

Etudes des spectres d'absorption des molécules de CO₂, CO et N₂O dilués dans H₂, He et CO₂ pour l'étude des atmosphères planétaires

Contexte :

Des techniques optiques associées à la spectroscopie moléculaire font partie des méthodes les plus efficaces pour étudier l'atmosphère terrestre ainsi que celles des autres planètes du système solaire ou le milieu interstellaire. La comparaison entre les spectres calculés et mesurés permet d'accéder à des informations sur l'atmosphère sondée telles que la concentration des espèces absorbantes, le profil de température et de pression atmosphérique. Pour cela, des paramètres spectroscopiques caractérisant la transition tels que l'intensité intégrée de la raie, la position et la largeur collisionnelle induite par la pression doivent être connus avec précision. Au cours des dernières décennies, d'importants progrès ont été réalisés dans l'étude des atmosphères planétaires avec l'envoi de sondes sur Vénus, Mars, Titan, ... et le lancement du télescope James Webb. Ils permettent d'observer les planètes du système solaire, scruter à l'intérieur des nuages de poussière où naissent de nouvelles étoiles et planètes et enregistrer des spectres des atmosphères des planètes en orbite autour des étoiles. Traditionnellement, les bases de données spectroscopiques sont orientées vers la modélisation des spectres de l'atmosphère terrestre, on s'intéressait alors seulement à l'élargissement par l'air. Cependant, l'élargissement de la raie d'absorption par d'autres gaz est nécessaire pour l'étude des atmosphères planétaires (le terme "planétaire" ici inclut les lunes et les exoplanètes) [1,2]. Par exemple, des études des atmosphères de Vénus, Mars et des exoplanètes rocheuses nécessitent la connaissance des élargissements de raies par le CO₂, tandis que les études sur l'élargissement par l'hydrogène (H₂) et l'hélium (He) sont nécessaires pour les atmosphères des planètes gazeuses géantes du système solaire et au-delà. Pour ces raisons, depuis quelques années, les scientifiques ont accordé davantage d'attention aux données spectroscopiques de certains types de molécules gazeuses diluées dans H₂, He et CO₂. Dans la base de données internationale HITRAN [3], en plus des paramètres spectraux habituels (élargissement et déplacement de la raie par l'air et leur dépendance en température), des élargissements par H₂, He et CO₂ ainsi que leurs dépendances en température ont été mis à jour. Cependant, ces données restent encore très incomplètes. Par exemple, pour CO₂ dilué dans H₂, He, il n'existe que quelques études portant sur quelques transitions spécifiques [4,5]; l'élargissement par He des raies de N₂O est fixé à 0.0556 cm⁻¹.atm⁻¹ pour toutes les transitions avec le nombre quantique de rotation $J > 40$ [6]; un facteur de 1.079 est utilisé pour convertir le coefficient d'élargissement des raies de CO₂ pur en coefficient d'élargissement pour N₂O dilué dans CO₂ [6,7].

Objectif scientifique :

L'objectif de ce projet de thèse est de prédire avec précision les coefficients d'élargissement collisionnel des transitions infrarouges du CO, CO₂ et N₂O par He, H₂ et CO₂ pour une large plage de pressions et de températures, dans le but d'étudier l'atmosphère de certaines planètes du système solaire. Plus précisément, des simulations de dynamique moléculaire (SDM) seront menées pour trois systèmes moléculaires : CO, CO₂, N₂O, chacun sera dilué dans He, H₂ ou CO₂. Nous avons en effet démontré dans nos travaux précédents [8-11] que cette méthode SDM permet de prédire des spectres d'absorption et donc des élargissements induits par pression des raies et que les résultats obtenus sont en très bon accord avec des valeurs mesurées expérimentalement, pour différents systèmes moléculaires et dans de larges gammes de pression et température. Pour ce projet, les paramètres prédits par SDM seront comparés avec ceux déterminés à partir des mesures précises pour les systèmes considérés permettant leur validation. Ils seront ensuite communiqués à des bases de données spectroscopiques comme HITRAN et à nos collègues planétologues qui

travaillent directement sur des simulations et traitements des spectres des atmosphères planétaires pour étudier l'effet de ces nouvelles données.

