-4 6.260	-5 5		
10	1.045	-3 1.265	-2 4.884	-2 5.993	-2 5.888	-3 2.733	-2 2.800	-2 1.029	-2 3.384	-2 9.907	-3 2.842	-2 2.380	-2 1.071	-2 4.855	-2 3.284	-3 3.016	-2 5.746	-2 1.033	-2 1.396	-2 7.416	-2 1.035	-1 9.466	+5 9.002	+6 2.720	+7 2.614	+7 2.101	+6 6.762	+6 5.453	+6 1.418	+6 3.683	+6 7.156	+5 1.629	+6 9.251	+5 1.343	+5 9.493	+5 2.891	+4 2.741	+5 3.179	+5 3.282	+4 4.810	+4 1.031	+5 9.903	+4 4.665	-4 4.690	-3 1.500	-2 1.526	-2 1.301	-3 4.443	-3 3.806	-3 1.052	-3 2.910	-3 6.028	-4 1.464	-3 8.884	-4 3.260	-4 1.045	-3 3.415	-5 3.479	-4 4.342	-4 4.833	-5 7.649	-5 1.774	-4 1.847	-4 5		
11	4.443	-4 6.440	-3 3.209	-2 6.044	-2 2.655	-2 4.325	-3 4.133	-2 1.780	-3 3.506	-2 5.605	-3 3.465	-2 2.339	-3 4.167	-2 1.446	-3 3.607	-2 2.894	-2 2.667	-3 5.109	-2 3.995	-2 1.069	-4 3.538	-2 4.561	+5 5.221	+6 2.044	+7 3.020	+7 1.051	+7 1.165	+6 9.246	+6 3.337	+5 4.438	+6 5.815	+5 2.321	+6 3.185	+5 4.154	+6 2.834	+4 6.442	+5 2.996	+5 2.803	+4 2.844	+5 1.254	+5 7.181	+2 4.720	+4 2.183	-4 2.640	-3 1.093	-2 1.709	-2 6.299	-3 7.404	-4 6.236	-3 2.391	-4 3.381	-3 4.717	-4 2.007	-3 1.226	-4 1.433	-3 2.989	-5 7.277	-4 3.630	-4 3.650	-5 3.495	-4 1.893	-4 1.171	-6 8.326	-5 5		
12	1.876	-4 3.168	-3 1.949	-2 2.054	-2 4.469	-2 1.447	-2 3.738	-2 2.193	-2 8.375	-3 3.173	-2 2.752	-3 3.220	-2 7.403	-3 2.572	-2 2.363	-2 7.281	-3 4.550	-2 6.613	-3 2.071	-2 5.731	-2 1.679	-2 2.167	+5 2.908	+6 1.411	+7 2.879	+7 2.008	+7 5.811	+5 6.972	+6 4.414	+6 1.210	+6 3.628	+6 2.684	+5 1.944	+6 2.913	+5 8.018	+5 4.895	+5 1.288	+5 4.389	+5 3.068	+4 9.104	+4 1.650	+5 1.827	+4 1.009	-4 1.430	-3 7.327	-3 1.581	-2 1.167	-2 3.577	-4 4.550	-3 3.057	-3 8.906	-4 2.839	-3 2.236	-4 1.725	-3 2.760	-4 8.115	-4 5.300	-4 1.494	-4 5.461	-4 4.100	-5 1.309	-4 2.558	-4 3.058	-5 5		
13	7.870	-5 1.519	-3 1.117	-2 3.733	-2 5.168	-2 1.487	-2 7.403	-3 3.487	-2 9.968	-4 2.981	-2 7.374	-3 2.528	-2 7.891	-3 2.983	-2 2.235	-3 3.880	-2 2.357	-3 2.963	-2 3.190	-2 3.558	-4 4.332	-2 1.018	+5 1.571	+6 9.142	+6 2.411	+7 2.635	+7 6.113	+6 2.064	+6 7.323	+6 1.921	+5 3.928	+6 7.894	+5 1.759	+6 4.420	+5 1.083	+6 6.785	+4 7.223	+5 1.975	+4 2.665	+5 1.546	+5 2.117	+3 1.164	+5 4.617	-5 7.515	-4 4.617	-3 1.287	-2 1.487	-2 3.650	-3 1.306	-3 5.346	-3 1.367	-4 2.970	-3 6.348	-4 1.506	-3 4.033	-4 1.054	-3 7.057	-5 8.036	-4 2.354	-5 3.406	-4 2.122	-4 3.128	-6 1.852	-4 5		
14	3.278	-5 7.144	-4 6.129	-3 3.526	-2 4.849	-2 3.132	-2 1.403	-5 2.700	-2 1.594	-2 8.208	-3 2.810	-2 1.676	-3 3.047	-2 1.506	-3 3.021	-2 6.664	-3 2.296	-2 2.409	-2 4.150	-3 4.178	-2 1.150	-2 4.732	+4 8.282	+5 5.646	+6 1.841	+7 2.793	+7 1.437	+7 1.975	+4 6.948	+6 3.253	+6 1.23																																			

v' v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																										
0	1.599 - 1	2.271 - 1	1.902 - 1	1.203 - 1	6.330 - 2	2.902 - 2	1.183 - 2	4.324 - 3	1.414 - 3	4.106 - 4	1.038 - 4	2.164 - 5	3.136 - 6	1.233 - 7	9.044 - 8	3.153 - 7	3.973 - 7	3.749 - 7	3.166 - 7	2.587 - 7	2.126 - 7	2.625 + 6	4.021 + 6	3.442 + 6	2.159 + 6	1.102 + 6	4.811 + 5	1.847 + 5	6.312 + 4	1.927 + 4	5.252 + 3	1.265 + 3	2.626 + 2	4.389 + 1	4.756 + 0	8.036 - 2	1.739 - 1	3.496 - 1	3.098 - 1	2.077 - 1	1.208 - 1	6.365 - 2	1.581 - 3	2.674 - 3	2.536 - 3	1.770 - 3	1.008 - 3	4.940 - 4	2.137 - 4	8.273 - 5	2.880 - 5	9.005 - 6	2.508 - 6	6.069 - 7	1.194 - 7	1.541 - 8	2.080 - 9	2.342 - 9	2.045 - 9	1.596 - 9	1.175 - 9		
1	3.261 - 1	5.000 - 2	1.154 - 2	8.730 - 2	1.195 - 1	9.822 - 2	6.120 - 2	3.168 - 2	1.417 - 2	5.542 - 3	1.890 - 3	5.515 - 4	1.317 - 4	2.263 - 5	1.527 - 6	2.505 - 7	1.705 - 6	2.692 - 6	3.001 - 6	2.858 - 6	2.478 - 6	4.583 + 6	9.020 + 5	1.875 + 5	1.557 + 6	2.160 + 6	1.745 + 6	1.048 + 6	5.145 + 5	2.156 + 5	7.882 + 4	2.528 + 4	7.077 + 3	1.699 + 3	3.315 + 2	4.444 + 1	1.684 + 0	9.006 - 1	2.884 + 0	3.127 + 0	2.425 + 0	1.577 + 0	2.443 - 3	5.278 - 4	1.208 - 4	1.108 - 3	1.703 - 3	1.530 - 3	1.026 - 3	5.649 - 4	2.668 - 4	1.105 - 4	4.037 - 5	1.297 - 5	3.597 - 6	8.181 - 7	1.290 - 7	5.809 - 9	3.738 - 9	1.459 - 8	1.958 - 8	1.914 - 8	1.603 - 8
2	2.486 - 1	9.455 - 2	1.126 - 1	1.570 - 2	1.359 - 2	6.683 - 2	9.031 - 2	7.516 - 2	4.771 - 2	2.501 - 2	1.129 - 2	4.424 - 3	1.488 - 3	4.070 - 4	7.853 - 5	5.719 - 6	9.746 - 7	6.562 - 6	1.001 - 5	1.086 - 5	1.028 - 5	2.547 + 6	1.012 + 6	1.966 + 6	2.776 + 5	2.320 + 5	1.216 + 6	1.621 + 6	1.319 + 6	8.015 + 5	3.982 + 5	1.685 + 5	6.189 + 4	1.977 + 4	5.395 + 3	1.185 + 3	1.774 + 2	7.727 + 0	3.624 + 0	1.281 + 1	1.457 + 1	1.188 + 1	1.217 - 3	5.280 - 4	1.123 - 3	1.741 - 4	1.602 - 4	9.273 - 4	1.370 - 3	1.239 - 3	8.410 - 4	4.686 - 4	2.233 - 4	9.296 - 5	3.383 - 5	1.059 - 5	2.688 - 6	4.683 - 7	2.394 - 8	1.331 - 8	5.633 - 8	7.766 - 8	7.771 - 8

TAB. G.15 – Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système $3^{i\text{em}c}$ Positif ($b^3\Sigma^+ \leftrightarrow a^3\Pi_r$) de CO

v' v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																								
0	5.225 - 2	1.077 - 1	1.264 - 1	1.099 - 1	7.888 - 2	4.978 - 2	2.872 - 2	1.555 - 2	8.034 - 3	4.007 - 3	1.946 - 3	9.261 - 4	4.345 - 4	2.016 - 4	9.252 - 5	4.169 - 5	1.819 - 5	7.491 - 6	2.786 - 6	8.599 - 7	1.775 - 7	1.171 + 6	2.321 + 6	2.579 + 6	2.104 + 6	1.407 + 6	8.190 + 5	4.302 + 5	2.087 + 5	9.480 + 4	4.063 + 4	1.648 + 4	6.312 + 3	2.271 + 3	7.571 + 2	2.286 + 2	6.004 + 1	1.271 + 1	1.839 + 0	1.099 - 1	6.119 - 7	1.786 - 3	4.066 - 3	5.222 - 3	4.964 - 3	3.899 - 3	2.691 - 3	1.694 - 3	9.976 - 4	5.582 - 4	2.999 - 4	1.557 - 4	7.838 - 5	3.829 - 5	1.810 - 5	8.213 - 6	3.524 - 6	1.389 - 6	4.741 - 7	1.176 - 7	1.278 - 9
1	9.661 - 2	1.624 - 1	1.108 + 0	1.400 + 0	6.786 + 0	2.836 + 1	1.154 + 2	2.667 + 2	8.140 + 2	1.228 + 3	3.832 + 3	3.166 + 3	1.209 + 4	4.106 + 3	2.777 + 4	1.842 + 3	4.654 + 4	5.818 + 1	5.269 + 4	2.720 + 3	3.259 + 4	1.827 - 9	2.648 - 9	1.481 - 8	7.197 - 8	3.429 - 8	9.373 - 7	3.416 - 6	6.224 - 6	2.379 - 5	2.446 - 5	1.184 - 4	5.216 - 5	4.708 - 4	4.317 - 5	1.579 - 3	3.040 - 6	4.635 - 3	4.618 - 4	1.359 - 2	1.043 - 9	5.355 - 9	2.542 - 8	9.989 - 8	3.648 - 7	1.146 - 6	3.372 - 6	8.804 - 6	2.177 - 5	4.901 - 5	1.059 - 4	2.138 - 4	4.234 - 4	8.103 - 4	1.580 - 3						
2	3.472 - 1	5.776 - 1	3.901 + 0	5.181 + 0	2.232 + 1	1.100 + 2	3.474 + 2	1.144 + 3	2.028 + 3	6.491 + 3	6.815 + 3	2.454 + 4	1.159 + 4	6.427 + 4	8.108 + 3	1.202 + 5	3.178 + 2	1.476 + 5	4.343 + 3	8.798 + 4	2.459 + 3	6.718 - 9	1.027 - 8	5.121 - 8	2.946 - 7	1.095 - 6	4.283 - 6	9.122 - 6	3.552 - 5	4.606 - 5	2.084 - 4	1.263 - 4	9.231 - 4	1.585 - 4	3.335 - 3	1.323 - 5	9.976 - 3	5.370 - 4	2.440 - 2	2.362 - 3	5.181 - 9	2.825 - 8	1.258 - 7	5.150 - 7	1.791 - 6	5.772 - 6	1.631 - 5	4.321 - 5	1.030 - 4	2.328 - 4	4.845 - 4	9.718 - 4	1.842 - 3	3.452 - 3	6.316 - 3						

TAB. G.16 – Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Angström ($B^1\Sigma^+ \leftrightarrow A^1\Pi$) de CO

$v^i v^j$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
0	3.525 - 2	1.331 - 1	2.265 - 1	2.297 - 1	1.546 - 1	7.304 - 2	2.497 - 2	6.257 - 3	1.132 - 3	1.414 - 4	1.327 - 5	1.249 - 6	2.243 - 8	1.242 - 8	2.182 - 9							
1	9.354 - 2	1.700 - 1	7.435 - 2	6.518 - 4	9.030 - 2	1.818 - 1	1.578 - 1	8.132 - 2	2.762 - 2	6.357 - 3	9.729 - 4	1.039 - 4	9.771 - 6	2.082 - 7	1.332 - 7	2.234 - 8	3.687 - 8	2.948 - 8				
2	1.390 - 1	9.209 - 2	1.542 - 3	9.556 - 2	7.510 - 2	9.165 - 8	8.089 - 2	1.703 - 1	1.410 - 1	6.588 - 2	1.928 - 2	3.587 - 3	4.354 - 4	3.843 - 5	7.143 - 7	3.097 - 7	1.289 - 7	7.917 - 8	1.741 - 7	5.403 - 9	3.273 - 8	
3	1.528 - 1	1.688 - 2	5.915 - 2	6.423 - 2	3.465 - 3	9.029 - 2	4.982 - 2	5.204 - 3	1.100 - 1	1.683 - 1	1.119 - 1	4.184 - 2	9.338 - 3	1.266 - 3	1.079 - 4	1.795 - 6	4.707 - 7	3.966 - 7	5.793 - 8	4.748 - 7	8.252 - 8	
4	1.388 - 1	1.522 - 3	8.453 - 2	1.656 - 3	6.708 - 2	3.096 - 2	2.219 - 2	9.060 - 2	1.508 - 2	3.657 - 2	1.502 - 1	1.504 - 1	7.255 - 2	1.924 - 2	2.882 - 3	2.411 - 4	3.553 - 6	5.974 - 7	8.171 - 7		8.310 - 7	
5	1.101 - 1	2.787 - 2	4.943 - 2	2.310 - 2	5.222 - 2	7.619 - 3	7.002 - 2	2.283 - 3	6.176 - 2	6.201 - 2	1.100 - 3	1.013 - 1	1.691 - 1	1.069 - 1	3.362 - 2	5.510 - 3	4.519 - 4	5.611 - 6	7.303 - 7	1.143 - 6	1.173 - 7	
6	7.892 - 2	5.939 - 2	1.015 - 5	5.955 - 2	4.555 - 3	5.463 - 2	1.104 - 2	4.351 - 2	3.796 - 2	1.416 - 2	8.459 - 2	1.178 - 2	4.797 - 2	1.643 - 1	1.396 - 1	5.204 - 2	9.258 - 3	7.429 - 4	7.108 - 6	1.034 - 6	1.219 - 6	
7	5.232 - 2	7.546 - 2	5.342 - 4	5.521 - 2	9.822 - 3	4.340 - 2	1.169 - 2	4.738 - 2	4.956 - 3	6.307 - 2	9.132 - 4	6.639 - 2	4.530 - 2	1.147 - 2	1.403 - 1	1.666 - 1	7.385 - 2	1.421 - 2	1.106 - 3	6.598 - 6	2.179 - 6	
8	3.277 - 2	7.421 - 2	1.451 - 2	2.630 - 2	4.001 - 2	6.589 - 3	4.679 - 2	2.951 - 3	4.863 - 2	6.191 - 3	4.754 - 2	2.388 - 2	2.959 - 2	7.332 - 2	1.306 - 5	1.052 - 1	1.852 - 1	9.834 - 2	2.033 - 2	1.483 - 3	2.662 - 6	
9	1.983 - 2	6.281 - 2	3.336 - 2	4.493 - 3	4.976 - 2	3.426 - 3	3.800 - 2	1.371 - 2	3.034 - 2	1.815 - 2	3.417 - 2	1.494 - 2	5.177 - 2	3.667 - 3	7.974 - 2	1.053 - 2	6.769 - 2	1.941 - 1	1.241 - 1	2.724 - 2	1.763 - 3	
10	1.181 - 2	4.842 - 2	4.544 - 2	4.882 - 4	3.554 - 2	2.456 - 2	9.148 - 3	4.025 - 2	6.137 - 4	4.412 - 2	4.883 - 5	4.873 - 2	1.365 - 6	5.797 - 2	2.639 - 3	6.440 - 2	3.307 - 2	3.561 - 2	1.940 - 1	1.501 - 1	3.450 - 2	
11	7.036 - 3	3.526 - 2	4.852 - 2	8.362 - 3	1.549 - 2	3.936 - 2	3.880 - 2	3.493 - 2	1.303 - 2	2.034 - 2	2.603 - 2	1.256 - 2	3.469 - 2	1.202 - 2	4.030 - 2	2.081 - 2	3.804 - 2	5.614 - 2	1.345 - 2	1.871 - 1	1.759 - 1	
12	4.261 - 3	2.495 - 2	4.528 - 2	1.910 - 2	2.882 - 3	3.718 - 2	1.235 - 2	1.260 - 2	3.390 - 2	1.731 - 4	3.736 - 2	3.384 - 3	3.410 - 2	1.035 - 2	3.398 - 2	1.544 - 2	4.243 - 2	1.409 - 2	7.134 - 2	2.216 - 3	1.763 - 1	
13	2.643 - 3	1.742 - 2	3.893 - 2	2.725 - 2	1.059 - 4	2.470 - 2	2.685 - 2	3.533 - 4	3.272 - 2	1.046 - 2	1.534 - 2	2.789 - 2	3.152 - 3	3.803 - 2	7.363 - 6	4.449 - 2	9.916 - 4	5.365 - 2	1.388 - 3	7.522 - 2	1.800 - 4	
14	1.691 - 3	1.217 - 2	3.188 - 2	3.126 - 2	3.771 - 3	3.159 - 2	3.233 - 2	4.082 - 3	1.646 - 2	2.750 - 2	1.965 - 4	3.159 - 2	7.078 - 3	2.046 - 2	3.398 - 2	1.544 - 2	4.243 - 2	1.409 - 2	7.134 - 2	2.216 - 3	1.763 - 1	
15	1.115 - 3	8.560 - 3	2.534 - 2	3.166 - 2	2.970 - 4	3.117 - 3	2.829 - 2	1.484 - 2	3.019 - 3	3.020 - 2	7.135 - 3	1.322 - 2	2.655 - 2	3.850 - 4	3.235 - 2	4.555 - 3	2.618 - 2	1.861 - 2	1.695 - 2	3.601 - 2	1.060 - 2	
16	7.583 - 4	6.091 - 3	1.982 - 2	2.971 - 2	1.512 - 2	7.497 - 5	1.952 - 2	2.327 - 2	2.899 - 4	1.985 - 2	2.104 - 2	3.205 - 4	2.738 - 2	8.880 - 3	1.181 - 2	2.667 - 2	5.624 - 4	3.464 - 2	3.899 - 3	3.112 - 2	1.931 - 2	
17	5.291 - 4	4.388 - 3	1.537 - 2	2.651 - 2	1.879 - 2	9.367 - 4	1.067 - 2	2.556 - 2	5.619 - 3	7.450 - 3	2.667 - 2	3.897 - 3	1.274 - 2	2.394 - 2	1.123 - 6	2.516 - 2	1.112 - 2	1.031 - 2	2.944 - 2	2.087 - 4	3.802 - 2	
18	3.777 - 4	3.207 - 3	1.189 - 2	2.291 - 2	2.056 - 2	3.731 - 3	4.289 - 3	3.258 - 2	1.303 - 2	7.333 - 4	2.183 - 2	1.463 - 2	1.344 - 3	2.440 - 2	8.902 - 3	7.191 - 3	2.591 - 2	7.191 - 4	2.276 - 2	1.627 - 2	6.617 - 3	
19	2.746 - 4	2.375 - 3	9.216 - 3	1.939 - 2	2.077 - 2	6.933 - 3	9.165 - 4	1.691 - 2	1.824 - 2	6.983 - 4	1.236 - 2	2.182 - 2	1.373 - 3	1.323 - 2	2.079 - 2	9.361 - 5	1.945 - 2	1.481 - 2	2.612 - 3	2.751 - 2	4.455 - 3	
20	2.027 - 4	1.781 - 3	7.175 - 3	1.620 - 2	1.992 - 2	9.673 - 3	6.996 - 8	1.092 - 2	1.984 - 2	4.690 - 3	4.305 - 3	2.158 - 2	8.654 - 3	2.866 - 3	2.205 - 2	7.678 - 3	5.040 - 3	2.313 - 2	3.177 - 3	1.234 - 2	2.228 - 2	

TAB. G.17 – *Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour le Système Asundi ($a^3\Sigma^+ \leftrightarrow a^3\Pi_r$)*

$v^i v^j$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
0	1.723 - 2	7.992 - 2	1.693 - 1	2.175 - 1	1.889 - 1	1.173 - 1	5.381 - 2	1.856 - 2	4.806 - 3	9.123 - 4	1.305 - 4	1.675 - 5	1.287 - 6	1.230 - 8		5.035 - 8	2.762 - 9	8.738 - 9	1.425 - 9			
	2.640 + 4	7.768 + 4	9.720 + 4	6.666 + 4	2.658 + 4	5.884 + 3	5.740 + 2	7.567 + 0														
	2.681 - 4	1.068 - 3	1.899 - 3	1.978 - 3	1.326 - 3	5.837 - 4	1.598 - 4	1.857 - 5														
1	5.498 - 2	1.430 - 1	1.203 - 1	1.901 - 2	1.864 - 2	1.172 - 1	1.695 - 1	1.311 - 1	6.549 - 2	2.257 - 2	5.431 - 3	9.291 - 4	1.256 - 4	1.018 - 5	2.226 - 9	1.752 - 8	3.266 - 7	1.099 - 7	6.000 - 8	1.317 - 7	7.797 - 9	
	1.105 + 5	1.902 + 5	9.998 + 4	9.142 + 3	4.646 + 3	1.280 + 4	6.055 + 3	8.080 + 2	4.003 + 0													
	9.363 - 4	2.122 - 3	1.526 - 3	2.010 - 4	1.583 - 4	7.560 - 4	7.534 - 4	3.244 - 4	3.481 - 5													
2	9.651 - 2	1.215 - 1	1.337 - 2	3.630 - 2	1.014 - 1	3.477 - 2	7.333 - 3	9.912 - 2	1.586 - 1	1.214 - 1	5.662 - 2	1.726 - 2	3.520 - 3	5.082 - 4	4.369 - 5	2.461 - 7	1.228 - 7	5.405 - 7	4.488 - 7	5.716 - 8	4.618 - 7	
	2.477 + 5	2.137 + 5	1.537 + 4	2.565 + 4	4.052 + 4	6.969 + 3	6.100 + 2	2.432 + 3	4.998 + 2	2.034 - 2												
	1.783 - 3	1.979 - 3	1.890 - 4	4.363 - 4	1.008 - 3	2.746 - 4	4.319 - 5	3.886 - 4	3.137 - 4	9.031 - 6												
3	1.236 - 1	5.641 - 2	1.207 - 2	8.390 - 2	1.663 - 2	2.875 - 2	8.899 - 2	2.340 - 2	1.609 - 2	1.154 - 1	1.533 - 1	1.000 - 1	3.874 - 2	9.377 - 3	1.483 - 3	1.353 - 4	2.042 - 6	3.782 - 7	4.365 - 7	1.180 - 6	1.568 - 8	
	3.961 + 5	1.275 + 5	1.848 + 4	8.290 + 4	9.926 + 3	9.467 + 3	1.416 + 4	1.452 + 3	2.572 + 2	1.570 + 2												
	2.458 - 3	9.988 - 4	1.877 - 4	1.128 - 3	1.890 - 4	2.679 - 4	6.507 - 4	1.250 - 4	5.469 - 5	1.725 - 4												
4	1.292 - 1	9.274 - 3	5.815 - 2	3.687 - 2	1.497 - 2	6.994 - 2	5.000 - 3	4.524 - 2	7.598 - 2	4.861 - 3	4.560 - 2	1.426 - 1	1.381 - 1	6.879 - 2	1.978 - 2	3.454 - 3	3.347 - 4	6.625 - 6	3.871 - 7	2.283 - 7	1.512 - 6	
	5.076 + 5	2.631 + 4	1.153 + 5	4.900 + 4	1.265 + 4	3.501 + 4	1.343 + 3	5.632 + 3	3.409 + 3	4.781 + 1	1.963 + 1											
	2.751 - 3	1.772 - 4	9.857 - 4	5.470 - 4	1.910 - 4	7.493 - 4	4.353 - 5	3.048 - 4	3.643 - 4	1.405 - 5	4.646 - 5											
5	1.171 - 1	1.296 - 3	7.072 - 2	3.269 - 4	5.868 - 2	1.300 - 2	3.380 - 2	5.115 - 2	1.058 - 3	7.060 - 2	4.577 - 2	3.460 - 3	9.823 - 2	1.570 - 1	1.030 - 1	3.534 - 2	6.802 - 3	6.824 - 4	1.366 - 5	2.480 - 7	1.682 - 7	
	5.548 + 5	4.526 + 3	1.770 + 5	5.663 + 2	6.734 + 4	9.334 + 3	1.408 + 4	1.110 + 4	1.009 + 2	2.224 + 3	2.541 + 2	2.328 - 1										
	2.654 - 3	2.653 - 5	1.296 - 3	5.298 - 6	8.290 - 4	1.571 - 4	3.406 - 4	4.147 - 4	6.523 - 6	3.008 - 4	1.094 - 4	1.899 - 6										
6	9.548 - 2	1.905 - 2	4.538 - 2	1.758 - 2	4.321 - 2	7.960 - 3	5.296 - 2	1.488 - 6	5.649 - 2	1.886 - 2	2.518 - 2	7.663 - 2	7.677 - 3	4.587 - 2	1.514 - 1	1.354 - 1	5.574 - 2	1.181 - 2	1.212 - 3	2.266 - 5	7.568 - 8	
	5.383 + 5	8.063 + 4	1.407 + 5	3.874 + 4	6.523 + 4	7.860 + 3	3.219 + 4	5.127 - 1	9.772 + 3	1.359 + 3	5.372 + 2	2.145 + 2	2.563 - 3									
	2.293 - 3	4.158 - 4	8.928 - 4	3.087 - 4	6.689 - 4	1.070 - 4	6.053 - 4	1.407 - 8	4.247 - 4	1.059 - 4	9.424 - 5	1.457 - 4	7.186 - 7									
7	7.188 - 2	4.136 - 2	1.487 - 2	4.584 - 2	7.377 - 3	4.264 - 2	1.054 - 2	3.477 - 2	2.494 - 2	1.794 - 2	5.326 - 2	1.162 - 4	6.673 - 2	3.966 - 2	9.598 - 3	1.247 - 1	1.607 - 1	8.019 - 2	1.872 - 2	1.944 - 3	3.104 - 5	
	4.761 + 5	2.089 + 5	5.605 + 4	1.256 + 5	1.425 + 4	5.584 + 4	8.906 + 3	1.776 + 4	7.022 + 3	2.441 + 3	2.822 + 3	1.589 + 0	7.764 + 1									
	1.822 - 3	9.375 - 4	3.123 - 4	8.656 - 4	1.240 - 4	6.295 - 4	1.345 - 4	3.751 - 4	2.206 - 4	1.245 - 4	2.699 - 4	3.748 - 7	9.471 - 5									
8	5.108 - 2	5.543 - 2	6.552 - 4	5.061 - 2	2.236 - 3	4.290 - 2	4.178 - 3	4.240 - 2	1.888 - 3	4.848 - 2	2.954 - 4	5.197 - 2	1.566 - 2	3.153 - 2	6.849 - 2	3.501 - 4	8.646 - 2	1.751 - 1	1.075 - 1	2.763 - 2	2.850 - 3	
	3.932 + 5	3.299 + 5	2.958 + 3	1.694 + 5	5.401 + 3	7.237 + 4	4.723 + 3	3.048 + 4	8.022 + 2	1.104 + 4	3.106 + 1	1.964 + 3	1.283 + 2	1.085 + 1								
	1.361 - 3	1.355 - 3	1.461 - 5	1.022 - 3	4.048 - 5	6.891 - 4	5.873 - 5	5.125 - 4	1.915 - 5	3.996 - 4	1.881 - 6	2.353 - 4	4.259 - 5	2.981 - 5								
9	3.501 - 2	5.888 - 2	3.177 - 3	3.485 - 2	2.092 - 2	1.653 - 2	3.035 - 2	1.007 - 2	3.255 - 2	1.146 - 2	3.055 - 2	2.157 - 2	2.138 - 2	4.497 - 2	2.990 - 3	7.409 - 2	1.489 - 2	4.768 - 2	1.768 - 1	1.357 - 1	3.823 - 2	
	3.101 + 5	4.082 + 5	1.695 + 4	1.402 + 5	6.198 + 4	3.507 + 4	4.453 + 4	9.775 + 3	1.973 + 4	4.020 + 3	5.555 + 3	1.716 + 3	5.551 + 2	2.006 + 2	1.815 - 1							
	9.774 - 4	1.515 - 3	7.490 - 5	7.478 - 4	4.054 - 4	2.866 - 4	4.653 - 4	1.345 - 4	3.717 - 4	1.091 - 4	2.335 - 4	1.252 - 4	8.542 - 5	9.988 - 5	1.922 - 6							
10	2.352 - 2	5.466 - 2	1.357 - 2	1.541 - 2	3.683 - 2	5.355 - 4	3.939 - 2	1.403 - 3	3.614 - 2	3.826 - 3	3.688 - 2	3.370 - 3	4.385 - 2	5.792 - 4	5.460 - 2	3.000 - 3	5.591 - 2	4.056 - 2	1.805 - 2	1.672 - 1	1.634 - 1	
	2.376 + 5	4.369 + 5	8.450 + 4	7.346 + 4	1.317 + 5	1.400 + 3	7.311 + 4	1.783 + 3	2.993 + 4	1.944 + 3	1.057 + 4	4.816 + 2	2.578 + 3	9.868 + 0	1.156 + 2	3.428 - 5						
	6.861 - 4	1.475 - 3	3.368 - 4	3.499 - 4	7.598 - 4	9.955 - 6	6.532 - 4	2.051 - 5	4.579 - 4	4.120 - 5	3.281 - 4	2.377 - 5	2.301 - 4	2.011 - 6	9.459 - 5	9.117 - 8						
11	1.570 - 2	4.671 - 2	2.396 - 2	3.222 - 3	3.816 - 2	4.982 - 3	2.436 - 2	1.937 - 2	2.146 - 2	2.842 - 2	5.936 - 3	3.335 - 2	5.255 - 3	3.691 - 2	9.090 - 3	3.748 - 2	2.293 - 2	2.770 - 2	6.295 - 2	2.479 - 3	1.495 - 1	
	1.794 + 5	4.265 + 5	1.724 + 5	1.798 + 4	1.622 + 5	1.577 + 4	5.600 + 4	3.131 + 4	1.251 + 4	1.995 + 4	2.503 + 3	7.701 + 3	5.794 + 2	1.556 + 3	9.561 + 1	3.010 + 1						
	4.773 - 4	1.317 - 3	6.242 - 4	7.711 - 5	8.341 - 4	9.872 - 5	4.339 - 4	3.067 - 4	1.592 - 4	3.808 - 4	6.006 - 5	2.761 - 4	3.400 - 5	1.733 - 4	2.687 - 5	4.701 - 5						
12	1.055 - 2	3.802 - 2	3.074 - 2	1.459 - 5	2.871 - 2	1.812 - 2	6.521 - 3	3.263 - 2	2.801 - 5	3.223 - 2	3.949 - 3	2.823 - 2	9.168 - 3	2.718 - 2	1.247 - 2	3.151 - 2	1.219 - 2	4.439 - 2	6.079 - 3	7.270 - 2	8.162 - 4	
	1.353 + 5	3.932 + 5	2.531 + 5	9.427 + 1	1.432 + 5	6.840 + 4	1.822 + 4	6.564 + 4	3.919 + 1	3.008 + 4	2.329 + 3	9.770 + 3	1.681 + 3	2.262 + 3	3.633 + 2	1.886 + 2	2.421 + 0					
	3.333 - 4	1.118 - 3	8.377 - 4	3.667 - 7	6.619 - 4	3.807 - 4	1.239 - 4	5.558 - 4	4.228 - 7	4.205 - 4	4.468 - 5	2.674 - 4	7.028 - 5	1.601 - 4	5.177 - 5	7.720 - 5	9.594 - 6					
13	7.173 - 3	3.004 - 2	3.340 - 2	2.769 - 3	1.643 - 2	2.764 - 2	9.896 - 7	2.842 - 2	9.774 - 3	1.419 - 2	2.321 - 2	4.179 - 3	3.113 - 2	5.354 - 4	3.618 - 2	4.255 - 6	4.189 - 2	8.174 - 5	5.128 - 2	1.684 - 4	6.790 - 2	
	1.026 + 5	3.491 + 5	3.119 + 5	2.050 + 4	9.497 + 4	1.227 + 5	3.305 + 0	6.973 + 4	1.709 + 4	1.708 + 4	1.837 + 4	2.049 + 3	8.732 + 3	7.662 + 1	1.215 + 3	8.191 - 2	1.271 + 2	1.225 - 3				
	2.349 - 4	9.180 - 4	9.491 - 4	7.283 - 5	3.978 - 4	6.128 - 4	1.996 - 8	5.172 - 4	1.589 - 4	2.036 - 4	2.896 - 4	4.446 - 5	2.750 - 4	3.779 - 6	1.924 - 4	1.539 - 8	8.183 - 5	2.719 - 8				
14	4.965 - 3	2.339 - 2	3.295 - 2	7.882 - 3	6.765 - 3	2.926 - 2	4.326 - 3	1.506 - 2	2.317 - 2	8.858 - 4	2.900 - 2	2.712 - 3	2.309 - 2	1.199 - 2	1.535 - 2	2.203 - 2	9.880 - 3	3.145 - 2	7.339 - 3	4.104 - 2	8.712 - 3	
	7.866 + 4	3.033 + 5	3.460 + 5	6.623 + 4	4.488 + 4	1.509 + 5	1.703 + 4	4.430 + 4	4.961 + 4	1.340 + 3	2.980 + 4	1.803 + 3	9.308 + 3	2.684 + 3	1.680 + 3	9.620 + 2	1.185 + 2	4.049 + 1				
	1.683 - 4	7.416 - 4	9.735 - 4	2.162 - 4	1.715 - 4	6.821 - 4	9.217 - 5	2.911 - 4	4.030 - 4	1.372 - 5	3.949 - 4	3.194 - 5	3.302 - 4	9.825 - 5	9.907 - 5	1.047 - 4	3.052 - 5	4.617 - 5				
15	3.500 - 3	1.810 - 2	3.054 - 2	1.288 - 2	1.470 - 3	2.468 - 2	2.163 - 2	3.945 - 3	2.704 - 2	2.923 - 3	1.734 - 2	1.739 - 2	4.164 - 3	2.747 - 2	1.372 - 5	2.						

v'	v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0	1																					
1			1																			
			2.573 + 1 8.397 - 6																			
2				1																		
			8.038 - 1 6.641 - 8	4.954 + 1 1.658 - 5																		
3					1																	
			1.763 - 2 1.937 - 7	2.286 + 0 2.453 - 5	7.148 + 1																	
4						1																
			1.289 - 4 2.316 - 9	6.074 - 2 3.861 - 7	4.444 + 0 3.222 - 5	9.155 + 1																
5							1															
			1.404 - 3 5.274 - 9	1.073 - 4 6.466 - 7	1.349 - 1 3.965 - 5	7.255 + 0 1.098 + 2	1.098 + 2															
6								1														
			4.048 - 5 1.011 - 8	2.854 - 3 9.780 - 7	1.569 - 3 4.681 - 5	2.519 - 1 1.263 + 2	1.069 + 1 1.263 + 2	1.263 + 2														
7									1													
			4.114 - 4 1.750 - 8	6.662 - 4 1.383 - 6	2.959 - 3 5.367 - 5	5.267 - 3 1.473 + 1	4.249 - 1 1.411 + 2	1.473 + 1 1.411 + 2	1.411 + 2													
8										1												
			2.510 - 4 2.825 - 8	6.006 - 4 1.862 - 6	1.925 - 3 6.025 - 5	2.140 - 3 6.025 - 5	1.219 - 2 6.025 - 5	6.684 - 1 1.862 - 6	1.933 + 1 6.025 - 5	1.543 + 2												
9											1											
			1.608 - 6 4.332 - 8	1.217 - 3 2.417 - 6	3.050 - 4 6.654 - 5	2.968 - 3 6.654 - 5	1.017 - 3 6.654 - 5	2.297 - 2 6.654 - 5	9.982 - 1 2.442 + 1	2.442 + 1 1.659 + 2	1.659 + 2											
10												1										
			7.969 - 5 6.406 - 8	8.728 - 5 3.045 - 6	2.500 - 3 7.253 - 5	4.344 - 5 7.253 - 5	3.614 - 3 7.253 - 5	1.627 - 4 7.253 - 5	3.834 - 2 7.253 - 5	1.437 + 0 7.253 - 5	2.996 + 1 7.253 - 5	1.760 + 2										
11													1									
			2.420 - 5 1.507 - 9	1.767 - 4 9.183 - 8	8.585 - 4 3.746 - 6	3.126 - 3 7.824 - 5	2.915 - 5 7.824 - 5	3.706 - 3 7.824 - 5	1.459 - 4 7.824 - 5	5.931 - 2 7.824 - 5	2.006 + 0 7.824 - 5	3.587 + 1 7.824 - 5	1.848 + 2									
12														1								
			2.091 - 6 2.297 - 9	1.825 - 4 1.282 - 7	7.731 - 5 4.518 - 6	2.321 - 3 8.366 - 5	3.077 - 3 8.366 - 5	2.307 - 4 8.366 - 5	3.028 - 3 8.366 - 5	1.557 - 3 8.366 - 5	8.796 - 2 8.366 - 5	2.725 + 0 8.366 - 5	4.209 + 1 8.366 - 5	1.922 + 2								
13															1							
			1.469 - 5 3.420 - 9	2.349 - 6 1.748 - 7	6.008 - 4 5.357 - 6	1.816 - 5 8.880 - 5	4.147 - 3 8.880 - 5	2.862 - 3 8.880 - 5	5.755 - 4 8.880 - 5	1.755 - 3 8.880 - 5	4.573 - 3 8.880 - 5	1.274 - 1 8.880 - 5	3.614 + 0 8.880 - 5	4.855 + 1 8.880 - 5	1.984 + 2							
14																1						
			5.883 - 6 4.988 - 9	3.734 - 5 2.333 - 7	1.747 - 4 6.261 - 6	7.759 - 4 9.366 - 5	5.999 - 4 9.366 - 5	5.856 - 3 9.366 - 5	2.458 - 3 9.366 - 5	8.923 - 4 9.366 - 5	4.952 - 4 9.366 - 5	9.153 - 3 9.366 - 5	1.808 - 1 9.366 - 5	4.691 + 0 9.366 - 5	5.517 + 1 9.366 - 5	2.034 + 2						
15																	1					
			5.654 - 9 7.179 - 9	2.256 - 5 3.057 - 7	1.998 - 5 7.225 - 6	6.304 - 4 9.824 - 5	4.426 - 4 9.824 - 5	2.003 - 3 9.824 - 5	7.454 - 3 9.824 - 5	1.882 - 3 9.824 - 5	9.262 - 4 9.824 - 5	8.583 - 7 9.824 - 5	1.529 - 2 9.824 - 5	2.530 - 1 9.824 - 5	5.975 + 0 9.824 - 5	6.189 + 1 9.824 - 5	2.074 + 2					
16																		1				
			3.329 - 6 1.023 - 8	1.363 - 9 3.934 - 7	1.339 - 4 8.247 - 6	4.565 - 6 1.025 - 4	1.212 - 3 1.025 - 4	4.682 - 5 1.025 - 4	4.088 - 3 1.025 - 4	8.847 - 3 1.025 - 4	1.220 - 3 1.025 - 4	6.349 - 4 1.025 - 4	7.156 - 4 1.025 - 4	2.299 - 2 1.025 - 4	3.505 - 1 1.025 - 4	7.474 + 0 1.025 - 4	6.865 + 1 1.025 - 4	2.103 + 2				
17																			1			
			4.934 - 6 1.450 - 8	5.512 - 6 4.975 - 7	5.445 - 5 9.328 - 6	2.223 - 4 1.065 - 4	2.377 - 4 1.065 - 4	1.367 - 3 1.065 - 4	1.239 - 4 1.065 - 4	6.762 - 3 1.065 - 4	9.443 - 3 1.065 - 4	7.443 - 4 1.065 - 4	2.142 - 4 1.065 - 4	2.969 - 3 1.065 - 4	3.203 - 2 1.065 - 4	4.828 - 1 1.065 - 4	9.185 + 0 1.065 - 4	7.543 + 1 1.065 - 4	2.123 + 2			
18																				1		
			1.621 - 6 2.054 - 8	1.459 - 6 6.184 - 7	6.068 - 8 1.047 - 5	2.257 - 4 1.102 - 4	1.244 - 4 1.102 - 4	8.598 - 4 1.102 - 4	9.958 - 4 1.102 - 4	8.788 - 4 1.102 - 4	9.927 - 3 1.102 - 4	9.158 - 3 1.102 - 4	4.985 - 4 1.102 - 4	1.196 - 8 1.102 - 4	7.111 - 3 1.102 - 4	4.189 - 2 1.102 - 4	6.642 - 1 1.102 - 4	1.109 + 1 1.102 - 4	8.222 + 1 1.102 - 4	2.132 + 2		
19																					1	
			3.084 - 7 1.043 - 9	8.743 - 7 2.912 - 8	1.137 - 5 7.556 - 7	2.490 - 5 1.168 - 5	4.713 - 4 1.136 - 4	7.568 - 9 1.136 - 4	1.572 - 3 1.136 - 4	4.728 - 4 1.136 - 4	2.511 - 3 1.136 - 4	1.298 - 2 1.136 - 4	8.239 - 3 1.136 - 4	4.645 - 4 1.136 - 4	3.250 - 4 1.136 - 4	1.353 - 2 1.136 - 4	5.197 - 2 1.136 - 4	9.147 - 1 1.136 - 4	1.316 + 1 1.136 - 4	8.905 + 1 1.136 - 4	2.133 + 2	
20																						1
			5.200 - 6 1.298 - 9	3.237 - 6 4.121 - 8	7.774 - 6 9.087 - 7	1.491 - 5 1.296 - 5	1.904 - 4 1.166 - 4	4.885 - 4 1.166 - 4	2.679 - 4 1.166 - 4	1.901 - 3 1.166 - 4	7.797 - 5 1.166 - 4	5.181 - 3 1.166 - 4	1.536 - 2 1.166 - 4	7.150 - 3 1.166 - 4	6.193 - 4 1.166 - 4	1.524 - 3 1.166 - 4	2.235 - 2 1.166 - 4	6.276 - 2 1.166 - 4	1.257 + 0 1.166 - 4	1.536 + 1 1.166 - 4	9.592 + 1 1.166 - 4	2.124 + 2

TABLE G.19 – Facteurs de Franck-Condon, coefficients d'Einstein, et forces d'oscillateur en absorption pour transitions rovibrationnelles de CO

G.2.3 Transitions radiatives de CN

CN Violet [29]		CN Rouge [30]	
r[a_0]	R _e [ea_0]	r[a_0]	R _e [ea_0]
1.8	+0.56554	1.6	+0.28650
2.0	+0.66644	1.8	+0.30608
2.2	+0.68640	2.0	+0.30913
2.4	+0.64249	2.2	+0.29974
2.6	+0.54118	2.4	+0.28179
3.0	+0.28700	2.6	+0.25820
3.4	+0.18454	3.0	+0.20217
4.0	+0.15445	3.4	+0.14570
		4.0	+0.07628

