

Limite des Modèles Spectraux Hors-Equilibre du CO₂

E. Pannier¹, U. Dubuet¹, C. O. Laux¹

¹ Laboratoire EM2C, CentraleSupélec, Gif-sur-Yvette, 91190, France

Résumé

Les modèles de distribution multi-température sont un moyen pratique de décrire des gaz hors-équilibre proches de l'équilibre : ils supposent une distribution d'équilibre local au sein de chaque mode d'énergie, par exemple vibrationnelle et rotationnelle (T_{vib} , T_{rot} , etc...), qui sont valides tant que les termes d'énergie sont séparés. Cependant, pour les molécules polyatomiques comme le CO₂, plusieurs limites existent.

Tout d'abord, étant donné le grand nombre de degrés de liberté, certains modes doivent être groupés, ce qui nécessite une méthode de groupement.

De plus, les niveaux rovibrationnels des molécules polyatomiques peuvent être fortement couplés par de forts termes d'interaction, et l'assignation de ces termes de couplage à un mode d'énergie ou à un autre est arbitraire et nécessite donc une méthode d'assignation.

Enfin, pour une même température, il existe plusieurs distributions.

Dans ce travail, nous comparons quantitativement les effets de ces différents modèles, c'est-à-dire la méthode de groupement, celle d'assignation et le choix de la distribution, en termes d'impact sur les fonctions de partition hors-équilibre et les spectres d'émission. Les modèles de groupement sont comparés avec deux modèles différents à 2 températures pour le CO₂. Les modèles d'assignation de la littérature sont évalués. Ils sont comparés à un calcul explicite de la contribution de tous les modes d'énergie et des termes diagonaux et non-diagonaux de couplage dans l'état CO₂($X^1\Sigma_g^+$). Pour cela, le Hamiltonien effectif de CDS, comprenant les interactions rotation-vibration, l'interaction de Fermi, le l -doubling et l'interaction de Coriolis, est utilisé.

Nous montrons que sous de fortes conditions hors-équilibre, l'assignation des termes de couplage introduit des incertitudes non-négligeables et peut induire d'importantes erreurs lors du fit de températures expérimentales. Un critère empirique est donné : $T_{rot}^{0.9} < T_{vib} < T_{rot}^{1.1}$, qui définit un domaine de conditions hors-équilibre où le choix du modèle d'assignation a un impact limité. Au-delà de ces limites, il est fortement conseillé de ne pas utiliser de modèle de distributions hors-équilibre basé sur les températures, au profit de distributions rovibrationnelle-spécifiques, ou d'explicitement préciser le modèle d'assignation utilisé.