

Rayonnement des gaz dans des détentees en déséquilibre vibrationnel, cas de la molécules CO₂

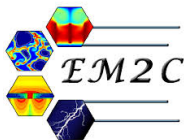
Quentin Binauld

Laboratoire EM2C
École Centrale Supélec

avec A. Soufiani, P. Rivière, J-M. Lamet, L. Tessé

Journées d'étude en rayonnement thermique

22-23 Novembre 2018

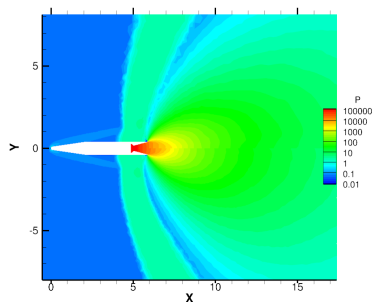


Introduction

Dans les jets de moteurs de fusées, la très forte détente des gaz de combustion ainsi que les chocs avec l'atmosphère extérieure peuvent engendrer un important **déséquilibre thermodynamique local** *.

⇒ relaxation rapide des degrés de translation (et de rotation) du gaz

⇒ relaxation plus lente des degrés de vibration du gaz, "gel"



- Influence importante sur le rayonnement des gaz
- Impact sur le transfert radiatif, flux thermiques aux parois
- Intérêt dans une perspective de calcul de signature d'engin

Simmons, Rocket exhaust plumes phenomenology, (2000)

Démarche

L'objectif de l'étude est d'estimer les effets du déséquilibre thermodynamique local sur le rayonnement des gaz.

I Modélisation du déséquilibre vibrationnel

- Approche multi-température des états vibrationnels
- Cinétique de relaxation des niveaux de vibration
- Exemple sur un cas de détente 1D

II Effets du déséquilibre sur le rayonnement

- Construction d'un modèle raie par raie hors équilibre
- Calcul de transfert radiatif hors équilibre

III Étude sur un exemple de jet à haute altitude

Énergie interne des molécules dans leur état électronique fondamental

- Énergie de translation
- Énergie de rotation
- Énergie de vibration

Molécule diatomique M :

- 1 mode de vibration associé de fréquence σ_M

Molécule triatomique, CO_2 :

- mode symétrique de fréquence σ_1

- mode transverse de fréquence σ_2 , 2 fois dégénéré

- mode antisymétrique de fréquence σ_3

Molécule	fréquence caractéristique	valeur en (cm^{-1})
CO ₂	σ_1	1388
	σ_2	667
	σ_3	2349
CO	σ_{CO}	2143
N ₂	σ_{N_2}	2330

Molécule	État vibrationnel	Énergie
M	$\{i\}$	$\epsilon_i = i h c \sigma_M$
CO ₂	$\{i_1, i_2, i_3\}$	$\epsilon_{i_1 i_2 i_3} = h c (i_1 \sigma_1 + i_2 \sigma_2 + i_3 \sigma_3)$

Mécanismes de relaxation

Les **collisions** entre les molécules permettent un échange d'énergie entre les différents degrés de liberté des molécules.

Il existe alors différents mécanismes de relaxation des degrés de liberté.

- Vibration-Translation VT_m : $A\{i\} + M \leftrightarrow A\{i-1\} + M^*$
- Vibration-Vibration intramode VV_m : $A\{i\} + A\{i'\} \leftrightarrow A\{i+1\} + A\{i'-1\}$
- Vibration-Vibration intermode $VV_{m,m'}$: $A\{i\} + B\{i'\} \leftrightarrow A\{i+k\} + B\{i'-k'\}$

Réaction	temps caractéristique ($Pa^{-1}.s^{-1}$)
Translation-Translation	10^4 à 10^5
Translation-Rotation	10^4 à 10^5
Vibration-Vibration intramode VV_m	10^4
Vibration-Vibration VV_{1-2}	10^3
Vibration-Translation	10^{-4} à 100
Vibration-Vibration	1 à 100