TAB. G.20 – Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule CN

$v' v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	
0	4.575 - 1	3.429 - 1	1.039 - 1	1.639 - 2	1.463 - 3	7.686 - 5	2.318 - 6	1.753 - 9														
	6.035 + 4	2.004 + 4	2.066 + 3	6.604 + 1	2.418 - 1																	
	2.177 - 3	1.201 - 3	2.420 - 4	2.102 - 5	5.925 - 7																	
1	2.964 - 1	4.063 - 2	3.207 - 1	2.069 - 1	5.088 - 2	6.222 - 3	4.154 - 4	1.563 - 5	7.832 - 8	1.987 - 9	5.366 - 8	4.156 - 9	8.898 - 9	1.008 - 8								
	7.000 + 4	4.733 + 3	1.673 + 4	3.591 + 3	1.692 + 2	6.545 - 1																
	1.765 - 3	1.807 - 4	1.070 - 3	4.564 - 4	6.061 - 5	2.144 - 6																
2	1.174 - 1	2.213 - 1	1.169 - 2	1.912 - 1	2.657 - 1	1.9759 - 2	1.584 - 2	1.322 - 3	6.092 - 5	6.173 - 7	2.471 - 8	1.770 - 7	1.654 - 8	2.064 - 8	2.706 - 8	1.873 - 9	5.637 - 9	1.203 - 8	2.185 - 9	1.777 - 9	6.047 - 9	
	4.491 + 4	4.769 + 4	1.382 + 3	8.832 + 3	3.999 + 3	2.649 + 2	9.849 - 1															
	8.395 - 4	1.267 - 3	5.593 - 5	6.046 - 4	5.535 - 4	1.075 - 4	4.531 - 6															
3	3.714 - 2	1.807 - 1	9.113 - 2	8.287 - 2	7.464 - 2	2.727 - 1	1.479 - 1	3.128 - 2	3.224 - 3	1.809 - 4	3.047 - 6	1.558 - 7	5.029 - 7	5.265 - 8	5.046 - 8	6.438 - 8	4.767 - 9	6.302 - 9	2.121 - 8	1.025 - 8		
	2.140 + 4	6.366 + 4	1.775 + 4	8.437 + 3	3.008 + 3	3.532 + 3	3.227 + 2	1.029 + 0														
	3.094 - 4	1.250 - 3	4.976 - 4	3.627 - 4	2.210 - 4	5.345 - 4	1.499 - 4	7.155 - 6														
4	1.039 - 2	8.810 - 2	1.696 - 1	1.464 - 2	1.358 - 1	1.171 - 2	2.383 - 1	1.931 - 1	5.275 - 2	6.666 - 3	4.532 - 4	1.174 - 5	7.679 - 7	1.215 - 6	1.668 - 7	9.606 - 8	1.630 - 7	9.199 - 9	8.698 - 9	2.182 - 8	1.973 - 8	
	8.505 + 3	4.694 + 4	6.137 + 4	4.264 + 4	2.917 + 2	1.140 + 4	6.977 + 1	1.661 + 3	3.319 + 2	7.623 - 1												
	9.836 - 5	7.120 - 4	1.132 - 3	7.367 - 5	5.639 - 4	3.063 - 5	4.374 - 4	1.788 - 4	9.071 - 6													
5	2.683 - 3	3.340 - 2	1.250 - 1	1.166 - 1	1.432 - 3	1.418 - 1	1.606 - 3	1.798 - 1	2.259 - 1	7.962 - 2	1.231 - 2	1.015 - 3	3.843 - 5	3.035 - 6	2.649 - 6	4.479 - 7	1.167 - 7	4.290 - 7	3.775 - 8	2.289 - 8	3.301 - 8	
	2.983 + 3	2.538 + 4	6.137 + 4	3.426 + 4	2.917 + 2	1.140 + 4	6.977 + 1	1.661 + 3	3.319 + 2	7.623 - 1												
	2.832 - 5	3.076 - 4	9.785 - 4	7.473 - 4	9.179 - 6	5.584 - 4	5.983 - 6	3.068 - 4	1.892 - 4	9.135 - 6												
6	6.487 - 4	1.087 - 2	6.276 - 2	1.349 - 1	5.845 - 2	2.564 - 2	1.116 - 1	2.635 - 2	1.146 - 1	2.416 - 1	1.104 - 1	2.089 - 2	2.098 - 3	1.128 - 4	1.050 - 5	5.547 - 6	8.809 - 7	7.255 - 8	8.882 - 7	1.804 - 7	3.031 - 8	
	9.435 + 2	1.124 + 4	4.406 + 4	6.069 + 4	1.546 + 4	3.996 + 3	7.875 + 3	7.982 + 2	8.695 + 2	2.344 + 2	5.943 - 2											
	7.513 - 6	1.118 - 4	5.609 - 4	1.020 - 3	3.571 - 4	1.340 - 4	4.147 - 4	7.466 - 5	1.801 - 4	1.804 - 4	6.187 - 6											
7	1.449 - 4	3.148 - 3	2.521 - 2	8.928 - 2	1.198 - 1	1.763 - 2	5.836 - 2	6.713 - 2	6.460 - 2	5.741 - 2	2.377 - 1	1.425 - 1	3.322 - 2	4.101 - 3	3.067 - 4	3.380 - 5	1.170 - 5	1.393 - 6	1.099 - 8	1.495 - 6	5.962 - 7	
	2.669 + 2	4.261 + 3	2.412 + 4	5.759 + 4	4.902 + 4	4.096 + 3	7.946 + 3	4.088 + 3	1.619 + 3	3.461 + 2	1.605 + 2											
	1.815 - 6	3.556 - 5	2.521 - 4	7.728 - 4	8.717 - 4	1.006 - 4	2.854 - 4	2.329 - 4	1.667 - 4	8.164 - 5	1.551 - 4											
8	2.820 - 5	8.075 - 4	8.600 - 3	4.382 - 2	1.059 - 1	8.961 - 2	8.055 - 4	8.052 - 2	2.766 - 2	9.874 - 2	1.785 - 2	2.145 - 1	1.726 - 1	5.009 - 2	7.703 - 3	7.839 - 4	1.001 - 4	2.433 - 5	1.795 - 6	2.985 - 8	2.130 - 6	
	6.401 + 1	1.385 + 3	1.078 + 4	3.855 + 4	6.231 + 4	3.306 + 4	1.327 + 2	9.567 + 3	1.406 + 3	2.039 + 3	8.052 + 1	9.132 + 1										
	3.778 - 7	9.883 - 6	9.457 - 5	4.250 - 4	8.850 - 4	6.250 - 4	3.488 - 6	3.705 - 4	8.748 - 5	2.341 - 4	2.209 - 5	1.183 - 4										
9	4.073 - 6	1.735 - 4	2.502 - 3	1.742 - 2	6.331 - 2	1.096 - 1	5.581 - 2	3.921 - 3	8.481 - 2	4.510 - 3	1.177 - 1	6.760 - 4	1.747 - 1	1.963 - 1	7.209 - 2	1.396 - 2	1.866 - 3	2.703 - 4	5.025 - 5	1.753 - 6	2.297 - 7	
	1.107 + 1	3.665 + 2	2.971 + 3	2.007 + 4	5.084 + 4	5.830 + 4	1.832 + 4	8.573 + 2	8.677 + 3	1.689 + 2	1.957 + 3	1.447 + 0	4.122 + 1									
	5.748 - 8	2.272 - 6	2.984 - 5	1.861 - 4	5.938 - 4	8.811 - 4	4.3706 - 4	4.2427 - 5	3.658 - 4	1.162 - 5	2.548 - 4	4.775 - 7	7.786 - 5									
10	2.220 - 7	2.622 - 5	5.888 - 4	5.706 - 3	2.920 - 2	8.016 - 2	1.011 - 1	2.701 - 2	1.838 - 2	7.283 - 2	8.845 - 4	1.172 - 1	6.155 - 3	1.238 - 1	2.084 - 1	9.880 - 2	2.418 - 2	4.100 - 3	6.624 - 4	9.824 - 5	1.852 - 6	
	6.854 - 1	6.628 + 1	1.149 + 3	8.317 + 3	3.067 + 4	5.818 + 4	4.809 + 4	7.741 + 3	3.275 + 3	6.284 + 3	5.240 + 1	1.505 + 3	1.820 + 1	1.271 + 1								
	3.169 - 9	3.622 - 7	7.519 - 6	6.613 - 5	3.018 - 4	7.244 - 4	4.786 - 4	1.688 - 4	1.009 - 4	2.918 - 4	4.045 - 6	2.282 - 4	7.523 - 6	4.107 - 5								
11	3.676 - 8	1.230 - 6	9.333 - 5	1.470 - 3	1.075 - 2	4.293 - 2	9.176 - 2	8.374 - 2	8.027 - 3	3.556 - 2	5.109 - 2	1.389 - 2	9.869 - 2	3.040 - 2	7.052 - 2	2.037 - 1	1.273 - 1	3.926 - 2	8.104 - 3	1.391 - 3	1.611 - 4	
	1.569 - 1	3.520 + 0	2.180 + 2	2.634 + 3	1.428 + 4	4.075 + 4	5.959 + 4	3.515 + 4	1.939 + 3	5.320 + 3	3.621 + 3	4.799 + 2	9.384 + 2	5.273 + 1	2.004 + 0							
	1.716 - 8	1.259 - 6	1.826 - 5	1.208 - 4	4.280 - 4	4.7957 - 4	6.141 - 4	4.600 - 5	1.801 - 4	1.875 - 4	4.242 - 5	1.699 - 4	2.887 - 5	1.496 - 5								
12	1.723 - 7	4.768 - 7	3.813 - 6	2.473 - 4	3.050 - 3	1.785 - 2	5.747 - 2	9.689 - 2	6.188 - 2	2.850 - 4	4.900 - 2	2.770 - 2	3.682 - 2	6.859 - 2	6.449 - 2	2.730 - 2	1.806 - 1	1.517 - 1	5.800 - 2	1.382 - 2	2.422 - 3	
	7.886 - 1	1.823 + 0	1.009 + 1	5.310 + 2	4.986 + 3	2.146 + 4	4.890 + 4	5.577 + 4	4.266 + 4	4.189 + 1	6.111 + 3	1.555 + 3	9.428 + 2	4.590 + 2	6.257 + 1	6.558 - 2						
	2.979 - 9	8.005 - 9	5.204 - 8	3.253 - 6	3.678 - 5	1.937 - 4	5.510 - 4	8.031 - 4	4.298 - 4	1.080 - 6	2.294 - 4	9.115 - 5	9.698 - 5	1.022 - 4	4.870 - 5	2.493 - 6						
13	1.833 - 7	1.721 - 6	2.791 - 6	9.318 - 6	5.497 - 4	5.573 - 3	2.694 - 2	7.122 - 2	9.490 - 2	3.968 - 2	2.459 - 3	5.488 - 2	9.567 - 3	6.110 - 2	3.655 - 2	9.537 - 2	3.891 - 3	1.450 - 1	1.673 - 1	7.781 - 2	2.089 - 2	
	9.451 - 1	7.248 + 0	9.635 + 0	2.283 + 1	1.081 + 3	8.271 + 3	2.914 + 4	5.399 + 4	4.805 + 4	1.253 + 4	5.301 + 2	5.628 + 3	4.008 + 2	1.159 + 3	1.627 + 2	4.584 + 1						
	3.264 - 9	2.890 - 8	4.475 - 8	1.248 - 7	7.040 - 6	6.510 - 5	2.818 - 4	6.548 - 4	7.493 - 4	2.594 - 4	1.518 - 5	2.365 - 4	2.683 - 5	1.411 - 4	4.599 - 5	5.543 - 5						
14	1.212 - 7	1.745 - 6	8.494 - 6	9.557 - 6	2.240 - 5	1.098 - 3	9.249 - 3	3.737 - 2	8.154 - 2	8.482 - 2	2.009 - 2	1.146 - 2	5.177 - 2	5.855 - 4	7.855 - 2	1.144 - 2	1.116 - 1	1.178 - 3	1.051 - 1	1.745 - 1	9.978 - 2	
	7.035 - 1	8.312 + 0	3.284 + 1	2.992 + 1	5.090 + 1	1.968 + 3	1.241 + 4	3.619 + 4	5.474 + 4	3.751 + 4	5.396 + 3	1.945 + 3	4.312 + 3	1.062 + 1	1.080 + 3	3.114 + 1	2.189 + 1					
	2.234 - 9	3.028 - 8	1.384 - 7	1.473 - 7	2.957 - 7	1.366 - 5	1.044 - 4	3.760 - 4	7.169 - 4	6.359 - 4	1.224 - 4	6.183 - 5	2.042 - 4	8.209 - 7	1.585 - 4	1.159 - 5	4.698 - 5					
15	5.928 - 8	1.133 - 6	8.354 - 6	2.706 - 5	2.041 - 5	6.272 - 5	2.109 - 3	1.451 - 2	4.873 - 2	8.695 - 2	6.810 - 2	6.096 - 3	3.273 - 2	4.095 - 2	2.710 - 3	8.416 - 2	1.706 - 4	1.087 - 1	1.517 - 2	6.521 - 2	1.729 - 1	
	3.850 - 1	6.076 + 0	3.664 + 1	9.579 + 1	1.805 + 1	1.318 + 2	3.429 + 3	1.748 + 4	4.195 + 4	1.528 + 4	2.604 + 4	1.344 + 3	3.282 + 3	2.708 + 3	3.051 + 2	8.079 + 2	1.124 - 1	5.881 + 0				
	1.130 - 9	2.036 - 8	1.411 - 7	4.278 - 7	3.035 - 7	8.157 - 7	2.545 - 5	1.579 - 4	4.701 - 4	7.285 - 4	4.823 - 4	3.367 - 5	1.167 - 4	1.461 - 4	9.532 - 6	1.465 - 4	5.802 - 8	2.914 - 5				
16	2.208 - 8	5.548 - 7	5.																			

G.2.4 Transitions radiatives de C_2

C ₂ Phillips [31]		C ₂ Ballik-Ramsay [33]		C ₂ Deslandres D'Azambuja [33]		C ₂ Fox-Herzberg [33]		C ₂ Mulliken [32]	
r[ao]	Re[ea ₀]	r[ao]	Re[ea ₀]	r[ao]	Re[ea ₀]	Re[ea ₀]	r[ao]	Re[ea ₀]	r[ao]
1.8	+0.37661	2.0	+0.93	2.0	+1.63	2.1	+0.17	1.90	+0.57
2.0	+0.38257	2.1	+0.92	2.1	+1.59	2.2	+0.17	2.00	+0.61
2.1	+0.37798	2.2	+0.91	2.2	+1.54	2.3	+0.20	2.10	+0.64
2.2	+0.36896	2.3	+0.88	2.3	+1.5	2.4	+0.24	2.20	+0.65
2.3	+0.35580	2.4	+0.86	2.4	+1.43	2.5	+0.28	2.348	+0.65
2.4	+0.33900	2.5	+0.84	2.5	+1.37	2.6	+0.36	2.50	+0.63
2.5	+0.31811	2.6	+0.81	2.6	+1.27	2.7	+0.48	2.65	+0.59
2.6	+0.29211	2.7	+0.77	2.7	+1.16	2.8	+0.65	2.80	+0.52
2.8	+0.21445	2.8	+0.73	2.8	+1.03	2.86	+0.70	2.90	+0.44
3.0	+0.07248	2.9	+0.69	2.9	+0.84	2.9	+0.71	3.00	+0.33
3.2	-0.24202	3.0	+0.66	3.0	+0.71	2.94	+0.71	3.20	+0.33
3.4	-0.21034	3.1	+0.62	3.1	+0.66	2.98	+0.68		
4.0	-0.11893	3.2	+0.57	3.2	+0.61	3.0	+0.65		
5.0	-0.03140	3.3	+0.53	3.3	+0.58	3.1	+0.53		
		3.4	+0.49	3.4	+0.59	3.2	+0.40		
						3.3	+0.30		
						3.5	+0.17		

C₂ Bandes de Swan [34]
 $Re[ea_0] = 2.38(1 - 0.52r)$
 $r = [1.12 - 1.488]ea_0$

TAB. G.23 – Moments de transition électroniques des systèmes radiatifs de la molécule C_2

v'	v''	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																																																																																								
0	7.015	-1	2.244	-1	5.077	-2	9.619	-3	1.576	-3	2.239	-4	2.911	-5	4.259	-6	9.918	-7	3.875	-7	1.782	-7	7.108	-8	2.059	-8	3.315	-9	4.283	+6	6.009	+5	5.720	+4	3.806	+3	1.253	+2	2.289	-2	1.516	+0	3.449	-1	1.892	-2	5.105	-5	3.829	-4	4.466	-5	7.455	-8	1.802	-9	1.709	-2	2.854	-3	3.279	-4	2.677	-5	1.103	-6																																																												
1	2.583	-1	3.219	-1	2.750	-1	9.975	-2	2.613	-2	5.664	-3	1.061	-3	1.823	-4	3.319	-5	7.969	-6	2.749	-6	1.138	-6	4.432	-7	1.353	-7	2.613	-8	1.456	-9	3.280	+6	2.233	+6	8.035	+5	1.228	+5	1.168	+4	6.251	+2	4.162	+0	3.261	+0	1.454	+0	1.571	+1	2.330	-3	4.551	-4	1.064	-4	3.843	-7	6.743	-7	1.100	-2	8.782	-3	3.748	-3	6.878	-4	7.985	-5	5.310	-6	4.494	-8	4.603	-8	2.783	-8	4.278	-9																																												
2	2.760	-2	3.722	-1	1.309	-1	2.571	-1	1.367	-1	4.674	-2	1.280	-2	3.012	-3	6.458	-4	1.397	-4	3.525	-5	1.133	-5	4.325	-6	1.667	-6	5.562	-7	1.376	-7	1.857	-8	7.240	+5	5.124	+6	1.061	+6	8.178	+5	1.851	+5	2.357	+4	1.833	+3	4.551	+1	2.589	+0	3.407	+0	6.885	-1	4.874	-2	6.743	-4	1.588	-7	2.800	-5	1.180	-5	2.078	-3	1.703	-2	4.121	-3	3.754	-3	1.016	-3	1.571	-4	1.509	-5	4.723	-7	3.477	-8	6.123	-8	1.729	-8	1.820	-9																																				
3	7.371	-4	6.706	-2	4.157	-1	3.954	-2	2.081	-1	1.573	-1	6.786	-2	2.268	-2	6.456	-3	1.657	-3	4.132	-4	1.112	-4	3.504	-5	1.280	-5	4.925	-6	1.784	-6	5.509	-7	1.306	-7	1.985	-8	1.235	-9	4.905	+4	1.863	+6	6.163	+6	4.144	+5	7.162	+5	2.354	+5	3.851	+4	4.022	+3	1.931	+2	1.361	-1	5.594	+0	2.055	+0	3.032	-1	2.466	-2	1.997	-3	4.410	-4	9.654	-5	3.128	-7	1.222	-4	5.320	-3	2.034	-2	1.594	-3	3.243	-3	1.270	-3	2.508	-4	3.216	-5	1.933	-6	1.746	-9	9.494	-8	4.803	-8	1.029	-8	1.313	-9																						
4	5.629	-7	2.493	-3	1.108	-1	4.226	-1	5.483	-3	1.499	-1	1.608	-1	8.534	-2	3.388	-2	1.131	-2	3.375	-3	9.530	-4	2.757	-4	8.820	-5	3.196	-5	1.252	-5	4.912	-6	1.813	-6	6.076	-7	1.863	-7	5.796	-8	5.188	+2	1.712	+5	3.256	+6	6.740	+6	1.176	+5	5.495	+5	2.661	+5	5.409	+4	7.160	+3	1.931	+2	1.361	-1	5.594	+0	2.055	+0	3.032	-1	2.466	-2	1.997	-3	4.410	-4	9.654	-5	3.128	-7	1.222	-4	5.320	-3	2.034	-2	1.594	-3	3.243	-3	1.270	-3	2.508	-4	3.216	-5	1.933	-6	1.746	-9	9.494	-8	4.803	-8	1.029	-8	1.313	-9																		
5	5.787	-9	9.214	-9	4.783	-3	1.526	-1	4.163	-1	1.222	-4	9.728	-2	1.505	-1	9.593	-2	4.424	-2	1.688	-2	5.720	-3	1.807	-3	5.664	-4	1.888	-4	6.968	-5	2.819	-5	1.196	-5	5.096	-6	2.149	-6	9.171	-7	3.651	+0	1.386	+3	3.531	+5	4.762	+6	7.157	+6	2.251	+4	3.663	+5	2.746	+5	6.685	+4	1.081	+4	1.023	+3	3.682	+1	5.272	+0	4.551	+0	1.104	+0	1.605	-1	1.985	-2	3.174	-3	5.430	-4	1.971	-5	1.137	-6	4.261	-4	9.271	-3	2.212	-2	4.486	-4	2.459	-3	1.413	-3	3.454	-4	5.581	-5	5.004	-6	4.868	-8	1.057	-7	9.960	-8	3.440	-8	7.607	-9	1.585	-9												
6	1.029	-7	1.899	-6	2.452	-5	6.179	-3	1.867	-1	4.150	-1	3.009	-3	5.753	-2	1.328	-1	9.854	-2	5.183	-2	2.209	-2	8.349	-3	2.919	-3	9.955	-4	3.517	-4	1.351	-4	5.715	-5	2.607	-5	1.244	-5	6.135	-6	4.803	+0	5.313	+1	1.847	+3	1.609	+3	5.615	+5	7.395	+6	8.718	+6	3.210	+4	7.876	+4	2.598	+5	7.054	+4	1.698	+4	2.124	+3	1.455	+2	3.301	-1	1.118	+1	7.707	+0	2.661	+0	6.309	-1	1.184	-1	1.921	-2	2.346	-9	9.402	-8	3.659	-6	3.584	-6	1.415	-5	3.210	-2	2.863	-2	1.217	-4	3.675	-4	1.347	-3	4.348	-4	1.262	-4	1.930	-5	1.648	-6	4.766	-9	2.116	-7	1.983	-7	9.755	-8	3.523	-8	1.112	-8	3.578	-9
7	1.699	-8	7.138	-7	1.923	-5	2.811	-4	4.994	-3	2.066	-1	4.318	-1	3.277	-3	3.088	-2	1.149	-1	9.418	-2	5.575	-2	2.597	-2	1.079	-2	4.132	-3	1.534	-3	5.807	-4	2.356	-4	1.051	-4	5.125	-5	2.672	-5	1.477	+0	5.313	+1	1.847	+3	1.609	+3	5.615	+5	7.395	+6	8.718	+6	3.210	+4	7.876	+4	2.598	+5	7.054	+4	1.698	+4	2.124	+3	1.455	+2	3.301	-1	1.118	+1	7.707	+0	2.661	+0	6.309	-1	1.184	-1	1.921	-2	2.346	-9	9.402	-8	3.659	-6	3.584	-6	1.415	-5	3.210	-2	2.863	-2	1.217	-4	3.675	-4	1.347	-3	4.348	-4	1.262	-4	1.930	-5	1.648	-6	4.766	-9	2.116	-7	1.983	-7	9.755	-8	3.523	-8	1.112	-8	3.578	-9
8	9.827	-9	1.254	-8	1.271	-6	7.045	-5	1.366	-3	1.432	-3	2.038	-1	4.724	-1	3.464	-4	1.401	-2	1.019	-1	8.460	-2	5.629	-2	2.793	-2	1.264	-2	5.249	-3	2.113	-3	8.624	-4	4.373	-4	1.760	-4	9.106	-5	2.621	-1	1.882	+0	1.527	+2	7.842	+3	3.352	+4	3.736	+5	7.935	+6	1.030	+7	1.906	+5	6.226	+3	2.723	+5	5.712	+4	1.905	+4	2.323	+3	2.215	+2	2.452	-1	1.031	+1	9.402	+0	3.908	+0	1.111	+0	2.366	-1	3.034	-9	2.741	-7	1.574	-5	7.562	-5	9.521	-4	2.298	-2	3.411	-2	7.275	-4	2.760	-5	1.416	-3	3.523	-4	1.411	-4	2.096	-5	2.479	-6	3.475	-9	1.899	-7	2.328	-7	1.358	-7	5.752	-8	1.989	-8		
9	8.892	-8	1.184	-7	9.018	-9	1.041	-4	3.943	-3	6.362	-4	1.684	-1	5.291	-1	3.243	-3	3.768	-3	9.765	-2	7.108	-2	5.476	-2	2.789	-2	1.372	-2	6.108	-3	2.657	-3	1.165	-3	3.409	-4	2.706	-4	2.403	-2	4.307	+0	7.579	+0	6.627	+1	1.675	+4	1.593	+5	6.540	+4	7.306	+6	1.230	+7	7.428	+5	3.422	+4	3.376	+5	3.306	+4	2.186	+4	2.007	+3	2.959	+2	1.952	+0	8.056	+0	1.019	+1	4.714	+0	1.536	+0	6.387	-9	1.246	-8	6.634	-8	3.423	-5	3.655	-4	1.694	-4	2.149	-2	4.131	-2	2.871	-3	1.535	-3	1.743	-3	2.054	-4	1.627	-4	1.814	-5	3.303	-6	2.746	-8	1.463	-7	2.466	-7	1.581	-7	7.535	-8				
10	8.728	-9	2.468	-7	1.557	-6	1.662	-5	1.712	-5	7.122	-3	1.360	-2	9.905	-2	5.728	-1	2.659	-2	1.044	-5	1.058	-1	5.407	-2	5.300	-2	2.602	-2	1.407	-2	6.607	-3	3.113	-3	1.453	-3	7.188	-4	2.206	-2	5.298	-3	1.697	+1	1.694	+2	7.501	+2	1.394	+4	3.966	+5	1.088	+5	1.529	+6	1.389	+7	2.005	+6	2.938	+5	5.178	+5	6.085	+3	2.874	+4	1.110	+3	3.923	+2	2.388	+0	4.230	+0	1.021	+1	5.336	+0	2.577	-8	2.850	-7	1.404	-6	2.914	-5	9.309	-4	2.879	-4	1.541	-2	4.761	-2	7.903	-3	1.343	-3	2.767	-3	3.841	-5	2.169	-4	1.014	-5	4.416	-6	3.373	-8	7.677	-8	2.450	-7	1.759	-7						
11	1.892	-3	2.564	-1	3.706	+0	4.907	+0	4.532	+2	8.226	+3	1.366	+1	5.591	+5	1.124	+6	2.006	+6	1.355	+7	3.936	+6	9.762	+5	9.162	+5	7.880	+3	4.673	+4	7.863	+1	6.604	+2	1.012	-1	8.564	-1	8.235	-0	5.246	-9	7.668	-9	7.846	-7	1.584	-5	2.938	-8	1.350	-3	3.059	-3	6.192	-3	4.773	-2	1.594	-2	4.580	-2	3.502	-3	3.098	-5	3.609	-4	7.347	-7	7.581	-6	1.454	-9	1.575	-8	1.993	-7																																														
12	7.113	-5	7.257	-2	2.297	-1	2.646	+1	7.470	+1	3.878	+1	2.209	+4	6.401	+4	3.524	+5	2.928	+6	4.522	+4	1.024	+7	5.653	+6	2.092	+6	1.630	+6	1.050	+5	9.233	+4	1.382	+3	1.578	+3	3.233	+1	8.792	-9	3.867	-8	1.205	-7	6.932	-8	4.939	-5	1.422	-4	8.783	-4	8.231	-3	3.442	-4	3.727	-2	2.364	-2	2.103	-2	2.918	-3	7.002	-4																																																										

$v' v''$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0	3.813 - 1	3.688 - 1	1.437 - 1	2.885 - 2	3.115 - 3	1.695 - 4	3.428 - 6	1.787 - 9	2.287 - 8												
	4.834 + 4	1.980 + 4	2.466 + 3	9.128 + 1	3.681 - 1																
	2.120 - 3	1.431 - 3	3.432 - 4	3.319 - 5	8.611 - 7																
1	3.069 - 1	5.101 - 3	2.675 - 1	2.517 - 1	8.181 - 2	1.204 - 2	7.881 - 4	1.500 - 5	9.153 - 8	1.125 - 7	9.262 - 9	9.928 - 9	8.552 - 9								
	7.207 + 4	4.543 + 2	1.233 + 4	3.619 + 3	2.023 + 2	8.771 - 1															
	2.226 - 3	2.115 - 5	9.536 - 4	5.465 - 4	8.223 - 5	2.586 - 6															
2	1.502 - 1	1.591 - 1	5.357 - 2	1.076 - 1	2.820 - 1	1.436 - 1	2.765 - 2	2.079 - 3	3.422 - 5	7.996 - 7	2.515 - 7	8.185 - 8	3.246 - 8	4.235 - 8	2.383 - 9	1.244 - 9	3.588 - 9	3.867 - 9			
	5.843 + 4	3.339 + 4	6.047 + 3	4.069 + 3	3.351 + 3	2.776 + 2	1.221 + 0														
	1.345 - 3	1.090 - 3	2.991 - 4	3.371 - 4	5.495 - 4	1.262 - 4	4.667 - 6														
3	5.836 - 2	1.846 - 1	2.920 - 2	1.317 - 1	1.723 - 2	2.512 - 1	2.004 - 1	4.898 - 2	4.065 - 3	5.476 - 5	2.748 - 6	1.415 - 7	3.621 - 7	1.496 - 8	1.748 - 7	2.584 - 8	8.793 - 9	1.628 - 8	5.555 - 9	1.745 - 9	
	3.480 + 4	6.523 + 4	5.249 + 3	1.276 + 4	4.388 + 2	2.442 + 3	2.999 + 2	1.282 + 0													
	6.225 - 4	1.582 - 4	1.812 - 4	6.712 - 4	3.896 - 5	4.348 - 4	1.534 - 4	6.412 - 6													
4	1.995 - 2	1.163 - 1	1.270 - 1	1.175 - 3	1.446 - 1	1.397 - 3	1.907 - 1	2.439 - 1	7.393 - 2	6.619 - 3	7.866 - 5	4.927 - 6		5.446 - 7	2.481 - 8	2.201 - 7	1.665 - 7		5.998 - 8	4.755 - 8	9.184 - 9
	1.720 + 4	6.345 + 4	4.061 + 4	3.287 + 2	1.216 + 4	1.228 + 2	1.482 + 3	2.805 + 2	1.056 + 0												
	2.466 - 4	1.192 - 3	1.038 - 3	1.200 - 5	6.802 - 4	1.168 - 5	2.873 - 4	1.610 - 4	7.081 - 6												
5	6.335 - 3	5.548 - 2	1.333 - 1	5.206 - 2	3.431 - 2	1.077 - 1	2.729 - 2	1.267 - 1	2.718 - 1	1.007 - 1	9.749 - 3	1.084 - 4	8.489 - 6	5.382 - 8	6.458 - 7	1.268 - 7	1.396 - 7	2.574 - 7	2.090 - 8	4.591 - 8	1.027 - 7
	7.518 + 3	4.404 + 4	6.636 + 4	1.485 + 4	6.064 + 3	7.800 + 3	1.017 + 3	7.515 + 2	2.316 + 2	6.591 - 1											
	8.866 - 5	6.625 - 4	1.311 - 3	4.001 - 4	2.343 - 4	4.638 - 4	1.038 - 4	1.584 - 4	1.494 - 4	6.194 - 6											
6	1.936 - 3	2.273 - 2	8.773 - 2	1.078 - 1	7.169 - 3	7.610 - 2	5.744 - 2	6.352 - 2	7.316 - 2	2.852 - 1	1.291 - 1	1.330 - 2	1.242 - 4	1.420 - 5	5.520 - 7	1.004 - 6	5.990 - 7	5.843 - 8	4.355 - 7	9.490 - 8	3.671 - 8
	3.049 + 3	2.505 + 4	6.391 + 4	4.907 + 4	1.647 + 3	1.166 + 4	3.537 + 3	1.917 + 3	2.888 + 2	1.682 + 2	2.988 - 1										
	3.014 - 5	3.092 - 4	1.008 - 3	1.019 - 3	4.674 - 5	4.760 - 4	2.235 - 4	2.092 - 4	6.588 - 5	1.218 - 4	4.074 - 6										
7	5.871 - 4	8.576 - 3	4.574 - 2	1.002 - 1	6.192 - 2	2.370 - 3	9.686 - 2	1.912 - 2	9.261 - 2	3.448 - 2	2.876 - 1	1.579 - 1	1.704 - 2	1.396 - 4	1.689 - 5	1.610 - 6	8.029 - 7	1.568 - 6	4.896 - 8	4.523 - 7	3.900 - 7
	1.193 + 3	1.257 + 4	4.650 + 4	6.689 + 4	2.556 + 4	8.262 + 2	1.298 + 4	9.705 + 2	2.442 + 3	5.346 + 1	1.022 + 2	7.595 - 2									
	1.006 - 5	1.300 - 4	6.010 - 4	1.107 - 3	5.577 - 4	2.470 - 5	5.604 - 4	6.511 - 5	2.851 - 4	1.325 - 5	8.381 - 5	1.615 - 6									
8	1.830 - 4	3.134 - 3	2.106 - 2	6.648 - 2	8.805 - 2	2.096 - 2	2.435 - 2	9.091 - 2	1.459 - 3	1.082 - 1	1.100 - 2	2.809 - 1	1.867 - 1	2.143 - 2	1.550 - 4	2.037 - 5	2.555 - 6	6.706 - 7	2.612 - 6	5.611 - 7	2.359 - 7
	4.691 + 2	5.905 + 3	2.868 + 4	6.208 + 4	5.386 + 4	7.630 + 3	6.242 + 3	1.063 + 4	4.326 + 1	2.566 + 3	1.892 + 0	4.837 + 1	4.008 - 3								
	3.421 - 6	5.202 - 5	3.102 - 4	8.405 - 4	9.351 - 4	1.750 - 4	1.968 - 4	4.854 - 4	3.082 - 6	3.208 - 4	5.111 - 7	4.503 - 5	1.466 - 7								
9	6.098 - 5	1.162 - 3	9.190 - 3	3.722 - 2	7.580 - 2	5.882 - 2	1.150 - 3	5.231 - 2	6.728 - 2	2.870 - 3	1.092 - 1	8.772 - 4	2.663 - 1	2.161 - 1	2.622 - 2	1.615 - 4	2.168 - 5	3.773 - 6	3.677 - 7	3.514 - 6	1.849 - 6
	1.923 + 2	2.747 + 3	1.615 + 4	4.680 + 4	4.494 + 4	3.288 + 4	2.586 + 2	1.162 + 4	6.866 + 3	1.876 + 2	2.335 + 3	7.454 + 1	1.497 + 1	2.513 - 3							
	1.228 - 6	2.092 - 5	1.487 - 4	5.297 - 4	9.215 - 4	5.992 - 4	6.242 - 6	3.861 - 4	3.314 - 4	1.421 - 5	3.134 - 4	2.197 - 5	1.589 - 5	1.827 - 7							
10	2.260 - 5	4.544 - 4	3.998 - 3	1.922 - 2	5.169 - 2	6.916 - 2	2.687 - 2	4.664 - 3	7.009 - 2	3.836 - 2	1.718 - 2	9.870 - 2	1.571 - 3	2.460 - 1	2.446 - 1	3.177 - 2	1.707 - 4	2.226 - 5	4.672 - 6	1.418 - 7	3.824 - 6
	8.483 + 1	1.325 + 3	8.793 + 3	3.138 + 4	5.977 + 4	1.434 + 4	1.355 + 4	1.971 + 3	1.360 + 4	3.445 + 3	8.827 + 2	1.833 + 3	1.925 + 2	1.574 + 0	4.829 - 3						
	4.791 - 7	8.826 - 6	6.994 - 5	3.022 - 4	7.084 - 4	8.082 - 4	2.593 - 4	5.002 - 5	4.762 - 4	1.760 - 4	7.122 - 5	2.644 - 4	6.201 - 5	1.907 - 6	8.945 - 7						
11	9.607 - 6	1.939 - 4	1.803 - 3	9.686 - 3	3.139 - 2	5.823 - 2	4.951 - 2	5.381 - 3	3.256 - 2	7.164 - 2	1.440 - 2	3.642 - 2	8.025 - 2	1.036 - 2	2.209 - 1	2.731 - 1	3.810 - 2	1.818 - 4	2.164 - 5	5.358 - 6	9.204 - 9
	4.167 + 1	6.833 + 2	4.861 + 3	1.988 + 4	4.738 + 4	6.178 + 4	4.268 + 4	2.268 + 3	7.723 + 3	1.203 + 4	1.182 + 3	1.759 + 3	1.172 + 3	2.776 + 2	3.918 - 1	1.067 - 3					
	2.101 - 7	4.026 - 6	3.382 - 5	1.653 - 4	4.775 - 4	7.669 - 4	5.558 - 4	4.560 - 5	2.063 - 4	4.449 - 4	6.401 - 5	1.514 - 4	1.819 - 4	9.785 - 5	5.432 - 7	9.801 - 7					
12	4.744 - 6	9.238 - 5	8.690 - 4	4.968 - 3	1.819 - 2	4.173 - 2	5.351 - 2	2.581 - 2	2.674 - 4	4.248 - 2	5.869 - 2	1.778 - 3	5.416 - 2	5.840 - 2	2.457 - 2	1.927 - 1	3.001 - 1	4.541 - 2	1.959 - 4	2.110 - 5	6.129 - 6
	2.351 + 1	3.837 + 2	2.829 + 3	1.249 + 4	3.470 + 4	5.797 + 4	5.193 + 4	1.690 + 4	2.437 + 2	1.263 + 4	8.482 + 3	1.550 + 2	2.552 + 3	5.471 + 2	2.879 + 2	2.890 + 0					
	1.067 - 7	2.019 - 6	1.741 - 5	9.083 - 5	3.019 - 4	6.117 - 4	6.762 - 4	2.769 - 4	5.151 - 6	3.555 - 4	3.319 - 4	8.921 - 6	2.347 - 4	9.162 - 5	1.113 - 4	4.604 - 6					
13	2.683 - 6	4.928 - 5	4.539 - 4	2.656 - 3	1.048 - 2	2.763 - 2	4.574 - 2	3.936 - 2	7.484 - 3	8.996 - 3	5.471 - 2	3.854 - 2	9.948 - 4	6.551 - 2	3.711 - 2	4.144 - 2	1.627 - 1	3.259 - 1	5.365 - 2	2.195 - 4	1.980 - 5
	1.528 + 1	2.355 + 2	1.758 + 3	8.024 + 3	2.454 + 4	4.874 + 4	5.813 + 4	3.496 + 4	4.307 + 3	4.418 + 3	1.401 + 4	4.884 + 3	5.059 + 1	2.978 + 3	1.366 + 2	2.310 + 2	4.202 + 0				
	6.292 - 8	1.116 - 6	9.658 - 6	5.162 - 5	1.868 - 4	4.440 - 4	6.435 - 4	4.778 - 4	7.418 - 5	9.838 - 5	4.169 - 4	2.026 - 4	3.101 - 6	2.935 - 4	4.272 - 5	9.817 - 5	7.731 - 6				
14	1.690 - 6	2.913 - 5	2.579 - 4	1.502 - 3	6.153 - 3	1.775 - 2	3.475 - 2	4.140 - 2	2.181 - 2	9.798 - 5	2.414 - 2	5.523 - 2	1.901 - 2	9.182 - 3	6.903 - 2	1.936 - 2	5.861 - 2	1.325 - 1	3.493 - 1	6.298 - 2	2.474 - 4
	1.114 + 1	1.580 + 2	1.166 + 3	5.381 + 3	1.733 + 4	3.862 + 4	5.629 + 4	4.805 + 4	1.765 + 4	1.478 + 1	1.019 + 4	1.198 + 4	2.242 + 3	5.935 + 2	2.874 + 3	5.681 - 1	1.478 + 2	3.706 + 0			
	4.190 - 8	6.792 - 7	5.774 - 6	3.093 - 5	1.167 - 4	3.079 - 4	4.581 - 4	5.583 - 4	2.535 - 4	2.681 - 7	2.396 - 4	3.776 - 4	9.887 - 5	3.885 - 5	3.043 - 4	1.115 - 7	6.930 - 5	7.938 - 6			
15	1.144 - 6	1.865 - 5	1.579 - 4	9.007 - 4	3.734 - 3	1.138 - 2	2.486 - 2	3.647 - 2	3.049 - 2	2.363 - 3	3.684 - 3	3.753 - 2	4.593 - 2	5.412 - 3	2.187 - 2	6.475 - 2	7.052 - 3	7.400 - 2	1.034 - 1	3.704 - 1	7.338 - 2
	8.702 + 0	1.146 + 2	8.183 + 2	3.779 + 3	1.243 + 4	4.979 + 4	4.994 + 4	5.396 + 4	3.225 + 4	5.322 + 3	2.408 + 3	1.367 + 4	8.412 + 3	6.855 + 2	1.529 + 3	2.246 + 3	6.045 + 1	7.663 + 1	2.435 + 0		
	3.007 - 8	4.500 - 7	3.678 - 6	1.958 - 5	7.484 - 5	2.103 - 4	4.179 - 4	5.417 - 4	3.940 - 4	8.055 - 5	4.615 - 5	3.405 - 4	2.816 - 4	3.223 - 5	1.072 - 4	4.262 - 4	1.291 - 5	3.984 - 5	6.137 - 6		
16	8.088 - 7	1.263 - 5	1.027 - 4	5.705 - 4	2.356 - 3	7.394 - 3	1.735 - 2	2.927 - 2	3.206 - 2	1.718 - 2	2.140 - 4	1.406 - 2	4.414 -								