Justification de l'approche scientifique proposée :

L'élargissement par pression des raies d'absorption peut être mesuré en laboratoire. Pour ce faire, différentes techniques expérimentales peuvent être utilisées, comprenant des techniques laser et la spectrométrie par transformée de Fourier. Cependant, mesurer des centaines de transitions pour chaque système moléculaire, pour de larges plages de pressions (de quelques mbar à plusieurs bar) et de température (de 100 à 1000 K), représente un effort considérable pour la communauté scientifique. Dans ce contexte, les calculs théoriques constituent un outil complémentaire puissant et nécessaire aux mesures, permettant de compléter les bases de données spectroscopiques et de répondre aux exigences des applications.

Depuis quelques années, des simulations de dynamique moléculaire ont été développées au sein de notre équipe, permettant de prédire différentes caractéristiques des spectres d'absorption moléculaire d'un milieu gazeux. À partir des potentiels intermoléculaires précis, ces calculs SDM permettent de simuler l'évolution temporelle d'un système comportant un très grand nombre de molécules. Nous pouvons ainsi calculer la fonction d'autocorrélation du moment dipolaire, responsable de la transition. La transformée de Fourier de cette fonction est directement le spectre moléculaire. À partir de ce spectre, nous pouvons déduire le coefficient d'élargissement par pression. Nous avons ainsi prédit les spectres d'absorption infrarouge de plusieurs systèmes moléculaires [8-11]. Dans chaque cas, des comparaisons avec des mesures de haute précision ont été effectuées, montrant des accords très satisfaisants, e.g. des coefficients d'élargissement de CO₂ par l'air prédits par SDM sont à 2% des valeurs mesurées expérimentalement. Ce projet de thèse représente une première application de cette méthode SDM pour étudier les systèmes moléculaires présents dans les atmosphères planétaires.

Il est à noter que les résultats de nos recherches précédentes ont fourni des paramètres spectraux permettant une modélisation précise des spectres atmosphériques (de la Terre). Les paramètres prédits sont associés au modèle de Hartmann-Tran, un profil spectral proposé par notre groupe pour remplacer le profil inhabituel de Voigt dans la télédétection atmosphérique, et qui est recommandé par l'IUPAC ainsi que par la base de données spectroscopique HITRAN [12,13].

Références:

- [1] Hartmann, J.-M., Tran, H., Armante, R., et al. JQSRT, 213, 178, 2018
- [2] Fortney, J. J., Robinson, T. D., Domagal-Goldman, S., et al. 2016, arXiv:1602.06305
- [3] Gordon, I. E., Rothman, L. S., Hargreaves, R. J., et al. JQSRT, 277, 107949, 2022
- [4] Nakamichi, S., Kawaguchi, Y., et al. PCCP, 8, 364-368, 2006
- [5] Padmanabhan, A., Tzanetakis, T., Chanda, A., Thomson, M. J. JQSRT, 133, 81-90, 2014
- [6] Tan, Y., et al. The Astrophysical Journal Supplement Series 2022, 262:40
- [8] Hashemi, R., et al. JQSRT, 256, 107283, 2020
- [9] Nguyen, H. T., Ngo, N.H., Tran, H. JQSRT 242, 106729, 2020
- [10] Ngo, N.H., Nguyen ; H.T., Le, M.T., Tran, H. JQSRT, 267, 107607, 2021
- [11] Tran, D.D., Sironneau, V.T., Hodges, J.T., Armante, R., Cuesta, J., Tran, H. JQSRT, 222-223, 108-114, 2019
- [12] Nguyen, H.T., Ngo, N.H., Tran, H. J. Chem. Phys., 149, 224301, 2018
- [13] Ngo, N.H., Lisak, D., Tran, H., Hartmann, J.M. JQSRT, 129, 89-100, 2013
- [14] Tennyson, J. et al. P. Appl. Chem., 86, 1931-1943, 2014.