Approche multitempérature du peuplement des états vibrationnels

Approche harmonique du peuplement des niveaux d'énergie vibrationnels.
 À l'ETL $\Rightarrow$ **une distribution de Boltzmann** à la température T :

état $\{i_1, i_2, i_3\}$ de CO_2 :

$$n_{i_1, i_2, i_3}^{\circ}(T) = \frac{n_{\text{CO}_2}(i_2+1)}{Z(T)} \exp\left(-\frac{i_1\varepsilon_1 + i_2\varepsilon_2 + i_3\varepsilon_3}{k_B T}\right)$$

Hors ETL **modélisation multitempérature** $\Rightarrow$ densités de population comme fonction des **températures vibrationnelles** de chaque mode :

$$n_{i_1, i_2, i_3}(T_1, T_2, T_3) = \frac{n_{\text{CO}_2}(i_2+1)}{Z_v(T_1, T_2, T_3)} \exp\left(-\frac{i_1\varepsilon_1}{k_B T_1}\right) \exp\left(-\frac{i_2\varepsilon_2}{k_B T_2}\right) \exp\left(-\frac{i_3\varepsilon_3}{k_B T_3}\right)$$

- Résonance de Fermi $\Rightarrow T_1 = T_2$
- Rotation en équilibre avec la translation $\Rightarrow T_{\text{rot}} = T$

Énergie et capacité thermique des modes de vibration

- Énergies molaires de vibration d'un mode ($J.mol^{-1}$)

Exemples :

$$E_{vibr}^{N_2}(T_{N_2}) = \frac{N_A}{Z_{N_2}(T_{N_2})} \sum_i \varepsilon_i^{N_2} \exp\left(-\frac{\varepsilon_i^{N_2}}{k_B T_{N_2}}\right)$$

$$E_{vibr}^{12}(T_{12}) = \frac{N_A}{Z_{12}(T_{12})} \sum_{i_1, i_2} (i_2 + 1)(i_1 \varepsilon_1 + i_2 \varepsilon_2) \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_1 + i_2 \varepsilon_2}{k_B T_{12}}\right)$$

- Capacités thermiques molaires de vibration d'un mode ($J.mol^{-1}.K^{-1}$)

$$c_{vibr}^{12}(T_{12}) = \frac{\partial E_{vibr}^{12}}{\partial T_{12}} = k_B N_A \left[\frac{1}{Z_{12}} \sum_{i_1, i_2} (i_2 + 1) \left(\frac{i_1 \varepsilon_1 + i_2 \varepsilon_2}{k_B T_{12}} \right)^2 \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_1 + i_2 \varepsilon_2}{k_B T_{12}}\right) - \left(\frac{1}{Z_{12}} \sum_{i_1, i_2} (i_2 + 1) \frac{i_1 \varepsilon_1 + i_2 \varepsilon_2}{k_B T_{12}} \exp\left(-\frac{i_1 \varepsilon_1 + i_2 \varepsilon_2}{k_B T_{12}}\right) \right)^2 \right]$$

Cinétique de relaxation des niveaux d'énergie

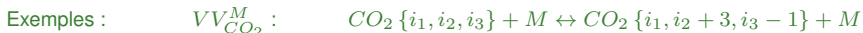
modèle de cinétique détaillée pour chaque mécanisme de relaxation des modes vibrationnels.



$$\left. \frac{dn_{A\{i\}}}{dt} \right|_\alpha = \left. \frac{dn_{B\{i'\}}}{dt} \right|_\alpha = K_\alpha^{-1} n_{A\{i+k\}} n_{B\{i'-k'\}} - K_\alpha n_{A\{i\}} n_{B\{i'\}}$$

Les constantes cinétiques de réaction K et K^{-1} ($\text{m}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) dépendent uniquement de T (et P).