$v^i v^j$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20
0	5.232 - 1	2.522 - 1	4.551 - 2	3.845 - 3	1.561 - 4	3.541 - 6	3.553 - 9	2.630 - 7	2.928 - 7	2.136 - 7	1.569 - 6	1.900 - 7	1.502 - 6	2.673 - 6	3.906 - 8	2.166 - 6	2.719 - 6	1.263 - 7	1.079 - 6	1.977 - 6	5.340 - 7
	2.567 + 5	4.088 + 4	1.416 + 3	4.236 + 0	6.064 - 3	1.901 - 3	1.813 - 4	4.409 - 6													
1	2.225 - 1	1.550 - 1	3.250 - 1	1.081 - 1	1.344 - 2	7.131 - 4	1.332 - 5	3.913 - 7		5.565 - 8	6.185 - 8	2.448 - 7	2.069 - 7	3.898 - 7	3.241 - 6	1.529 - 6	1.072 - 6	7.581 - 6	4.327 - 6	1.449 - 7	6.007 - 6
	2.346 + 5	6.717 + 4	4.619 + 4	2.814 + 3	9.721 + 0	3.507 - 3	1.687 - 3	2.314 - 3	3.998 - 4	1.300 - 5											
2	6.132 - 2	2.439 - 1	1.904 - 2	3.003 - 1	1.693 - 1	2.896 - 2	1.975 - 3	4.798 - 5	5.332 - 7	3.842 - 9	3.356 - 7	2.860 - 7	1.298 - 8	2.176 - 7	1.911 - 7	5.733 - 7	1.081 - 6		4.210 - 6	9.680 - 6	2.620 - 6
	1.184 + 5	2.331 + 5	6.833 + 3	3.702 + 4	3.646 + 3	1.334 + 1	1.227 - 3	3.682 - 3	1.827 - 4	2.003 - 3	5.779 - 4	2.367 - 5									
3	1.412 - 2	1.196 - 1	1.829 - 1	2.833 - 3	2.324 - 1	2.186 - 1	4.988 - 2	4.180 - 3	1.210 - 4	4.690 - 7	5.877 - 8	9.245 - 8	1.369 - 7	4.517 - 9	8.272 - 7	1.030 - 6	7.637 - 8	4.547 - 8	6.838 - 8	7.078 - 7	4.160 - 6
	4.480 + 4	2.114 + 5	1.583 + 5	1.358 + 3	2.472 + 4	3.877 + 3	1.386 + 1	3.419 - 4	2.305 - 3	2.645 - 3	3.872 - 5	1.447 - 3	6.888 - 4	3.399 - 5							
4	2.974 - 3	3.978 - 2	1.500 - 1	1.065 - 1	3.584 - 2	1.558 - 1	2.511 - 1	7.485 - 2	7.504 - 3	2.540 - 4	1.048 - 6	1.246 - 7	3.850 - 8	4.586 - 8	7.499 - 8	3.191 - 7	9.774 - 7	3.171 - 7	3.989 - 7	1.630 - 6	8.996 - 7
	1.429 + 4	1.168 + 5	2.434 + 5	8.259 + 4	1.247 + 4	1.419 + 4	3.641 + 3	1.154 + 1	8.398 - 5	9.352 - 4	2.794 - 3	1.461 - 3	3.797 - 4	9.008 - 4	7.290 - 4	4.142 - 5					
5	5.961 - 4	1.096 - 2	6.860 - 2	1.505 - 1	4.590 - 2	7.807 - 2	8.905 - 2	2.658 - 1	1.023 - 1	1.211 - 2	4.655 - 4	2.083 - 6		3.526 - 8	1.511 - 7	4.461 - 7	1.931 - 7	1.178 - 7	2.083 - 7	9.228 - 9	1.677 - 6
	4.100 + 3	4.953 + 4	1.856 + 5	2.235 + 5	3.135 + 4	2.336 + 4	6.870 + 3	3.124 + 3	7.749 + 0	1.919 - 5	3.048 - 4	1.561 - 3	2.705 - 3	5.881 - 4	7.610 - 4	4.742 - 4	7.087 - 4	4.408 - 5			
6	1.155 - 4	2.713 - 3	2.389 - 2	9.263 - 2	1.291 - 1	1.097 - 2	1.101 - 1	4.055 - 2	2.648 - 1	1.307 - 1	1.802 - 2	7.487 - 4	2.805 - 6	2.146 - 7		8.481 - 8	4.499 - 7	5.510 - 7	3.957 - 8	6.388 - 8	1.183 - 7
	1.127 + 3	1.775 + 4	9.997 + 4	2.311 + 5	1.747 + 5	6.243 + 3	2.878 + 4	2.583 + 3	2.492 + 3	4.015 + 0	4.314 - 6	8.688 - 5	6.449 - 4	2.043 - 3	2.231 - 3	1.243 - 4	1.004 - 3	1.943 - 4	6.448 - 4	4.102 - 5	
7	2.160 - 5	6.245 - 4	7.120 - 3	3.994 - 2	1.069 - 2	1.9664 - 2	2.809 - 5	1.253 - 1	1.186 - 2	2.512 - 1	1.583 - 1	2.510 - 2	1.093 - 3	2.891 - 6	7.321 - 7	2.930 - 8	2.756 - 7	2.330 - 7	2.904 - 7	6.793 - 8	3.141 - 7
	3.128 + 2	5.662 + 3	4.358 + 4	1.544 + 5	2.458 + 5	1.184 + 5	2.358 + 0	2.872 + 4	5.735 + 2	1.871 + 3	1.408 + 0	1.000 - 6	2.264 - 5	2.232 - 4	1.045 - 3	2.285 - 3	1.597 - 3	4.989 - 8	1.075 - 3	4.714 - 5	5.556 - 4
8	3.836 - 6	1.351 - 4	1.913 - 3	1.409 - 2	5.641 - 2	1.099 - 1	6.265 - 2	6.399 - 3	1.242 - 1	5.943 - 4	2.291 - 1	1.839 - 1	3.309 - 2	1.470 - 3	1.852 - 6	2.556 - 6	1.274 - 8	3.547 - 7	1.787 - 7		
	8.497 + 1	1.687 + 3	1.634 + 4	7.999 + 4	2.015 + 5	2.321 + 5	6.893 + 4	4.022 + 3	2.495 + 4	6.466 + 0	1.331 + 3	1.805 - 1	2.309 - 7	5.627 - 6	6.825 - 5	4.289 - 4	1.431 - 3	2.272 - 3	9.832 - 4	9.052 - 5	1.004 - 3
9	6.191 - 7	2.729 - 5	4.732 - 4	4.359 - 3	2.329 - 2	7.063 - 2	1.027 - 1	3.378 - 2	2.228 - 2	1.109 - 1	2.499 - 3	2.025 - 1	2.070 - 1	4.160 - 2	1.795 - 3	4.731 - 8	6.103 - 6		5.807 - 8	2.437 - 7	
	1.857 + 1	4.867 + 2	5.453 + 3	3.476 + 4	1.223 + 5	2.331 + 5	1.984 + 5	3.300 + 4	1.157 + 4	1.947 + 4	1.853 + 2	8.930 + 2	8.439 - 8	4.352 - 8	1.379 - 6	1.899 - 5	1.519 - 4	6.869 - 4	1.738 - 3	2.046 - 3	4.981 - 4
10	8.246 - 8	4.997 - 6	1.078 - 4	1.219 - 3	3.889 - 2	8.058 - 2	8.797 - 2	1.350 - 2	4.085 - 2	9.063 - 2	1.274 - 2	1.749 - 1	2.270 - 1	5.000 - 2	2.001 - 3	3.495 - 6	1.004 - 5	6.079 - 8		2.990 - 8	
	1.969 + 0	1.307 + 2	1.672 + 3	1.312 + 4	6.079 + 4	1.643 + 5	2.455 + 5	1.548 + 5	1.142 + 4	1.848 + 4	1.385 + 4	6.222 + 2	5.794 + 2	4.030 - 9	3.191 - 7	4.943 - 6	4.773 - 5	2.779 - 4	9.676 - 4	1.924 - 3	1.684 - 3
11	6.997 - 9	7.734 - 7	2.209 - 5	3.099 - 4	2.572 - 3	1.352 - 2	4.471 - 2	8.515 - 2	6.927 - 2	2.624 - 3	5.727 - 2	6.808 - 2	2.685 - 2	1.491 - 1	2.441 - 1	5.768 - 2	2.036 - 3	2.085 - 5	1.401 - 5	1.811 - 7	1.587 - 8
	1.522 - 3	2.628 + 1	4.753 + 2	4.392 + 3	2.582 + 4	9.246 + 4	2.005 + 5	2.389 + 5	1.106 + 5	1.714 + 3	2.281 + 4	8.967 + 3	1.038 + 3	3.641 + 2	5.602 - 8	1.210 - 6	1.355 - 5	9.820 - 5	4.424 - 4	1.239 - 3	1.969 - 3
12		8.378 - 8	3.851 - 6	7.054 - 5	7.246 - 4	4.710 - 3	2.007 - 2	5.457 - 2	8.422 - 2	4.982 - 2	6.767 - 5	6.872 - 2	4.697 - 2	4.127 - 2	1.267 - 1	2.588 - 1	6.427 - 2	1.854 - 3	6.654 - 5	1.787 - 5	4.986 - 7
	1.721 - 1	1.843 + 0	1.154 + 2	1.319 + 3	9.524 + 3	4.393 + 4	4.267 + 5	2.264 + 5	2.168 + 5	7.177 + 4	1.668 + 2	2.410 + 4	5.300 + 3	1.305 + 3	2.241 + 2	3.464 - 9	2.562 - 7	3.503 - 6	3.068 - 5	1.747 - 4	6.353 - 4
13		2.609 - 9	4.904 - 7	1.369 - 5	1.818 - 4	1.461 - 3	7.740 - 3	2.746 - 2	6.239 - 2	7.849 - 2	3.227 - 2	3.630 - 3	7.429 - 2	2.961 - 2	5.375 - 2	1.088 - 1	2.719 - 1	6.911 - 2	1.442 - 3	1.552 - 4	1.980 - 5
	5.310 - 2	2.880 - 1	1.706 + 1	3.438 + 2	3.071 + 3	1.790 + 4	6.673 + 4	1.602 + 5	2.391 + 5	1.849 + 5	4.167 + 4	3.073 + 3	2.304 + 4	2.819 + 3	1.403 + 3	1.370 + 2	3.339 - 8	7.958 - 7	8.508 - 6	6.026 - 5	2.776 - 4
14			2.445 - 8	1.994 - 6	3.900 - 5	4.013 - 4	2.628 - 3	1.166 - 2	3.509 - 2	6.748 - 2	6.927 - 2	1.824 - 2	1.078 - 2	7.447 - 2	1.681 - 2	6.320 - 2	9.553 - 2	2.839 - 1	7.170 - 2	8.736 - 4	2.953 - 4
	1.489 - 3	1.037 + 0	7.415 - 2	6.473 + 1	8.514 + 2	6.253 + 3	2.998 + 4	9.275 + 4	1.896 + 5	2.385 + 5	1.489 + 5	4.167 + 4	5.752 + 3	2.043 + 4	1.312 + 3	1.364 + 3	8.461 + 1	1.558 - 9	1.320 - 7	2.055 - 6	1.809 - 5
15			2.387 - 9	2.514 - 9	1.358 - 7	6.412 - 6	9.435 - 5	7.852 - 4	4.313 - 3	1.636 - 2	4.235 - 2	6.951 - 2	5.802 - 2	8.422 - 3	1.918 - 2	7.062 - 2	8.303 - 3	6.924 - 2	8.702 - 2	2.954 - 1	7.162 - 2
	1.717 - 2	4.887 - 1	2.388 + 0	3.453 + 0	1.813 + 2	1.844 + 3	1.143 + 4	4.557 + 4	1.202 + 5	2.118 + 5	2.261 + 5	1.133 + 5	8.339 + 3	1.163 + 4	1.715 + 4	5.016 + 2	1.235 + 3	5.397 + 1	3.734 - 9	6.266 - 9	3.856 - 7
16			1.877 - 9	1.138 - 8	3.335 - 9	5.523 - 7	1.722 - 5	2.007 - 4	1.396 - 3	3.569 - 3	2.160 - 2	4.863 - 2	6.858 - 2	4.628 - 2	2.663 - 3	2.708 - 2	6.432 - 2	3.315 - 3	7.213 - 2	8.312 - 2	3.067 - 1
	1.217 - 3	4.398 - 2	3.407 + 0	2.265 + 0	1.740 + 1	4.264 + 2	3.611 + 3	1.900 + 4	6.408 + 4	1.469 + 5	2.249 + 5	2.046 + 5	8.195 + 4	2.150 + 3	1.451 + 4	1.382 + 4	1.322 + 2	1.063 + 3	3.627 + 1	4.815 - 9	3.688 - 9
17			1.050 - 9	1.065 - 8	3.760 - 8	1.551 - 9	1.769 - 6	8.830 - 5	8.865 - 4	4.293 - 3	9.377 - 3	2.705 - 2	5.347 - 2	6.516 - 2	3.525 - 2	2.505 - 4	3.347 - 2	5.688 - 2	8.772 - 4	7.219 - 2	8.397 - 2
	1.458 - 2	2.525 - 3	1.631 + 0	7.916 + 0	1.224 + 0	5.434 + 1	4.090 + 2	6.521 + 3	2.900 + 4	8.448 + 4	1.705 + 5	2.281 + 5	1.782 + 5	5.640 + 4	9.845 + 1	1.594 + 4	1.080 + 4	1.072 + 1	8.783 + 2	2.621 + 1	2.098 - 9
18			6.626 - 9	4.222 - 8	1.035 - 7		4.857 - 6	8.493 - 5	6.829 - 4	3.512 - 3	1.265 - 2	3.235 - 2	2.560 - 2	5.998 - 2	2.571 - 2	2.202 - 4	3.791 - 2	4.943 - 2	5.118 - 5	6.985 - 2	8.981 - 2
	4.293 - 2	1.601 - 4	2.690 - 1	7.222 + 0	1.312 + 1	1.072 - 1	1.333 + 2	1.722 + 3	1.084 + 4	4.109 + 4	1.055 + 5	1.886 + 5	2.228 + 5	1.501 + 5	3.709 + 4	3.363 + 2	1.613 + 4	8.307 + 3	7.353 + 0	7.017 + 2	2.063 + 1
19			3.441 - 9	2.980 - 8	1.387 - 7	2.362 - 7	3.421 - 8	1.171 - 5	1.621 - 4	1.119 - 3	5.066 - 3	1.624 - 2	3.715 - 2	5.799 - 2	5.384 - 2	1.801 - 2	1.623 - 3	4.044 - 2	4.259 - 2	9.905 - 5	6.544 - 2
	3.200 - 2	2.614 - 2	1.430 - 3	3.238 + 0	1.745 + 1	1.897 + 1	9.035 - 1	2.834 + 1	2.834 + 2	3.104 + 3	1.660 + 4	5.477 + 4	1.253 + 5	2.004 + 5	2.104 + 5	1.230 + 5	2.336 + 4	1.543 + 3	1.542 + 4	6.343 + 3	4.735 + 1
20			1.623 - 9	1.729 - 8	1.079 - 7	3.675 - 7	4.454 - 7	2.033 - 7	2.487 - 5	2.853 - 4	1.719 - 3	6.924 - 3	1.994 - 2	4.118 - 2	5.787 - 2	4.739 - 2	1.213 - 2	3.667 - 3	4.137 - 2	3.674 - 2	4.962 - 4
	5.337 - 3	7.583 - 2	1.857 - 3	6.382 - 1	1.211 + 1	3.337 + 1	2.384 + 1	5.966 + 0	5.542 + 2	5.189 + 3	2.368 + 4	6.919 + 4	1.425 + 5	2.055 + 5	1.932 + 5	9.880 + 4	1.413 + 4				

$v^1 v^n$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																																																																																								
0	5.117	-1 2.854	-1 1.012	-1 2.945	-2 7.752	-3 1.945	-3 4.830	-4 1.233	-4 3.386	-5 1.052	-5 3.861	-6 1.711	-6 9.085	-7 5.565	-7 3.761	-7 2.686	-7 1.968	-7 1.447	-7 1.057	-7 7.610	-8 5.388	-8 3.584	+7 1.817	+7 5.628	+6 1.403	+6 3.120	+5 6.399	+4 1.209	+4 2.142	+3 3.945	+2 9.281	+1 3.147	+1 1.331	+1 5.593	+0 2.040	+0 6.198	-1 1.583	-1 3.505	-2 6.555	-3 7.587	-4 4.760	-6 7.969	-2 4.582	-2 1.620	-2 4.641	-3 1.196	-3 2.867	-4 6.405	-5 1.358	-5 3.036	-6 8.815	-7 3.765	-7 2.057	-7 1.151	-7 5.815	-8 5.782	-8 1.039	-8 4.061	-9 1.638	-9 7.969																																																																	
1	3.335	-1 8.040	-2 2.456	-1 1.676	-1 7.315	-2 2.586	-2 8.206	-3 2.492	-3 7.649	-4 2.501	-4 9.135	-5 3.852	-5 1.895	-5 1.070	-5 6.258	-6 4.542	-6 3.205	-6 2.311	-6 1.679	-6 1.218	-6 8.776	-7 2.552	+7 5.390	+6 1.584	+6 7.542	+6 3.552	+6 1.052	+6 2.756	+5 6.715	+4 1.569	+4 3.719	+3 9.793	+2 3.130	+2 1.220	+2 5.299	+1 2.303	+1 9.239	+0 3.271	+0 8.996	-1 2.450	-1 4.383	-2 3.515	-3 4.970	-2 1.181	-2 3.924	-2 2.689	-2 1.146	-2 3.916	-3 1.195	-3 3.421	-4 9.502	-5 2.711	-5 8.726	-6 3.471	-6 1.720	-6 9.746	-7 5.708	-7 1.703	-7 3.221	-7 1.698	-7 8.304	-8 3.784	-8 1.576	-8 5.216	-9 4.970																																																												
2	8.269	-2 3.608	-1 2.635	-4 1.302	-1 1.728	-1 1.092	-1 5.030	-2 1.977	-2 7.240	-3 2.643	-3 1.013	-3 4.257	-4 2.010	-4 1.068	-4 6.313	-5 4.043	-5 2.741	-5 1.924	-5 1.378	-5 9.965	-6 7.228	-6 6.446	+6 2.692	+7 5.975	+4 8.323	+6 1.000	+7 5.447	+6 2.105	+6 6.846	+5 2.047	+5 5.917	+4 1.719	+4 5.301	+3 1.834	+3 7.220	+2 3.129	+2 1.408	+2 6.233	+1 2.588	+1 9.683	+0 3.117	+0 8.022	-1 1.111	-2 5.183	-2 1.290	-4 2.027	-2 2.761	-2 1.716	-2 7.625	-3 2.873	-3 1.008	-3 3.428	-4 1.190	-4 4.444	-5 1.891	-5 9.324	-6 5.174	-6 3.062	-6 1.843	-6 1.088	-6 6.143	-7 3.257	-7 1.589	-7 8.269																																																													
3	9.668	-3 1.779	-1 2.699	-1 4.455	-2 4.079	-2 1.343	-1 1.236	-1 7.334	-2 3.528	-2 1.544	-2 6.614	-3 2.924	-3 1.386	-3 7.169	-4 4.059	-4 2.486	-4 1.621	-4 1.105	-4 7.772	-5 5.574	-5 4.047	-5 6.527	+5 1.331	+7 1.953	+7 3.626	+6 2.498	+6 7.833	+6 6.321	+6 3.175	+6 1.264	+6 4.539	+5 1.572	+5 5.442	+4 1.941	+4 7.373	+3 3.054	+3 1.361	+3 6.301	+2 2.914	+2 1.306	+2 5.507	+1 2.118	+1 1.005	-3 3.719	-2 3.095	-2 2.058	-2 1.718	-2 2.528	-2 1.605	-3 2.233	-3 1.948	-2 1.120	-2 5.145	-3 2.324	-3 7.417	-3 3.698	-3 1.744	-3 3.280	-4 4.019	-4 2.257	-4 1.081	-4 6.172	-5 3.725	-5 2.322	-5 1.461	-5 9.138	-6 2.363	-5 3.099	-3 3.095	-2 2.058	-2 1.718	-2 2.528	-2 1.605	-3 2.233	-3 1.948	-2 1.120	-2 5.145	-3 2.324	-3 7.417	-3 3.698	-3 1.744	-3 3.280	-4 4.019	-4 2.257	-4 1.081	-4 6.172	-5 3.725	-5 2.322	-5 1.461	-5 9.138	-6 2.363																																		
4	5.226	-4 3.122	-2 2.522	-1 1.589	-1 1.051	-1 2.457	-3 7.979	-2 1.135	-1 8.716	-2 5.117	-2 2.651	-2 1.316	-2 6.619	-3 3.478	-3 1.945	-3 1.160	-3 7.348	-4 4.883	-4 3.369	-4 2.387	-4 1.726	-4 1.705	+4 2.025	+6 1.827	+7 1.093	+7 8.168	+6 1.072	+5 4.635	+6 5.906	+6 3.900	+6 1.908	+6 6.904	+5 3.271	+5 1.319	+5 5.384	+4 2.256	+4 9.874	+3 3.553	+3 2.181	+3 1.056	+3 2.304	+2 2.363	-5 3.099	-3 3.095	-2 2.058	-2 1.718	-2 2.528	-2 1.605	-3 2.233	-3 1.948	-2 1.120	-2 5.145	-3 2.324	-3 7.417	-3 3.698	-3 1.744	-3 3.280	-4 4.019	-4 2.257	-4 1.081	-4 6.172	-5 3.725	-5 2.322	-5 1.461	-5 9.138	-6 2.363																																																											
5	1.011	-5 2.206	-3 6.295	-2 2.943	-1 7.127	-2 1.404	-1 6.689	-3 3.226	-2 8.503	-2 8.693	-2 6.250	-2 3.814	-2 2.177	-2 1.228	-2 7.079	-3 4.241	-3 2.657	-3 1.737	-3 1.180	-3 8.275	-4 5.948	-4 2.045	+1 7.853	+4 3.888	+6 2.050	+7 4.391	+6 1.075	+7 5.746	+5 1.839	+6 4.453	+6 3.984	+6 2.425	+6 1.218	+6 5.647	+5 2.577	+5 1.185	+5 5.500	+4 2.584	+4 1.241	+4 6.122	+3 3.082	+3 1.554	+3 2.570	-8 1.084	-4 5.914	-3 3.447	-2 8.191	-3 2.233	-2 1.336	-3 4.807	-3 1.315	-2 1.337	-2 9.307	-3 5.380	-3 2.893	-3 1.543	-3 8.372	-4 4.626	-4 1.531	-4 9.348	-5 5.919	-5 3.781	-5 2.570	-8 1.084	-4 5.914	-3 3.447	-2 8.191	-3 2.233	-2 1.336	-3 4.807	-3 1.315	-2 1.337	-2 9.307	-3 5.380	-3 2.893	-3 1.543	-3 8.372	-4 4.626	-4 1.531	-4 9.348	-5 5.919	-5 3.781	-5 2.570																																										
6	1.442	-9 5.037	-5 5.568	-3 1.015	-1 3.053	-1 1.971	-2 1.434	-1 3.428	-2 5.002	-3 4.970	-2 7.263	-2 6.492	-2 4.681	-2 3.052	-2 1.918	-2 1.203	-2 7.690	-3 5.053	-3 3.422	-3 2.385	-3 1.706	-3 6.174	+1 1.796	+1 1.844	+5 5.873	+6 2.013	+7 6.689	+5 1.080	+7 2.652	+6 2.568	+5 2.606	+6 3.374	+6 2.602	+6 1.569	+6 8.352	+5 4.246	+5 2.148	+5 1.094	+5 5.578	+4 2.849	+4 1.465	+4 7.628	+3 7.076	-8 2.251	-8 2.535	-4 8.881	-3 3.359	-2 1.605	-3 2.218	-2 6.079	-3 6.597	-4 5.412	-3 1.105	-2 9.706	-3 6.704	-3 3.412	-3 3.297	-3 2.106	-3 3.349	-4 3.210	-4 2.007	-4 1.628	-4 1.442	-9 5.037	-5 5.568	-3 1.015	-1 3.053	-1 1.971	-2 1.434	-1 3.428	-2 5.002	-3 4.970	-2 7.263	-2 6.492	-2 4.681	-2 3.052	-2 1.918	-2 1.203	-2 7.690	-3 5.053	-3 3.422	-3 2.385	-3 1.706	-3 6.174	+1 1.796	+1 1.844	+5 5.873	+6 2.013	+7 6.689	+5 1.080	+7 2.652	+6 2.568	+5 2.606	+6 3.374	+6 2.602	+6 1.569	+6 8.352	+5 4.246	+5 2.148	+5 1.094	+5 5.578	+4 2.849	+4 1.465	+4 7.628	+3 7.076	-8 2.251	-8 2.535	-4 8.881	-3 3.359	-2 1.605	-3 2.218	-2 6.079	-3 6.597	-4 5.412	-3 1.105	-2 9.706	-3 6.704	-3 3.412	-3 3.297	-3 2.106	-3 3.349	-4 3.210	-4 2.007	-4 1.628	-4 1.442
7	1.581	+1 9.615	+0 1.743	+2 2.949	+5 7.598	+6 1.798	+7 6.664	+3 8.870	+6 5.055	+6 1.019	+5 1.015	+6 2.314	+6 2.343	+6 1.719	+6 1.064	+6 6.041	+5 3.327	+5 1.825	+5 1.004	+5 5.509	+4 3.015	+4 1.662	-8 1.101	-8 2.180	-7 4.039	-4 1.143	-2 2.978	-2 1.430	-1 2.929	-1 7.779	-4 1.217	-1 6.614	-2 1.088	-3 1.953	-2 4.944	-2 5.724	-2 4.918	-2 3.670	-2 2.561	-2 1.745	-2 1.187	-2 8.190	-3 5.758	-3 4.135	-3 1.581	-8 1.101	-8 2.180	-7 4.039	-4 1.143	-2 2.978	-2 1.430	-1 2.929	-1 7.779	-4 1.217	-1 6.614	-2 1.088	-3 1.953	-2 4.944	-2 5.724	-2 4.918	-2 3.670	-2 2.561	-2 1.745	-2 1.187	-2 8.190	-3 5.758	-3 4.135	-3 1.581																																																									
8	5.566	+1 1.284	+2 1.223	+3 3.416	+3 3.772	+5 8.953	+6 1.515	+7 4.929	+5 6.025	+6 8.837	+6 1.694	+6 2.276	+5 1.201	+6 1.747	+6 1.597	+6 1.163	+6 7.474	+5 4.504	+5 2.652	+5 1.554	+5 9.105	+4 5.395	-8 1.351	-7 1.401	-6 4.265	-6 5.150	-4 1.340	-2 2.494	-2 1.439	-3 1.210	-2 1.498	-2 2.722	-3 3.551	-4 3.755	-3 6.167	-3 6.388	-3 5.300	-3 3.897	-3 2.702	-3 1.840	-3 1.255	-3 8.615	-4 5.395	-8 1.351	-7 1.401	-6 4.265	-6 5.150	-4 1.340	-2 2.494	-2 1.439	-3 1.210	-2 1.498	-2 2.722	-3 3.551	-4 3.755	-3 6.167	-3 6.388	-3 5.300	-3 3.897	-3 2.702	-3 1.840	-3 1.255	-3 8.615	-4 5.395																																																													
9	1.321	+1 1.552	+2 3.456	+2 4.796	+3 1.240	+4 4.415	+5 1.002	+7 1.241	+7 2.242	+6 3.304	+6 7.121	+6 2.580	+6 3.687	+4 3.767	+5 1.040	+6 1.249	+6 1.094	+6 8.063	+5 5.385	+5 3.424	+5 2.137	+5 1.186	-8 1.508	-7 3.642	-7 5.491	-6 1.546	-5 6.009	-4 1.493	-2 2.029	-2 4.038	-3 6.568	-3 1.568	-2 6.388	-3 2.006	-4 1.151	-3 3.571	-3 4.836	-3 4.796	-3 4.017	-3 3.063	-3 2.233	-3 1.605	-3 1.321	-8 1.508	-7 3.642	-7 5.491	-6 1.546	-5 6.009	-4 1.493	-2 2.029	-2 4.038	-3 6.568	-3 1.568	-2 6.388	-3 2.006	-4 1.151	-3 3.571	-3 4.836	-3 4.796	-3 4.017	-3 3.063	-3 2.233	-3 1.605	-3 1.321																																																													
10	1.378	+0 1.003	+2 2.567	+0 1.832	+1 5.934	+3 2.226	+4 5.082	+5 1.091	+7 1.001	+7 1.033	+2 2.571	+2 8.705	+2 5.441	+2 1.016	+2 4.166	+4 1.049	+2 2.145	+2 2.661	+2 2.660	+2 2.374	+2 1.992	+2 1.151	-9 9.042	-8 5.521	-9 1.933	-8 6.795	-6 2.773	-5 6.902	-4 1.619	-2 1.628	-2 6.655	-3 2.603	-3 1.376	-2 2.955	-3 1.837	-3 4.474	-5 1.470	-3 3.001	-3 3.698	-3 3.609	-3 3.077	-3 2.431	-3 1.378	-9 9.042	-8 5.521	-9 1.933	-8 6.795	-6 2.773	-5 6.902	-4 1.619	-2 1.628	-2 6.655	-3 2.603	-3 1.376	-2 2.955	-3 1.837	-3 4.474	-5 1.470	-3 3.001	-3 3.698	-3 3.609	-3 3.077	-3 2.431																																																														
11	2.300	+0 2.804	+1 4.655	+2 2.591	+2 1.080	+3 2.714	+3 8.213	+4 5.865	+5 1.169	+7 8.016	+6 4.916	+6 2.893	+5 4.812	+6 4.717	+6 1.630	+6 1.177	+5 8.272	+4 3.894	+5 5.831	+5 2.108	+5 5.304	+5 1.794	-9 2.354	-8 4.212	-7 5.171	-7 1.142	-6 3.110	-6 3.502	-5 7.950	-4 1.729	-2 1.297	-2 8.720	-3 5.212	-4 1.034	-2 1.120	-2 4.286	-3 3.437	-4 2.689	-4 1.413	-3 2.367	-3 2.783	-3 2.717	-3 2.300	-9 2.354	-8 4.212	-7 5.171	-7 1.142	-6 3.110	-6 3.502	-5 7.950	-4 1.729	-2 1.297	-2 8.720	-3 5.212	-4 1.034	-2 1.120	-2 4.286	-3 3.437	-4 2.689	-4 1.413	-3 2.367	-3 2.783	-3 2.717	-3 2.300																																																													
12	2.316	+0 3.278	+1 1.258	+0 4.145	+2 1.746	+3 5.304	+3 4.548	+1 3.080	+4 6.634	+5 1.232	+7 6.366	+6 5.715	+6 2.079	+3 3.158	+6 4.692	+6 2.528	+6 5.714	+5 7.042	+3 1.106	+5 3.033	+5 4.115	+5 1.693	-9 2.574	-8 1.062	-9 3.768	-7 1.713	-6 5.623	-6 5.221	-8 8.836	-5 8.982	-4 1.818	-2 1.025	-2 1.007	-2 4.018	-6 6.706	-3 1.098	-2 6.525	-3 1.632	-3 2.228	-5 3.886	-4 1.186	-3 1.794	-3 2.316	-9 2.574	-8 1.062	-9 3.768	-7 1																																																																														

$v^i v^j$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20																																										
0	9.953 - 1	2.551 - 3	1.620 - 4	4.318 - 6	5.214 - 8	6.834 + 7	2.101 + 5	3.327 + 3	3.469 + 1	8.363 - 2	2.057 - 1	2.873 - 2	1.918 - 1	8.667 - 2	7.136 - 3	5.903 - 4	2.054 - 3	1.237 - 3	5.233 - 4	1.915 - 4	5.396 - 5	1.178 - 5	3.875 - 6	3.376 - 6	2.843 - 6	8.031 - 7	5.483 - 2	1.838 - 4	3.181 - 6	3.634 - 8																																	
1	2.627 - 3	9.908 - 1	4.120 - 3	4.267 - 4	1.630 - 5	2.523 - 7	1.416 + 5	6.644 + 7	3.697 + 5	8.812 + 3	1.679 + 2	8.773 - 1	2.431 - 2	5.892 - 2	5.215 - 1	3.748 - 1	5.772 - 2	1.458 - 3	1.642 - 2	1.180 - 2	4.872 - 3	2.099 - 3	1.081 - 3	4.555 - 4	8.659 - 5	1.190 - 7	2.947 - 5	1.047 - 4	5.338 - 2	3.233 - 4	8.411 - 6	1.754 - 7	1.005 - 9																														
2	8.975 - 5	4.377 - 3	9.877 - 1	5.006 - 3	7.443 - 4	3.965 - 5	7.776 - 7	9.655 - 9	2.070 + 4	2.038 + 5	6.466 + 7	4.964 + 5	1.443 + 4	5.171 + 2	6.961 + 0	6.300 - 1	1.374 - 1	6.419 - 1	6.282 - 1	1.802 - 1	6.128 - 5	5.309 - 2	7.020 - 2	3.669 - 2	1.148 - 2	2.856 - 3	7.795 - 4	2.166 - 4	1.802 - 5	1.417 - 5	1.511 - 4	5.200 - 2	4.341 - 4	1.375 - 5	5.381 - 7	7.930 - 9																											
3	1.014 - 7	2.605 - 4	5.478 - 3	9.855 - 1	5.485 - 3	1.070 - 3	7.993 - 5	2.059 - 6	6.511 - 8	9.310 - 9	5.371 - 9	1.145 - 8	1.328 - 8	1.080 - 8	8.639 - 9	6.372 - 9	3.979 - 9	2.210 - 9	1.156 - 9	1.052 + 2	5.750 + 4	2.126 + 5	6.285 + 7	6.116 + 5	1.837 + 4	1.269 + 3	1.554 + 1	4.254 + 0	2.490 - 1	5.728 - 1	5.280 - 1	1.742 - 1	3.869 - 4	7.895 - 2	1.576 - 1	1.257 - 1	5.570 - 2	1.446 - 2	2.034 - 3	8.782 - 5	6.690 - 8	3.949 - 5	1.580 - 4	5.061 - 2	5.347 - 4	1.747 - 5	1.161 - 6	1.761 - 8	5.279 - 9														
4	7.110 - 8	9.500 - 7	4.916 - 4	6.170 - 3	9.839 - 1	5.810 - 3	1.361 - 3	1.450 - 4	5.219 - 6	2.577 - 7	9.958 - 8	3.975 - 8	4.362 - 8	5.115 - 8	3.824 - 8	2.550 - 8	1.828 - 8	1.181 - 8	6.047 - 9	2.596 - 9	1.031 - 9	2.426 + 1	5.588 + 2	1.081 + 5	1.885 + 5	6.094 + 7	7.389 + 5	1.951 + 4	2.722 + 3	1.465 + 1	1.275 + 1	8.422 - 2	1.991 - 1	2.427 - 1	6.514 - 2	6.641 - 3	1.286 - 1	2.401 - 1	2.329 - 1	1.441 - 1	5.567 - 2	1.123 - 2	1.440 - 8	3.571 - 7	7.453 - 5	1.404 - 4	4.911 - 2	6.457 - 4	1.852 - 5	2.813 - 6	1.651 - 8	1.571 - 8											
5	5.500 - 9	2.850 - 7	4.368 - 6	7.503 - 4	6.702 - 3	9.823 - 1	6.204 - 3	1.589 - 3	2.413 - 4	1.330 - 5	6.934 - 7	4.434 - 7	2.071 - 7	1.173 - 7	1.309 - 7	1.113 - 7	6.411 - 8	3.654 - 8	2.443 - 8	1.456 - 8	5.878 - 9	8.003 + 0	4.067 + 1	1.711 + 3	1.699 + 5	1.488 + 5	5.885 + 7	9.056 + 5	1.757 + 4	5.167 + 3	1.516 - 1	2.843 + 1	1.976 - 2	5.709 - 2	1.562 - 4	7.380 - 4	5.541 - 2	2.296 - 1	3.500 - 1	3.234 - 1	2.248 - 1	1.167 - 1	4.445 - 9	2.426 - 8	1.099 - 6	1.175 - 4	1.111 - 4	4.746 - 2	7.910 - 4	1.664 - 5	5.317 - 6	3.477 - 8											
6	2.465 - 2	2.543 + 1	3.214 + 1	4.076 + 3	2.400 + 5	1.055 + 5	5.649 + 7	1.142 + 6	1.362 + 4	8.412 + 3	6.575 + 1	4.939 + 1	3.158 - 1	1.326 + 0	4.915 - 1	2.548 - 1	1.669 - 1	2.977 - 1	4.748 - 1	4.258 - 1	2.655 - 1	1.421 - 8	1.928 - 8	2.627 - 6	1.665 - 4	7.888 - 5	4.559 - 2	9.966 - 4	1.287 - 5	8.622 - 6	7.326 - 8	5.995 - 8	1.922 - 9	2.917 - 8	6.340 - 7	1.417 - 5	9.956 - 4	7.313 - 3	9.804 - 1	6.819 - 3	1.758 - 3	3.591 - 4	3.318 - 5	1.672 - 6	1.049 - 6	7.782 - 7	3.157 - 7	2.183 - 7	2.260 - 7	1.594 - 7	7.345 - 8	3.285 - 8	1.995 - 8										
7	1.230 + 0	1.305 - 1	4.280 + 1	4.692 + 0	8.173 + 3	3.167 + 5	6.409 + 4	5.379 + 7	1.462 + 6	9.521 + 3	1.150 + 4	5.127 + 2	6.863 + 1	7.403 - 1	4.553 + 0	1.823 + 0	1.412 + 0	5.689 - 1	2.331 - 1	3.865 - 1	5.580 - 1	2.406 - 8	8.299 - 9	5.278 - 9	2.203 - 4	4.800 - 5	4.342 + 7	1.274 - 3	1.262 + 3	1.579 - 6	1.174 - 5	5.681 - 7	8.268 - 8	6.522 - 9	2.855 - 9	2.422 - 9	1.072 - 9	8.279 - 8	9.311 - 7	3.677 - 5	1.189 - 3	8.175 - 3	9.782 - 1	7.575 - 3	1.938 - 3	4.644 - 4	7.335 - 5	4.762 - 6	1.531 - 6	1.745 - 6	9.409 - 7	3.756 - 7	2.716 - 7	2.615 - 7	1.714 - 7	6.733 - 8							
8	4.857 - 1	3.622 + 0	8.829 - 1	5.383 + 1	3.097 + 1	1.428 + 4	4.026 + 5	2.580 + 4	5.072 + 7	1.839 + 6	6.571 + 3	1.296 + 4	1.893 + 3	8.224 + 1	5.740 - 1	1.248 + 1	2.523 + 0	3.215 + 0	2.247 + 0	5.328 - 1	8.264 - 2	1.792 - 9	3.045 - 8	1.876 - 8	9.276 - 6	2.809 - 4	1.935 - 5	4.096 - 2	1.601 - 3	6.178 - 6	1.318 - 5	2.086 - 6	9.834 - 8	1.765 - 8	3.893 - 9	3.902 - 9	4.143 - 9	1.077 - 9	1.686 - 7	8.134 - 7	7.957 - 5	1.328 - 5	9.208 - 3	9.760 - 1	8.017 - 1	3.220 - 3	3.5369 - 4	1.293 - 4	1.379 - 5	2.354 - 6	2.266 - 6	1.912 - 6	8.921 - 7	3.726 - 7	5.250 - 7	2.183 - 7							
9	1.209 - 2	3.067 + 0	5.501 + 0	1.365 + 0	2.921 - 7	1.294 - 7	1.412 - 4	1.482 - 3	9.916 - 3	9.747 - 1	7.722 - 3	6.622 - 3	3.979 - 4	4.187 - 4	4.298 - 5	4.763 - 6	2.697 - 6	2.480 - 6	1.559 - 6	7.022 - 7	3.286 - 7	1.433 - 9	2.743 - 9	2.830 - 8	2.163 - 7	1.421 - 5	3.569 - 4	5.128 - 7	3.826 - 2	1.936 - 3	5.276 - 6	1.138 - 5	5.596 - 6	9.277 - 8	2.520 - 9	4.630 - 8	9.879 - 9	1.150 - 9	4.426 - 9	4.911 - 9	4.972 + 1	3.552 + 2	2.178 + 4	5.101 + 5	6.826 + 2	4.736 + 7	2.226 + 6	5.624 + 3	1.123 + 4	5.108 + 3	7.819 + 1	1.958 + 0	3.313 + 1	6.500 + 0	6.949 - 1	2.452 + 0	2.492 + 0						
10	1.781 - 2	4.464 - 1	8.231 + 0	7.992 + 0	3.881 - 9	4.017 - 9	2.190 - 9	5.217 - 9	5.699 - 9	5.138 - 7	9.750 - 7	2.006 - 4	1.765 - 3	9.812 - 3	9.746 - 1	6.864 - 3	3.102 - 3	6.397 - 2	4.251 - 1	4.520 - 4	8.734 - 6	3.403 - 6	2.955 - 6	2.177 - 6	1.113 - 6	1.781 - 2	4.464 - 1	8.231 + 0	7.992 + 0	1.033 + 0	2.715 + 1	1.498 + 3	2.927 + 4	6.503 + 5	2.561 + 4	4.383 + 7	2.592 + 6	8.176 + 3	5.728 + 3	1.120 + 4	1.511 + 1	4.581 + 1	3.843 + 1	2.858 + 1	1.147 + 0	2.330 - 1	3.881 - 9	4.017 - 9	1.554 - 8	9.171 - 7	1.918 - 5	4.563 - 4	1.928 - 5	3.543 - 2	2.253 - 3	7.652 - 6	5.780 - 6	1.220 - 5	1.779 - 8	5.836 - 8	5.303 - 8	4.278 - 8	1.864 - 9
11	1.288 - 2	1.378 - 2	3.129 + 0	1.530 + 1	1.399 - 9	7.278 - 9	1.830 - 9	1.059 - 8	2.111 - 8	4.826 - 8	7.915 - 7	1.006 - 5	2.417 - 4	2.218 - 3	9.011 - 3	9.755 - 1	5.432 - 3	3.744 - 3	6.501 - 4	3.050 - 4	8.058 - 5	1.555 - 5	4.408 - 6	3.091 - 6	2.632 - 6	1.399 - 9	7.278 - 9	6.043 - 9	1.593 - 1	3.817 - 3	3.692 - 3	3.924 + 4	7.999 + 5	1.413 + 5	4.042 + 7	2.828 + 6	2.060 + 4	3.358 + 2	1.982 + 4	6.242 + 1	1.356 + 2	9.867 + 0	5.692 + 1	9.091 + 0	1.399 - 9	7.278 - 9	6.043 - 9	2.272 - 6	2.581 - 5	5.630 - 4	1.065 - 4	3.720 - 2	2.457 - 3	1.924 - 5	3.376 - 7	2.147 - 5	7.292 - 8	1.711 - 7	1.345 - 8	8.390 - 8	1.451 - 8		
12	1.421 - 3	8.765 - 2	1.934 - 1	9.232 + 0	4.169 - 9	1.185 - 8	1.353 - 9	9.032 - 9	3.137 - 8	9.207 - 8	7.742 - 8	5.011 - 7	7.3068 - 5	2.826 - 4	2.816 - 3	7.432 - 3	9.774 - 1	3.447 - 3	4.582 - 3	6.437 - 4	3.517 - 4	1.098 - 4	2.512 - 4	5.647 - 6	3.464 - 6	1.421 - 3	8.765 - 2	1.934 - 1	9.232 + 0	2.113 + 0	2.492 + 1	2.465 + 1	2.492 + 1	3.631 + 4	8.958 + 5	3.516 + 5	3.757 + 7	2.798 + 6	6.173 + 4	4.464 + 3	3.059 + 4	5.732 + 2	1.900 + 2	4.501 + 0	6.530 + 1	4.169 - 9	1.185 - 8	1.273 - 8	1.234 - 7	3.131 - 6	4.203 - 5	6.328 - 4	2.658 - 4	3.043 - 2	2.430 - 3	5.756 - 5	4.472 - 6	3.295 - 5	6.646 - 7	2.372 - 7	6.058 - 9	9.481 - 8	
13	7.313 - 6	2.132 - 2	9.616 - 2	5.695 - 9	3.341 - 8	6.350 - 8	3.555 - 7	3.605 - 9	3.757 - 8	5.755 - 5	3.232 - 4	3.664 - 3	5.032 - 3	9.796 - 1	1.463 - 3	5.690 - 3	6.033 - 4	3.888 - 4	1.403 - 4	3.789 - 5	9.619 - 6	1.008 - 8	1.587 - 8	3.377 - 8	1.309 - 8	1.032 - 6	2.327 - 6	7.969 - 5	6.250 - 4	4.701 - 4	2.886 - 2	2.104 - 3	1.660 - 4	3.507 - 5	4.692 - 5	2.083 - 6	1.509 - 7	9.660 - 8	3.987 - 9	2.017 - 8	7.786 - 8	1.457 - 7	7.211 - 7	3.096 - 8	2.196 - 6	9.060 - 5	3.637 - 4	4.782 - 3	3.288 - 3	9.807 - 1	1.105 - 4	7.222 - 3	5.352 - 4	4.210 - 4	1.666 - 4	4.5282 - 5							
14	1.934 - 4	1.335 - 4	1.760 - 1	6.998 - 2	3.744 - 9	1.785 - 8	2.651 - 8	4.416 - 8	1.049 - 8	2.983 - 6	9.968 - 7	1.563 - 4	5.080 - 4	6.441 - 4	2.838 - 2	1.430 - 3	4.459 - 4	1.244 - 4	6.585 - 5	3.933 - 6	9.271 - 9	1.934 - 4	1.335 - 4	1.760 - 1	6.998 - 2	3.744 - 9	1.785 - 8	2.651 - 8	4.416 - 8	1.049 - 8	2.983 - 6	9.968 - 7	1.563 - 4	5.080 - 4	6.441 - 4	2.838 - 2	1.430 - 3	4.459 - 4	1.244 - 4	6.585 - 5	3.933 - 6	9.271 - 9	3.987 - 9	2.017 - 8	7.786 - 8	1.457 - 7	7.211 - 7	3.096 - 8	2.196 - 6	9.060 - 5	3.637 - 4	4.782 - 3	3.288 - 3	9.807 - 1	1.105 - 4	7.222 - 3	5.352 - 4	4.210 - 4	1.666 - 4	4.5282 - 5			
15	3.375 - 4	3.111 - 3	3.287 - 2	7.994 - 2	2.695 - 9	1.108 - 8	6.148 - 8	1.010 - 7	4.841 - 7	5.637 - 7	3.766 - 9	8.988 - 6	1.192 - 4	4.378 - 4	6.161 - 3	3.152 - 4	9.786 - 1	5.918 - 4	9.389 - 3	3.424 - 4	4.511 - 4	1.892 - 4	3.375 - 4	3.111 - 3	3.287 - 2	7.994 - 2	2.695 - 9	1.108 - 8	6.148 - 8	1.010 - 7	4.841 - 7	5.637 - 7	3.766 - 9	8.988 - 6	1.192 - 4	4.378 - 4	6.161 - 3	3.152 - 4	9.786 - 1	5.918 - 4	9.389 - 3	3.424 - 4	4.511 - 4	1.892 - 4	2.628 + 1	3.952 + 1	1.536 + 2	6.124 + 0	1.231 + 2	7.537 + 3	4.737 + 2	4.358 + 5	4.144 + 5	9.204 + 5	3.605 + 7	6.457 + 5	1.204 + 6	3.458 + 5	9.232 + 4	4.599 + 3			
16	4.234 - 4	8.160 - 4	7.144 - 3	1.199 - 1	6.027 - 2	2.845 - 8	1.172 - 7	1.523 - 7	9.688 - 7	2.771 - 7	6.858 - 8	2.256 - 5	1.424 - 4	5.602 - 4	7.721 - 3																																																