K et K^{-1} se calculent avec les constantes cinétiques de relaxation du premier niveau excité. (Littérature pour chaque mécanisme)



$$K_{\{i_1, i_2, i_3\} \rightarrow \{i_1, i_2+3, i_3-1\}}^M{}^{-1} = K_{\{i_1, i_2, i_3\} \rightarrow \{i_1, i_2+3, i_3-1\}}^M \frac{i_2 + 1}{i_2 + 4} \exp\left(\frac{3\varepsilon_2 - \varepsilon_3}{k_B T}\right)$$

$$K_{\{i_1, i_2, i_3\} \rightarrow \{i_1, i_2+3, i_3-1\}}^M = \frac{(i_2 + 1)(i_2 + 2)(i_2 + 3)i_3}{3!} K_{\{0,0,1\} \rightarrow \{0,3,0\}}^M$$

Construction du modèle de cinétique vibrationnelle

⇒ Cinétique détaillée état par état*, pour chaque mécanisme.

Construction de termes de variation d'énergie vibrationnelle pour chaque mode :

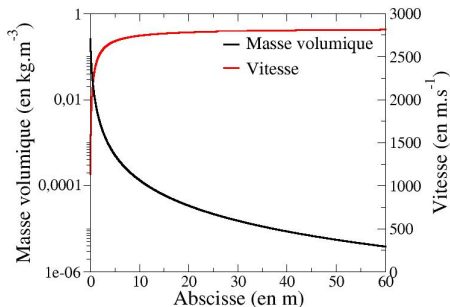
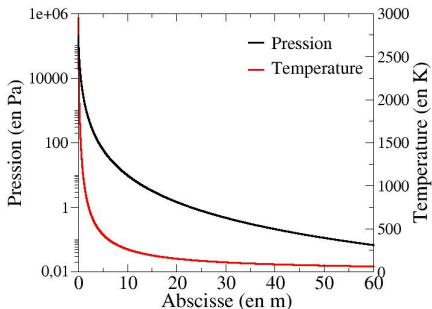
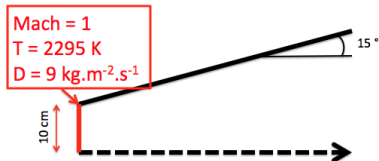
$$n_A \frac{dE_{vibr}^m}{dt} = n_A \frac{\partial E_{vibr}^m}{\partial T_m} \frac{dT_m}{dt} = \sum_{\alpha} R_m^{\alpha}(T, T_m, T_{m'}, \dots, n_A, n_B, \dots)$$

Tabulation en température de translation et de vibration entre 100 et 3600 K.

Kustova, On a correct description of a multitemperature dissociating CO2 flow, (2006)

Cas simple d'une détente 1D dans une tuyère conique

- Détente d'un gaz parfait
- Écoulement stationnaire
- Détente isentropique, adiabatique
- Grandeurs physiques unidimensionnelles
- Composition : 70% N_2 , 20% CO_2 , 10% H_2O



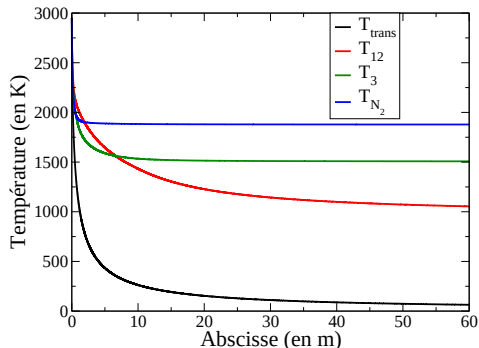
Déséquilibre vibrationnel de la détente 1D

Calcul du déséquilibre vibrationnel en **post-traitement** du calcul d'écoulement.

⇒ Température de translation et autre grandeurs d'état fixées.

Équation d'évolution de l'énergie de vibration molaire d'un mode :

$$n_A \frac{dE_{vibr}^m}{dt} = n_A c_{vibr}^m(T_m) \frac{\partial T_m}{\partial x} u(x) = R_m(T, T_{12}, T_3, T_{N_2}, n_{N_2}, n_{CO_2}, n_{H_2O})$$



Construction de modèles raie par raie hors équilibre de CO₂

- Base spectroscopique **HITEMP 2010** pour CO₂ :

—→ Informations sur un grand nombre de transitions radiatives entre deux niveaux d'**énergie rovibrationnels**.

Seule l'énergie totale donnée par la base

$$E_u = E_l + hc\sigma_{ul}$$

état rovibrationnel identifié par les nombres quantiques :

$$v_1 v_2^{l_2} v_3 r p, J \quad \text{avec} \quad \begin{cases} l_2 = v_2 \\ 1 \leq r \leq v_1 + 1 \end{cases}$$

- v_1, v_2, v_3 : quanta d'énergie dans les $\neq$ modes de vibration
- l_2 associé au moment cinétique vibratoire du mode transverse
- r : ordre du niveau dans la polyade de Fermi
- p : parité du niveau
- J quantifie le moment cinétique total de la molécule

Splitting des énergies

Pour chacun des niveaux haut et bas, il faut connaître la **répartition d'énergie** entre le **mode rotationnel** et les **modes vibrationnels 12 et 3**.

Hypothèses utilisées :

- l'énergie totale E est la somme de l'énergie de vibration E_V et de l'énergie de rotation E_R

$$E = E_V + E_R$$

- l'énergie de vibration d'un niveau $\{v_1 v_2^{l_2} v_3 r p, J\}$ est calculée comme :

$$E_{V\{v_1 v_2^{v_2} v_3 r p, J\}} = \min_{J'} \left(E_{\{v_1 v_2^{v_2} v_3 r p, J'\}} \right)$$

- l'énergie de vibration E_{V3} du mode antisymétrique est :

$$E_{V3\{v_1 v_2^{v_2} v_3 r p, J\}} = E_{V\{00^0 v_3 1 p, J\}}$$

- l'énergie de vibration E_{V12} du mode 12 se calcule comme :

$$E_{V12} = E_V - E_{V3}$$

Calcul des coefficients d'absorption et d'émission hors équilibre

Démarche similaire à celle utilisée pour la construction des spectres raie par raie à l'équilibre.

coefficient d'émission :
$$\eta_{\sigma}^{ul} = \frac{A_{ul}}{4\pi} h c \sigma_{ul} n_u f_{ul} (\sigma - \sigma_{ul})$$

coefficient d'absorption :
$$\kappa_{\sigma}^{ul} = (n_l B_{lu} - n_u B_{ul}) h \sigma_{ul} f_{ul} (\sigma - \sigma_{ul})$$

→ les populations des niveaux haut et bas sont calculées à partir des trois températures, **de rotation**, du **mode 12** et du **mode 3** :

$$n_l = n_{CO_2} (2J_l + 1) \frac{\exp(-E_{Rl}/k_b T) \exp(-E_{V12l}/k_b T_{12}) \exp(-E_{V3l}/k_b T_3)}{Q_R(T) Q_{12} T_{12} Q_3(T_3)}$$

Q_R : fonction de partition du rotateur rigide

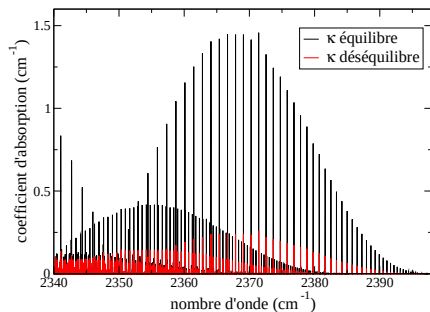
Q_{12} et Q_3 : fonctions de partition de l'oscillateur harmonique.