G.3 Coefficients d'Einstein pour les transitions rovibrationnelles de CO₂

ν_0	ν'	ν''	$A_{\nu'\nu''}$	ν_0	ν'	ν''	$A_{\nu'\nu''}$	ν_0	ν'	ν''	$A_{\nu'\nu''}$
471.5112	20003	11101	5.37E-02	2062.0987	11101	00001	1.02E+00	3568.2151	20013	10002	7.00E+02
479.8980	13302	12201	3.89E-01	2063.7086	21101	10001	6.14E+00	3571.1402	10012	00001	5.80E+02
508.1663	12202	11101	6.60E-01	2064.1365	13301	02201	2.21E+00	3580.3249	11112	01101	4.15E+02
510.3208	21103	20002	3.69E+00	2065.8680	12201	01101	7.68E-01	3587.5496	10011	00001	7.03E+02
526.4759	11102	10001	1.87E+00	2075.4444	22202	11102	9.23E-01	3589.0641	10021	00011	1.54E+03
535.8935	11102	10001	7.87E+00	2076.8559	11101	00001	1.24E+00	3589.6507	20012	10001	6.13E+02
542.2202	21102	20001	1.33E+01	2093.3448	12201	01101	7.81E-01	3591.2510	10012	00001	5.05E+02
544.2858	11102	10001	5.74E+00	2094.8044	20001	01101	2.19E-01	3608.5590	10011	00001	6.84E+02
557.7860	14402	05501	1.84E+01	2102.1184	20001	01101	1.74E-01	3612.8408	10012	00001	4.46E+02
561.1210	12202	03301	1.64E+01	2107.0838	13301	02201	1.46E+00	3621.2910	20011	10001	1.31E+03
564.9089	20002	11101	4.77E+00	2110.8285	20001	01101	2.36E-01	3621.5629	20012	10002	8.09E+02
568.9822	13302	04401	1.98E+01	2112.4878	11101	10001	4.48E+00	3623.3862	21112	11102	7.84E+02
573.6826	13302	04401	2.27E+01	2119.0225	14401	03301	2.41E+00	3625.1648	21111	11101	1.35E+03
576.5960	11102	02201	1.74E+01	2120.5053	22201	11101	2.25E+00	3632.9103	10011	00001	7.79E+02
578.6313	21102	12201	1.62E+01	2129.7559	20001	01101	2.15E-01	3638.0646	10011	00001	4.49E+02
579.1417	20002	11101	6.33E+00	2131.8047	30002	11102	2.36E-01	3639.2199	11111	01101	7.51E+02
581.3891	22203	13302	4.43E+01	2136.5075	21101	02201	8.55E-01	3641.5714	12211	02201	7.42E+02
581.7760	12202	03301	2.15E+01	2148.2407	30001	11101	7.46E-01	3641.6762	13311	03301	7.39E+02
585.3282	12202	03301	2.50E+01	2157.6753	10012	10001	8.90E+00	3645.4349	20012	10002	7.66E+02
586.8501	11102	02201	2.26E+01	2165.5406	21101	02201	4.92E-01	3656.8291	21112	11102	7.19E+02
594.2873	20002	11101	7.37E+00	2167.9430	21101	10002	1.24E+00	3659.2723	02211	00001	0.00E+00
595.6752	21103	12202	5.57E+01	2170.8490	11112	11101	8.43E+00	3667.0644	20012	10002	1.01E+03
596.4419	21103	12202	4.94E+01	2180.6991	20012	20001	1.59E+01	3667.5471	10021	00011	1.48E+03
597.0518	10002	01101	9.00E+00	2182.4803	20013	20002	2.01E+01	3675.1327	10011	00001	5.53E+02
597.3385	11102	02201	2.29E+01	2194.1150	22201	03301	5.23E-01	3675.6934	11121	01111	1.49E+03
599.0230	20003	11102	2.17E+01	2205.2967	10012	10001	1.66E+01	3676.7083	30012	20002	1.51E+03
599.2747	11102	02201	2.81E+01	2215.2638	21101	10002	5.82E-01	3676.7390	20011	10001	9.67E+02
601.5712	10002	01101	8.82E+00	2224.6565	10012	10001	1.74E+01	3677.7082	21111	11101	1.11E+03
603.1872	30003	21102	1.92E+01	2224.9910	01131	01121	0.00E+00	3679.5500	30013	20003	8.96E+02
607.5550	20003	11102	2.48E+01	2225.0240	05511	05501	1.39E+04	3682.0925	31113	21103	8.62E+02
607.5575	10002	01101	1.27E+01	2227.8102	13312	13302	1.39E+04	3683.8125	11111	01101	6.13E+02
607.9745	20002	11101	1.17E+01	2229.6511	21113	21103	1.38E+04	3684.3193	31112	21102	1.49E+03
608.8285	10012	01111	1.34E+01	2230.2229	21112	21102	1.35E+04	3687.4743	12211	02201	6.46E+02
609.5860	10002	01101	9.48E+00	2236.6624	00031	00021	6.07E+04	3692.4267	20012	10002	8.92E+02
610.9915	20003	11102	3.25E+01	2236.6784	04411	04401	1.41E+04	3692.9025	20011	10001	1.42E+03
611.2204	30004	21103	4.36E+01	2238.5703	12211	12201	1.38E+04	3693.3460	10011	00001	6.47E+02
615.8969	20003	11102	2.90E+01	2239.2971	12212	12202	1.41E+04	3700.2948	21112	11102	8.35E+02
617.3497	10002	01101	1.67E+01	2240.5362	20013	20003	1.41E+04	3702.0829	11111	01101	6.22E+02
618.0283	10002	01101	1.33E+01	2240.7566	20011	20001	1.36E+04	3703.1568	31111	21101	1.86E+03
619.8238	21103	20003	4.37E+02	2242.3228	20012	20002	1.38E+04	3703.5104	22212	12202	8.17E+02
630.7103	11102	10002	3.30E+02	2242.8071	02211	02201	1.52E+04	3704.1117	23312	13302	8.06E+02
633.0969	21103	20003	4.43E+02	2245.2719	10011	10001	1.48E+04	3705.9450	30011	20001	1.68E+03
634.8641	11112	10012	3.29E+02	2245.4953	10012	10002	1.36E+04	3711.4762	20011	10001	1.21E+03
635.1401	12202	11102	1.33E+02	2248.3559	03311	03301	1.44E+04	3712.4120	23311	13301	1.44E+03
636.7508	01111	00011	2.12E+02	2248.3610	01121	01111	2.87E+04	3713.7201	21111	11101	1.33E+03
637.7635	13302	12202	1.84E+02	2250.6047	11111	11101	1.41E+04	3713.8093	22211	12201	1.40E+03
640.5478	22203	21103	1.67E+02	2250.6941	11112	11102	1.44E+04	3714.7819	10011	00001	7.28E+02
642.3118	11102	10002	3.09E+02	2250.7980	02211	02201	1.49E+04	3723.2486	11111	01101	7.38E+02
643.3290	01101	00001	2.30E+02	2253.0460	10012	10002	1.38E+04	3724.1327	15511	05501	7.91E+02
643.6530	02201	01101	1.10E+02	2253.4420	10011	10001	1.51E+04	3725.5253	20011	10002	1.54E+01
644.4065	11102	10002	2.81E+02	2254.3798	01111	01101	1.57E+04	3726.3964	14411	04401	7.84E+02
644.6333	21102	20002	3.51E+02	2260.0491	02211	02201	1.47E+04	3726.6466	12211	02201	7.62E+02
645.1047	23303	22203	2.24E+02	2260.0609	00021	00011	2.93E+04	3727.3590	13311	03301	7.75E+02
645.7440	01101	00001	2.23E+02	2261.9097	10012	10002	1.46E+04	3799.4844	30012	20003	2.53E+01
646.0830	02201	01101	1.10E+02	2261.9659	03331	03321	0.00E+00	3814.2522	20011	10002	1.63E+01
647.0618	11102	10002	3.45E+02	2262.4530	01111	01101	1.55E+04	3856.6580	30003	00001	1.86E-01
647.7121	12202	11102	1.38E+02	2262.8481	10011	10001	1.44E+04	3858.1058	21111	11102	6.16E+00
648.4780	01101	00001	2.30E+02	2265.2792	00031	00021	0.00E+00	3980.5817	01121	02201	5.32E-02
648.7852	02201	01101	1.10E+02	2265.9713	00011	00001	1.55E+04	3987.5950	30002	00001	8.16E-02
649.0867	03301	02201	1.64E+02	2271.7599	01111	01101	1.45E+04	4005.9455	00021	01101	1.37E-02
649.4090	04401	03301	2.17E+02	2274.0884	00011	00001	1.54E+04	4416.1490	31104	00001	3.24E-05
649.8874	05501	04401	2.69E+02	2274.3720	02231	02221	0.00E+00	4591.1167	31103	00001	4.22E-04
649.9549	12202	11102	1.29E+02	2274.4217	06611	06601	1.56E+04	4614.7788	01121	01101	2.40E+00
652.5520	12202	11102	1.46E+02	2275.8424	14411	14401	1.53E+04	4639.5016	00021	00001	2.31E+00
654.8694	01111	00011	2.43E+02	2277.1728	22211	22201	1.51E+04	4655.2040	00021	00001	1.28E+00
655.2600	02211	01111	1.21E+02	2277.2612	10031	10021	0.00E+00	4673.7365	22213	02201	4.44E+00
655.6006	13302	12202	2.06E+02	2277.3385	10032	10022	0.00E+00	4685.7762	30014	10002	7.51E+00
655.6414	03311	02211	1.79E+02	2277.9842	30011	30001	1.49E+04	4687.7961	30014	10001	4.84E-01
657.3310	01101	00001	2.57E+02	2278.3874	14412	14402	1.56E+04	4692.1790	20013	00001	4.45E+00
657.6911	14402	13302	2.65E+02	2280.6180	22212	22202	1.52E+04	4708.5263	21113	01101	3.56E+00
657.7532	02201	01101	1.27E+02	2281.6742	22213	22203	1.55E+04	4722.6495	32214	12202	2.51E+01
659.2815	15502	14402	3.23E+02	2282.7286	04411	04401	1.59E+04	4733.5180	23313	03301	9.60E+00
659.7057	01101	00001	1.28E+02	2283.2960	30014	30004	1.55E+04	4735.6110	40015	20003	3.35E+01
661.1353	13301	12201	1.91E+02	2283.4871	00011	00001	1.51E+04	4743.6967	21113	01101	1.11E+01
662.3734	01101	00001	2.52E+02	2283.5766	30012	30002	1.48E+04	4748.0656	20013	00001	2.26E+00
662.7676	02201	01101	1.25E+02	2284.3739	12211	12201	1.57E+04	4753.4534	31102	00001	6.45E-04
663.1711	12201	11101	1.35E+02	2285.3738	30013	30003	1.50E+04	4755.7069	31114	02201	2.19E+01
663.1870	03301	02201	1.86E+02	2286.7994	03321	03311	3.18E+04	4768.5544	22213	02201	8.92E+00
663.6030	04401	03301	2.46E+02	2286.8007	01131	01121	3.02E+04	4784.6810	20023	00011	1.11E+01
664.7291	01101	00001	2.53E+02	2287.8036	05511	05501	1.59E+04	4786.7006	31113	11101	1.12E+01
665.1139	02201	01101	1.27E+02	2287.1097	12212	12202	2.57E+04	4790.5720	30014	10002	1.68E+01
665.5090	03301	02201	1.88E+02	2288.3898	13311	13301	1.56E+04	4791.5598	20013	00001	1.06E+01
667.0312	11101	10001	3.02E+02	2289.0771	11121	11111	1.34E+04	4807.6945	21113	01101</	

668.5585	22202	21102	1.69E+02	2290.6123	20012	20002	1.55E+04	4871.4461	21112	01101	1.89E+01
668.8132	05501	04401	3.11E+02	2290.6805	13312	13302	1.59E+04	4887.3907	20012	00001	2.00E+01
669.1487	06601	05501	3.71E+02	2290.9719	10011	10001	1.54E+04	4887.9850	12212	00301	0.00E+00
669.4795	07701	06601	4.30E+02	2293.4089	21112	21102	1.54E+04	4896.1927	21112	01101	2.41E+01
675.8466	11111	10011	3.67E+02	2293.6104	21113	21103	1.58E+04	4904.8601	20012	00001	2.71E+01
678.9024	12201	11101	1.67E+02	2294.8793	10012	10002	1.44E+04	4910.6054	20022	00011	5.72E+01
680.0533	14401	13301	2.89E+02	2295.0411	01121	01111	3.24E+04	4912.1600	40014	20003	7.24E+01
681.3863	12201	11101	2.00E+02	2295.0453	03311	03301	1.62E+04	4920.2114	32213	12202	4.65E+01
681.4906	13301	12201	2.27E+02	2296.8471	11111	11101	1.60E+04	4922.5519	40013	20002	1.31E+02
683.1743	21101	20001	4.37E+02	2299.2137	04411	04401	1.62E+04	4925.0130	20011	00001	8.41E+00
683.4954	11101	10001	4.17E+02	2299.2398	02221	02211	3.24E+04	4928.9159	21112	01101	2.13E+01
683.8689	12201	11101	1.64E+02	2299.2519	00031	00021	4.97E+04	4931.0863	31113	11102	5.03E+01
686.0712	11101	10001	4.57E+02	2299.4138	11112	11102	1.61E+04	4937.3120	40012	20001	7.24E+01
688.6716	11101	10001	4.03E+02	2301.0534	12211	12201	1.59E+04	4939.3510	20012	00001	2.62E+01
696.6890	22201	21101	2.09E+02	2301.7996	01111	01101	1.74E+04	4941.4884	23312	03301	2.24E+01
698.9488	10001	01101	1.26E+01	2301.9081	10021	10011	3.19E+04	4942.5088	30013	10002	5.60E+01
703.4701	10001	01101	2.23E+01	2302.3714	10022	10012	3.22E+04	4946.8194	31112	11101	5.21E+01
703.5362	21101	20001	5.84E+02	2302.5246	20011	20001	1.58E+04	4953.4009	22212	02201	2.38E+01
707.8388	20001	11101	4.83E+01	2302.9628	12212	12202	1.61E+04	4959.6672	30012	10001	5.83E+01
709.3730	10001	01101	1.14E+01	2305.2563	20013	20003	1.61E+04	4965.3849	21112	01101	2.57E+01
710.7696	10011	01111	1.68E+01	2306.6919	20012	20002	1.57E+04	4976.1442	30012	10002	1.47E+01
711.2983	10001	01101	1.88E+01	2306.7409	11112	11102	1.60E+04	4977.8350	20012	00001	2.98E+01
712.5108	20002	11102	1.75E+01	2307.3832	02211	02201	1.65E+04	4991.3531	30011	00001	1.53E+01
713.4590	20001	11101	5.07E+01	2307.3893	00021	00011	3.31E+04	4993.5619	30011	10001	3.15E+01
713.5031	20001	11101	2.87E+01	2309.2893	10011	10001	1.63E+04	5013.7801	21111	01101	1.50E+01
720.2800	20001	11101	4.52E+01	2311.6676	03311	03301	1.65E+04	6028.4811	20021	00011	3.05E+01
720.8043	10001	01101	1.85E+01	2311.7010	01121	01111	3.29E+04	5028.8123	22211	02201	1.49E+01
721.5841	10001	01101	1.11E+01	2311.7150	10012	10002	1.63E+04	5042.5825	20011	00001	5.55E+00
724.1978	11101	02201	4.49E+01	2313.7726	11111	11101	1.62E+04	5061.7781	12211	00001	0.00E+00
724.4244	30001	21101	6.94E+01	2314.0483	00011	00001	1.67E+04	5062.4432	30012	10002	1.16E+01
724.5473	20002	11102	1.63E+01	2315.1470	02211	02201	1.53E+04	5064.6737	21111	01101	7.81E+00
724.9188	30002	21102	3.57E+01	2315.2348	11112	11102	1.64E+04	5068.9300	20011	00001	7.56E+00
732.2557	11101	02201	3.79E+01	2317.3185	10011	10001	1.62E+04	5091.2052	31112	11102	1.25E+01
733.5063	21101	12201	6.17E+01	2318.9644	10012	10002	1.57E+04	5099.6605	20011	00001	9.82E+00
738.6730	20002	11102	1.40E+01	2319.7377	01111	01101	1.69E+04	5114.8966	30011	10001	2.26E+01
739.8301	11101	02201	2.68E+01	2322.4360	00011	00001	1.68E+04	5123.1961	21111	01101	1.18E+01
739.9134	12201	03301	4.56E+01	2324.1406	02211	02201	1.62E+04	5126.9731	31111	11101	2.90E+01
739.9474	21101	12201	8.68E+01	2324.1826	00021	00011	3.37E+04	5139.4024	22211	02201	1.37E+01
741.7243	11101	02201	3.98E+01	2326.5976	10011	10001	1.63E+04	5151.3812	23311	03301	1.23E+01
748.1330	12201	03301	5.31E+01	2327.4325	10012	10002	1.67E+04	5168.5989	01121	00001	2.47E-02
748.5299	20002	11102	8.52E+00	2327.5809	01111	01101	1.59E+04	5217.6726	30011	10002	1.01E+00
754.3339	21102	12202	3.39E+01	2332.1123	00011	00001	1.74E+04	5247.8323	10022	01101	5.18E-03
755.1458	22201	13301	8.78E+01	2336.6324	01111	01101	1.71E+04	5291.1322	02221	01101	1.50E-02
757.4786	12201	03301	4.13E+01	2340.0137	00011	00001	1.73E+04	5315.7132	01121	00001	3.29E-02
761.0793	30003	21103	1.14E+01	2349.1429	00011	00001	1.75E+04	5584.3931	00031	10001	5.80E-01
765.6407	13301	04401	3.16E+01	2367.0824	10011	10002	3.76E+00	5687.1690	00031	10002	3.96E-01
767.2917	22202	13302	3.72E+01	2415.7075	10011	10002	7.49E+00	5858.0280	10022	00001	1.22E-01
770.5008	13301	04401	4.27E+01	2428.5174	20011	20002	7.56E+00	5951.6040	30014	00001	1.83E-02
771.2656	11101	10002	2.28E+01	2429.3736	10011	10002	7.02E+00	5959.9560	10021	00001	1.02E-01
781.7408	14401	05501	4.36E+01	2429.4679	20012	20003	6.72E+00	5972.5401	32214	02201	1.38E-01
789.8120	11101	10002	2.82E+01	2458.1584	11111	11102	2.00E+00	5993.5860	30014	00001	1.24E-01
789.9136	11101	10002	9.80E+00	2464.9808	21103	01101	7.57E-01	5998.5697	40015	10002	2.64E-01
790.9889	21102	20003	3.71E+01	2500.7600	20003	00001	7.54E-01	6020.7970	31114	01101	1.07E-01
791.4476	11101	10002	1.72E+01	2524.2481	20003	00001	1.50E-01	6075.9803	30014	00001	6.58E-02
803.7264	12201	11102	3.33E+00	2588.1821	20002	00001	1.26E+00	6088.2180	31113	01101	2.94E-01
828.2546	12201	11102	2.16E+00	2614.2477	20002	00001	1.37E+00	6119.6230	30013	00001	2.49E-01
829.5290	21101	20002	1.31E+01	2618.6436	21102	01101	1.20E+00	6127.7830	30013	00001	7.19E-01
857.1932	13301	12202	1.92E+00	2641.2404	20002	00001	3.70E-01	6149.3647	41114	11102	1.55E+00
864.6658	20001	11102	3.27E-01	2757.1777	20001	00001	2.17E-01	6170.1019	32213	02201	5.39E-01
883.1446	01111	11101	1.45E+01	2775.5577	20001	00001	7.67E-02	6175.1187	40014	10002	1.52E+00
898.5476	02211	12201	1.37E+01	2791.6377	21101	01101	2.15E-01	6175.9540	30013	00001	5.68E-01
910.6378	00021	10011	0.00E+00	3125.3044	30004	01101	3.47E-05	6196.1765	31113	01101	5.63E-01
913.4250	00011	10001	1.62E+01	3154.6318	22203	01101	6.63E-05	6205.5107	40013	10001	1.64E+00
915.6500	21101	12202	2.95E-01	3181.4640	21103	00001	1.12E-04	6227.9171	30013	00001	6.08E-01
917.6461	10011	20001	2.32E+01	3275.1633	30003	01101	2.01E-03	6241.9720	30012	00001	6.71E-01
927.1564	01111	11101	1.49E+01	3281.0169	21102	00001	1.23E-02	6243.6380	31112	01101	5.82E-01
941.6976	10012	20002	1.85E+01	3289.7012	21102	00001	4.51E-03	6254.5940	30012	00001	4.10E-01
955.8873	00031	10021	0.00E+00	3305.7084	31103	10002	3.80E-02	6298.1160	30012	00001	5.08E-01
958.5435	00021	10011	3.32E+01	3339.3560	21102	00001	9.42E-03	6308.2867	40013	10002	1.46E+00
960.9586	00011	10001	1.67E+01	3340.5345	22202	01101	2.74E-03	6346.2637	40012	10001	1.55E+00
963.9862	00011	10001	1.56E+01	3341.6589	23302	02201	8.92E-04	6347.8515	30012	00001	6.34E-01
965.6345	00021	10011	0.00E+00	3365.2691	31102	10001	2.34E-02	6356.2954	31112	01101	6.12E-01
966.2689	00011	10001	1.11E+01	3396.8949	30002	01101	4.74E-04	6359.2568	32212	02201	5.91E-01
1017.6593	00011	10002	8.17E+00	3398.2186	21113	11101	2.08E+00	6363.6240	30011	00001	1.72E-01
1023.6999	01111	11102	9.94E+00	3450.9018	13312	03301	2.54E+06	6387.8675	41101	00001	0.00E+00
1043.6387	10011	20002	2.60E+01	3460.4664	21113	11102	4.39E+02	6503.0809	30011	00001	8.59E-02
1057.3651	00031	10022	0.00E+00	3465.4391	20013	10001	6.17E+00	6532.6537	40011	10001	3.05E-01
1060.4847	00021	10012	3.30E+01	3473.7120	12212	02201	2.53E+02	6536.4490	31111	01101	1.38E-01
1063.7346	00011	10002	1.86E+01	3482.2379	20013	10002	3.85E+02	6537.9588	11122	00001	1.77E-03
1064.4737	10012	20003	2.99E+01	3482.6933	10022	00011	3.82E+02	6562.4414	32211	02201	1.73E-01
1066.2409	11112	21103	3.15E+01	3482.8307	21112	11101	3.32E+07	6679.7056	11121	00001	4.58E-03
1067.7271	00011	10002	1.65E+01	3490.3956	10012	00001	4.38E+02	6745.1119	01131	01101	2.43E+00
1071.5421	01111	11102	1.81E+01	3496.1413	23313	13302	7.31E+02	6780.2104	00031	00001	2.34E+00
1072.6871	00011	10002	1.64E+01	3497.2886	30001	01101	0.00E+00	6870.7999	11132	11102	2.44E+00
1074.2502	02211	12202	1.75E+01	3498.7540	11112						

1896.5380	11102	00001	3.91E-02	3528.0571	13312	03301	3.98E+02	7901.4790	21122	00001	6.45E-04
1901.7370	11102	00001	1.23E-01	3529.9812	22201	01101	6.26E-03	7920.8380	40011	00001	3.81E-04
1905.4911	13302	02201	4.10E-02	3531.8346	20013	10002	9.11E+02	7981.1860	10032	00001	5.11E-02
1916.6931	11102	00001	1.12E-01	3533.9465	11122	01111	7.75E+02	8089.0280	10031	00001	1.64E-01
1917.6422	12202	01101	3.23E-02	3538.7774	11112	01101	5.17E+02	8103.5857	20033	10002	1.64E-01
1932.4701	11102	00001	8.87E-02	3539.0167	20012	10001	6.43E+02	8120.1090	10032	00001	1.24E-01
1951.1717	21102	10001	1.73E-01	3542.6043	21113	11102	7.39E+02	8135.8900	11132	01101	1.08E-01
1996.5898	20002	01101	2.09E-02	3543.0949	40002	11102	0.00E+00	8192.5507	10032	00001	1.00E-01
2003.2462	03301	00001	0.00E+00	3549.2284	20013	10002	6.37E+02	8220.3640	10031	00001	1.12E-01
2003.7632	20002	01101	1.53E-03	3550.7156	30012	20001	5.86E+02	8231.5607	20032	10002	1.69E-01
2004.2245	21102	02201	1.00E-02	3552.8534	12212	02201	4.12E+02	8243.1687	20031	10001	2.25E-01
2005.4462	11101	00001	4.88E-01	3555.9090	21112	11101	5.14E+02	8254.6874	12231	02201	1.48E-01
2023.8734	21102	10002	1.19E+00	3556.7739	30013	20002	1.03E+03	8276.7600	11131	01101	1.48E-01
2037.0933	11101	00001	1.18E+00	3557.7167	30001	01101	1.51E-03	8293.9512	10031	00001	1.46E-01
2049.3388	11101	00001	1.04E+00	3558.7049	11112	01101	4.98E+02	9388.9940	20033	00001	1.30E-03
2051.7864	12201	01101	7.36E-01	3563.3235	20012	10001	6.41E+02	9478.1290	21132	01101	7.38E-03
2053.9477	21102	10002	1.28E+00	3566.0693	10022	00011	7.90E+02	9516.9690	20032	00001	7.91E-03
								9631.3530	20031	00001	2.93E-03

Tab. G.30 – Probabilités de transition pour les transitions rovibrationnelles de CO₂ incluses dans la base de données HITRAN1996 [35]

Bibliographie

- [1] Laux C. O., “*Optical Diagnostics and Radiative Emission of Air Plasmas*”, Thèse de Doctorat, Stanford University, HTGL Report No. T-288, Aug. 1993.
- [2] Chauveau S., “*Constitution de Bases de Données Spectroscopiques Relatives à un Plasma d’Air: Application au Calcul de Transferts Radiatifs*”, Thèse de Doctorat, École Centrale de Paris, Feb. 2001.
- [3] Michaud F., Roux F., Davis S. P., Nguyen A. D., Laux C. O., “High-Resolution Fourier Spectrometry of the N₂⁺ Ion”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 203, pp. 1–8, 2000.
- [4] Engleman R. J., Rouse P. E., Peek H. M., Baiamonte V. D., “*Beta and Gamma Band Systems of Nitric Oxide*”, Tech. Rep. LA-4364 UC-34, PHY-SICS TID-4500, Los Alamos Scientific Laboratory of the University of California, 1970.
- [5] Engleman R. J., “The $\Delta v = 0$ and +1 Sequence Bands of the CN violet System Observed During the Flash Photolysis of BrCN”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 49, pp. 106–116, 1974.
- [6] Ito H., Ozaki Y., Suzuki K., Kondow T., Kuchitsu K., “Analysis of the B²Σ⁺–A²Π_i Perturbations in the CN(B²Σ⁺–X²Σ⁺) Main Band System”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 127, pp. 283–303, 1988.
- [7] Prasad C. V. V., Bernath P. F., Frum C., Engleman R., “Fourier Transform Jet-Emission Spectroscopy of the B²Σ⁺–X²Σ⁺ Transition of CN”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 151, pp. 459–473, 1992.
- [8] Ito H., Kuchitsu K., Yamamoto S., Saito S., “Microwave Spectroscopy of the v=3–10 Levels of CN (X²Σ⁺)”, *Chemical Physics Letters*, Vol. 186, No. 6, pp. 539–546, 1991.
- [9] Prasad C. V. V., Bernath P. F., “Fourier Transform Jet-Emission Spectroscopy of the A²Π_j–X²Σ⁺ Transition of CN”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 156, pp. 327–340, 1992.
- [10] Phillips J. G., “Perturbations in the Swan System of the C₂ Molecule”, *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 28, pp. 233–242, 1968.
- [11] Boubert P., “*Méthodes Spectroscopiques Appliquées aux Plasmas et aux Milieux à Haute Enthalpie*”, Thèse de Doctorat, Faculté des Sciences de l’Université de Rouen, Sept. 1999.

- [12] Douay M., Nietmann R., Bernath P. F., "New Observations of the $A^1\Pi_u - X^1\Sigma_g^+$ Transition (Phillips System) of C_2 ", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 131, pp. 250–260, 1988.
- [13] Huber K. P., Herzberg G., "Molecular Spectra and Molecular Structure", Van Nostrand Reinhold Company, Vol. IV. Constants of Diatomic Molecules, 1979.
- [14] George T., Urban W., Le Floch A., "Improved Mass-Independent Dunham Parameters for the Ground State of CO and Calibration Frequencies for the Fundamental Band", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 165, pp. 500–505, 1994.
- [15] Prasad C. V. V., Bhale L., Paddy Reddy S., "The Third Positive ($b^3\Sigma^+ - a^3\Pi_r$) System of CO: Observation of the $v = 2$ Level of $b^3\Sigma^+$ ", *Journal of Molecular Spectroscopy*, Vol. 121, pp. 261–269, 1987.
- [16] Simmons J. D., Bass A. M., Tilford S. G., "The Fourth Positive System of Carbon Monoxide Observed in Absorption at High Resolution in the Vacuum Ultraviolet Region", *The Astrophysical Journal*, Vol. 155, pp. 345–358, 1969.
- [17] Kepa R., Rytel M., "The Ångström ($B^1\Sigma^+ - A^1\Pi$) System of the CO Molecule: New Observations and Analyses", *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.*, Vol. 26, pp. 3355–3362, 1993.
- [18] Sheehy J. A., Bauschlicher C. W. J., Langhoff S. R., Partridge H., "Theoretical Study of the Nitric-Oxide epsilon and 11000-Ångström Bands", *Chem. Phys. Lett.*, Vol. 225, No. 1–3, pp. 221–228, 1994.
- [19] Luque J., Crosley D. R., "Transition Probabilities and Electronic Transition Moments of the $A^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ and $D^2\Sigma^+ - X^2\Pi$ Systems of Nitric Oxide", *J. Chem. Phys.*, Vol. 111, No. 16, pp. 7405–7415, 1999.
- [20] Luque J., Crosley D. R., "Electronic Transition Moment for the $B^2\Pi - X^2\Pi$ System of NO", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 53, No. 2, pp. 189–200, 1995.
- [21] Cooper D. M., Kirby K., "Theoretical Study of Low-lying $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ States of CO. I. Potential Energy Curves and Dipole Moments", *J. Chem. Phys.*, Vol. 87, No. 1, pp. 424–432, 1987.
- [22] Kirby K., Cooper D. L., "Theoretical Study of Low-Lying $^1\Sigma^+$ and $^1\Pi$ States of CO. II. transition Dipole Moments, Oscillator Strengths, and Radiative Lifetimes", *J. Chem. Phys.*, Vol. 90, No. 9, pp. 4895–4902, 1989.
- [23] Peterson K. A., Claude Woods R., "Theoretical Dipole Moment Functions Involving the $a^3\Pi$ and $a^3\Sigma^+$ States of Carbon Monoxide", *J. Chem. Phys.*, Vol. 93, No. 7, pp. 5029–5035, 1990.
- [24] DeLeon R. L., "CO (A–X) Electric Dipole Moment", *J. Chem. Phys.*, Vol. 89, No. 1, pp. 20–24, 1988.
- [25] DeLeon R. L., "Erratum: CO (A–X) Electric Dipole Moment", *J. Chem. Phys.*, Vol. 91, No. 9, pp. 5859–5860, 1989.
- [26] Carlson T. A., Duric N., Erman P., Larsson M., "Correlation Between Perturbation and Collisional Transfers in the A, B, C and b States of CO as Revealed by High Resolution Lifetime Measurements", *Zeitschrift für Physik A*, Vol. 287, pp. 123–136, 1978.
- [27] Krupenie P. H., "The Band Spectrum of Carbon Monoxide", Tech. Rep. NSRDS-NBS 5, National Bureau of Standards, July 1966.

- [28] Slanger T. G., Black G., “Relative Electronic Transition Moments for the Triplet System ($d^3\Delta \rightarrow a^3\Pi$) of CO”, *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, Vol. 5, pp. 1988–1992, 1972.
- [29] Bauschlicher C. W. J., Langhoff S. R., Taylor P. R., “Theoretical Study of the Dissociation Energy and the Red and Violet band Systems of CN”, *The Astrophysical Journal*, Vol. 332, pp. 531–538, 1988.
- [30] Knowles P. J., Werner H.-J., Hay J., Cartwright D. C., “The $A^2\Pi - X^2\Sigma^+$ Red and $B^2\Sigma^+ - X^2\Sigma^+$ Violet Systems of the CN Radical: Accurate Multireference Configuration Interaction Calculations of The Radiative Transition Probabilities”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 89, No. 12, pp. 7334–7343, 1988.
- [31] Langhoff S. R., Bauschlicher C. W. J., Rendell A. P., Komornicki A., “Theoretical Study of the Radiative Lifetime of the $A^1\Pi_u$ State of C_2 ”, *J. Chem. Phys.*, Vol. 92, No. 11, pp. 6599–6603, 1990.
- [32] Bruna P. J., Wright J. S., “Theoretical Study of the Transition Probabilities of the Doubly-Excited States $E^1\Sigma_g^+$ of C_2 and $2^2\Sigma_g^+$ of C_2^+ ”, *J. Phys. Chem.*, Vol. 96, pp. 1630–1640, 1992.
- [33] Chabalowski C. F., Peyerimhoff S. D., “The Ballik-Ramsay, Mulliken, Deslandres-D’Azambuja and Phillips System in C_2 : A Theoretical Study of Their Electronic Transition Moments”, *Chemical Physics*, Vol. 81, pp. 52–72, 1983.
- [34] Kuznetsova L. A., “Electronic Transition Strengths for Diatomic Molecules”, *Spectroscopy Letters*, Vol. 20, No. 9, pp. 665–723, 1987.
- [35] Rothman L. S., Hawkins R. L., Wattson R. B., Gamache R. R., “Energy Levels, Intensities, and Linewidths of Atmospheric Carbon Dioxide Bands”, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 48, No. 5/6, pp. 537–566, 1992.

Annexe H

Courbes de Potentiel des Molécules de CO, CN, et C₂ Calculées d'Après la Méthode RKR

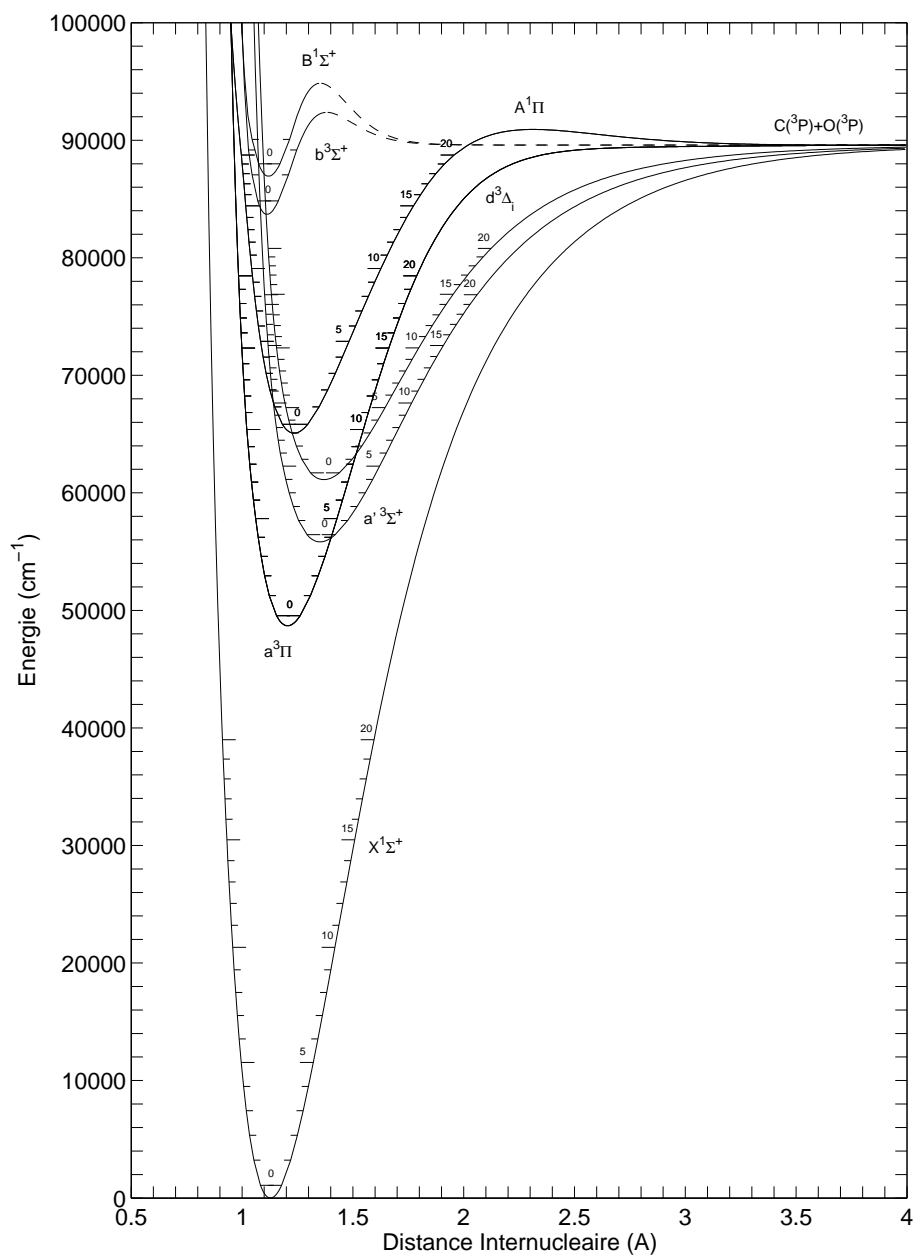


FIG. H.1 – Courbes de potentiel de la molécule CO

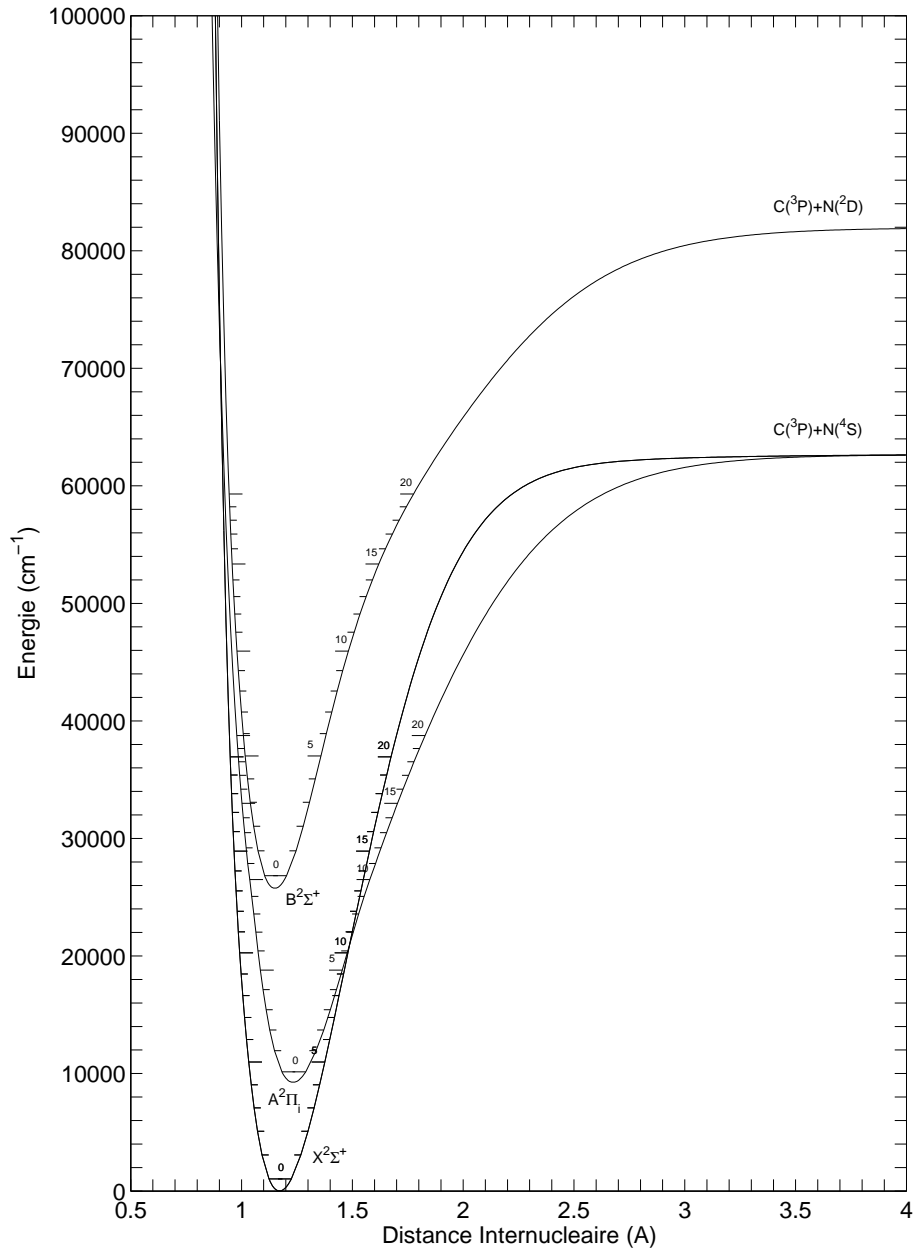
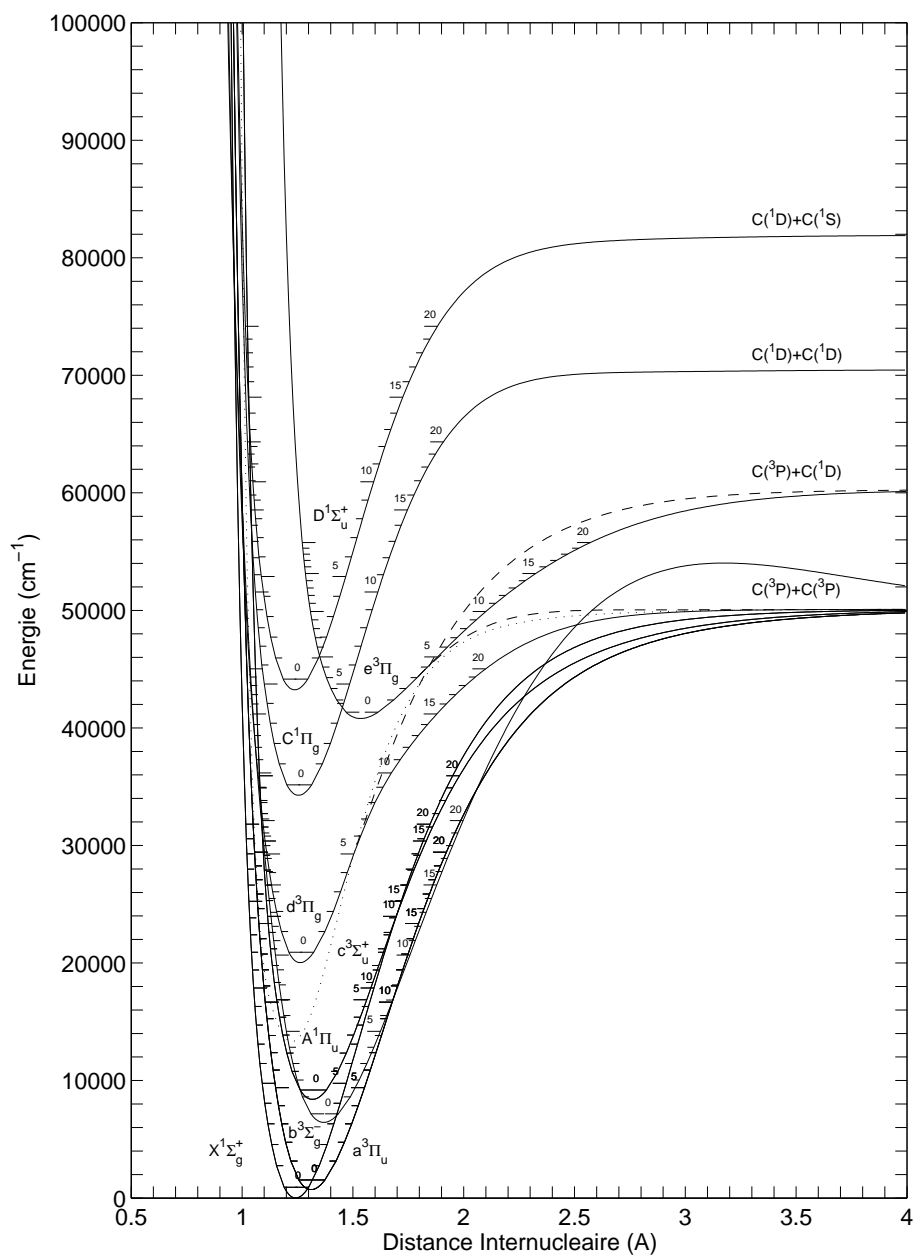


FIG. H.2 – Courbes de potentiel de la molécule CN

FIG. H.3 – Courbes de potentiel de la molécule C₂

Annexe I

Propriétés Chimiques et Radiatives d'Équilibre Pour un Plasma de Type Martien

I.1 Fractions molaires et densités des espèces pour un plasma de type Martien à l'équilibre chimique