Coefficients d'absorption hors équilibre

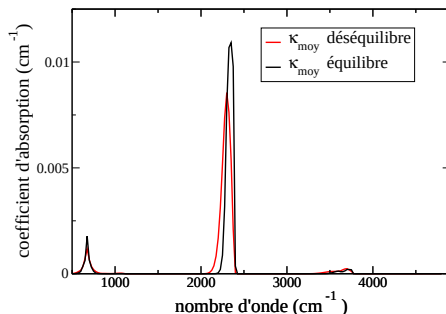
Conditions de calcul de la détente 1D pour $x=2$ m :

$T=771$ K, $T_{12}=1889$ K, $T_3=1719$ K et $P=591$ Pa

Équilibre $\Rightarrow T_{vibr} = T_{translation}$



Spectres raie par raie

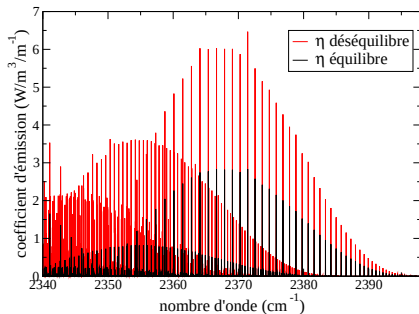


Spectres moyennés sur 25 cm⁻¹

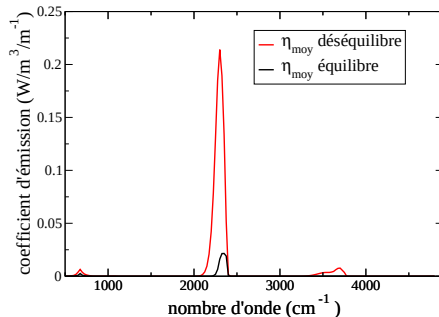
Coefficients d'émission hors équilibre

Conditions de calcul de la détente 1D pour $x=2$ m :

$T=771$ K, $T_{12}=1889$ K, $T_3=1719$ K et $P=591$ Pa



Spectres raie par raie

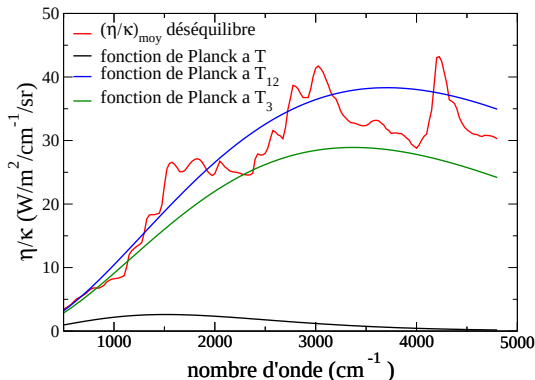


Spectres moyennés sur 25 cm⁻¹

Comparaison des rapports η/κ avec les fonctions de Planck aux différentes températures

Conditions de calcul de la détente 1D pour $x=2$ m :

$T=771$ K, $T_{12}=1889$ K, $T_3=1719$ K et $P=591$ Pa

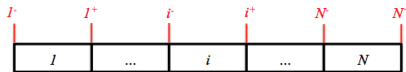


Étude des effets du déséquilibre sur le transfert radiatif

Hypothèses :

- rayonnement n'affecte pas la modélisation multi-température.
- pas de couplage rayonnement/cinétique de relaxation vibrationnelle.

Colonne 1D divisée en N éléments, grandeurs physiques homogènes.
Spectres raie par raie hors équilibre **calculés pour chaque** élément.



La luminance en sortie de colonne $L^\sigma(N^+)$ se calcule suivant l'expression :

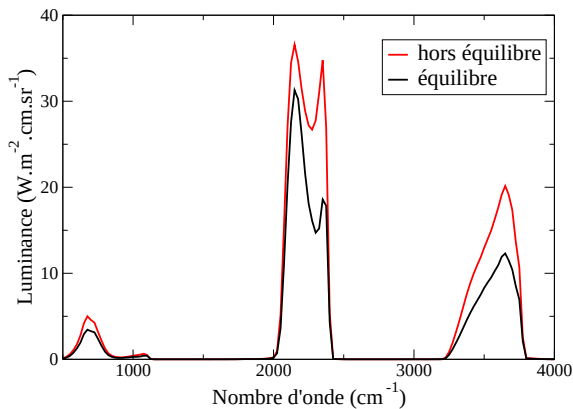
$$L^\sigma(N^+) = \sum_{i=1}^N \frac{\eta_\sigma(i)}{\kappa_\sigma(i)} [\tau^\sigma(i^+, N^+) - \tau^\sigma(i^-, N^+)]$$

avec

$$\tau^\sigma(i^-, N^+) = \exp \left[- \sum_{j=i}^N \kappa_\sigma(j) l_j \right]$$

Transfert radiatif hors équilibre sur la colonne 1D

Comparaison des luminances (moyennées sur 25cm⁻¹)
en sortie de la détente (à x=60 m)

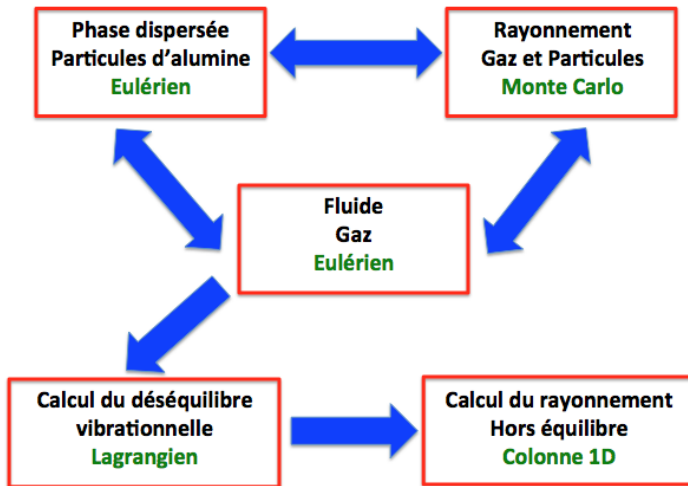


Luminance totale hors
équilibre : $17 \text{ kW.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$

Luminance totale à
l'équilibre : $11,5 \text{ kW.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$

Etude sur le cas d'un jet à haute altitude

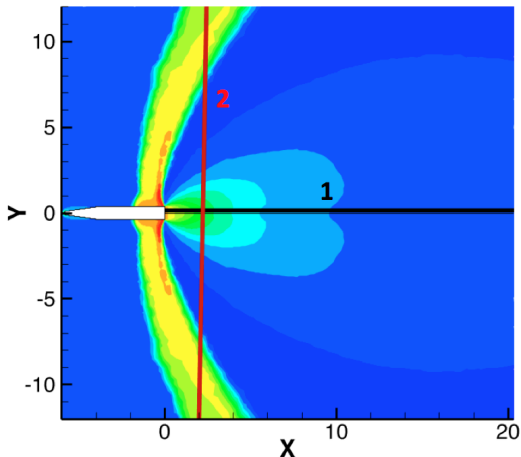
CAS du jet du moteur ANTARES II*



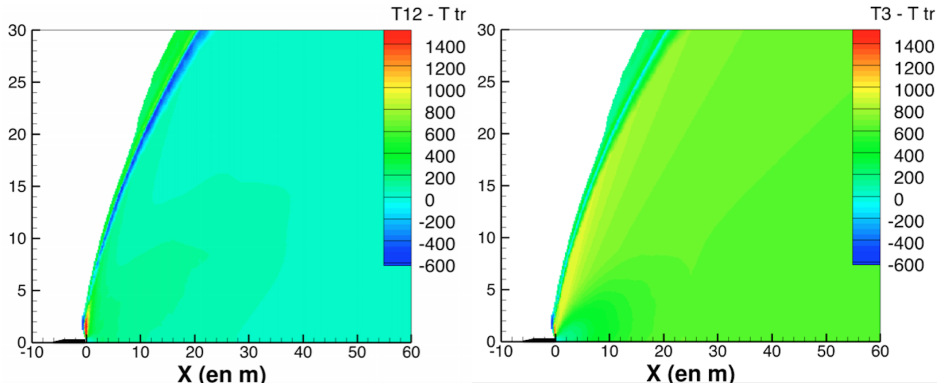
Erdman, In-situ measurements of UV and VUV radiation from a rocket plume, (1992)