	1000K	2000K	3000K	4000K	5000K	6000K	7000K	8000K	9000K	10000K
Fractions Molaires										
e ⁻	0.00E+00	9.99E-07	8.04E-07	1.79E-06	1.97E-05	1.24E-04	1.42E-03	7.82E-03	2.42E-02	5.90E-02
C	1.12E-43	1.79E-19	1.82E-11	1.86E-07	1.08E-04	8.91E-03	1.27E-01	2.78E-01	2.91E-01	2.52E-01
C ⁺	2.72E-93	5.93E-40	5.93E-22	2.97E-13	1.86E-08	2.96E-05	1.22E-03	7.34E-03	2.28E-02	5.50E-02
N	5.15E-23	1.56E-10	2.01E-06	1.99E-04	3.60E-03	1.76E-02	2.43E-02	2.09E-02	1.97E-02	1.88E-02
N ⁺	1.20E-88	9.31E-39	6.78E-22	7.93E-14	1.05E-09	3.54E-07	3.43E-06	1.50E-05	6.21E-05	2.00E-04
O	4.84E-14	5.68E-05	4.42E-02	3.76E-01	4.81E-01	4.91E-01	5.51E-01	6.28E-01	6.34E-01	6.11E-01
O ⁺	1.16E-75	1.53E-31	1.10E-16	4.48E-10	2.43E-07	1.19E-05	7.27E-05	3.46E-04	1.31E-03	3.70E-03
C ₂	2.21E-61	8.08E-29	4.08E-18	9.26E-13	7.79E-09	4.57E-06	1.69E-04	2.45E-04	1.26E-04	6.72E-05
CN	9.59E-33	6.31E-16	1.80E-10	8.43E-08	8.85E-06	1.67E-04	3.75E-04	1.44E-04	4.44E-05	1.65E-05
CO	1.92E-07	1.48E-02	3.56E-01	5.13E-01	4.94E-01	4.75E-01	2.93E-01	5.72E-02	7.00E-03	7.95E-04
CO ⁺	1.84E-70	1.65E-29	8.05E-16	8.21E-10	4.31E-07	2.43E-05	1.02E-04	1.13E-04	8.32E-05	5.76E-05
N ₂	3.00E-02	2.96E-02	2.07E-02	1.24E-02	1.17E-02	5.43E-03	5.94E-04	4.93E-05	7.55E-06	1.56E-06
N ₂ ⁺	3.97E-73	4.16E-33	1.26E-19	2.62E-13	3.59E-10	1.92E-08	2.23E-08	1.36E-08	1.33E-08	1.41E-08
NO	4.13E-09	2.76E-04	6.62E-03	8.23E-03	3.69E-03	1.29E-03	2.90E-04	6.43E-05	1.84E-05	6.05E-06
NO ⁺	3.93E-49	2.99E-20	1.41E-10	1.22E-06	1.83E-05	5.69E-05	2.08E-05	7.90E-06	4.27E-06	2.42E-06
O ₂	9.48E-08	7.21E-03	1.53E-01	6.40E-02	4.69E-03	5.93E-04	1.50E-04	4.82E-05	1.18E-05	2.08E-06
O ₂ ⁺	2.67E-61	3.10E-25	3.06E-13	1.35E-08	1.67E-07	5.60E-07	5.47E-07	6.76E-07	7.93E-07	8.05E-07
CO ₂	9.70E-01	9.48E-01	4.20E-01	2.60E-02	1.37E-03	1.62E-04	2.30E-05	1.31E-06	4.10E-08	9.07E-10
NCO	5.10E-24	1.12E-12	3.65E-09	5.50E-08	2.53E-07	5.02E-07	2.42E-07	2.94E-08	3.16E-09	4.29E-10
Densité										
e ⁻	0.00E+00	3.67E+18	1.97E+18	3.28E+18	2.89E+19	1.52E+20	1.49E+21	7.17E+21	1.98E+22	4.33E+22
C	8.19E-19	6.56E+05	4.45E+13	3.42E+17	1.59E+20	1.09E+22	1.33E+23	2.55E+23	2.37E+23	1.85E+23
C ⁺	1.99E-68	2.18E-15	1.45E+03	5.46E+11	2.73E+16	3.62E+19	1.28E+21	6.73E+21	1.86E+22	4.04E+22
N	3.78E+02	5.73E+14	4.92E+18	3.65E+20	5.28E+21	2.15E+22	2.54E+22	1.92E+22	1.61E+22	1.38E+22
N ⁺	8.84E-64	3.42E-14	1.66E+03	1.45E+11	1.54E+15	4.33E+17	3.59E+18	1.37E+19	5.06E+19	1.47E+20
O	3.55E+11	2.08E+20	1.08E+23	6.91E+23	7.06E+23	6.00E+23	5.78E+23	5.76E+23	5.17E+23	4.48E+23
O ⁺	8.54E-51	5.62E-07	2.70E+08	8.22E+14	3.57E+17	1.46E+19	7.63E+19	3.18E+20	1.07E+21	2.71E+21
C ₂	1.62E-36	2.96E-04	9.98E+06	1.70E+12	1.14E+16	5.60E+18	1.77E+20	2.25E+20	1.03E+20	4.93E+19
CN	7.04E-08	2.32E+09	4.41E+14	1.55E+17	1.30E+19	2.04E+20	3.93E+20	1.32E+20	3.62E+19	1.21E+19
CO	1.41E+18	5.41E+22	8.71E+23	9.41E+23	7.25E+23	5.81E+23	3.08E+23	5.25E+22	5.71E+21	5.84E+20
CO ⁺	1.35E-45	6.06E-05	1.97E+09	1.51E+15	6.32E+17	2.97E+19	1.07E+20	1.03E+20	6.78E+19	4.23E+19
N ₂	2.20E+23	1.09E+23	5.06E+22	2.28E+22	1.71E+22	6.64E+21	6.23E+20	4.52E+19	6.16E+18	1.15E+18
N ₂ ⁺	2.91E-48	1.53E-08	3.09E+05	4.81E+11	5.27E+14	2.35E+16	2.34E+16	1.25E+16	1.09E+16	1.03E+16
NO	3.03E+16	1.01E+21	1.62E+22	1.51E+22	5.41E+21	1.58E+21	3.04E+20	5.90E+19	1.50E+19	4.44E+18
NO ⁺	2.89E-24	1.10E+05	3.45E+14	2.24E+18	2.69E+19	6.96E+19	2.19E+19	7.25E+18	3.48E+18	1.78E+18
O ₂	6.96E+17	2.65E+22	3.73E+23	1.17E+23	6.88E+21	7.26E+20	1.58E+20	4.42E+19	9.60E+18	1.52E+18
O ₂ ⁺	1.96E-36	1.14E+00	7.48E+11	2.47E+16	2.45E+17	6.85E+17	5.74E+17	6.20E+17	6.47E+17	5.90E+17
CO ₂	7.12E+24	3.48E+24	1.03E+24	4.77E+22	2.01E+21	1.98E+20	2.41E+19	1.20E+18	3.34E+16	6.66E+14
NCO	3.74E+01	4.10E+12	8.92E+15	1.01E+17	3.72E+17	6.14E+17	2.54E+17	2.69E+16	2.58E+15	3.15E+14

TAB. I.1 – Fractions molaires et densité des espèces d'un plasma CO₂-N₂ à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K et à pression atmosphérique

	1000K	2000K	3000K	4000K	5000K	6000K	7000K	8000K	9000K	10000K
Fractions Molaires										
e ⁻	0.00E+00	9.80E-07	6.47E-07	4.05E-06	4.45E-05	1.13E-03	9.88E-03	3.76E-02	9.89E-02	1.88E-01
C	9.17E-43	1.45E-18	1.28E-10	3.30E-06	2.46E-03	1.20E-01	2.92E-01	2.77E-01	2.03E-01	1.01E-01
C ⁺	5.29E-91	1.15E-37	1.23E-19	5.48E-11	4.41E-06	1.04E-03	9.54E-03	3.58E-02	9.16E-02	1.64E-01
N	2.50E-22	7.51E-10	8.70E-06	1.01E-03	1.42E-02	2.52E-02	2.06E-02	1.94E-02	1.79E-02	1.52E-02
N ⁺	1.38E-86	1.08E-36	8.58E-20	4.20E-12	4.31E-08	1.31E-06	9.87E-06	6.81E-05	3.25E-04	1.20E-03
O	3.98E-13	4.60E-04	2.09E-01	4.83E-01	4.89E-01	5.47E-01	6.35E-01	6.26E-01	5.82E-01	5.08E-01
O ⁺	2.27E-73	2.98E-29	1.52E-14	5.99E-09	2.58E-06	3.45E-05	2.85E-04	1.69E-03	6.94E-03	2.27E-02
C ₂	6.33E-61	2.25E-28	8.63E-18	1.23E-11	1.71E-07	3.55E-05	3.77E-05	1.03E-05	2.60E-06	4.62E-07
CN	1.62E-32	1.04E-15	2.33E-10	3.22E-07	3.37E-05	1.37E-04	3.10E-05	5.65E-06	1.19E-06	2.28E-07
CO	5.50E-07	4.11E-02	5.05E-01	4.94E-01	4.85E-01	3.04E-01	3.29E-02	2.41E-03	1.90E-04	1.13E-05
CO ⁺	1.25E-68	1.11E-27	3.34E-14	8.24E-09	4.41E-06	4.04E-05	3.88E-05	2.33E-05	1.30E-05	6.05E-06
N ₂	3.00E-02	2.91E-02	1.64E-02	1.37E-02	7.67E-03	4.71E-04	1.81E-05	1.81E-06	2.64E-07	4.33E-08
N ₂ ⁺	9.39E-72	9.83E-32	2.94E-18	3.00E-12	2.46E-09	4.33E-09	2.32E-09	2.45E-09	2.68E-09	2.89E-09
NO	6.99E-09	4.57E-04	5.74E-03	2.28E-03	6.26E-04	8.73E-05	1.20E-05	2.53E-06	6.49E-07	1.73E-07
NO ⁺	1.58E-47	1.19E-18	3.59E-09	3.52E-06	3.25E-05	1.00E-05	2.94E-06	1.52E-06	8.71E-07	5.11E-07
O ₂	2.72E-07	2.01E-02	1.45E-01	4.47E-03	2.06E-04	3.13E-05	8.48E-06	2.03E-06	4.21E-07	6.09E-08
O ₂ ⁺	1.82E-59	2.08E-23	8.49E-12	9.79E-09	7.64E-08	7.67E-08	1.05E-07	1.40E-07	1.64E-07	1.75E-07
CO ₂	9.70E-01	9.09E-01	1.19E-01	1.36E-03	5.80E-05	4.90E-06	1.26E-07	2.33E-09	4.33E-11	4.55E-13
NCO	3.01E-24	6.36E-13	9.49E-10	1.15E-08	4.16E-08	1.95E-08	9.78E-10	4.88E-11	3.30E-12	2.09E-13
Densité										
e ⁻	0.00E+00	1.53E+17	6.72E+16	3.16E+17	2.77E+18	5.85E+19	4.40E+20	1.46E+21	3.42E+21	5.85E+21
C	2.85E-19	2.26E+05	1.33E+13	2.57E+17	1.53E+20	6.25E+21	1.30E+22	1.08E+22	7.01E+21	3.16E+21
C ⁺	1.65E-67	1.80E-14	1.27E+04	4.27E+12	2.75E+17	5.40E+19	4.25E+20	1.40E+21	3.17E+21	5.10E+21
N	7.79E+01	1.17E+14	9.03E+17	7.88E+19	8.82E+20	1.31E+21	9.16E+20	7.56E+20	6.19E+20	4.74E+20
N ⁺	4.31E-63	1.68E-13	8.91E+03	3.27E+11	2.68E+15	6.82E+16	4.39E+17	2.65E+18	1.12E+19	3.74E+19
O	1.24E+11	7.16E+19	2.17E+22	3.76E+22	3.05E+22	2.84E+22	2.83E+22	2.44E+22	2.01E+22	1.58E+22
O ⁺	7.06E-50	4.64E-06	1.58E+09	4.66E+14	1.61E+17	1.79E+18	1.27E+19	6.58E+19	2.40E+20	7.08E+20
C ₂	1.97E-37	3.50E-05	8.96E+05	9.59E+11	1.07E+16	1.84E+18	1.68E+18	4.03E+17	8.99E+16	1.44E+16
CN	5.05E-09	1.63E+08	2.42E+13	2.51E+16	2.10E+18	7.12E+18	1.38E+18	2.20E+17	4.12E+16	7.11E+15
CO	1.71E+17	6.40E+21	5.24E+22	3.85E+22	3.02E+22	1.58E+22	1.46E+21	9.39E+19	6.58E+18	3.52E+17
CO ⁺	3.90E-45	1.72E-04	3.46E+09	6.41E+14	2.75E+17	2.10E+18	1.72E+18	9.06E+17	4.51E+17	1.88E+17
N ₂	9.34E+21	4.54E+21	1.70E+21	1.07E+21	4.78E+20	2.45E+19	8.07E+17	7.04E+16	9.12E+15	1.35E+15
N ₂ ⁺	2.93E-48	1.53E-08	3.05E+05	2.34E+11	1.53E+14	2.25E+14	1.03E+14	9.54E+13	9.29E+13	9.00E+13
NO	2.18E+15	7.12E+19	5.96E+20	1.77E+20	3.90E+19	4.53E+18	5.35E+17	9.84E+16	2.25E+16	5.38E+15
NO ⁺	4.91E-24	1.85E+05	3.72E+14	2.74E+17	2.02E+18	5.19E+17	1.31E+17	5.92E+16	3.01E+16	1.59E+16
O ₂	8.47E+16	3.13E+21	1.50E+22	3.48E+20	1.28E+19	1.63E+18	3.77E+17	7.91E+16	1.46E+16	1.90E+15
O ₂ ⁺	5.65E-36	3.23E+00	8.81E+11	7.63E+14	4.76E+15	3.98E+15	4.66E+15	5.43E+15	5.67E+15	5.44E+15
CO ₂	3.02E+23	1.42E+23	1.24E+22	1.06E+20	3.61E+18	2.54E+17	5.61E+15	9.08E+13	1.50E+12	1.42E+10
NCO	9.38E-01	9.91E+10	9.85E+13	8.92E+14	2.59E+15	1.01E+15	4.35E+13	1.90E+12	1.14E+11	6.52E+09

TAB. I.2 – Fractions molaires et densité des espèces d'un plasma CO₂-N₂ à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K et à 4300Pa

I.2 Contribution de chaque système atomique et moléculaire au rayonnement total entre 1000K et 10000K

	1000K	2000K	3000K	4000K	5000K	6000K	7000K	8000K	9000K	10000K
Contribution individuelle de chaque système radiatif (W/m ³)										
CO ₂ Rovibrational	2.14E+08	4.85E+08	2.12E+08	1.14E+07	5.12E+05	5.22E+04	6.46E+03	3.25E+02	9.09E+00	1.82E-01
N ₂ First Positive	5.95E-43	1.92E-15	1.68E-06	3.24E-02	1.43E+01	3.84E+02	7.31E+02	5.00E+02	3.85E+02	2.83E+02
N ₂ Second Positive	1.96E-27	4.05E-09	3.36E-03	2.15E+00	1.29E+02	9.56E+02	7.48E+02	2.69E+02	1.27E+02	6.43E+01
N ₂ ⁺ First Negative	4.74E-75	2.37E-27	2.13E-11	6.68E-04	4.25E+00	5.92E+02	1.30E+03	1.24E+03	1.65E+03	2.20E+03
O ₂ Schumann-Runge	3.00E-24	3.93E-04	8.48E+02	1.00E+05	1.97E+05	2.08E+05	2.25E+05	2.04E+05	1.07E+05	3.33E+04
NO Gamma	1.23E-23	2.52E-05	1.59E+01	2.96E+03	2.58E+04	6.38E+04	5.70E+04	3.51E+04	2.18E+04	1.31E+04
NO Beta	6.20E-25	4.59E-06	5.00E+00	1.32E+03	1.46E+04	4.27E+04	4.29E+04	2.87E+04	1.89E+04	1.19E+04
CO Fourth Positive	1.18E-32	8.73E-08	8.41E+00	2.26E+04	1.91E+06	3.53E+07	1.76E+08	1.61E+08	6.44E+07	1.85E+07
CO Angstrom	9.22E-48	2.85E-16	3.73E-06	1.06E-01	3.50E+01	1.54E+03	1.39E+04	1.95E+04	1.08E+04	3.96E+03
CO Third Positive	8.08E-45	3.16E-14	2.19E-04	4.58E+00	1.26E+03	4.95E+04	4.11E+05	5.43E+05	2.85E+05	1.01E+05
CO Asundi	2.60E-31	4.71E-09	7.86E-02	9.76E+01	5.49E+03	7.94E+04	3.37E+05	2.76E+05	1.01E+05	2.73E+04
CO Triplet	1.20E-32	6.61E-09	3.08E-01	6.14E+02	4.48E+04	7.63E+05	3.62E+06	3.20E+06	1.25E+06	3.53E+05
CO Rovibrational	7.14E-02	1.57E+04	5.16E+05	8.55E+05	8.90E+05	8.97E+05	5.71E+05	1.13E+05	1.40E+04	1.58E+03
CN Violet	4.12E-35	1.53E-10	1.37E-02	9.90E+01	4.89E+04	2.42E+06	1.03E+07	6.17E+06	2.63E+06	1.23E+06
CN Red	4.58E-27	1.21E-07	2.24E-01	2.45E+02	4.01E+04	9.71E+05	2.51E+06	1.04E+06	3.36E+05	1.27E+05
C ₂ Swan	1.66E-60	4.09E-22	1.59E-09	2.96E-03	8.49E+01	1.10E+05	6.96E+06	1.49E+07	1.02E+07	6.66E+06
C ₂ Phillips	7.44E-56	4.32E-21	1.06E-09	5.02E-04	6.32E+00	4.73E+03	2.03E+05	3.26E+05	1.78E+05	9.84E+04
C ₂ Ballik-Ramsay	6.79E-54	9.21E-20	1.38E-08	5.04E-03	5.42E+01	3.64E+04	1.45E+06	2.18E+06	1.13E+06	5.97E+05
C ₂ Deslandres-d'Azambuja	1.05E-68	6.61E-26	6.96E-12	6.40E-05	4.59E+00	1.07E+04	1.01E+06	2.88E+06	2.45E+06	1.91E+06
C ₂ Mulliken	2.37E-74	9.45E-29	8.50E-14	2.28E-06	3.10E-01	1.10E+03	1.42E+05	5.08E+05	5.16E+05	4.64E+05
C ₂ Fox-Herzberg	3.84E-72	2.13E-27	9.67E-13	1.81E-05	1.96E+00	5.92E+03	6.71E+05	2.18E+06	2.04E+06	1.70E+06
C ₂ Atomic	6.77E-66	4.27E-23	6.08E-09	6.90E-02	2.58E+03	3.34E+06	3.36E+08	3.14E+09	1.02E+10	2.15E+10
C ⁺ Atomic	0.00E+00	5.71E-48	2.40E-22	7.16E-10	7.85E-03	3.82E+02	1.80E+05	6.66E+06	8.57E+07	6.52E+08
N Atomic	6.38E-59	1.12E-20	4.94E-08	8.54E-02	5.22E+02	1.20E+05	2.53E+06	1.64E+07	7.33E+07	2.38E+08
N ⁺ Atomic	0.00E+00	5.73E-45	2.04E-23	1.11E-12	5.22E-06	1.20E-01	2.38E+01	9.90E+02	2.36E+04	3.07E+05
O Atomic	1.67E-29	3.36E-10	4.08E-03	2.22E+02	5.67E+04	1.93E+06	2.61E+07	1.91E+08	8.21E+08	2.53E+09
O ⁺ Atomic	1.58E-89	2.56E-37	1.20E-19	2.44E-11	2.41E-06	2.89E-02	9.14E+00	8.21E+02	2.99E+04	5.08E+05
Rayonnement total (W/m ³)										
	2.14E+08	4.85E+08	2.13E+08	1.24E+07	3.75E+06	4.64E+07	5.69E+08	3.55E+09	1.12E+10	2.50E+10

TAB. I.3 – Contribution individuelle de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO₂-N₂ à pression atmosphérique et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K

	1000K	2000K	3000K	4000K	5000K	6000K	7000K	8000K	9000K	10000K
CO ₂ Rovibrational	100.00	100.00	99.76	92.06	13.64	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂ First Positive	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂ Second Positive	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂ ⁺ First Negative	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ Schumann-Runge	0.00	0.00	0.00	0.81	5.26	0.45	0.04	0.01	0.00	0.00
NO Gamma	0.00	0.00	0.00	0.02	0.69	0.14	0.01	0.00	0.00	0.00
NO Beta	0.00	0.00	0.00	0.01	0.39	0.09	0.01	0.00	0.00	0.00
CO Fourth Positive	0.00	0.00	0.00	0.18	50.91	75.86	30.86	4.53	0.57	0.07
CO Angstrom	0.00	0.00	0.00	0.00	0.10	0.35	0.26	0.06	0.01	0.00
CO Third Positive	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.11	0.07	0.02	0.00	0.00
CO Asundi	0.00	0.00	0.00	0.00	0.15	0.17	0.06	0.01	0.00	0.00
CO Triplet	0.00	0.00	0.00	0.00	1.15	1.58	0.61	0.09	0.01	0.00
CO Rovibrational	0.00	0.00	0.24	6.90	23.71	1.93	0.10	0.00	0.00	0.00
CN Violet	0.00	0.00	0.00	0.00	1.30	5.21	1.81	0.17	0.02	0.00
CN Red	0.00	0.00	0.00	0.00	1.07	2.09	0.44	0.03	0.00	0.00
C ₂ Swan	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.24	1.22	0.42	0.09	0.03
C ₂ Phillips	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.04	0.01	0.00	0.00
C ₂ Ballik-Ramsay	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.11	0.03	0.00	0.00
C ₂ Deslandres-d'Azambuja	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.33	0.15	0.04	0.01
C ₂ Mulliken	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01	0.00	0.00
C ₂ Fox-Herzberg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.02	0.01	0.00
C Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.07	7.18	58.92	88.43	90.50	86.18
C ⁺ Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.03	0.19	0.76	2.61
N Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.26	0.44	0.46	0.65	0.95
N ⁺ Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	1.51	4.14	4.58	5.38	7.32	10.12
O ⁺ Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.12

TAB. I.4 – Contribution individuelle (en %) de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO₂-N₂ à pression atmosphérique et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K

	1000K	2000K	3000K	4000K	5000K	6000K	7000K	8000K	9000K	10000K
Contribution individuelle de chaque système radiatif (W/m ³)										
CO ₂ Rovibrational	9.08E+06	1.97E+07	2.56E+06	2.54E+04	9.22E+02	6.71E+01	1.51E+00	2.46E-02	4.08E-04	3.86E-06
N ₂ First Positive	2.52E-44	8.03E-17	5.65E-08	1.51E-03	3.99E-01	1.41E+00	9.47E-01	7.79E-01	5.70E-01	3.33E-01
N ₂ Second Positive	8.32E-29	1.69E-10	1.13E-04	1.00E-01	3.61E+00	3.52E+00	9.70E-01	4.18E-01	1.89E-01	7.58E-02
N ₂ ⁺ First Negative	4.77E-75	2.38E-27	2.10E-11	3.24E-04	1.24E+00	5.67E+00	5.74E+00	9.42E+00	1.41E+01	1.91E+01
O ₂ Schumann-Runge	3.65E-25	4.65E-05	3.42E+01	2.98E+02	3.68E+02	4.66E+02	5.40E+02	3.65E+02	1.62E+02	4.15E+01
NO Gamma	8.84E-25	1.77E-06	5.84E-01	3.48E+01	1.86E+02	1.83E+02	1.00E+02	5.86E+01	3.27E+01	1.59E+01
NO Beta	4.45E-26	3.23E-07	1.84E-01	1.55E+01	1.05E+02	1.23E+02	7.56E+01	4.78E+01	2.83E+01	1.44E+01
CO Fourth Positive	1.43E-33	1.03E-08	5.06E-01	9.24E+02	7.97E+04	9.59E+05	8.37E+05	2.88E+05	7.41E+04	1.12E+04
CO Angstrom	1.12E-48	3.38E-17	2.24E-07	4.34E-03	1.46E+00	4.18E+01	6.62E+01	3.49E+01	1.24E+01	2.39E+00
CO Third Positive	9.83E-46	3.74E-15	1.31E-05	1.88E-01	5.27E+01	1.34E+03	1.96E+03	9.72E+02	3.29E+02	6.10E+01
CO Asundi	3.17E-32	5.57E-10	4.73E-03	3.99E+00	2.29E+02	2.16E+03	1.60E+03	4.93E+02	1.17E+02	1.65E+01
CO Triplet	1.46E-33	7.82E-10	1.85E-02	2.51E+01	1.87E+03	2.07E+04	1.72E+04	5.73E+03	1.44E+03	2.13E+02
CO Rovibrational	8.69E-03	1.86E+03	3.10E+04	3.50E+04	3.71E+04	2.44E+04	2.72E+03	2.03E+02	1.61E+01	9.52E-01
CN Violet	2.96E-36	1.08E-11	7.51E-04	1.61E+01	7.90E+03	8.45E+04	3.62E+04	1.03E+04	2.99E+03	7.24E+02
CN Red	3.29E-28	8.47E-09	1.23E-02	3.97E+01	6.47E+03	3.38E+04	8.81E+03	1.74E+03	3.83E+02	7.45E+01
C ₂ Swan	2.02E-61	4.83E-23	1.42E-10	1.67E-03	7.93E+01	3.62E+04	6.60E+04	2.67E+04	8.87E+03	1.95E+03
C ₂ Phillips	9.04E-57	5.11E-22	9.53E-11	2.83E-04	5.90E+00	1.56E+03	1.93E+03	5.84E+02	1.56E+02	2.87E+01
C ₂ Ballik-Ramsay	8.26E-55	1.09E-20	1.23E-09	2.84E-03	5.06E+01	1.20E+04	1.37E+04	3.89E+03	9.87E+02	1.74E+02
C ₂ Deslandres-d'Azambuja	1.28E-69	7.82E-27	6.24E-13	3.61E-05	4.29E+00	3.51E+03	9.57E+03	5.16E+03	2.14E+03	5.57E+02
C ₂ Mulliken	2.88E-75	1.12E-29	7.63E-15	1.28E-06	2.89E-01	3.63E+02	1.34E+03	9.10E+02	4.51E+02	1.36E+02
C ₂ Fox-Herzberg	4.67E-73	2.52E-28	8.68E-14	1.02E-05	1.83E+00	1.95E+03	6.36E+03	3.90E+03	1.78E+03	4.97E+02
C Atomic	2.36E-66	1.47E-23	1.82E-09	5.18E-02	2.49E+03	1.92E+06	3.27E+07	1.33E+08	3.00E+08	3.68E+08
C ⁺ Atomic	0.00E+00	4.71E-47	2.10E-21	5.60E-09	7.91E-02	5.70E+02	5.95E+04	1.38E+06	1.46E+07	8.24E+07
N Atomic	1.31E-59	2.28E-21	9.06E-09	1.84E-02	8.71E+01	7.29E+03	9.09E+04	6.48E+05	2.82E+06	8.18E+06
N ⁺ Atomic	0.00E+00	2.81E-44	1.10E-22	2.49E-12	9.10E-06	1.90E-02	2.91E+00	1.91E+02	5.24E+03	7.79E+04
O Atomic	5.82E-30	1.16E-10	8.18E-04	1.21E+01	2.45E+03	9.12E+04	1.28E+06	8.09E+06	3.20E+07	8.92E+07
O ⁺ Atomic	1.31E-88	2.12E-36	7.06E-19	1.38E-11	1.09E-06	3.56E-03	1.52E+00	1.70E+02	6.73E+03	1.32E+05
Rayonnement total (W/m ³)										
	9.08E+06	1.97E+07	2.59E+06	6.17E+04	1.40E+05	3.20E+06	3.51E+07	1.43E+08	3.50E+08	5.48E+08

TAB. I.5 – Contribution individuelle de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO₂-N₂ à 4300 Pa et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K

	1000K	2000K	3000K	4000K	5000K	6000K	7000K	8000K	9000K	10000K
CO ₂ Rovibrational	100.00	99.99	98.80	41.14	0.66	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂ First Positive	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂ Second Positive	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
N ₂ ⁺ First Negative	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
O ₂ Schumann-Runge	0.00	0.00	0.00	0.48	0.26	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
NO Gamma	0.00	0.00	0.00	0.06	0.13	0.01	0.00	0.00	0.00	0.00
NO Beta	0.00	0.00	0.00	0.03	0.08	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
CO Fourth Positive	0.00	0.00	0.00	1.50	56.87	30.00	2.39	0.20	0.02	0.00
CO Angstrom	0.00	0.00	0.00	0.00	0.11	0.14	0.02	0.00	0.00	0.00
CO Third Positive	0.00	0.00	0.00	0.00	0.04	0.04	0.01	0.00	0.00	0.00
CO Asundi	0.00	0.00	0.00	0.01	0.16	0.07	0.00	0.00	0.00	0.00
CO Triplet	0.00	0.00	0.00	0.04	1.29	0.63	0.05	0.00	0.00	0.00
CO Rovibrational	0.00	0.01	1.20	56.65	26.48	0.76	0.01	0.00	0.00	0.00
CN Violet	0.00	0.00	0.00	0.03	5.63	2.64	0.10	0.01	0.00	0.00
CN Red	0.00	0.00	0.00	0.06	4.62	1.06	0.03	0.00	0.00	0.00
C ₂ Swan	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	1.13	0.19	0.02	0.00	0.00
C ₂ Phillips	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.05	0.01	0.00	0.00	0.00
C ₂ Ballik-Ramsay	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.16	0.02	0.00	0.00	0.00
C ₂ Deslandres-d'Azambuja	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01	0.21	0.05	0.01	0.00	0.00
C ₂ Mulliken	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
C ₂ Fox-Herzberg	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.01	0.00	0.00	0.00
C Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	1.78	59.95	93.07	92.70	85.83	67.15
C ⁺ Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.17	0.96	4.18	15.04
N Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.06	0.23	0.26	0.45	0.81	1.49
N ⁺ Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.01
O Atomic	0.00	0.00	0.00	0.02	1.75	2.85	3.63	5.64	9.15	16.28
O ⁺ Atomic	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02

TAB. I.6 – Contribution individuelle de chaque système radiatif au rayonnement total d'un plasma CO₂-N₂ à 4300 Pa et à l'équilibre chimique entre 1000K et 10000K

I.3 Contribution individuelle de chaque système radiatif pour des conditions d'équilibre thermodynamique à 1000, 5000, et 10000 K

I.3.1 Coefficients d'émission à 1000 K

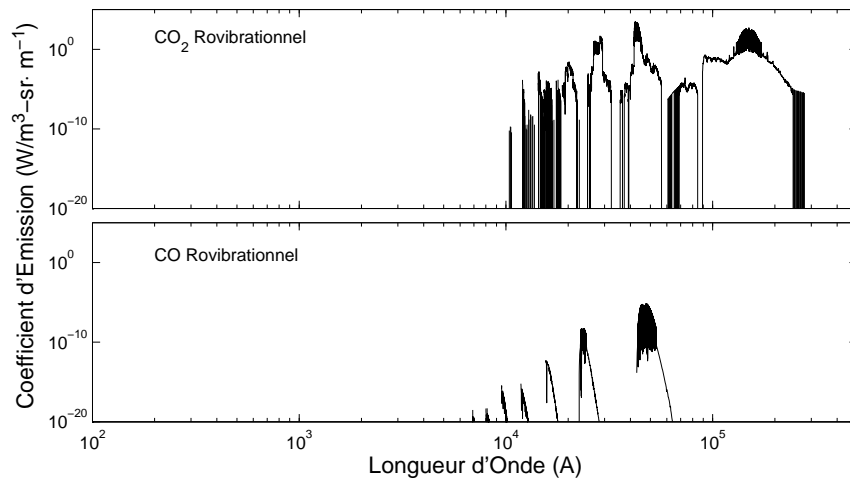


FIG. I.1 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (1000K)

I.3.2 Coefficients d'absorption à 1000 K

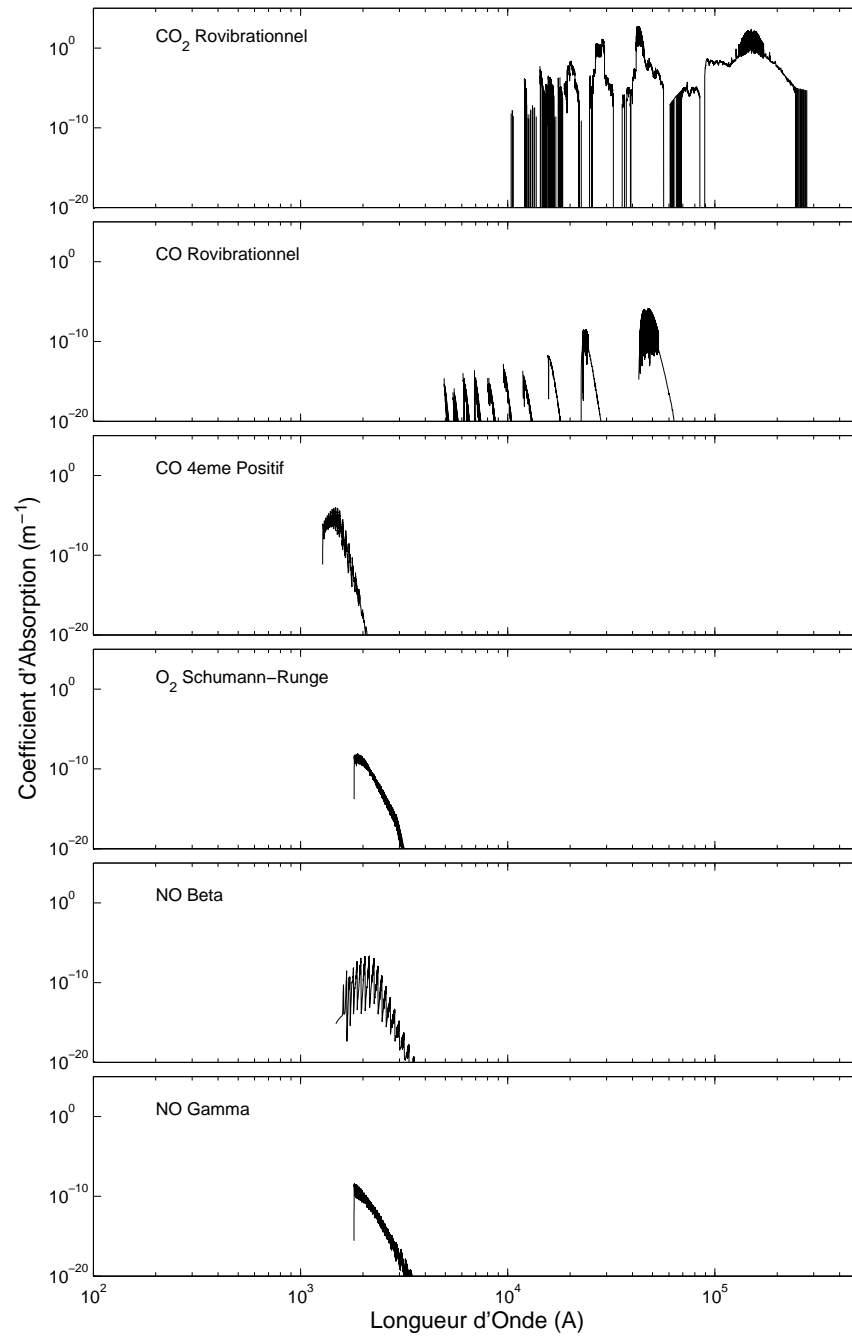


FIG. I.2 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (1000K) – 1/2

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 305

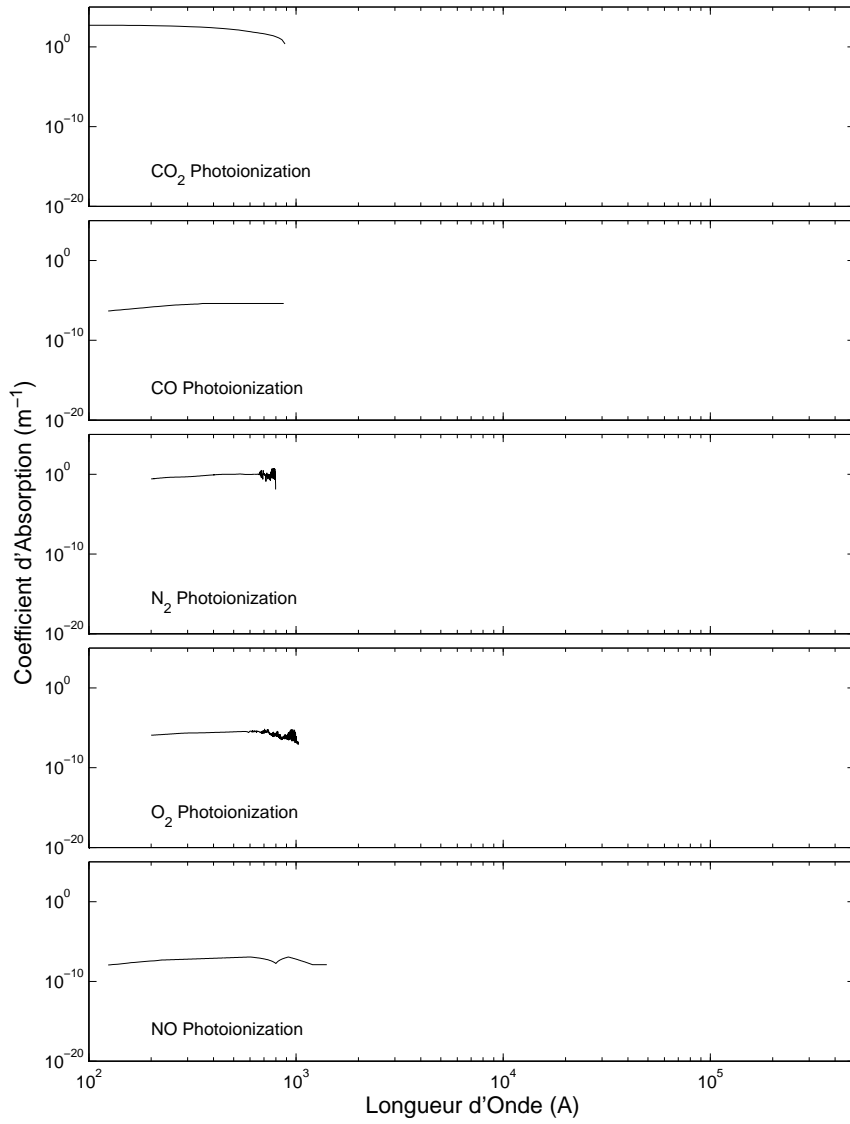


FIG. I.3 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (1000K) – 2/2

I.3.3 Coefficients d'émission à 5000 K

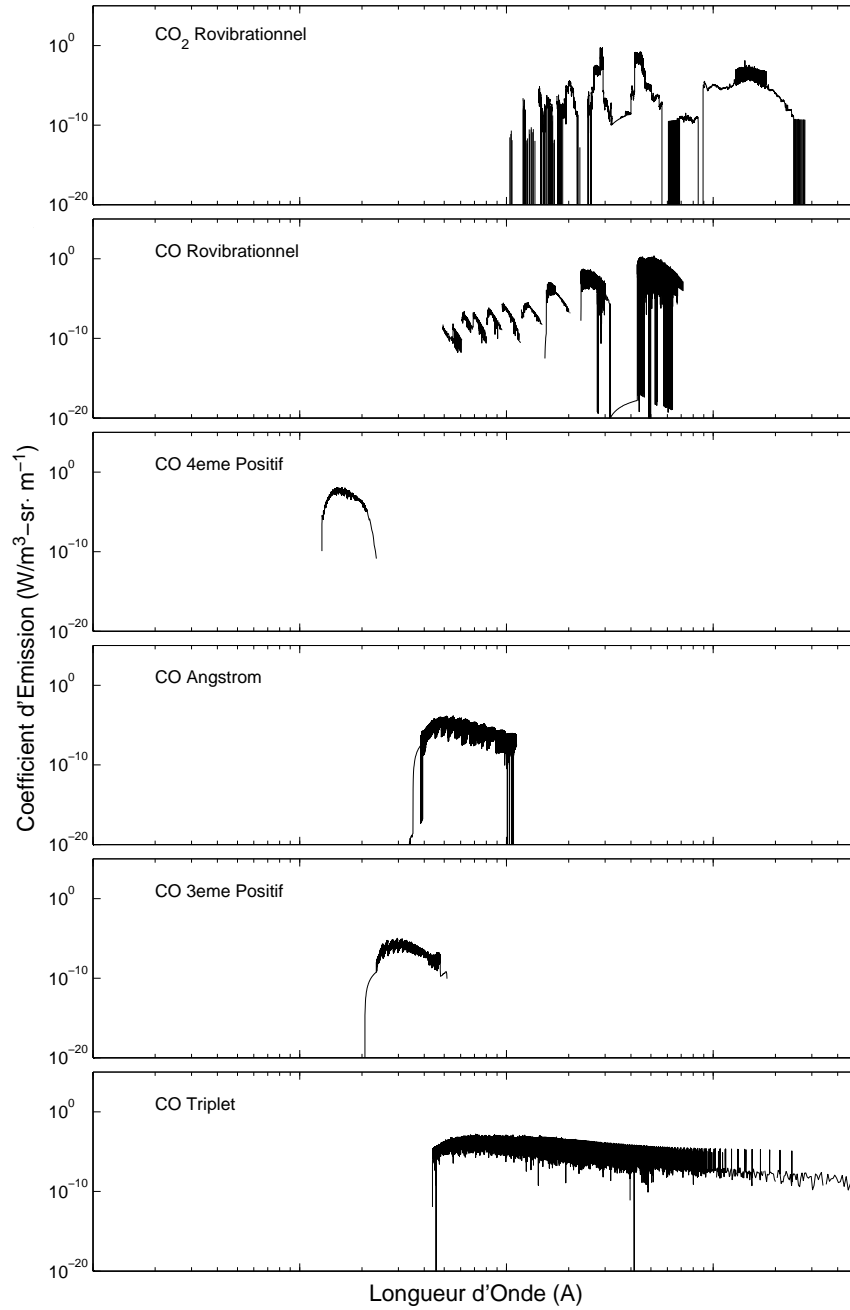


FIG. I.4 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 1/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 307

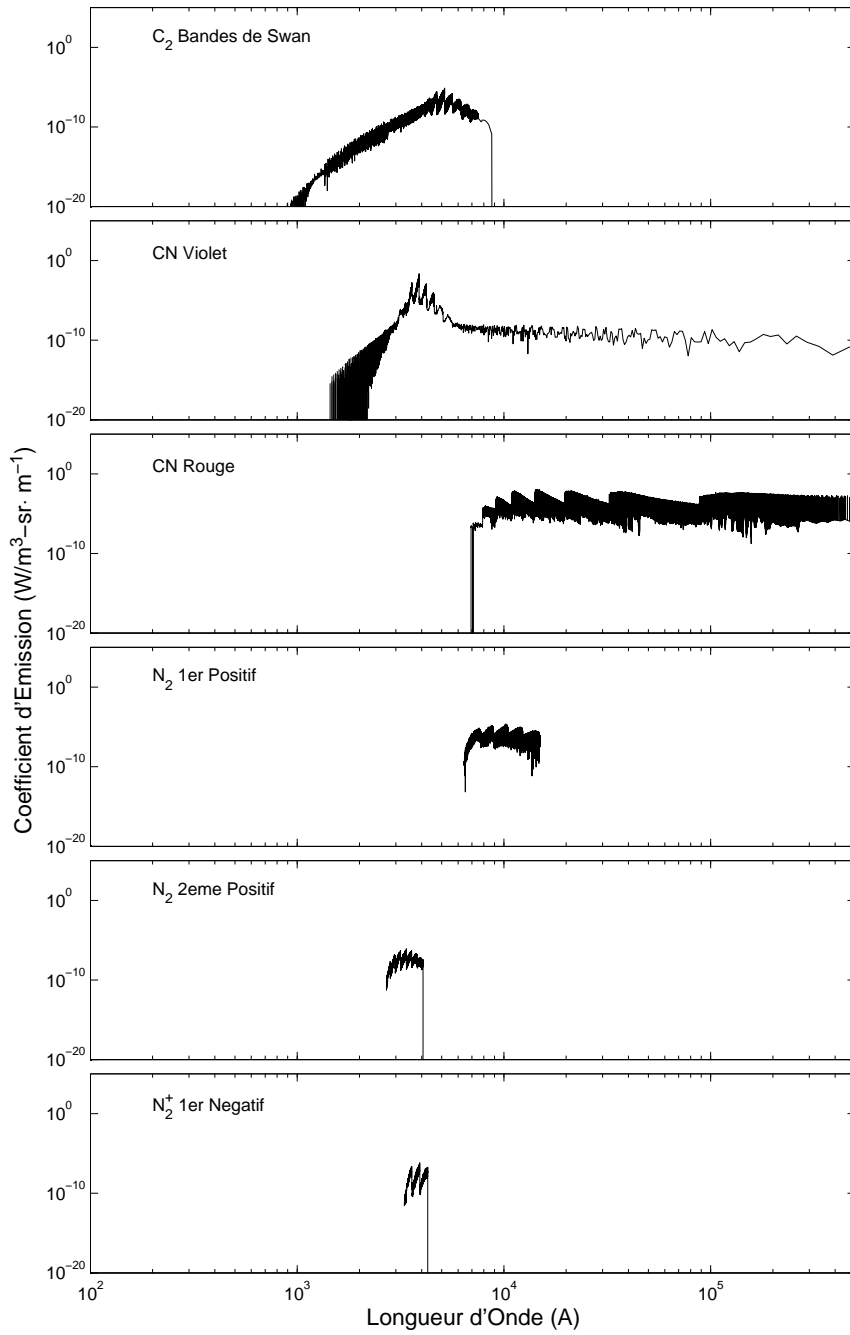


FIG. I.5 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 2/6

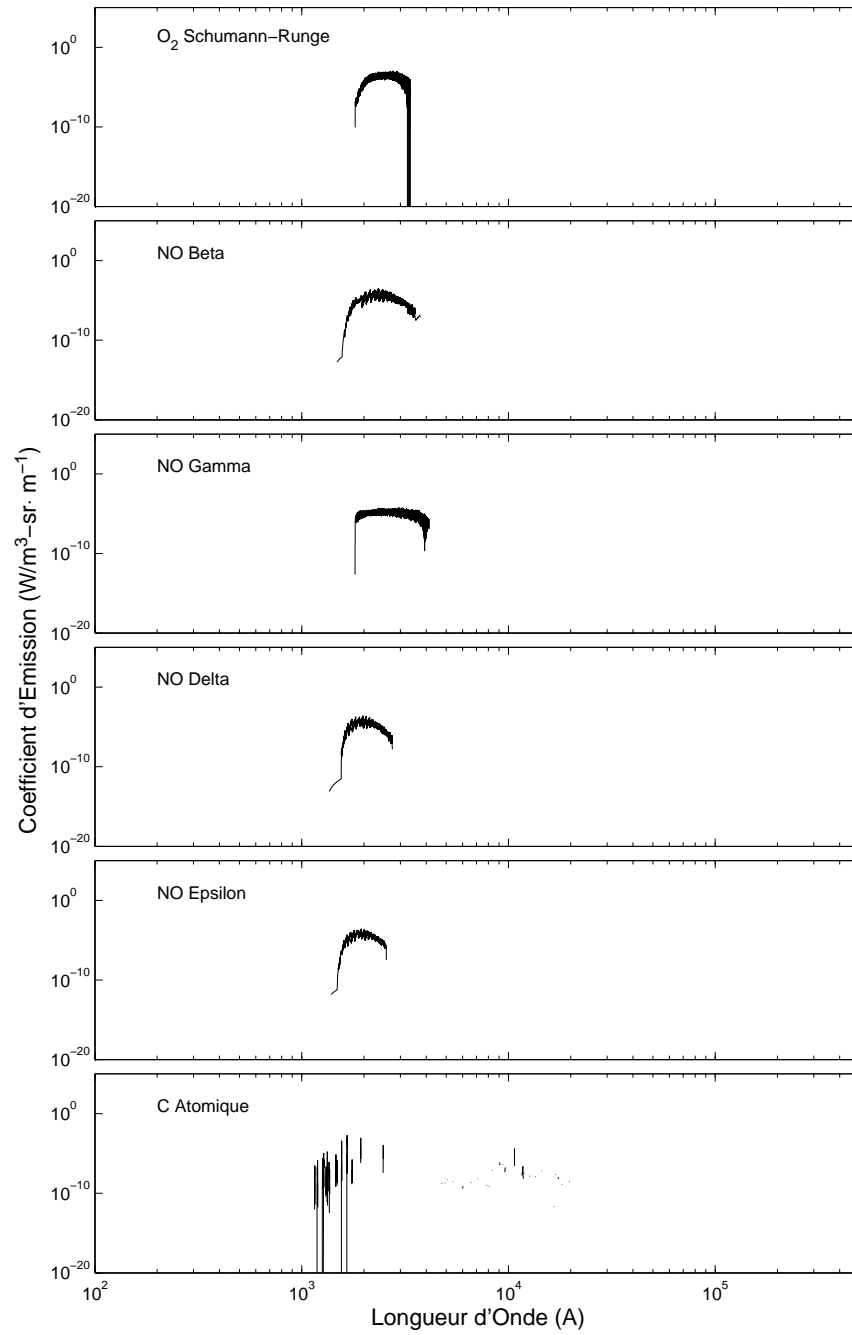


FIG. I.6 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 3/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 309