Colonnes étudiées dans le jets ANTARES II

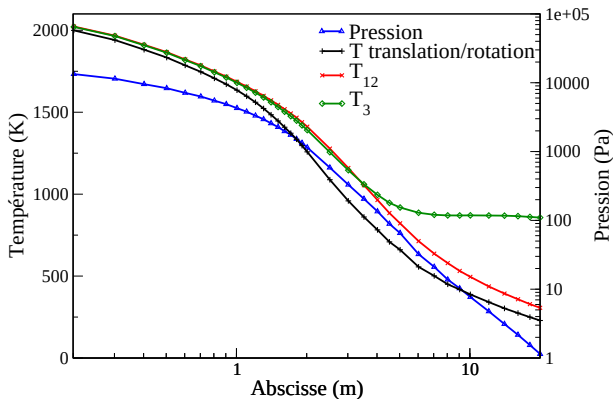
Étude du transfert radiatif sur 2 colonnes traversant le jet



Déséquilibre vibrationnelle de CO₂ dans le jet

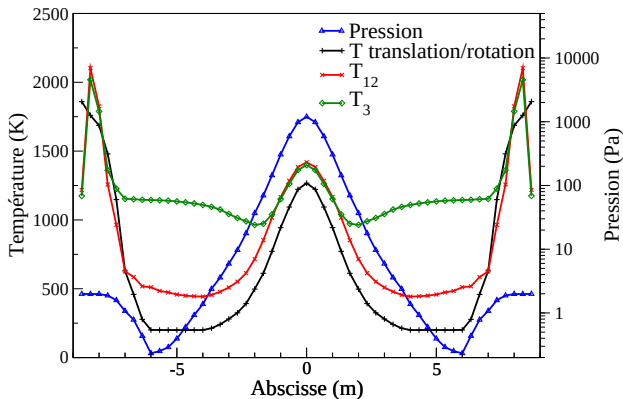


Étude de la colonne située le long de l'axe



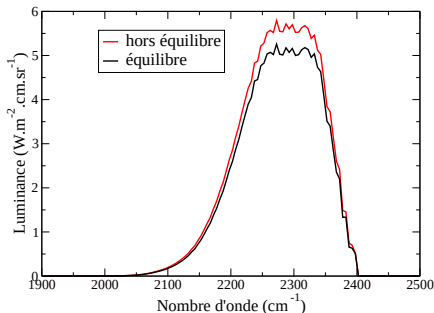
Étude de la colonne perpendiculaire à l'axe

Colonne de 20 m traversant le jet perpendiculairement à l'axe à 2 m de la sortie de tuyère



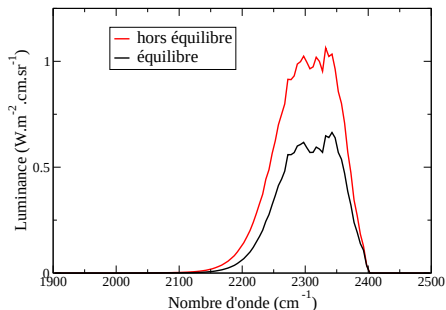
Calcul des luminances en sortie de colonne

Colonne 1



Luminance hors ETL : $965 \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$
 Luminance ETL : $875 \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$

Colonne 2



Luminance hors ETL : $135 \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$
 Luminance ETL : $80 \text{ W.m}^{-2}.\text{sr}^{-1}$

Conclusion et Perspectives

- Méthode d'étude du déséquilibre vibrationnelle
 - Méthode de calcul du rayonnement hors équilibre
 - Impact important du rayonnement hors ETL
- ⇒ Signature d'engin

- Application à d'autres molécules : CO
- Étude du transfert radiatif hETL sur le jet
- Couplage rayonnement HETL / Déséquilibre
- Application aux cas de rentrées atmosphériques