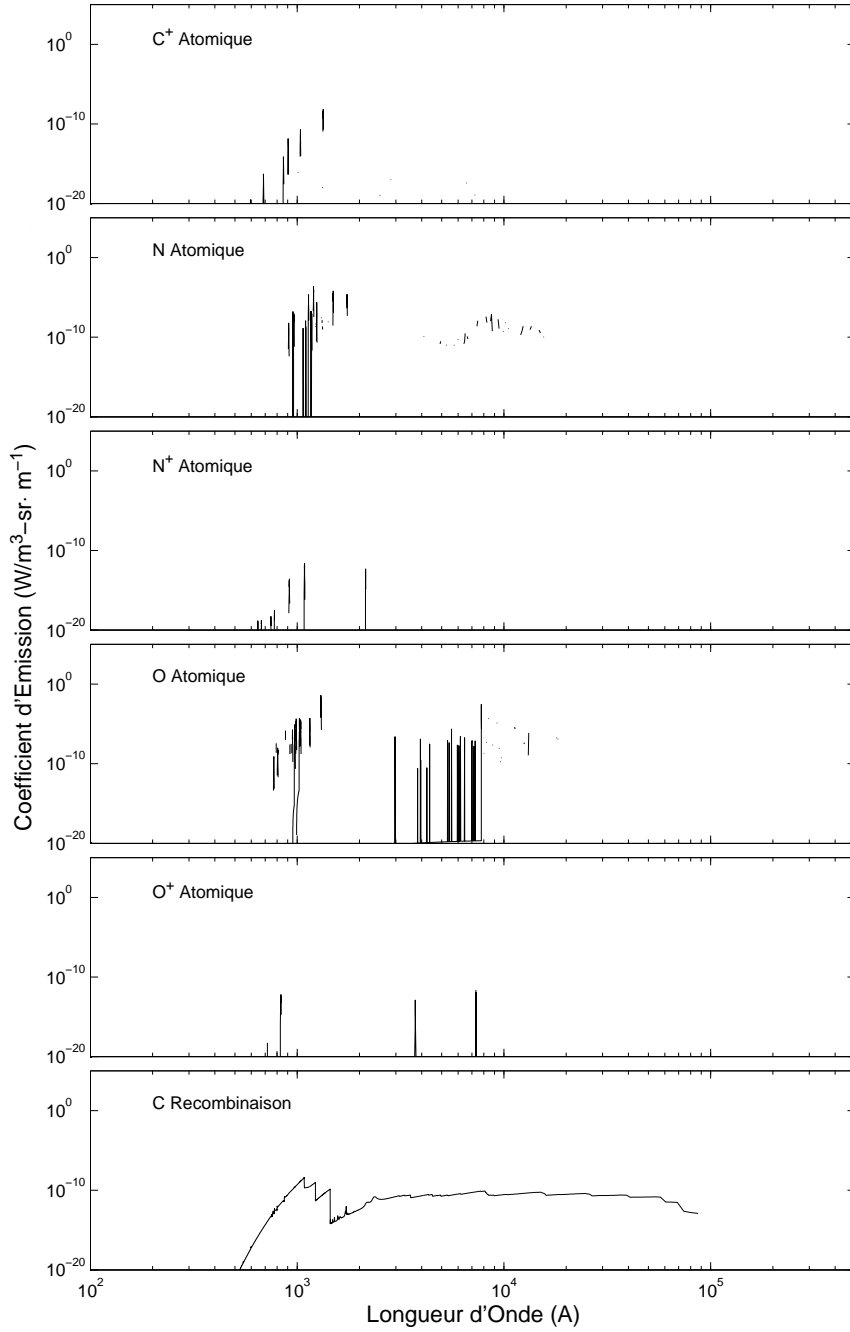


FIG. I.7 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 4/6

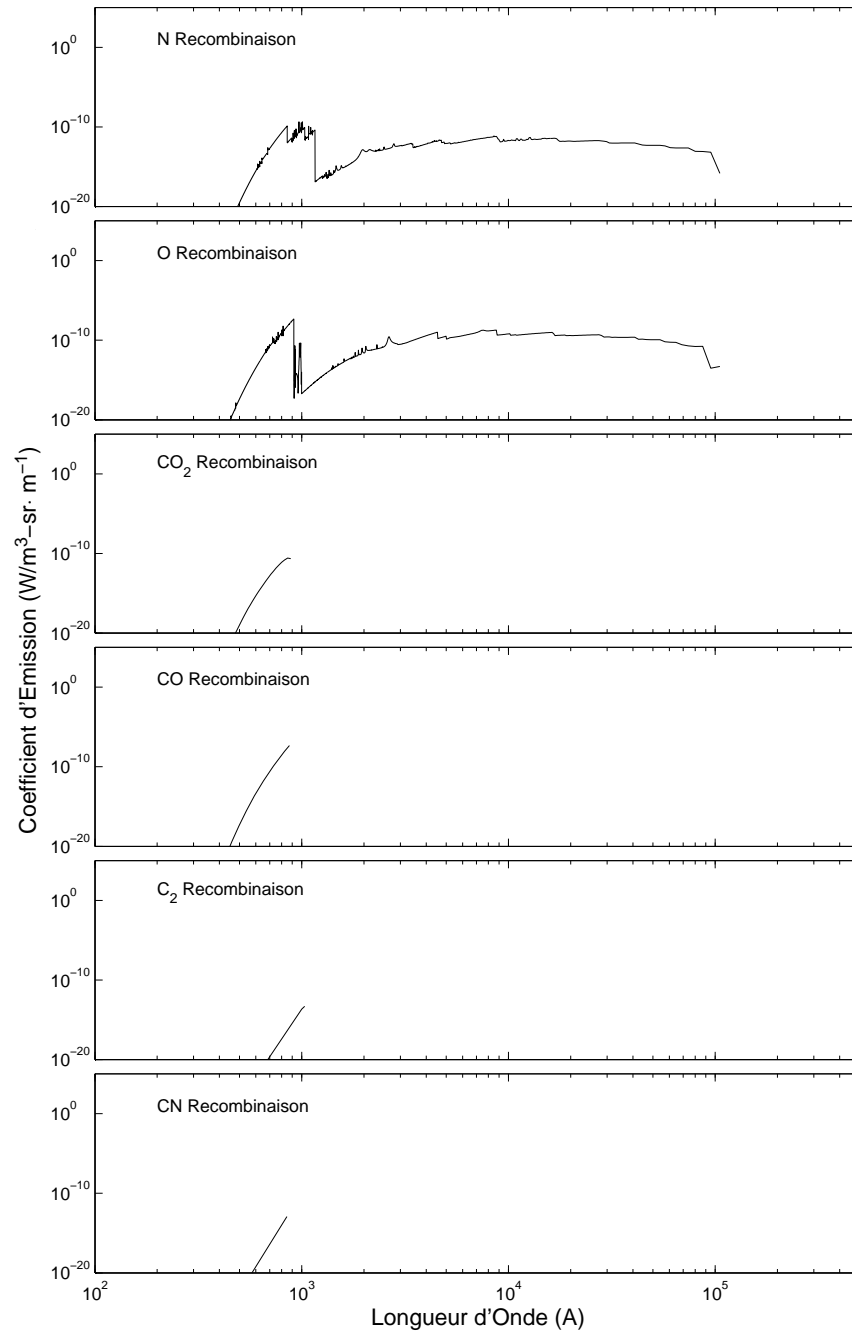


FIG. I.8 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 5/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 311

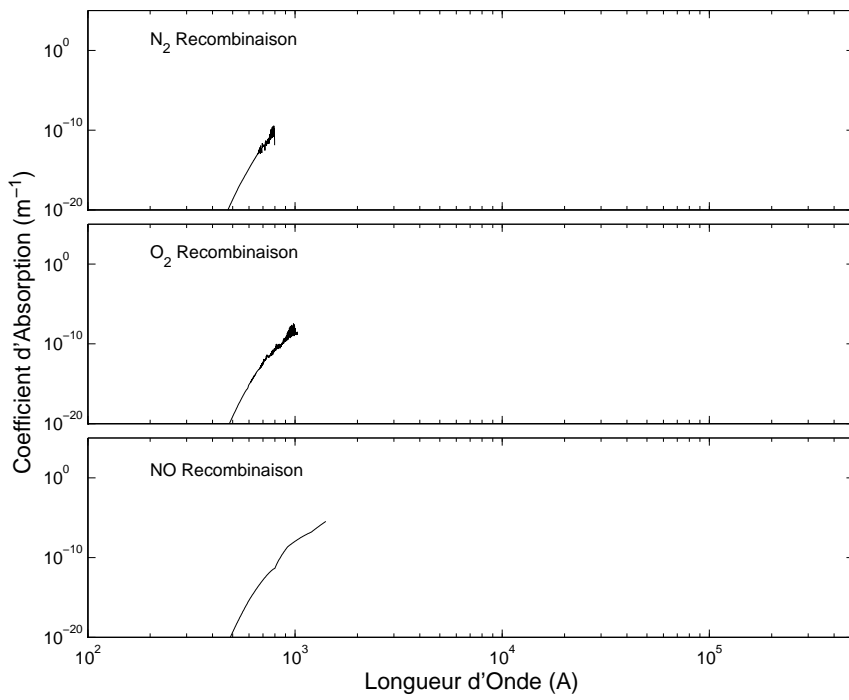


FIG. I.9 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (5000K) – 6/6

I.3.4 Coefficients d'absorption à 5000 K

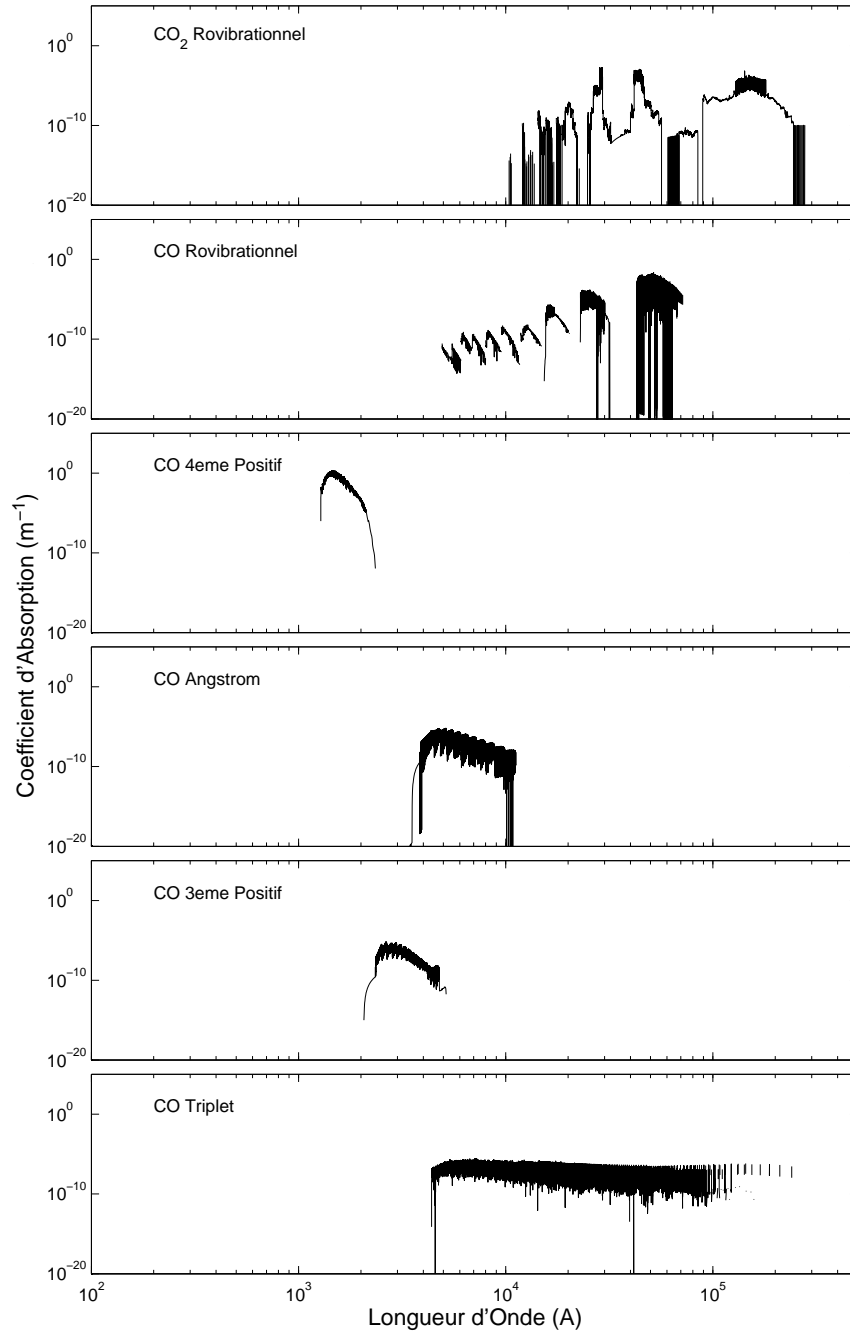


FIG. I.10 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 1/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 313

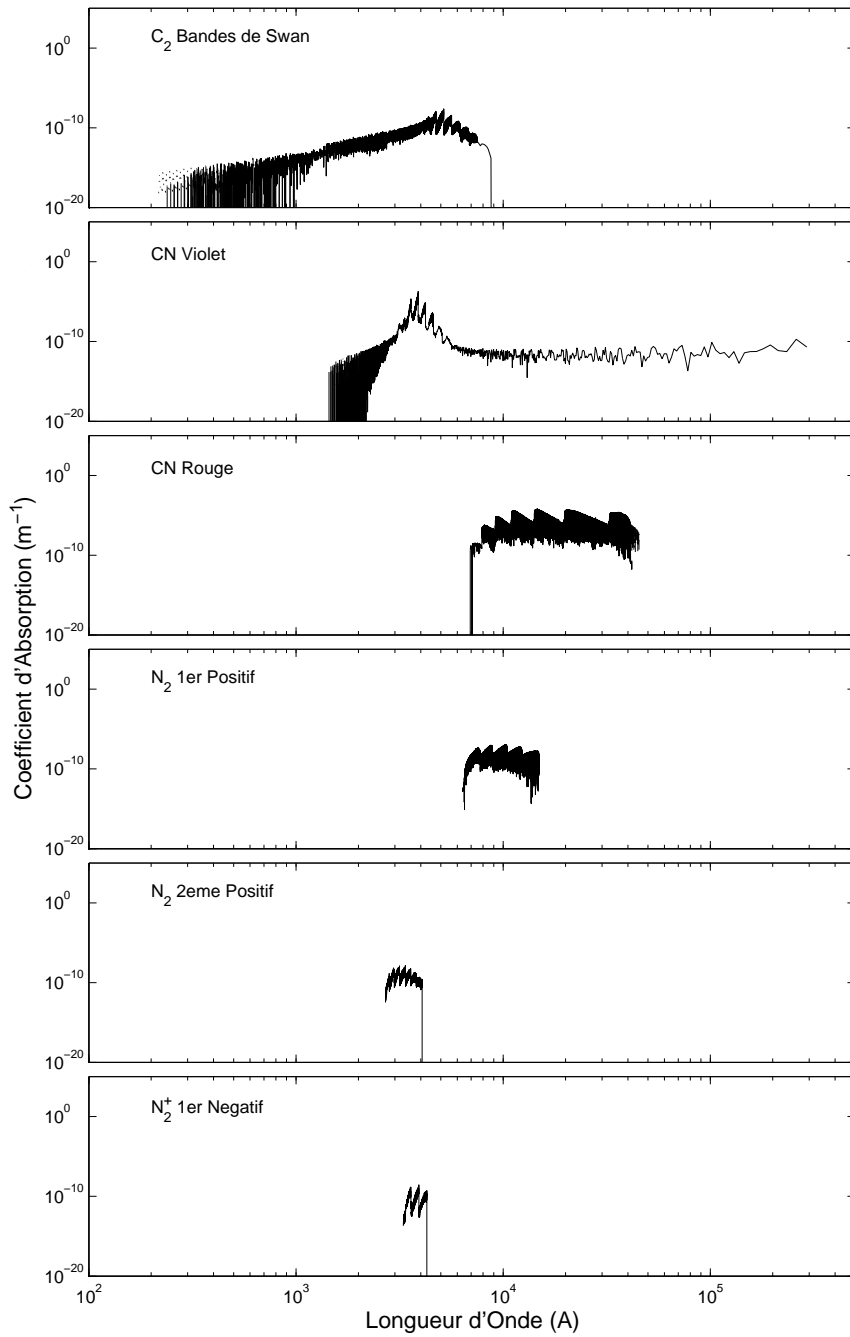


FIG. I.11 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 2/6

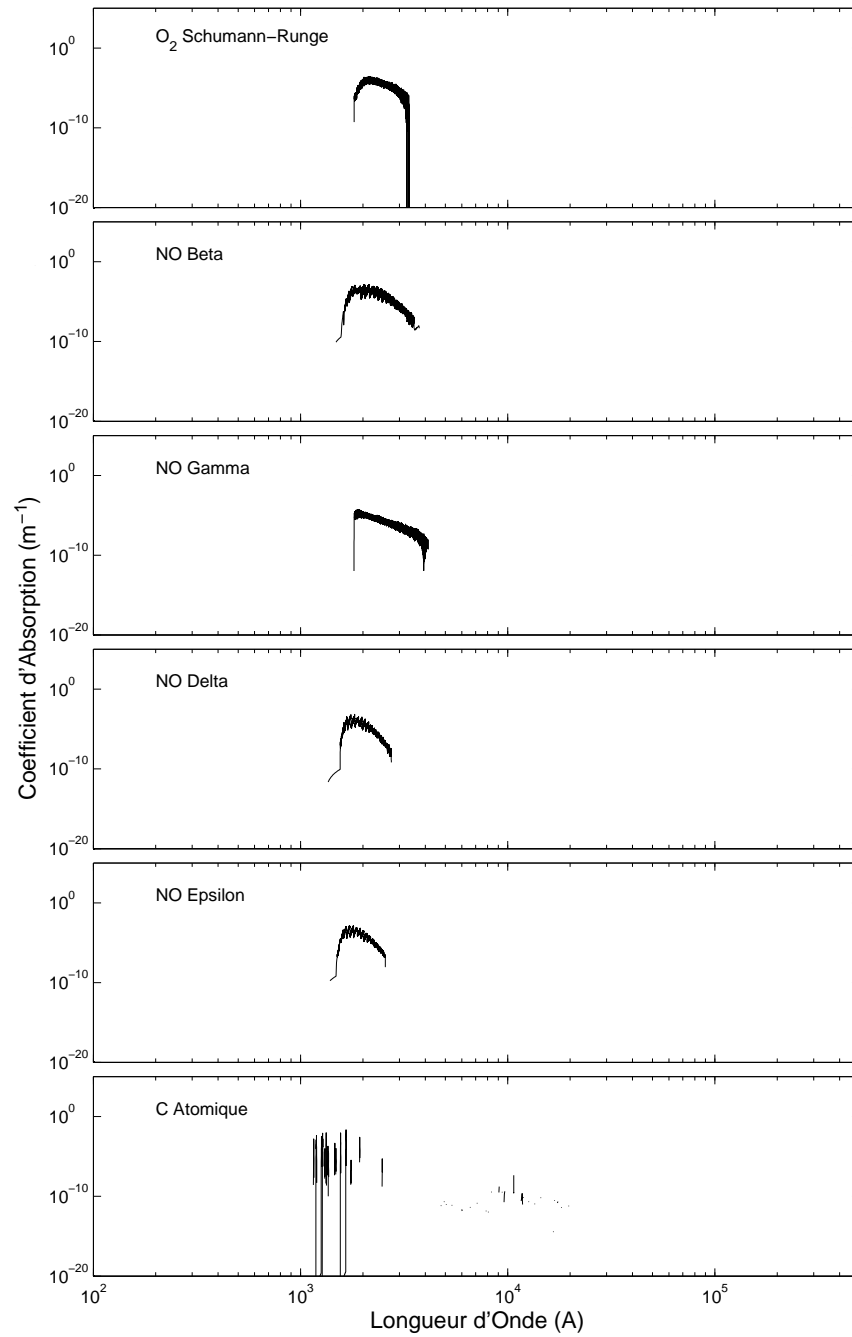


FIG. I.12 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 3/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 315

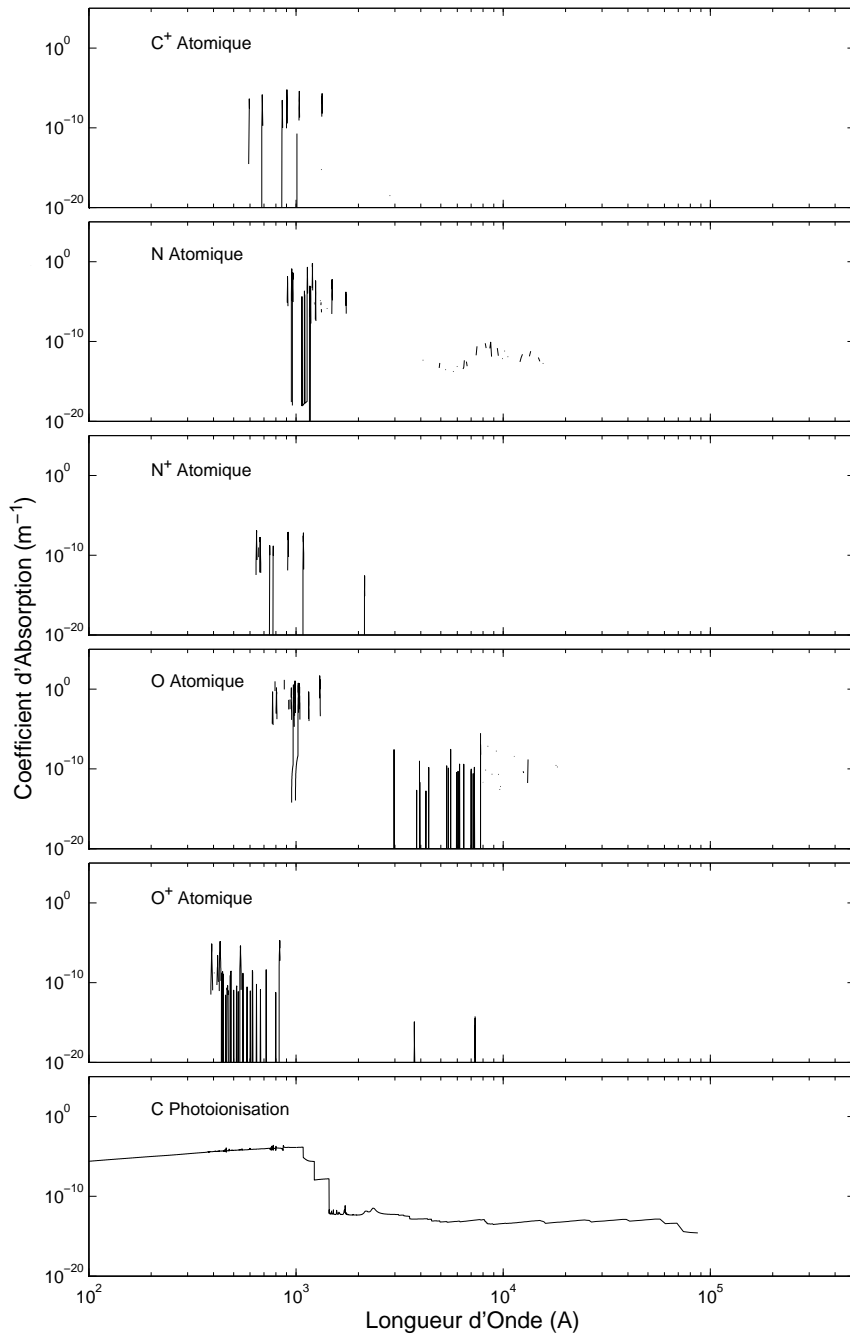


FIG. I.13 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 4/6

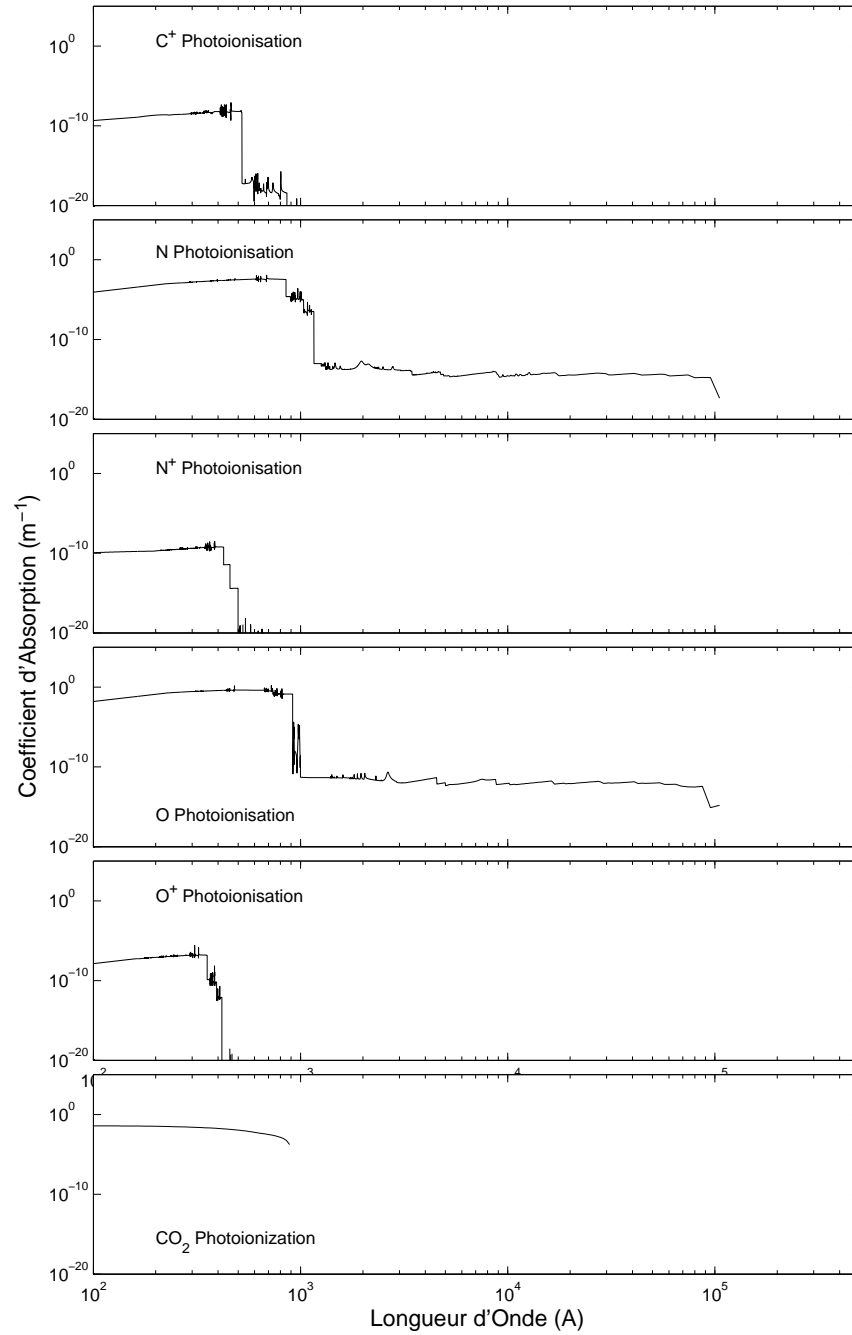


FIG. I.14 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 5/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 317

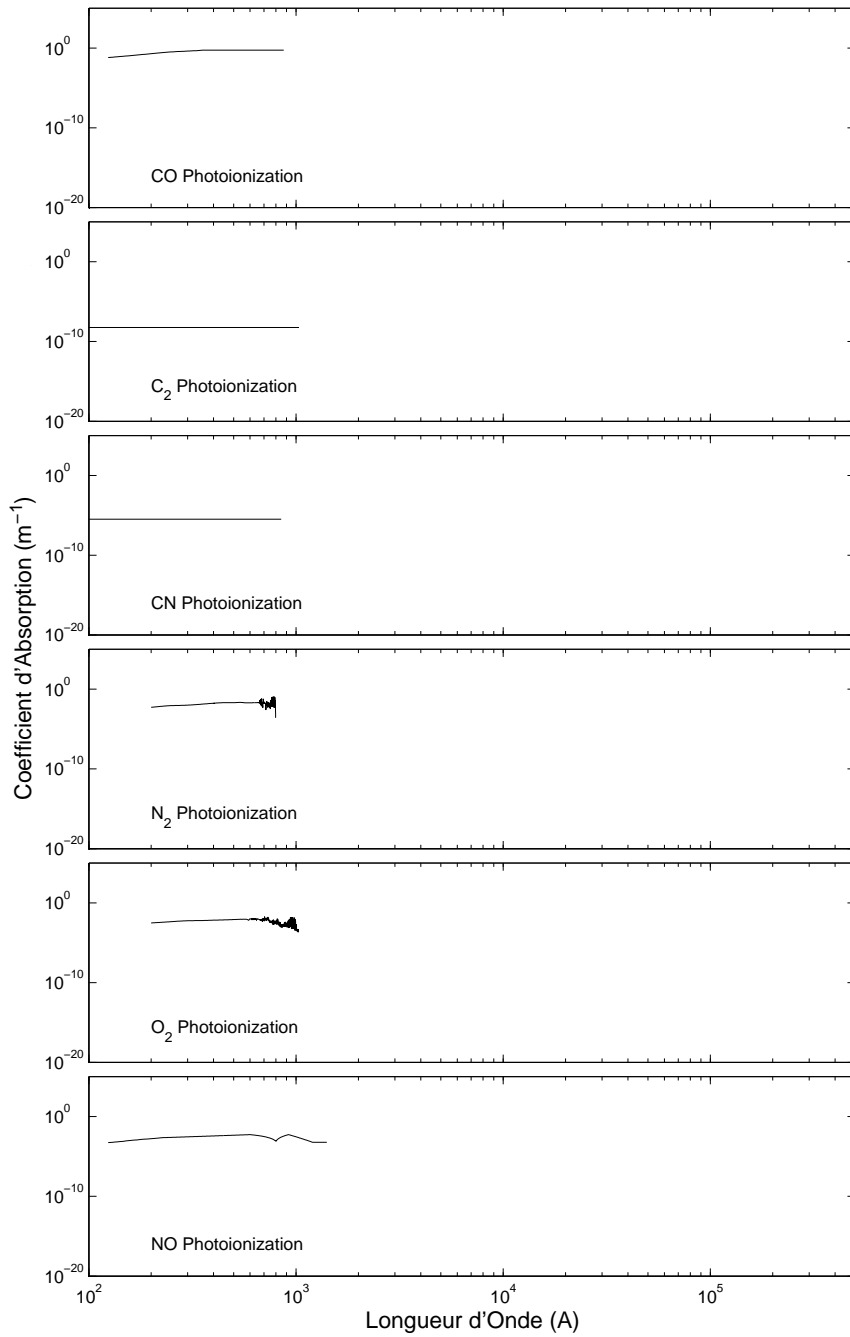


FIG. I.15 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (5000K) – 6/6

I.3.5 Coefficients d'émission à 10000 K

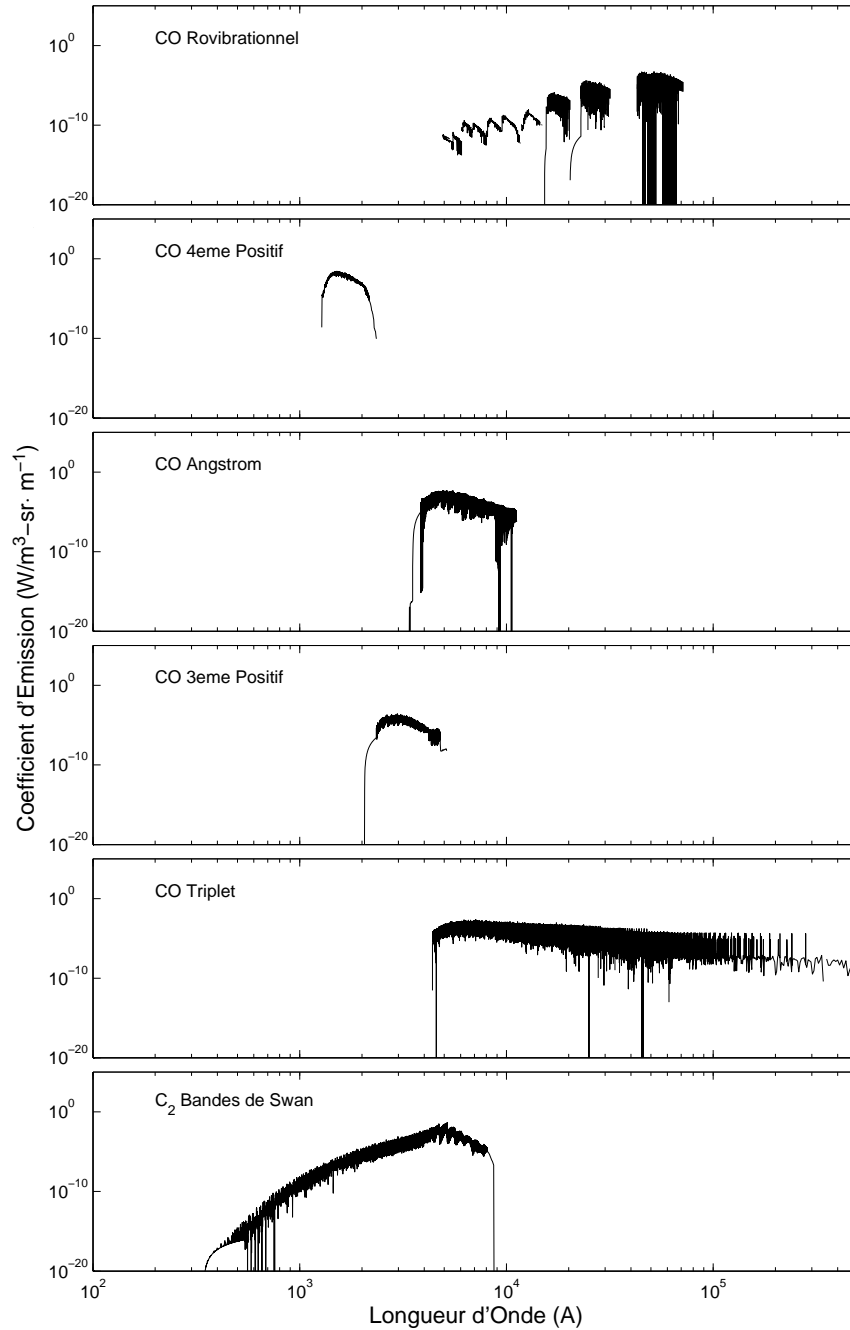


FIG. I.16 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 1/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 319

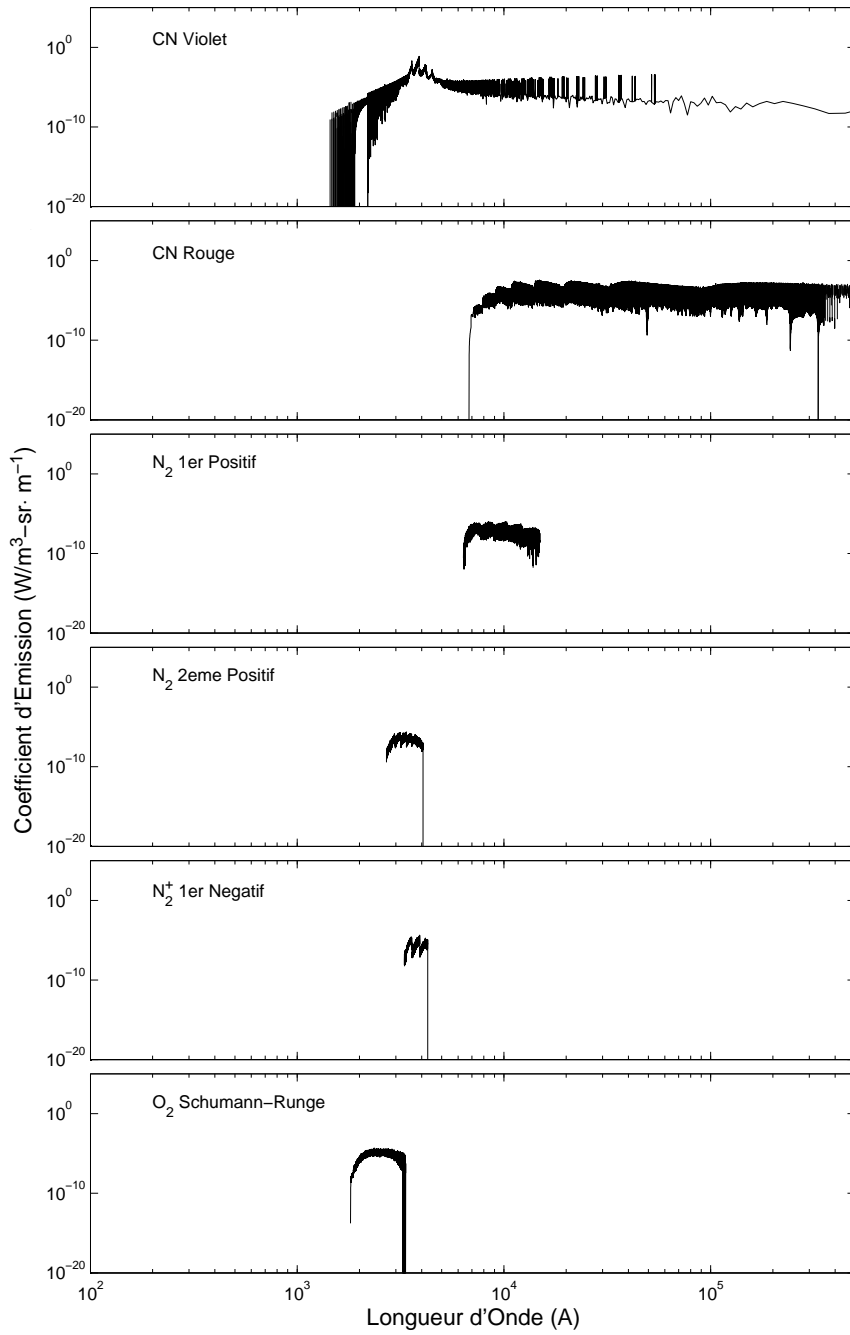


FIG. I.17 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 2/6

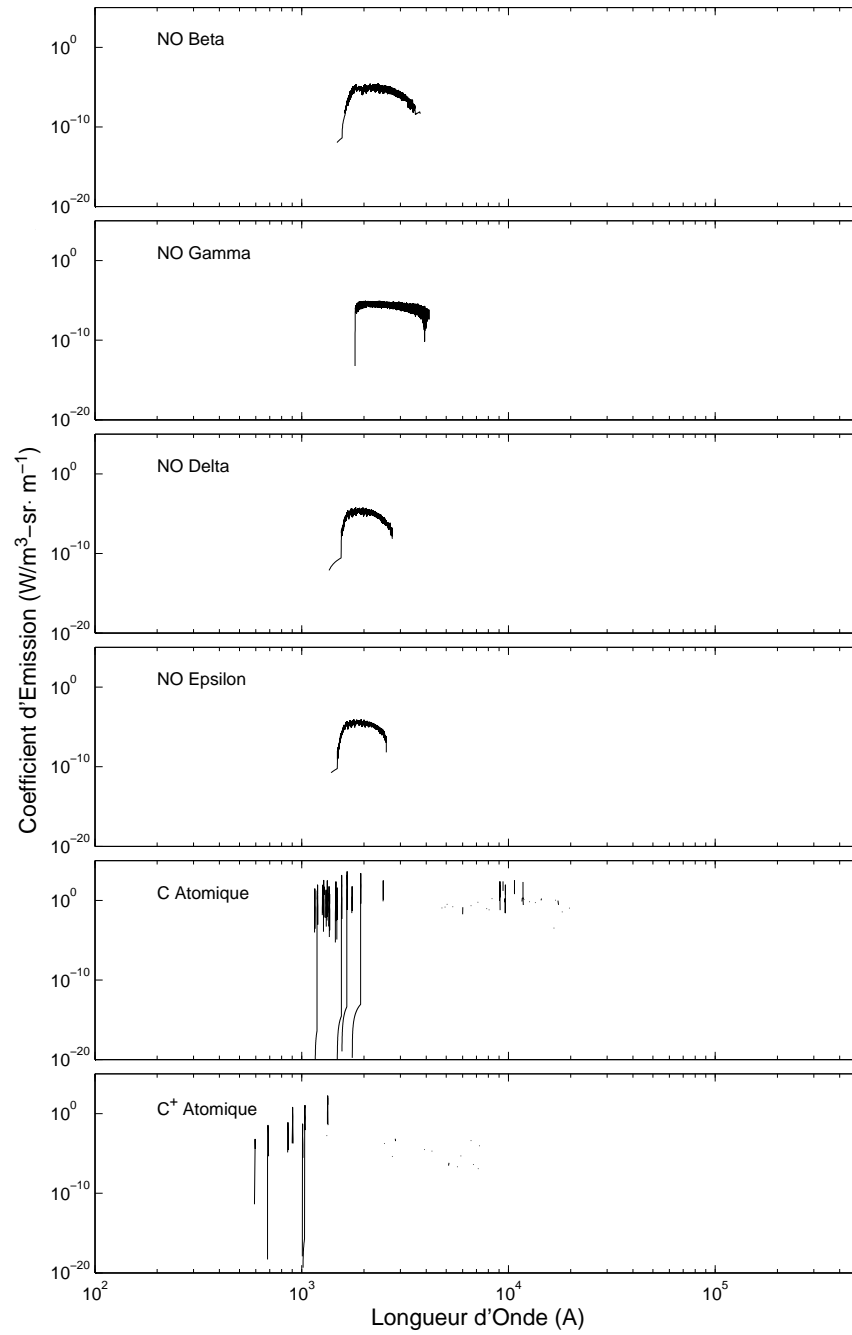


FIG. I.18 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 3/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 321

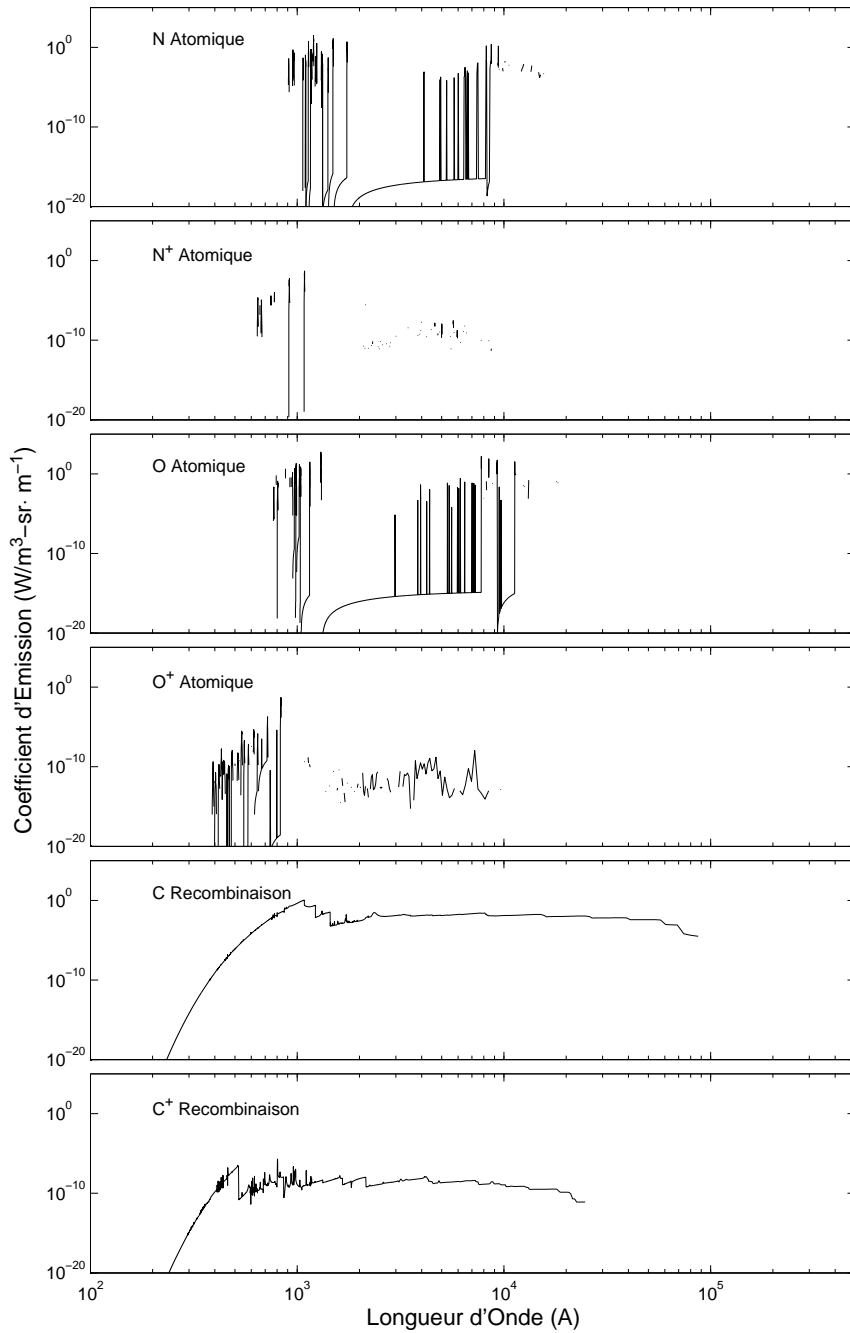


FIG. I.19 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 4/6

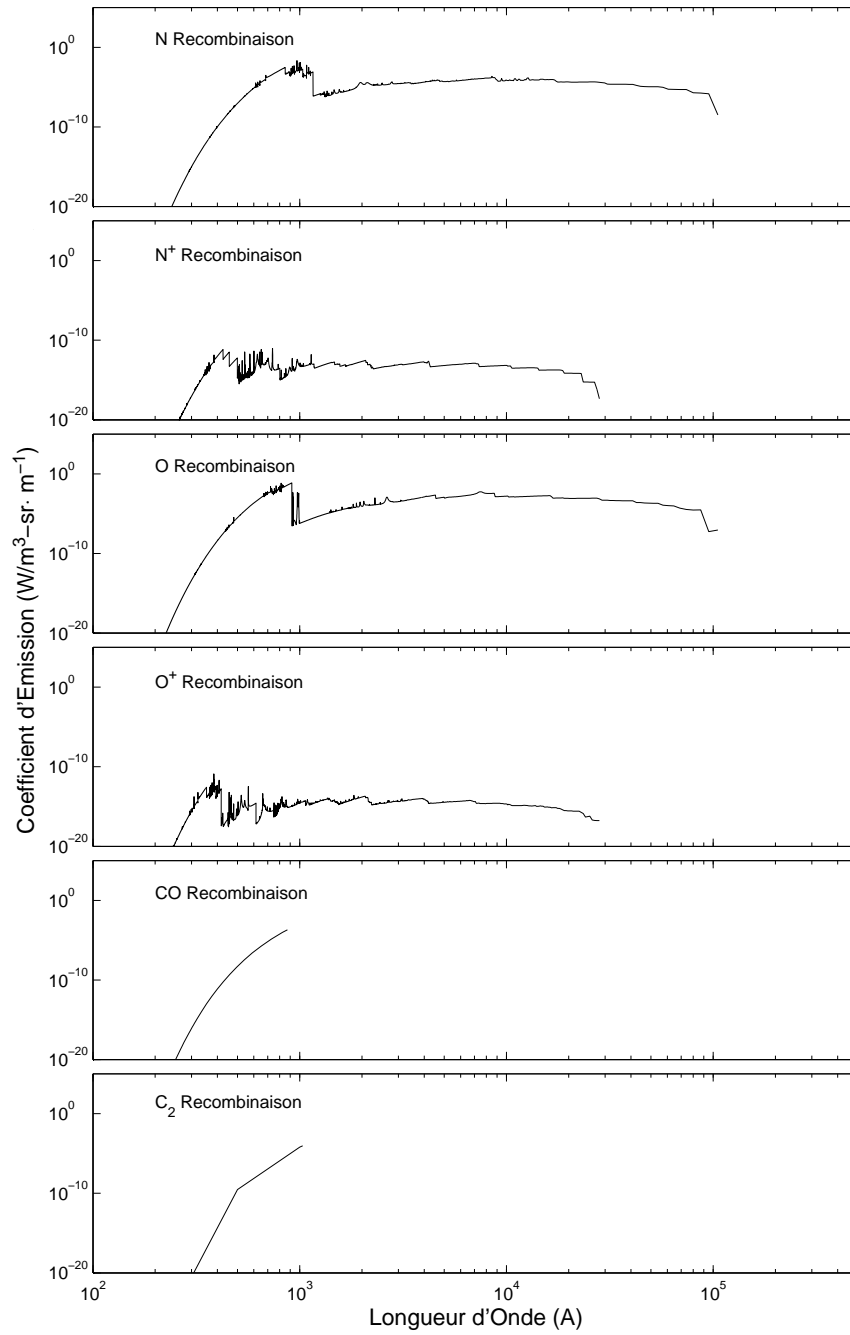


FIG. I.20 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 5/6

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 323

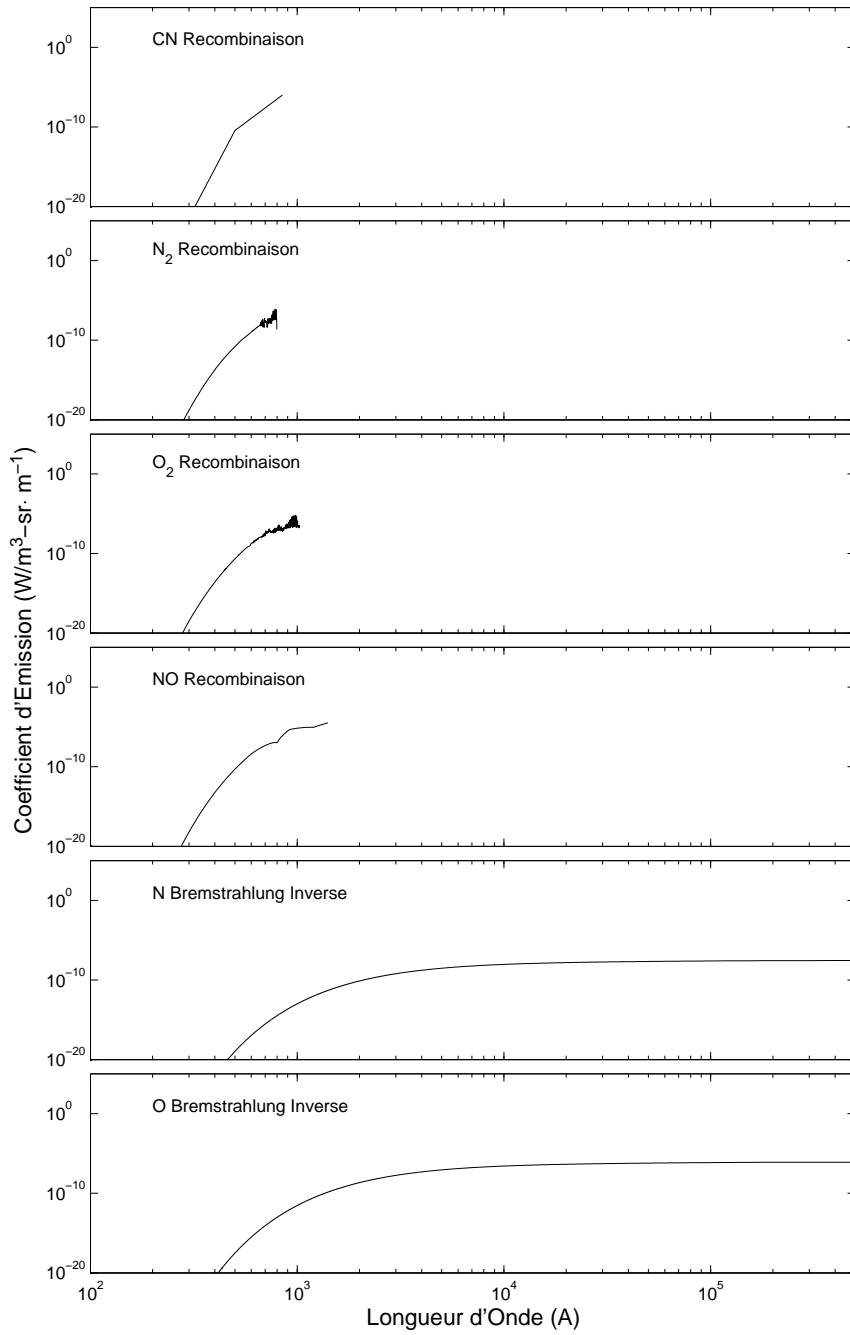


FIG. I.21 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'émission global (10000K) – 6/6

I.3.6 Coefficients d'absorption à 10000 K

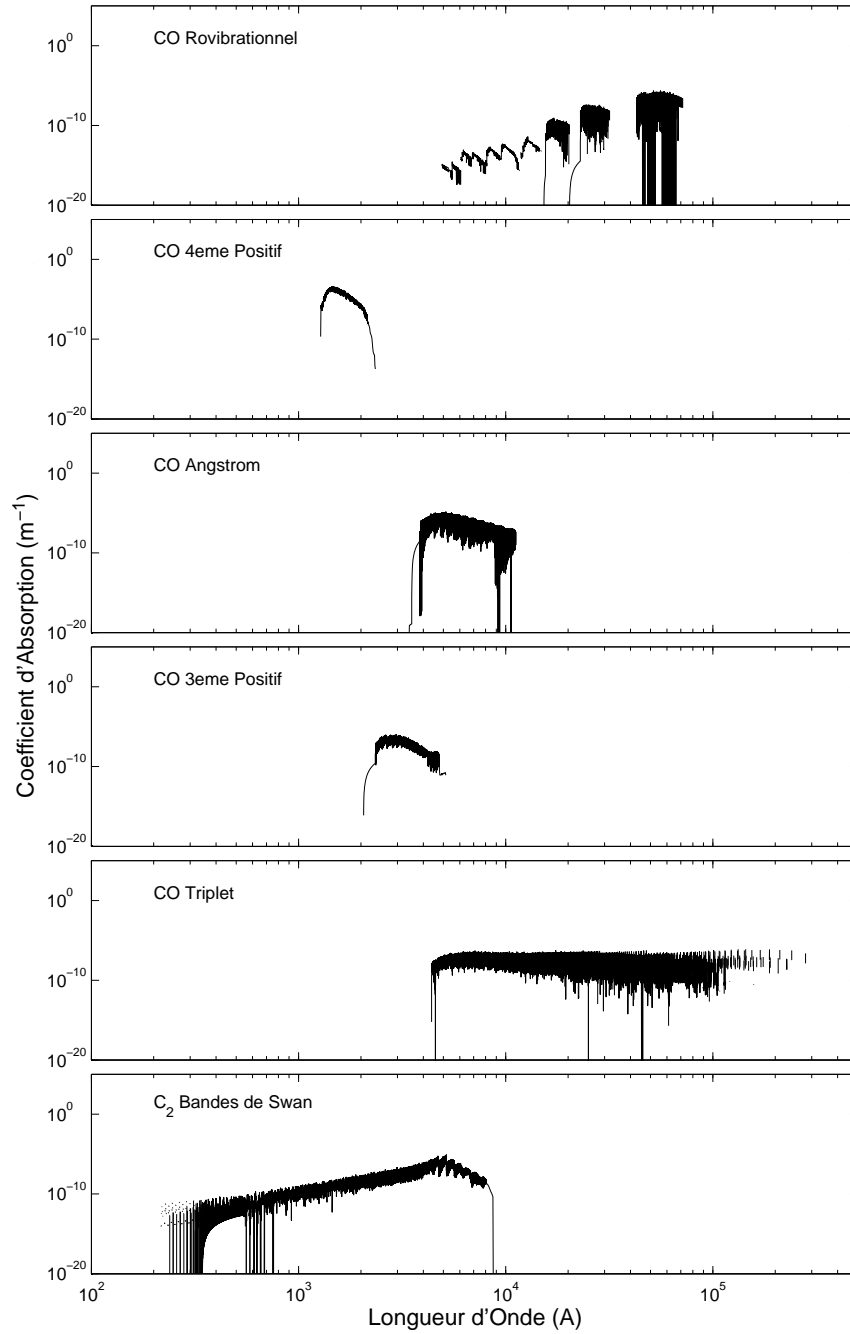


FIG. I.22 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 1/7

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 325

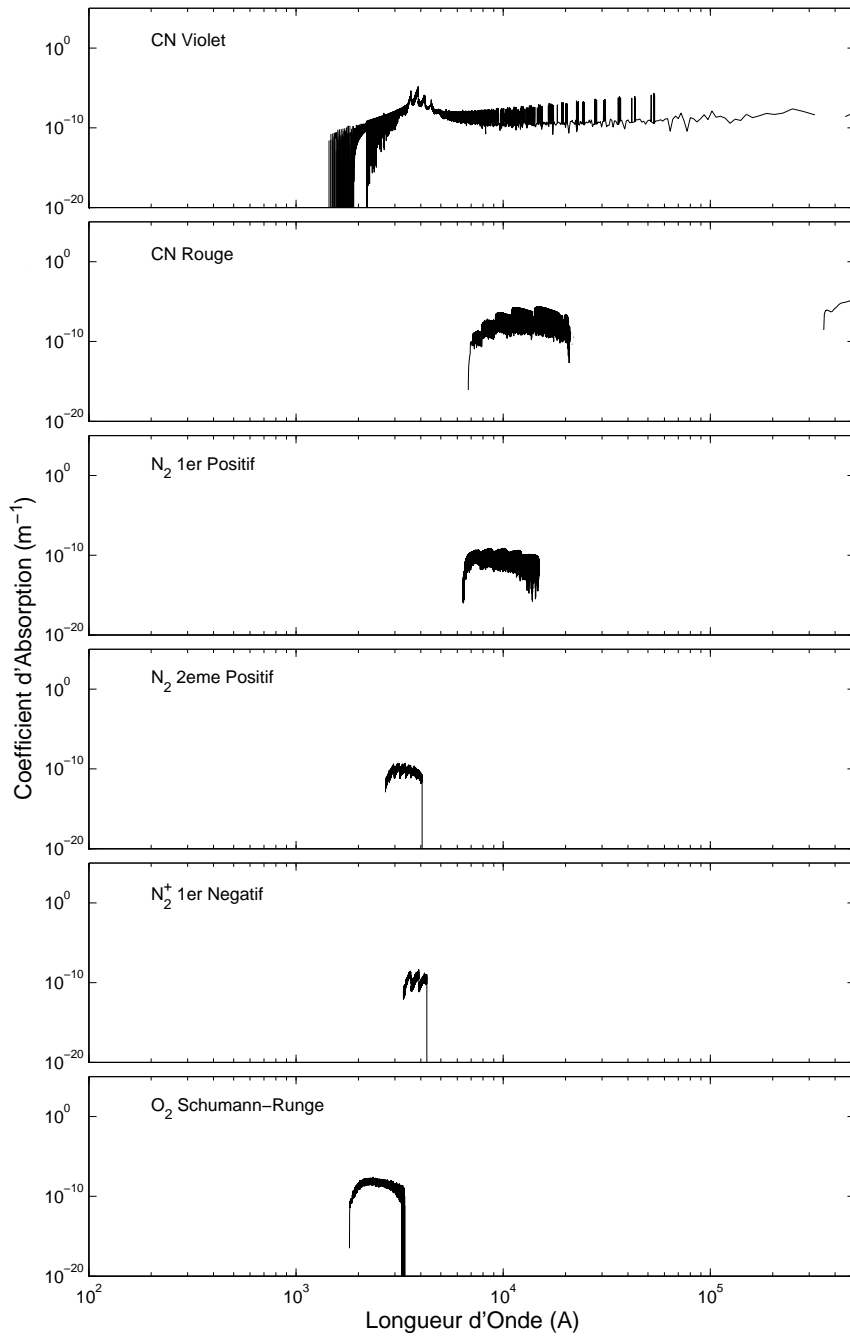


FIG. I.23 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 2/7

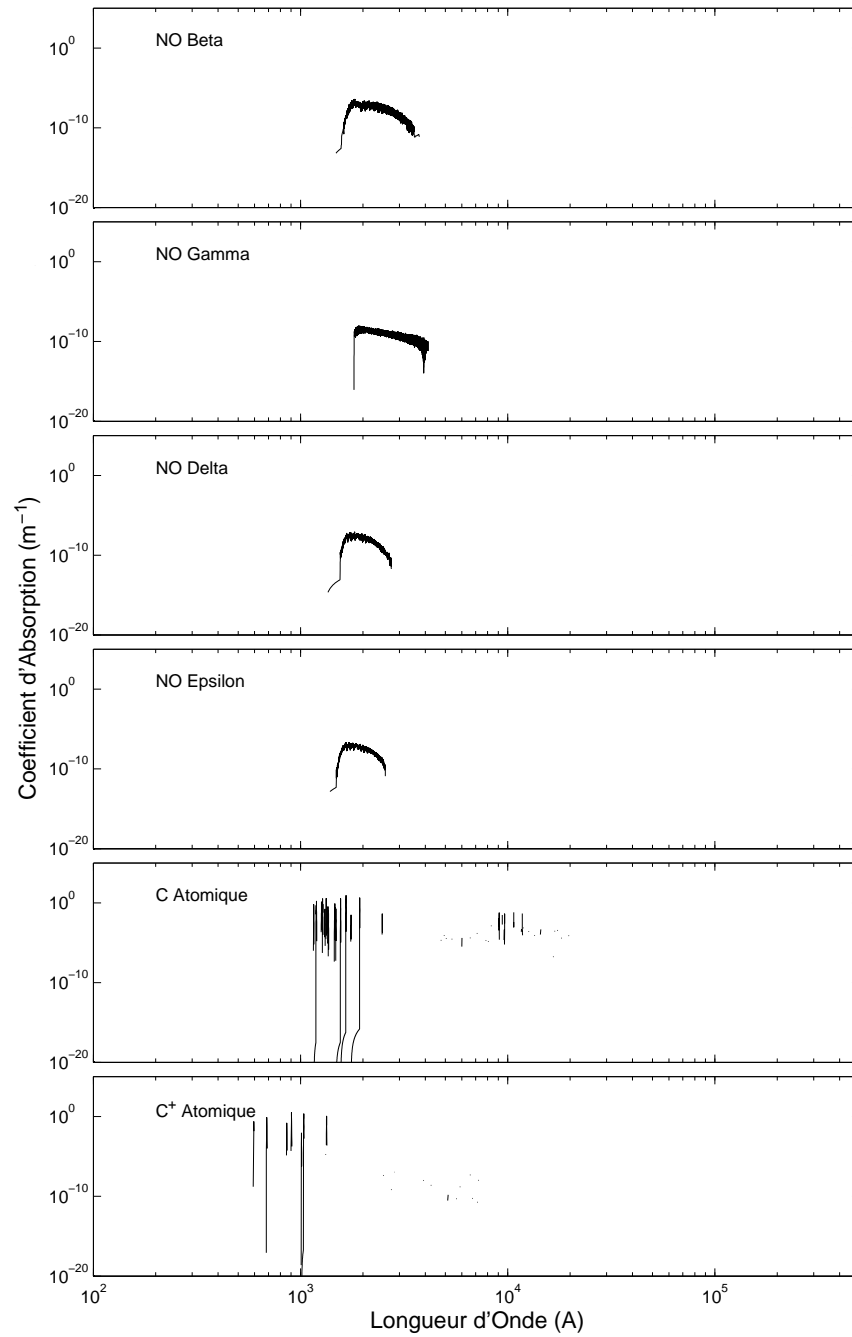


FIG. I.24 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 3/7

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 327

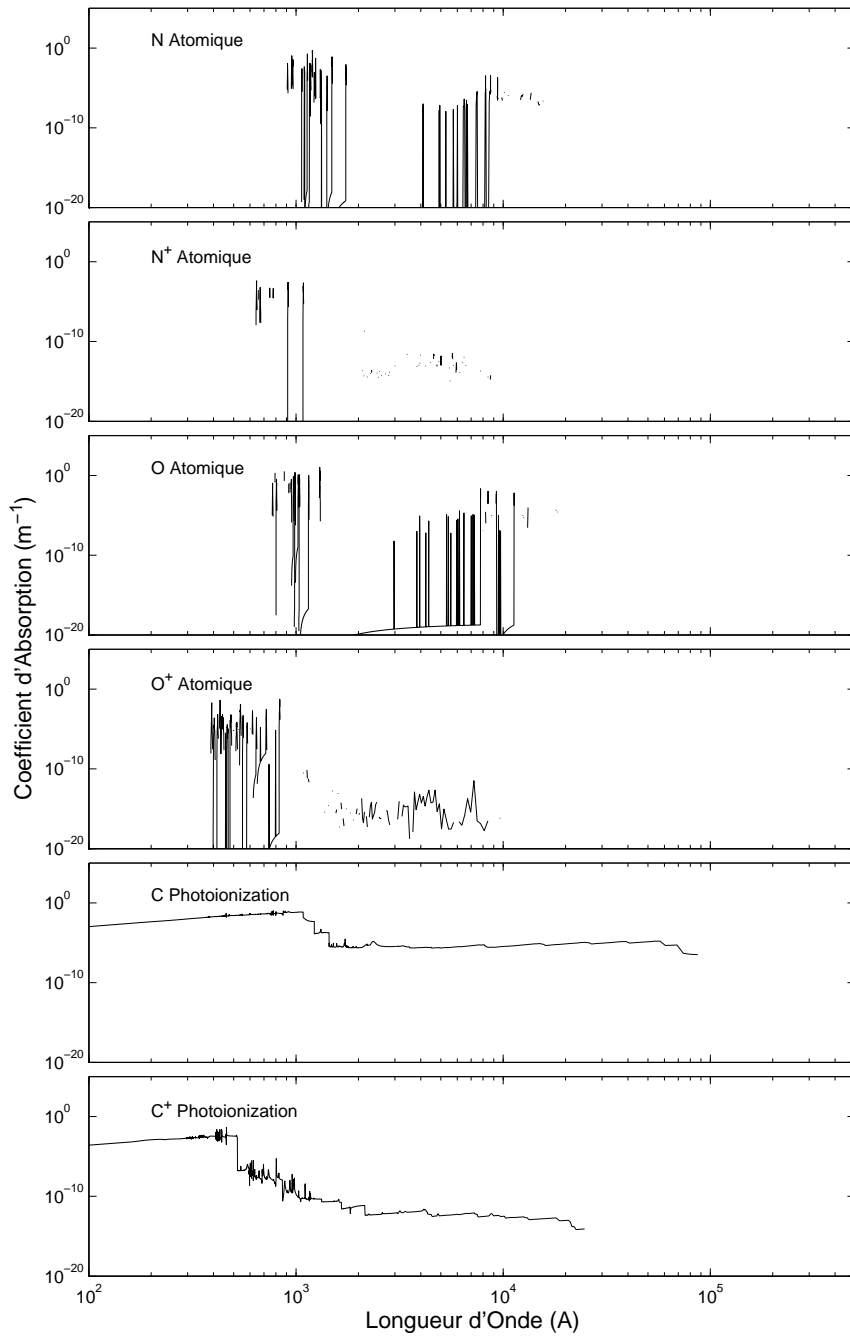


FIG. I.25 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 4/7

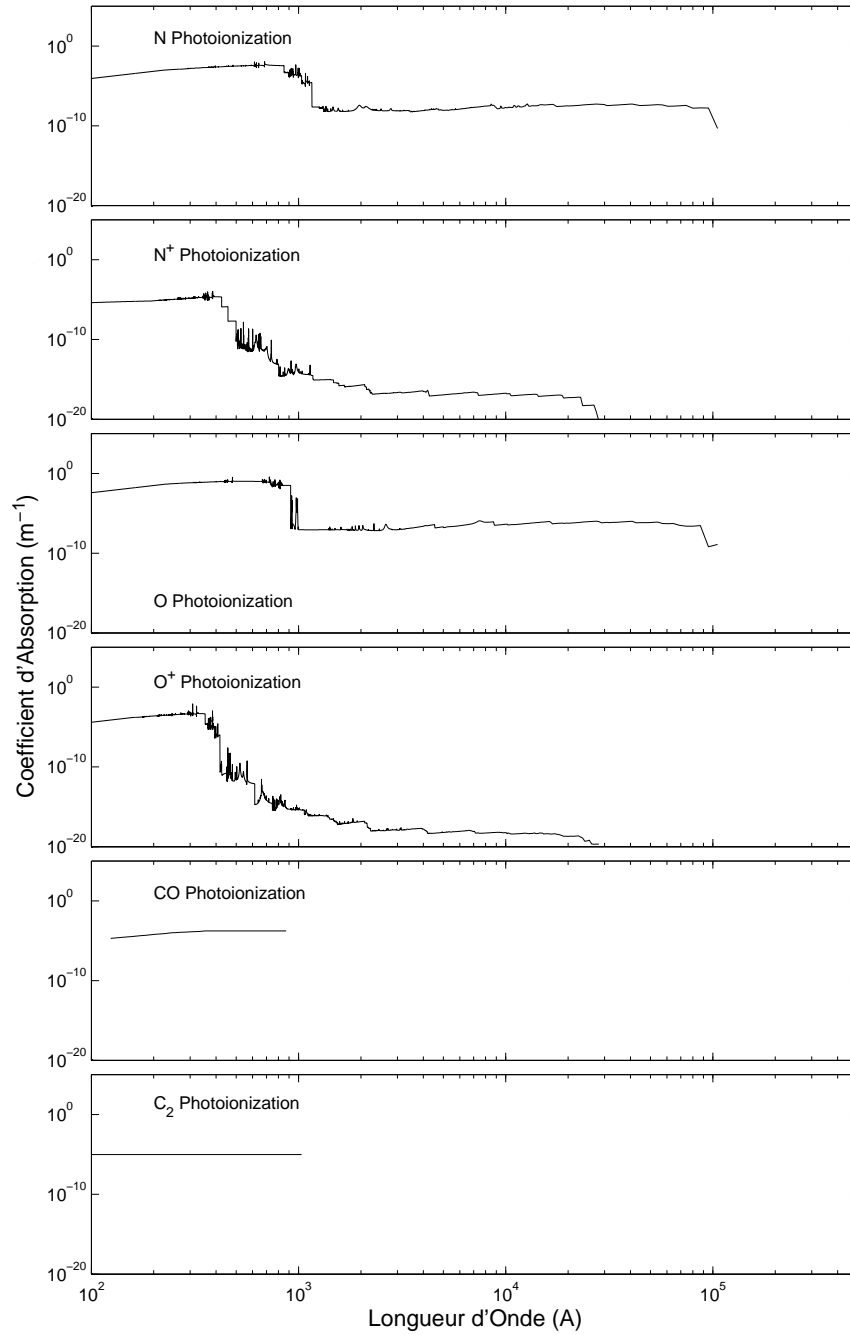


FIG. I.26 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 5/7

I.3 Contribution de chaque système radiatif à 1000,5000,10000K 329

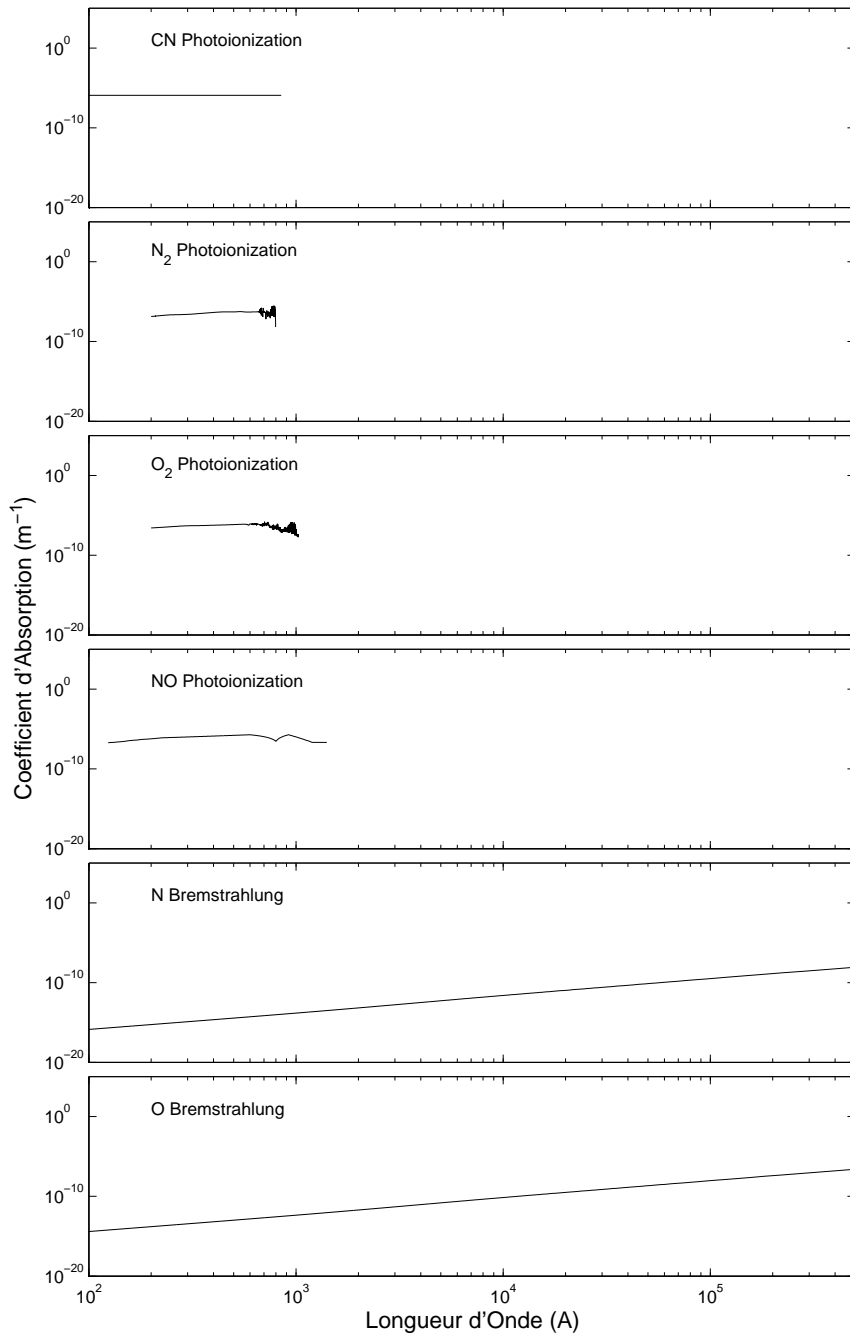


FIG. I.27 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 6/7

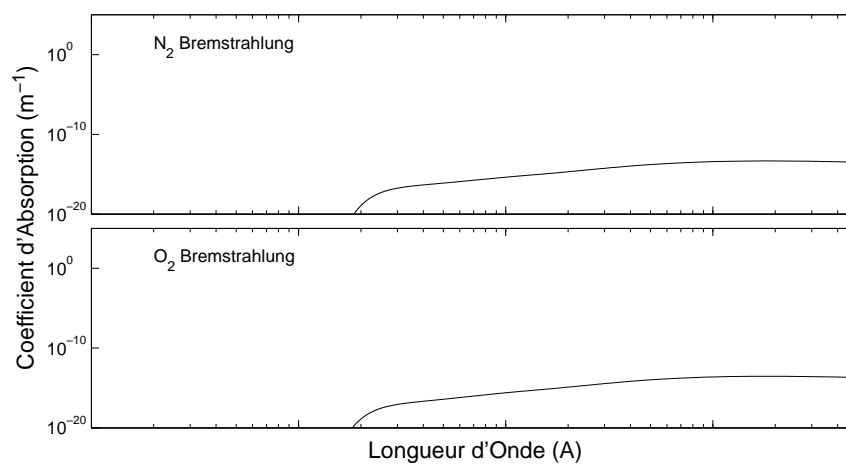


FIG. I.28 – Contribution de chaque système radiatif au coefficient d'absorption global (10000K) – 7/7

Annexe J

Mesure Locale de l'Intensité de Rayonnement Absolue d'un Jet

Les différentes procédures de mesure des propriétés radiatives d'un jet sont détaillées dans cet annexe. La réponse spectrale en intensité du système de mesure doit tout d'abord être établie en ayant recours à des lampes étalon dont l'intensité spectrale de rayonnement est établie. Il faut aussi s'assurer que des problèmes d'aberration chromatique ne sont pas rencontrés dans le système de mesure. Toutefois, la plupart des systèmes de mesure utilisent des miroirs et ce problème ne se pose pas. D'autre part il peut aussi être nécessaire de déterminer les propriétés radiatives locales d'un jet dont le rayonnement est mesuré radialement de façon intégrée. On peut dans ce cas recourir à la méthode de l'inversion d'Abel si le jet est optiquement mince.

J.1 Étalonnage en intensité d'un système optique de mesure

L'étalonnage du système optique de mesure de la torche ICP du LAEPT par D. Vacher, décrit au chapitre 3, est présenté ici. Cette méthode est illustrative des procédures utilisées pour étalonner un système optique dans la gamme UV-proche IR en intensité absolue.

L'étalonnage en intensité d'un système de mesure optique doit prendre en compte la réponse de ses lentilles optiques, du monochromateur, et de la caméra CCD. On a alors recours à des sources lumineuses continues dont l'intensité absolue est connue. Une lampe de deuterium (HAMAMATSU L1626 30 W) a été utilisée pour la gamme de longueurs d'onde 2000–4000 Å, et une lampe à filament de tungstène (OSRAM WI14) a été retenue pour la gamme de longueurs d'onde 3000–8000 Å. L'intensité lumineuse en fonction de la longueur d'onde pour ces deux lampes est fournie par le fabriquant. Elle est présentée dans la Fig. J.1.

Le système optique a alors été étalonné en déplaçant le réseau du monochromateur et en mesurant l'intensité d'émission des lampes sur toute la gamme

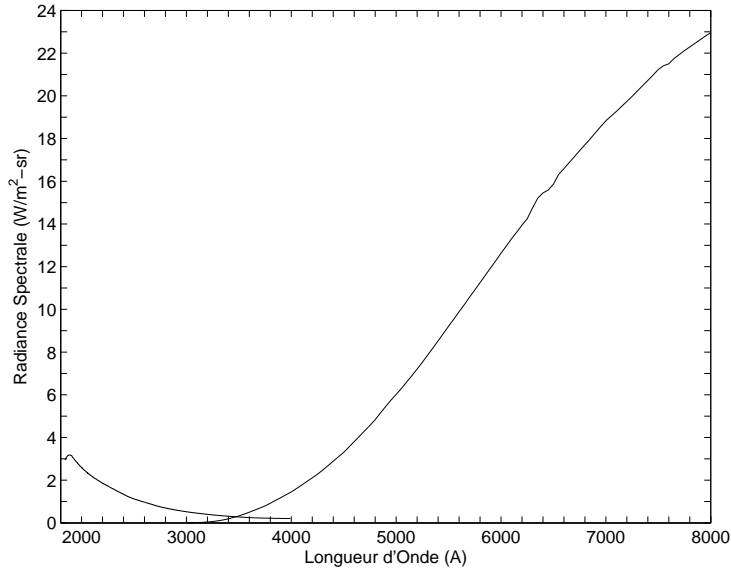


FIG. J.1 – *Radiance spectrale des lampes d'étalonnage de deuterium et de tungstène*

spectrale. La réponse des pixels du capteur CCD n'est pas constante, et les pixels plus près du bord du capteur ont une sensibilité moindre. Ainsi il faut superposer légèrement les fenêtres spectrales de mesure de façon à prendre en compte uniquement les mesures de la région centrale du capteur, où la réponse des pixels du capteur est constante. La réponse spectrale du système optique est présentée dans la Fig. J.2. L'influence de la réponse spectrale du capteur CCD y est présentée. Les mesures ont été effectuées en superposant une partie des intervalles spectraux.

En connaissant l'intensité mesurée par le système optique, et en connaissant l'intensité lumineuse rayonnée par les deux lampes, on peut alors déterminer la réponse spectrale du système de mesure. On peut dès-lors étalonner le rayonnement mesuré par ce système optique, en le multipliant par sa réponse spectrale.

Une procédure d'étalonnage détaillée pour un système optique de mesure dans la gamme 1000–9000 Å peut aussi être consultée dans [1]. L'étalonnage d'un système de mesure dans la région infrarouge procède de la même manière, en utilisant un corps noir comme lampe d'étalonnage.

J.2 Mesure des propriétés radiatives locales d'un gaz optiquement mince par Inversion d'Abel

L'intensité d'émission d'un jet de plasma déterminée par mesure optique dans une direction perpendiculaire à l'axe du jet représente l'intégration radiale de la luminance du jet. Pour un plasma non-homogène radialement (la quasi-totalité des cas), il est nécessaire d'effectuer une procédure d'inversion permet-

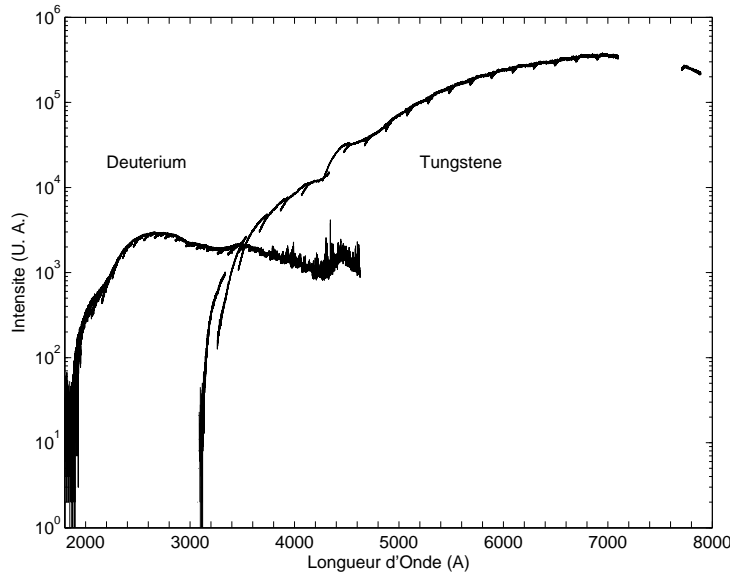


FIG. J.2 – Réponse spectrale du système optique pour les lampes d'étalonnage de deuterium et de tungstène

tant d'exprimer la distribution d'intensité d'émission radiale $I(r)$ en fonction du rayon du jet r . La méthode dite d'*Inversion d'Abel* a été développée pour résoudre ce problème dans les milieux optiquement minces de géométrie cylindrique.

En prenant en compte les définitions de la Fig. J.3, l'émission radiative mesurée à la hauteur x dépend de l'intensité d'émission radiale $I(r)$ d'après la transformée d'Abel:

$$I(x) = 2 \int_r^R \frac{rI(r)}{\sqrt{r^2 - x^2}} dr \quad (J.1)$$

L'inversion d'Abel exprime alors le signal mesuré $I(x)$ en fonction de l'intensité d'émission radiale $I(r)$:

$$I(r) = \frac{1}{\pi} \int_r^R \frac{dI/dx}{\sqrt{x^2 - r^2}} dx \quad (J.2)$$

La méthode de l'inversion d'Abel est ainsi basée sur une reconstruction des profils d'intensité en partant de l'extérieur du jet. L'inversion d'Abel dépend ainsi fortement des intensités mesurées en bordure du jet, qui doivent être bien définies. En effet une erreur $\Delta I(r)_i$ se propagera vers le centre du jet avec $\Delta I(r)_{i-1} \gg \Delta I(r)_i$. Une méthode polynomiale d'après [2] a été mise en oeuvre pour effectuer l'inversion d'Abel. L'évolution radiale de chaque longueur d'onde est interpolée par un spline cubique puis interpolée par un polynôme d'ordre 7.

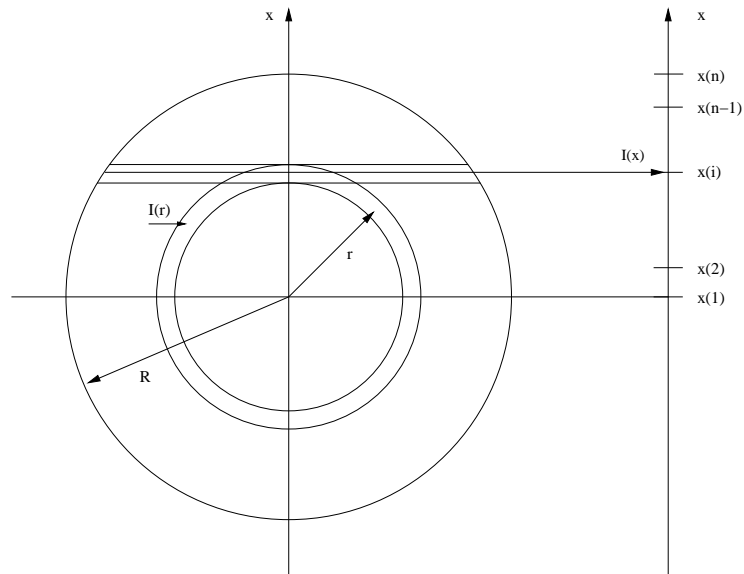


FIG. J.3 – Schéma de la méthode de mesure radiale de l'émission d'un jet

Bibliographie

- [1] Palumbo G., Craig R. A., Whiting E. W., Park C., "Measured Specific Intensity From 130 to 900 nm at the Stagnation Point of a Model in an Arcjet Flow of 7,8 km/sec", *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer*, Vol. 57, No. 2, pp. 207–236, 1997.
- [2] Baronnet J.-M., "Contribution a l'Étude Spectroscopique des Plasmas d'Azote Produits par un Générateur a Arc Soufflé - Application a la Chimie des Plasmas: Synthèse des Oxydes d'Azote", Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Nov. 1978.

Annexe K

Description des Bases de Données Thermodynamiques Utilisées Pour la Simulation d'Écoulements de Type Martien

Cet annexe regroupe les bases de données thermodynamiques mises au point et/ou utilisées pour la simulation dans le cadre de ce mémoire d'écoulements à haute enthalpie de type Martien. Elle se réfère aux calculs présentés dans le chapitre 4.

K.1 Base de données thermodynamiques utilisée dans le code ARES

Cette section décrit les bases de données thermodynamiques qui ont été mises au point pour la simulation d'écoulements de type Martien avec une description type Navier–Stokes, en utilisant le code ARES (voir section 4.3).

Les températures caractéristiques de vibration et de rotation θ_v et θ_r ont d'autre part été utilisées dans la mise au point de la base de données thermodynamique décrite dans la section 4.2. Les niveaux électroniques sont groupés en fonction de leurs nombres quantiques principaux. Les niveaux électroniques avec une température caractéristique θ_e supérieure à 50000 K n'ont pas été pris en compte dans le calcul. Ces températures caractéristiques ont été calculées par rapport aux constantes spectroscopiques fournies dans la base de données du code SESAM selon les relations :

$$[\theta_e, \theta_v, \theta_r] = \frac{hc}{k_B} [T(e), \omega_e, B_e] \quad (\text{K.1})$$

336 Base de données thermodynamique pour un écoulement Martien

Le tableau K.1 regroupe les données thermodynamiques de chaque espèce de l'atmosphère Martienne.

	C		N		O		Ar		C ₂		N ₂	
	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]
	1	0	4	0	5	0	31	0	1	0	1	0
	3	23.63	10	27700	3	228			6	1031		
	5	62.54	6	41500	1	326			3	9258		
	5	14686			5	22800			2	12072		
	1	31192			1	48600			3	19153		
<i>θ_v</i> [K]		–		–		–		–		2649		3373
<i>θ_r</i> [K]		–		–		–		–		2.61		2.86
<i>θ_d</i> [K]		–		–		–		–		71000		113085
<i>M̂</i> [g/mol]	12.0107		14.0067		15.9994		39.9480		24.0214		28.0135	
<i>h_f⁰</i> [MJ/mol]	0.71668		0.47268		0.24918		0		0.83046		0	

	O ₂		CN		CO		NO		NO ⁺		CO ₂	
	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]	<i>g_e</i>	<i>θ_e</i> [K]
	3	0	2	0	1	0	2	0	1	0	1	0
	2	11377	4	13302	6	70051	2	173.9	3	28715		
	1	18960	2	37051	3	80317	2	63123	6	44503		
	3	51865							6	51683		
<i>θ_v</i> [K]	2256		2957		3103		2720		3396		1924	
											960	
											3380	
<i>θ_r</i> [K]	2.06		2.72		2.77		2.39		2.86		0.56	
<i>θ_d</i> [K]	59380		90000		128987		75500		107544		192110	
<i>M̂</i> [g/mol]	31.9988		26.01744		28.1010		30.0061		30.0056		44.0095	
<i>h_f⁰</i> [MJ/mol]	0		0.43868		−0.11053		0.09127		0.99082		−0.39351	

TAB. K.1 – *Données physiques des espèces chimiques de l'atmosphère de Mars*

La viscosité de l'écoulement est calculée d'après la loi de Wilke [1] :

$$\mu = \sum_{i=1}^n \mu_i X_i \left\{ \sum_{j=1}^n \left(X_j \frac{\left[1 + \sqrt{\frac{\mu_i}{\mu_j}} \left(\frac{\hat{M}_j}{\hat{M}_i} \right)^{\frac{1}{4}} \right]^2}{\sqrt{8 \left(1 + \frac{\hat{M}_i}{\hat{M}_j} \right)}} \right) \right\}^{-1} \quad (\text{K.2})$$

où la viscosité individuelle de chaque espèce est calculée d'après le modèle de Blöttner [2] selon l'équation :

$$\mu_i = 0.1 \exp \left[(A_i^\mu \ln T + B_i^\mu) \ln T + C_i^\mu \right] \quad (\text{K.3})$$

Les différents coefficients A_i^μ , B_i^μ et C_i^μ pour chaque espèce de type Martienne sont reportés dans le tableau K.2.

Espèce	A_s^μ	B_s^μ	C_s^μ	Référence
C	-0.0071400	+0.7686020	-12.9562460	[3]
N	+0.0115572	+0.6031679	-12.4327495	[3]
O	+0.0203144	+0.4294404	-11.6031403	[3]
Ar	+0.0000000	+0.6500000	-11.9955800	[4]
C ₂	-0.0118090	+0.8486850	-13.1820710	[3]
N ₂	+0.0268142	+0.3177838	-11.3155513	[3]
O ₂	+0.0449290	-0.0826158	- 9.2019475	[3]
CN	-0.0077700	+0.7793700	-12.8252160	[3]
CO	-0.0140440	+0.8871980	-13.2698150	[3]
NO	+0.0436378	-0.0335511	- 9.5767430	[3]
NO ⁺	+0.3020141	-3.5039791	- 3.7355157	[4]
CO ₂	-0.0266540	+1.1073050	-14.2912740	[3]

TAB. K.2 – Coefficients du modèle de Blöttner pour les espèces chimiques de l’atmosphère de Mars

K.2 Base de données thermodynamiques utilisée dans le code Quasi-1D

Cette section décrit la base de données thermodynamique qui a été mise au point dans le cadre du développement du modèle fluide quasi-1D présenté dans la section 4.2.

K.2.1 Format standard de la base de données thermodynamiques mise en oeuvre dans le code de calcul quasi-1D

Le format utilisé pour les calculs des propriétés thermodynamiques h , C_p et S en fonction de la température T correspond au nouveau format polynomial de la NASA. Le format proposé en 1996 par Gordon et McBride [5, 6] est ainsi utilisé en lieu du format polynomial plus ancien proposé en 1971 [7]. Ce format présente l’avantage de permettre l’interpolation des propriétés thermodynamiques d’une espèce sur un nombre arbitraire d’intervalles de température.

Dans le format ancien, les expressions polynomiales s’écrivent selon les relations :

$$\frac{Cp_0}{R} = a_1 + a_2T + a_3T^2 + a_4T^3 + a_5T^4 \quad (\text{K.4a})$$

$$\frac{h_0}{RT} = a_1 + \frac{a_2}{2}T + \frac{a_3}{3}T^2 + \frac{a_4}{4}T^3 + \frac{a_5}{5}T^4 + \frac{a_6}{T} \quad (\text{K.4b})$$

$$\frac{S_0}{RT} = a_1 \ln(T) + a_2T + \frac{a_3}{2}T^2 + \frac{a_4}{3}T^3 + \frac{a_5}{4}T^4 + a_7 \quad (\text{K.4c})$$

Dans le format nouveau, ces relations deviennent :

338 Base de données thermodynamique pour un écoulement Martien

$$\frac{Cp_0}{R} = a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} + a_3 + a_4 T + a_5 T^2 + a_6 T^3 + a_7 T^4 \quad (\text{K.5a})$$

$$\frac{h_0}{RT} = -a_1 T^{-2} + a_2 T^{-1} \ln T + a_3 + a_4 \frac{T}{2} + a_5 \frac{T^2}{3} + a_6 \frac{T^3}{4} + a_7 \frac{T^4}{5} + \frac{b_1}{T} \quad (\text{K.5b})$$

$$\frac{S_0}{RT} = -a_1 \frac{T^{-2}}{2} - a_2 T^{-1} + a_3 \ln T + a_4 T + a_5 \frac{T^2}{2} + a_6 \frac{T^3}{6} + a_7 \frac{T^4}{4} + b_2 \quad (\text{K.5c})$$

Le format standard est présenté dans le tableau K.3. Ce format est applicable à toutes les espèces gazeuses et les espèces condensées dont les données couvrent une gamme de températures donnée.

Référence	Constantes	Format	Colonne
1	Nom de l'espèce ou formule	A24	1 to 24
	Commentaires (source des données)	A56	25-80
2	Nombre d'intervalles T	I2	2
	Code d'identification optionnel	A6	4-9
	Formules chimiques, symboles, et nombres Zero pour un gaz et non-zero pour une phase condensée	5(A2,F6.2) I1	11-50 52
	Poids moléculaire	F13.5	53-65
3	Chaleur de formation a 298.15 K, J/mol	F13.5	66-80
	Plage de températures	2F10.3	2-21
	Nombre de coefficients pour Cp ₀ /R	I1	23
	exposants de T dans l'équation empirique pour Cp ₀ /R	8F5.1	24-63
4	{h ₀ (298.15)-h ₀ (0)}, J/mol	F15.3	66-80
	Premiers cinq coefficients pour Cp ₀ /R	5D16.8	1-80
5	Derniers trois coefficients pour Cp ₀ /R	3D16.8	1-48
	Constantes d'intégration b ₁ et b ₂	2D16.8	49-80
→	Répéter les références 3, 4 et 5 pour chaque intervalle		

TAB. K.3 – *Format standard des propriétés thermodynamiques d'une espèce*

Pour les espèces dont les données ne sont disponibles que pour une seule température, le format diffère. La dernière valeur de la référence 2 correspond à une enthalpie donnée, en lieu de la chaleur de formation spécifique (Si la température est 298.15 K, ces deux grandeurs sont équivalentes). Le nombre d'intervalles de température (premier champ de la référence 2) est alors 0. Dans la référence 3, seule une valeur est donnée, qui correspond à la température T où l'enthalpie de la référence 2 est assignée. Un exemple est présenté ci-dessous pour l'acétylène liquide.

```
C2H2(L),acetylene Acetylene. JANAF Prop.Ser.E,1/67. TRC
a-3000,10/86.
0 1 3/95 C 2.00H 2.00 0.00 0.00 0.00 1 26.03788 207599.000
192.35
```

K.2.2 Base de données thermodynamiques IVTANTHERMO

La base de données thermodynamique IVTANTHERMO [8], appliquée dans le code quasi-1D (voir section 4.2) pour le calcul des propriétés thermodynamiques de l'atmosphère de Mars est présentée ci-dessous.

```

!
!           SIX-CHARACTER REFERENCE-DATE CODES
!
! Letters*      Reference                               Numbers
! -----
! g      Glenn Research Center                       Month/year calculated
! j      JANAF                                         Month/year of table
! tpis   Gurvich:Thermodynamic Properties            Year of volume
!        of Individual Substances
! x      TRC Thermodynamic Tables,                   Month/year of table
!        Texas A&M
! bar    Barin:Thermochemical Data of                Year of volume
!        Pure Substances
! coda   CODATA Key Values for                       Year of volume
!        Thermodynamics
! srd    Standard Reference Data                      Year of JPCRD journal
!
! *NOTE: Upper-case letters indicate coefficients have not been
!        recalculated since NASA TM-4513, 1993 ("old" polynomial form).
!

ELEMENTS
E C N O
END
SPECIES
E C CII N NII
O OII Ar ArII N2
O2 O2II CO COII CN
NO NOII CO2
END
THERMO ALL
    200.00  1000.00  6000.00  20000.  6/29/99
E           Ref-Species. JANAF 1985 3/82.
3 g12/98 E  1.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0 0.000548579903  0.000
    200.000  1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.500000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00
0.000000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00-7.453750000E+02-1.172081224E+01
    1000.000  6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.500000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00
0.000000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00-7.453750000E+02-1.172081224E+01
    6000.000  20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.500000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00
0.000000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00-7.453750000E+02-1.172081224E+01
C           Hf:CJP v33 1955 p125. NSRDS-NBS 3 sec3 1970.
3 g 7/97 C  1.00  0.00  0.00  0.00  0.00  0 12.0107000  716680.000
    200.000  1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6535.895
6.495031470E+02-9.649010860E-01 2.504675479E+00-1.281448025E-05 1.980133654E-08
-1.606144025E-11 5.314483411E-15 0.000000000E+00 8.545763110E+04 4.747924288E+00
    1000.000  6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6535.895
-1.289136472E+05 1.719528572E+02 2.646044387E+00-3.353068950E-04 1.742092740E-07
-2.902817829E-11 1.642182385E-15 0.000000000E+00 8.410597850E+04 4.130047418E+00
    6000.000  20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6535.895
4.432528010E+08-2.886018412E+05 7.737108320E+01-9.715281890E-03 6.649595330E-07
-2.230078776E-11 2.899388702E-16 0.000000000E+00 2.355273444E+06-6.405123160E+02
CII          Spec: NSRDS-NBS 3 sec3 1970.
3 g 6/98 C  1.00E -1.00  0.00  0.00  0.00  0 12.0101514  1809444.482

```

340 Base de données thermodynamique pour un écoulement Martien

```

200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6649.282
2.258535929E+03-1.574575687E+00 2.503637730E+00-5.202878370E-06 4.516908390E-09
-2.181431053E-12 4.495047033E-16 0.000000000E+00 2.168951913E+05 4.345699505E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6649.282
1.255112551E+04-3.411874670E+01 2.543383218E+00-2.805120849E-05 9.751641970E-09
-1.736855394E-12 1.246191931E-16 0.000000000E+00 2.171001786E+05 4.063913515E+00
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6649.282
5.618135320E+05-6.047058900E+03 5.884541470E+00-7.211894530E-04 6.823484110E-08
-2.599878590E-12 3.633868358E-17 0.000000000E+00 2.581370458E+05-2.280019759E+01
N Hf:CODATA1989. Spec:NSRDS-NBS 3 sec5 1975.
3 g 5/97 N 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 14.0067400 472680.000
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.500000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00
0.000000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00 5.610463780E+04 4.193909320E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
8.876501380E+04-1.071231500E+02 2.362188287E+00 2.916720081E-04-1.729515100E-07
4.012657880E-11-2.677227571E-15 0.000000000E+00 5.697351330E+04 4.865235790E+00
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
5.475181050E+08-3.107574980E+05 6.916782740E+01-6.847988130E-03 3.827572400E-07
-1.098367709E-11 1.277986024E-16 0.000000000E+00 2.550585618E+06-5.848769710E+02
NII NSRDS-NBS 3 sec5 1975.
3 g 6/97 N 1.00E -1.00 0.00 0.00 0.00 0 14.0061914 1882127.624
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 7116.524
5.237079210E+03 2.299958315E+00 2.487488821E+00 2.737490756E-05-3.134447576E-08
1.850111332E-11-4.447350984E-15 0.000000000E+00 2.256284738E+05 5.076835070E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 7116.524
2.904970374E+05-8.557908610E+02 3.477389290E+00-5.288267190E-04 1.352350307E-07
-1.389834122E-11 5.046166279E-16 0.000000000E+00 2.310809984E+05-1.994142261E+00
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 7116.524
1.646092148E+07-1.113165218E+04 4.976986640E+00-2.005393583E-04 1.022481356E-08
-2.691430863E-13 3.539931593E-18 0.000000000E+00 3.136284696E+05-1.706645952E+01
O DO(O2):CJP v32 1954 p110. Spec:NSRDS-NBS 3 sect 1976.
3 g 5/97 O 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 15.9994000 249175.003
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6725.403
-7.953611300E+03 1.607177787E+02 1.966226438E+00 1.013670310E-03-1.110415423E-06
6.517507500E-10-1.584779251E-13 0.000000000E+00 2.840362437E+04 8.404241820E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6725.403
2.619020262E+05-7.298722030E+02 3.317177270E+00-4.281334360E-04 1.036104594E-07
-9.438304330E-12 2.725038297E-16 0.000000000E+00 3.392428060E+04-6.679585350E-01
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6725.403
1.779004264E+08-1.082328257E+05 2.810778365E+01-2.975232262E-03 1.854997534E-07
-5.796231540E-12 7.191720164E-17 0.000000000E+00 8.890942630E+05-2.181728151E+02
OII Spec:JPCRD v22 n5 1993.
3 g 8/97 O 1.00E -1.00 0.00 0.00 0.00 0 15.9988514 1568787.228
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.500000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00
0.000000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00 1.879352842E+05 4.393376760E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
-2.166513208E+05 6.665456150E+02 1.702064364E+00 4.714992810E-04-1.427131823E-07
2.016595903E-11-9.107157762E-16 0.000000000E+00 1.837191966E+05 1.005690382E+01
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
-2.143835383E+08 1.469518523E+05-3.680864540E+01 5.036164540E-03-3.087873854E-07
9.186834870E-12-1.074163268E-16 0.000000000E+00-9.614208960E+05 3.426193080E+02
Ar Ref-Elm. Spec: NSRDS-NBS 35 1971.
3 g 3/98 AR 1.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 39.9480000 0.000
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
0.000000000E+00 0.000000000E+00 2.500000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00
0.000000000E+00 0.000000000E+00 0.000000000E+00-7.453750000E+02 4.379674910E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428
2.010538475E+01-5.992661070E-02 2.500069401E+00-3.992141160E-08 1.205272140E-11
-1.819015576E-15 1.078576636E-19 0.000000000E+00-7.449939610E+02 4.379180110E+00
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6197.428

```

```

-9.951265080E+08 6.458887260E+05-1.675894697E+02 2.319933363E-02-1.721080911E-06
6.531938460E-11-9.740147729E-16 0.000000000E+00-5.078300340E+06 1.465298484E+03
ArII Levels: NSRDS-NBS 35 1971; IP:NSRDS-NBS 34 1970.
3 g 3/97 AR 1.00E -1.00 0.00 0.00 0.00 0 39.9474514 1526778.407
298.150 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6205.988
-5.731209170E+04 7.930791470E+02-1.717121217E+00 1.044184018E-02-1.180207501E-05
6.528134780E-09-1.447558130E-12 0.000000000E+00 1.790572230E+05 2.949150950E+01
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6205.988
-3.835965400E+05 8.162019700E+02 2.301342628E+00-4.952983770E-06 1.205108477E-08
-2.185050286E-12 1.265493898E-16 0.000000000E+00 1.771811455E+05 7.947507480E+00
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 6205.988
1.017372837E+07-6.685104100E+03 4.460953790E+00-3.034165287E-04 2.623479563E-08
-1.205115834E-12 2.303806883E-17 0.000000000E+00 2.354353541E+05-1.044519298E+01
C2 Gurvich et.al.1991,v2,pt1,pp9-14,pt2,pp8-9.8/93
3 tpris91 C 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 24.0214000 830457.000
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10169.000
5.559567570E+05-9.980006220E+03 6.681539910E+01-1.743411727E-01 2.448493560E-04
-1.703447061E-07 4.684471300E-11 0.000000000E+00 1.445863861E+05-3.448188920E+02
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10169.000
-9.688909570E+05 3.560990200E+03-5.063511690E-01 2.945092805E-03-7.139289080E-07
8.670470060E-11-4.076816700E-15 0.000000000E+00 7.681860000E+04 3.339896056E+01
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 10169.000
6.316167420E+06 1.365344126E+04-3.996723210E+00 1.937523033E-03-1.584418225E-07
5.520765550E-12-7.253609690E-17 0.000000000E+00 9.392905260E+03 6.614126766E+01
N2 TPIS 1978 v1 pt2 p207.
3 tpris78 N 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 28.0134800 0.000
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8670.104
2.210371497E+04-3.818461820E+02 6.082738360E+00-8.530914410E-03 1.384646189E-05
-9.625793620E-09 2.519705809E-12 0.000000000E+00 7.108460860E+02-1.076003316E+01
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8670.104
5.877124060E+05-2.239249073E+03 6.066949220E+00-6.139685500E-04 1.491806679E-07
-1.923105485E-11 1.061954386E-15 0.000000000E+00 1.283210415E+04-1.586639599E+01
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8670.104
8.310139160E+08-6.420733540E+05 2.020264635E+02-3.065092046E-02 2.486903333E-06
-9.705954110E-11 1.437538881E-15 0.000000000E+00 4.938707040E+06-1.672099736E+03
O2 TPIS 1989 v1 pt1 p94; pt2 p9.
3 tpris89 O 2.00 0.00 0.00 0.00 0.00 0 31.9988000 0.000
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8680.104
-3.425563420E+04 4.847000970E+02 1.119010961E+00 4.293889240E-03-6.836300520E-07
-2.023372700E-09 1.039040018E-12 0.000000000E+00-3.391454870E+03 1.849699470E+01
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8680.104
-1.037939022E+06 2.344830282E+03 1.819732036E+00 1.267847582E-03-2.188067988E-07
2.053719572E-11-8.193467050E-16 0.000000000E+00-1.689010929E+04 1.738716506E+01
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8680.104
4.975294300E+08-2.866106874E+05 6.690352250E+01-6.169959020E-03 3.016396027E-07
-7.421416600E-12 7.278175770E-17 0.000000000E+00 2.293554027E+06-5.530621610E+02
O2II TPIS 1989 v1 pt1 p98; pt2 p11.
3 tpris89 O 2.00E -1.00 0.00 0.00 0.00 0 31.9982514 1171828.436
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9311.112
-8.607205450E+04 1.051875934E+03-5.432380470E-01 6.571166540E-03-3.274263750E-06
5.940645340E-11 3.238784790E-13 0.000000000E+00 1.345544668E+05 2.902709750E+01
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9311.112
7.384654880E+04-8.459559540E+02 4.985164160E+00-1.611010890E-04 6.427083990E-08
-1.504939874E-11 1.578465409E-15 0.000000000E+00 1.446321044E+05-5.811230650E+00
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9311.112
-1.562125524E+09 1.161406778E+06-3.302504720E+02 4.710937520E-02-3.354461380E-06
1.167968599E-10-1.589754791E-15 0.000000000E+00-8.857866270E+06 2.852035602E+03
CO Props & Hf298: TPIS vo2,pt2,1979,p29.
3 tpris79 C 1.000 1.00 0.00 0.00 0.00 0 28.0101000 -110530.000
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8671.000
1.489027557E+04-2.922250947E+02 5.724458410E+00-8.176136940E-03 1.456885983E-05
-1.087733246E-08 3.027905485E-12 0.000000000E+00-1.303069697E+04-7.859179282E+00

```

342 Base de données thermodynamique pour un écoulement Martien

```

1000.000 6000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8671.000
4.619158560E+05-1.944685748E+03 5.916647090E+00-5.664234070E-04 1.398802571E-07
-1.787664983E-11 9.620850400E-16 0.000000000E+00-2.465738441E+03-1.387402604E+01
6000.000 20000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8671.000
8.868552410E+08-7.500285410E+05 2.495444488E+02-3.956302990E-02 3.297732100E-06
-1.318393976E-10 1.998913781E-15 0.000000000E+00 5.701351240E+06-2.060679613E+03
COII Props and Hf0: TPIS,v2,pt2,1991,p22.
3 tpris91 C 1.000 1.00E -1.00 0.00 0.00 0 28.0095514 1247790.876
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8671.000
-2.178739990E+04 1.288818190E+02 3.769022890E+00-3.431713910E-03 8.193879110E-06
-6.463757900E-09 1.803711430E-12 0.000000000E+00 1.482348250E+05 3.990405688E+00
1000.000 6000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8671.000
2.316816600E+05-1.057632630E+03 4.554202310E+00 4.495469340E-04-2.489477820E-07
5.267503910E-11-3.289471100E-15 0.000000000E+00 1.555052030E+05-3.873442982E+00
6000.000 20000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8671.000
-3.035557230E+08 2.393083920E+05-7.034901960E+01 1.139536280E-02-8.315064010E-07
2.863668140E-11-3.803219840E-16 0.000000000E+00-1.688590830E+06 6.291893329E+02
CN Props:TPIS v2 pt2 1991. Hf:JPC v96 1992 p425.
3 g 3/96 C 1.00N 1.00 0.00 0.00 0.00 0 26.0174400 438683.448
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8672.000
3.949101750E+03-1.391573871E+02 4.930776040E+00-6.304594730E-03 1.256821364E-05
-9.878181750E-09 2.843103040E-12 0.000000000E+00 5.228454700E+04-2.763114588E+00
1000.000 6000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8672.000
-2.227976079E+06 5.040664450E+03-2.121794479E-01 1.354881217E-03 1.325922767E-07
-6.936934000E-11 5.494891620E-15 0.000000000E+00 1.784542332E+04 3.282515520E+01
6000.000 20000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8672.000
-1.794773071E+08 1.054331428E+05-1.729598876E+01 2.194863831E-03-8.508801680E-08
9.318468300E-13 6.358214080E-18 0.000000000E+00-7.962476450E+05 1.913112387E+02
NO DO,Props: TPIS 1978,1989 v1 pt1 p326; pt2 p203.
3 tpris89 N 1.000 1.00 0.00 0.00 0.00 0 30.0061400 91271.310
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9179.110
-1.143916503E+04 1.536467592E+02 3.431468730E+00-2.668592368E-03 8.481399120E-06
-7.685111050E-09 2.386797655E-12 0.000000000E+00 9.098214410E+03 6.728727490E+00
1000.000 6000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9179.110
2.239018716E+05-1.289651623E+03 5.433936030E+00-3.656034900E-04 9.880966450E-08
-1.416076856E-11 9.380184620E-16 0.000000000E+00 1.750317656E+04-8.501667090E+00
6000.000 20000.00 7 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9179.110
-9.575303540E+08 5.912434480E+05-1.384566826E+02 1.694339403E-02-1.007351096E-06
2.912584076E-11-3.295109350E-16 0.000000000E+00-4.677501240E+06 1.242081218E+03
NOII Cp,S,IP(NO): TPIS 1989 v1 pt1 p330;pt2 p205.
3 tpris89 N 1.000 1.00E -1.00 0.00 0.00 0 30.0055914 990809.704
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8670.104
1.398106635E+03-1.590446941E+02 5.122895400E+00-6.394388620E-03 1.123918342E-05
-7.988581260E-09 2.107383677E-12 0.000000000E+00 1.187495132E+05-4.398431810E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8670.104
6.069876900E+05-2.278395427E+03 6.080324670E+00-6.066847580E-04 1.432002611E-07
-1.747990522E-11 8.935014060E-16 0.000000000E+00 1.322709615E+05-1.519879837E+01
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 8670.104
2.676400347E+09-1.832948690E+06 5.099249390E+02-7.113819280E-02 5.317659880E-06
-1.963208212E-10 2.805268230E-15 1.443308939E+07-4.324044460E+03
CO2 Props & Hf298: TPIS v2,pt1,1991,p27.
3 g 7/88 C 1.000 2.00 0.00 0.00 0.00 0 44.0095000 -393510.000
200.000 1000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9365.469
4.943783640E+04-6.264292080E+02 5.301813360E+00 2.503600571E-03-2.124700099E-07
-7.691486800E-10 2.849979913E-13 0.000000000E+00-4.528189860E+04-7.048790100E+00
1000.000 6000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9365.469
1.176969434E+05-1.788801467E+03 8.291543530E+00-9.224778310E-05 4.869635410E-09
-1.892063841E-12 6.330675090E-16 0.000000000E+00-3.908345010E+04-2.652683962E+01
6000.000 20000.0007 -2.0 -1.0 0.0 1.0 2.0 3.0 4.0 0.0 9365.469
-1.544406228E+09 1.016836139E+06-2.561377096E+02 3.369363930E-02-2.181157911E-06
6.991324850E-11-8.842212140E-16 0.000000000E+00-8.043128500E+06 2.254153243E+03
END

```

K.3 Coefficients de réaction inverses du modèle chimique de Park pour l'atmosphère de Mars

Les coefficients de réaction inverses (K_b) du modèle chimique proposé par C. Park pour l'atmosphère de Mars [9] ont été calculés d'après la relation usuelle :

$$K_b = \frac{K_f}{K_{eq}} \quad (\text{K.6})$$

Les coefficients à l'équilibre K_{eq} ont été déterminés sur une gamme de températures comprise entre 250 et 10000 K (par pas de 250 K) en prenant en compte les concentrations molaires à l'équilibre des différentes espèces chimiques présentées dans l'annexe I. Les valeurs de K_b obtenues pour ces intervalles réguliers de températures on ensuite été interpolées sous forme d'Arrhénius. On s'est conformé à cette expression pour les coefficients de réaction inverse en raison de sa simplicité de mise en oeuvre. Néanmoins, il a été vérifié que certains taux réactions inverses n'étaient pas bien approchés par une expression d'Arrhénius. Le tableau K.4 présente les coefficients de réaction inverses du modèle de Park, interpolés sous forme d'Arrhénius. La validité de cette interpolation est aussi reportée pour chaque relation (B pour *Bonne*, A pour *Moyenne*, M pour *Mauvaise*).

Reaction	C	n	T_d	Validité
$\text{C}_2 + \text{M} \Leftrightarrow \text{C} + \text{C} + \text{M}$	6.054E+04	0.834	-5475.80	M
$\text{N}_2 + \text{Ar} \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{Ar}$	1.213E+17	-2.058	-1886.20	A
$\text{N}_2 + \text{C} \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{C}$	1.213E+17	-2.058	-1886.20	A
$\text{N}_2 + \text{N} \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}$	1.213E+17	-2.058	-1886.20	A
$\text{N}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}$	1.213E+17	-2.058	-1886.20	A
$\text{N}_2 + \text{C}_2 \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{C}_2$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{N}_2 + \text{N}_2 \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{N}_2 + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{O}_2$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{N}_2 + \text{CN} \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{CN}$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{N}_2 + \text{CO} \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{CO}$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{N}_2 + \text{NO} \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{NO}$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{N}_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{CO}_2$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{N}_2 + \text{e}^- \Leftrightarrow \text{N} + \text{N} + \text{e}^-$	3.004E+16	-2.065	-1863.60	A
$\text{O}_2 + \text{Ar} \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{Ar}$	1.327E+62	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{C} \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{C}$	1.327E+62	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{N} \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}$	1.327E+62	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{O} \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	1.327E+62	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{C}_2 \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{C}_2$	2.654E+61	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{N}_2 \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	2.654E+61	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{O}_2 \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	2.654E+61	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{CN} \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{CN}$	2.654E+61	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{CO} \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{CO}$	2.654E+61	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{NO} \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{NO}$	2.654E+61	-11.881	133880.00	B
$\text{O}_2 + \text{CO}_2 \Leftrightarrow \text{O} + \text{O} + \text{CO}_2$	2.654E+61	-11.881	133880.00	B
$\text{CN} + \text{M} \Leftrightarrow \text{C} + \text{N} + \text{M}$	8.306E+06	0.226	-21340.00	B
$\text{CO} + \text{Ar} \Leftrightarrow \text{C} + \text{O} + \text{Ar}$	1.016E+17	-2.029	-480.61	A

344 Base de données thermodynamique pour un écoulement Martien

CO+C ⇌ C+O+C	1.016E+17	-2.029	-480.61	A
CO+N ⇌ C+O+N	1.016E+17	-2.029	-480.61	A
CO+O ⇌ C+O+O	1.016E+17	-2.029	-480.61	A
CO+C ₂ ⇌ C+O+C ₂	6.473E+16	-2.029	-500.63	A
CO+N ₂ ⇌ C+O+N ₂	6.473E+16	-2.029	-500.63	A
CO+O ₂ ⇌ C+O+O ₂	6.473E+16	-2.029	-500.63	A
CO+CN ⇌ C+O+CN	6.473E+16	-2.029	-500.63	A
CO+CO ⇌ C+O+CO	6.473E+16	-2.029	-500.63	A
CO+NO ⇌ C+O+NO	6.473E+16	-2.029	-500.63	A
CO+CO ₂ ⇌ C+O+CO ₂	6.473E+16	-2.029	-500.63	A
NO+Ar ⇌ N+O+Ar	1.210E+54	-9.447	183400.00	B
NO+C ⇌ N+O+C	1.210E+54	-9.447	183400.00	B
NO+N ⇌ N+O+N	1.210E+54	-9.447	183400.00	B
NO+O ⇌ N+O+O	1.210E+54	-9.447	183400.00	B
NO+C ₂ ⇌ N+O+C ₂	5.499E+52	-9.447	183400.00	B
NO+N ₂ ⇌ N+O+N ₂	5.499E+52	-9.447	183400.00	B
NO+O ₂ ⇌ N+O+O ₂	5.499E+52	-9.447	183400.00	B
NO+CN ⇌ N+O+CN	5.499E+52	-9.447	183400.00	B
NO+CO ⇌ N+O+CO	5.499E+52	-9.447	183400.00	B
NO+NO ⇌ N+O+NO	5.499E+52	-9.447	183400.00	B
NO+CO ₂ ⇌ N+O+CO ₂	5.499E+52	-9.447	183400.00	B
CO ₂ +Ar ⇌ CO+O+Ar	1.229E+62	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +C ⇌ CO+O+C	1.229E+62	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +N ⇌ CO+O+N	1.229E+62	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +O ⇌ CO+O+O	1.229E+62	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +C ₂ ⇌ CO+O+C ₂	6.040E+61	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +N ₂ ⇌ CO+O+N ₂	6.040E+61	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +O ₂ ⇌ CO+O+O ₂	6.040E+61	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +CN ⇌ CO+O+CN	6.040E+61	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +CO ⇌ CO+O+CO	6.040E+61	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +NO ⇌ CO+O+NO	6.040E+61	-11.163	183230.00	B
CO ₂ +CO ₂ ⇌ CO+O+CO ₂	6.040E+61	-11.163	183230.00	B
NCO+M ⇌ CO+N+M	1.747E+25	-0.914	176890.00	B
NO+O ⇌ N+O ₂	3.027E-97	27.764	-33518.00	M
N ₂ +O ⇌ NO+N	2.374E+01	1.574	-163080.00	B
CO+O ⇌ C+O ₂	9.771E-29	8.665	-132790.00	B
CO+C ⇌ C ₂ +O	3.999E+23	-2.873	3921.00	M
CO+N ⇌ CN+O	4.956E+19	-1.686	2833.60	M
N ₂ +C ⇌ CN+N	1.264E+18	-1.284	2012.20	M
CN+O ⇌ NO+C	2.542E+79	-17.547	-94195.00	A
CN+C ⇌ C ₂ +N	2.064E+12	0.307	-6889.80	A
CO ₂ +O ⇌ O ₂ +CO	1.390E+13	0.718	73627.00	A
CN+O ₂ ⇌ NCO+O	3.111E+38	-8.203	-43444.00	B
CN+CO ₂ ⇌ NCO+CO	1.188E+39	-7.232	20973.00	M
CN+NO ⇌ NCO+N	7.520E+34	-6.844	10385.00	M
CO+NO ⇌ NCO+O	1.368E+44	-9.400	4961.10	A
CN+CO ⇌ NCO+C	8.455E+00	-0.014	178900.00	B
N+O ⇌ NO ⁺ +e ⁻	3.942E+58	-13.171	136590.00	B
O+O ⇌ O ₂ ⁺ +e ⁻	2.490E-24	11.479	94014.00	A
C+O ⇌ CO ⁺ +e ⁻	6.104E+20	-1.127	911.30	A
NO ⁺ +C ⇌ NO+C ⁺	4.087E-83	20.875	-319480.00	B
O ₂ ⁺ +O ⇌ O ₂ +O ⁺	6.157E-82	20.420	-29851.00	B
NO ⁺ +N ⇌ O ⁺ +N ₂	9.870E-44	11.752	-136840.00	B
NO ⁺ +O ⇌ O ₂ ⁺ +N	4.719E+04	2.523	26384.00	B

$\text{CO}+\text{C}^+ \Leftrightarrow \text{CO}^++\text{C}$	8.653E+10	0.34	-2717.40	M
$\text{O}_2+\text{C}^+ \Leftrightarrow \text{O}_2^++\text{C}$	5.345E+107	-20.678	299580.00	B
$\text{C}+\text{e}^- \Leftrightarrow \text{C}^++\text{e}^-+\text{e}^-$	1.379E+40	-6.335	14.24	B
$\text{O}+\text{e}^- \Leftrightarrow \text{O}^++\text{e}^-+\text{e}^-$	3.395E+38	-5.147	328.95	A

TAB. K.4 – Coefficients de réaction inverses pour le modèle chimique de Park

K.4 Coefficients des modèles d'échange V-T et V-V pour l'air et l'atmosphère de Mars

K.4.1 Modèles d'échange V-T

Les coefficients du modèle de Millikan & White adapté par Park [10] et du modèle de Losev [11] pour la simulation des échanges V-T pour l'air et l'atmosphère de Mars sont présentés dans les tableaux K.5 et K.6 respectivement.

Modèle de Millikan & White et Park pour l'air

	a^{MWP}	b^{MWP}		a^{MWP}	b^{MWP}
$\text{N}_2\text{-N}_2$	221	0.029	NO-N_2	49.5	0.042
$\text{N}_2\text{-O}_2$	229	0.0295	NO-O_2	49.5	0.042
$\text{N}_2\text{-NO}$	225	0.0293	NO-NO	49.5	0.042
$\text{N}_2\text{-NO}^+$	225	0.0293	NO-NO^+	49.5	0.042
$\text{N}_2\text{-N}$	180	0.0262	NO-N	49.5	0.042
$\text{N}_2\text{-O}$	72.4	0.015	NO-O	49.5	0.042
$\text{O}_2\text{-N}_2$	134	0.0295	$\text{NO}^+\text{-N}_2$	49.5	0.042
$\text{O}_2\text{-O}_2$	138	0.03	$\text{NO}^+\text{-O}_2$	49.5	0.042
$\text{O}_2\text{-NO}$	136	0.0298	$\text{NO}^+\text{-NO}$	49.5	0.042
$\text{O}_2\text{-NO}^+$	136	0.0298	$\text{NO}^+\text{-NO}^+$	49.5	0.042
$\text{O}_2\text{-N}$	72.4	0.015	$\text{NO}^+\text{-N}$	49.5	0.042
$\text{O}_2\text{-O}$	47.7	0.059	$\text{NO}^+\text{-O}$	49.5	0.042

TAB. K.5 – Coefficients du modèle de Millikan & White et Park pour les échanges V-T

Modèle de Losev pour l'atmosphère de Mars

	a^L	b^L	c^L	d^L
N ₂ -N ₂	-26.29	237.15	-60.67	0.0405
N ₂ -O ₂	-29.15	348.15	-1062.17	0.04447
N ₂ -NO	-25.42	225.6	-5.35	0.019
N ₂ -CO	-25.59	228.41	-21.59	0.02414
N ₂ -CO ₂	-29.96	253.96	-43.93	0.03315
N ₂ -O	-16.31	33.27	0.00	0.00141
O ₂ -N ₂	-23.89	149.86	-64.75	0.04392
O ₂ -O ₂	-21.18	104.28	1182.2	0.0179
O ₂ -NO	0.00	0.00	0.00	0
O ₂ -CO	-23.73	147.95	-57.9	0.03956
O ₂ -CO ₂	-24.47	163.64	-60.4	0.04103
O ₂ -O	-22.65	124.89	-47.87	0.0342
CO-N ₂	-43.73	501.8	-1150.5	0.32
CO-O ₂	-43.87	503.25	-1555.4	0.3236
CO-NO	0.00	0.00	0.00	0
CO-CO	-43.73	501.8	-1150.5	0.32
CO-CO ₂	-32.81	397.48	-1170.6	0.08584
CO-O	-24.05	84.54	-101.5	0.09345
CO _{2,v2} -N ₂	-18.76	35.42	0.00	0.00916
CO _{2,v2} -O ₂	-18.89	37.97	-4.4	0.01107
CO _{2,v2} -NO	-19.03	40.28	-14.12	0.0133
CO _{2,v2} -CO	-27.70	173.71	-478.39	0.127
CO _{2,v2} -CO ₂	-18.19	40.47	0.00	0.00423
CO _{2,v2} -O	-27.59	117.38	-136.14	0.1403

TAB. K.6 – Coefficients du modèle de Losev pour les échanges V-T

K.4.2 Modèles d'échange V-V

Les coefficients du modèle de Losev [11], qui est le seul modèle V-V pris en compte dans le cadre de ce mémoire, sont présentés dans le tableau K.7.

	T<3000K				T≥3000K			
	a ^L	b ^L	c ^L	d ^L	a ^L	b ^L	c ^L	d ^L
N ₂ -O ₂	-22.81	200.84	-556.32	0.0	-22.81	200.84	-556.32	0.0
N ₂ -NO	-12.97	-18.63	309.29	0.0	-12.97	-18.63	309.29	0.0
N ₂ -CO	-18.04	71.29	-266.51	0.002	-18.04	71.2	-266.51	0.002
O ₂ -NO	-17.53	20.61	62.47	0.0068	-17.53	20.61	62.47	0.0068
O ₂ -CO	-18.26	75.98	71.5	0.0	-18.26	75.98	71.5	0.0
NO-CO	-30.37	264.45	-1012.7	0.0	-34.61	166.27	333.4	0.316
CO ₂ ,v ₁ -N ₂	-8.14	-80.08	451.33	0.0	-8.14	-80.08	451.33	0.0
CO ₂ ,v ₁ -CO	-8.14	-80.08	451.33	0.0	-8.14	-80.08	451.33	0.0
CO ₂ ,v ₂ -N ₂	-8.14	-80.08	451.33	0.0	-8.14	-80.08	451.33	0.0
CO ₂ ,v ₂ -CO	-8.14	-80.08	451.33	0.0	-8.14	-80.08	451.33	0.0
CO ₂ ,v ₃ -N ₂	-31.57	295.3	-1285.47	0.0	-22.25	-123.36	2396.73	0.14764
CO ₂ ,v ₃ -CO	-23.28	94.73	-301.21	0.06858	-23.28	94.73	-301.21	0.06858
CO ₂ ,v ₃ +N ₂ -CO ₂ ,v ₁ +N ₂	-33.65	274.41	-886.56	0.18433	-33.65	274.41	-886.56	0.18433
CO ₂ ,v ₃ +N ₂ -CO ₂ ,v ₂ +N ₂	-33.65	274.41	-886.56	0.18433	-33.65	274.41	-886.56	0.18433
CO ₂ ,v ₃ +O ₂ -CO ₂ ,v ₁ +N ₂	-23.13	136.11	-395.78	0.03406	-23.13	136.11	-395.78	0.03406
CO ₂ ,v ₃ +O ₂ -CO ₂ ,v ₂ +N ₂	-23.13	136.11	-395.78	0.03406	-23.13	136.11	-395.78	0.03406
CO ₂ ,v ₃ +CO-CO ₂ ,v ₁ +CO	-15.52	37.79	-104.9	0.0	-15.52	37.79	-104.9	0.0
CO ₂ ,v ₃ +CO-CO ₂ ,v ₂ +CO	-15.52	37.79	-104.9	0.0	-15.52	37.79	-104.9	0.0
CO ₂ ,v ₃ +CO ₂ -CO ₂ ,v ₁ +CO ₂	-26.85	173.22	-539.74	0.09645	-26.85	173.22	-539.74	0.09645
CO ₂ ,v ₃ +CO ₂ -CO ₂ ,v ₂ +CO ₂	-26.85	173.22	-539.74	0.09645	-26.85	173.22	-539.74	0.09645
CO ₂ ,v ₃ +O-CO ₂ ,v ₁ +O	-15.90	-99.11	638.00	0.00078	-15.90	-99.11	638.00	0.00078
CO ₂ ,v ₃ +O-CO ₂ ,v ₂ +O	-15.90	-99.11	638.00	0.00078	-15.90	-99.11	638.00	0.00078

TAB. K.7 – Coefficients du modèle de Losev pour les échanges V-V

Bibliographie

- [1] Wilke C. R., "A Viscosity Equation for Gas Mixtures", *J. Chem. Phys.*, Vol. 18, No. 4, 1950.
- [2] Blöttner F. G., Johnson M., Ellis M., "Chemically Reacting Viscous Flow Program for Multicomponent Gas Mixture", Tech. Rep. Sc-RR-70-754, Sandia Laboratories, 1970.
- [3] William J., "Étude des Processus Physico-Chimiques Dans les Écoulements Détendus à Haute Enthalpie: Application à la Soufflerie à Arc F4", Thèse de Doctorat, Université de Provence (Aix-Marseille I), 1999.
- [4] Marraffa L., "Elements of Aero(thermo)dynamics for Space Applications", Université d'Orléans, Jan. 2001.
- [5] Gordon S., McBride B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: I. Analysis", Tech. rep., NASA Reference Publication 1311, Oct. 1994.
- [6] McBride B. J., Gordon S., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions and Applications: II. Users Manual and Program Descriptions", Tech. rep., NASA Reference Publication 1311, Jun. 1996.
- [7] Gordon S., McBride B. J., "Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Composition, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks and Chapman-Jouget Detonations", Tech. rep., NASA SP-273, 1971.
- [8] Gurvich L. V., Yungman V. S., Bergman G. A., Veitz I. V., Gusarov A. V., Iorish V. S., Leonidov V. Y., Medvedev V. A., "IVTANTHERMO V. 3.0: Database on Thermodynamic Properties of Individual Substances and Thermodynamic Modeling Software", *Glushko Thermocenter of RAS*, http://www.openweb.ru/thermo/index_eng.htm, 2002.
- [9] Park C., Howe J. T., Jaffe R. L., Candler G. V., "Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, II: Mars Entries", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 8, No. 1, pp. 9–23, 1994.
- [10] Park C., "Review of Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions, I: Earth Entries", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, Vol. 7, No. 3, pp. 385–398, 1993.
- [11] Losev S. A., Kozlov P. V., Kuznetsova L. A., Makarov V. N., Romanenko Y. V., Surzhikov S. T., Zalogin G. N., "Radiation of Mixture CO_2-N_2-Ar in Shock Waves: Experiment and Modelling", Third European Symposium on Aerothermodynamics for Space Vehicles, ESTEC, Noordwijk, The Netherlands, 24–26 Nov. 1998.

Annexe L

Caractéristiques de la Planète Mars

Masse (kg)	6.421×10^{23}
Masse(Terre = 1)	1.0745×10^{-1}
Rayon Equatorial (km)	3,397.2
Rayon Equatorial (Terre = 1)	5.3264×10^{-1}
Densité Moyenne (g/cm ³)	3.94
Distance Moyenne au Soleil (km)	227,940,000
Distance Moyenne au Soleil (Terre = 1)	1.5237
Période de Rotation (h)	24.6229
Période de Rotation (d)	1.025957
Période Orbitale (d)	686.98
Vitesse Orbitale Moyenne (km/s)	24.13
Excentricité Orbitale	0.0934
Inclinaison de l'axe de Rotation (°)	25.19
Inclinaison Orbitale (°)	1.850
Accélération de la Gravité au Niveau Equatorial (m ² /s)	3.72
Vitesse d'Échappement au niveau Equatorial (km/s)	5.02
Albedo Géométrique Visuel	0.15
Magnitude (Vo)	-2.01
Température Minimale à la Surface	-140°C
Température Moyenne à la Surface	-63°C
Température Maximale à la Surface	20°C
Pression Atmosphérique (bar)	0.007

Composition de l'Atmosphère

Dioxyde de Carbone (CO ₂)	95.32%
Azote (N ₂)	2.7%
Argon (Ar)	1.6%
Oxygène (O ₂)	0.13%
Monoxyde de Carbone (CO)	0.07%
Eau (H ₂ O)	0.03%
Néon (Ne)	0.00025%
Krypton (Kr)	0.00003%
Xénon (Xe)	0.000008%
Ozone (O ₃)	0.000003%

Résumé

L'entrée d'un véhicule spatial dans une atmosphère planétaire provoque la formation d'une onde de choc hypersonique puis d'un plasma à haute température et à basse pression. Ce plasma entourant le véhicule rayonne fortement sur une large gamme spectrale et le dimensionnement des protections thermiques du véhicule demande de quantifier ce rayonnement avec précision. L'étude présentée analyse le rayonnement émis par un plasma d'entrée atmosphérique sur Mars. Un code de calcul raie-par-raie a été développé pour simuler le rayonnement d'un plasma de type Martien, et ses propriétés radiatives à l'équilibre ont été simulées. Des mesures du rayonnement d'un plasma de type Martien ont ensuite été réalisées dans des moyens d'essai complémentaires. Les principaux systèmes moléculaires émissifs ont été identifiés et un modèle théorique d'excitation de ces systèmes est proposé. L'étude est complétée par une analyse numérique et expérimentale dans le moyen d'essai supersonique SR5.

Mots clés

Planète Mars, Sondes Spatiales, Plasma, Rayonnement, Déséquilibre Thermodynamique, Codes de Simulation, Expérience

Title

Simulation of the radiative properties of the plasma surrounding a spacecraft crossing a planetary atmosphere at hypersonic speeds - Application to the Mars atmosphere

Abstract

The entry of a space vehicle in a planetary atmosphere leads to the formation of a hypersonic shock-wave, followed by the formation of a high temperature and low-pressure plasma. This plasma surrounding the space vehicle radiates strongly over a broad spectral range, and such features have to be known accurately for proper dimensioning of the vehicle thermal protections. This study analyses the radiative emission of Martian-type entry plasmas. A line-by-line spectral code has been developed for the simulation of the spectral emission of atmospheric entry plasmas, and the equilibrium radiative properties of a Martian-type plasma have been simulated. Measurements of the radiative emission of such plasmas have been carried in different ground-test facilities. The main emissive molecular systems have been identified and a theoretical model for the excitation of such systems is proposed. The study is completed by a numerical and experimental analysis in the supersonic arc-jet facility SR5.

Keywords

Planet Mars, Space Probes, Plasma, Radiation, Thermodynamic Nonequilibrium, Numerical Codes, Experimental