UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE
ÉCOLE DOCTORALE MPSNI n°620

INSTITUT ROYAL D'AÉRONOMIE SPATIALE DE BELGIQUE

UNIVERSITÉ DE NAMUR

THÈSE DE DOCTORAT EN COTUTELLE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE REIMS CHAMPAGNE-ARDENNE

Discipline : Physique

et de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE NAMUR

Discipline : Sciences physiques

Présentée et soutenue publiquement par

M. Émile DUCREUX

Le 30 janvier 2026

Sous le titre :

ÉTUDE DE LA VAPEUR D'EAU ET DE SES ISOTOPOLOGUES DEUTÉRÉS DANS LES ATMOSPHÈRES RICHES EN CO_2

Thèse encadrée par Mme Laurence Régalia (URCA),

Mme Séverine Robert (BIRA-IASB) et Mme Muriel Lepère (UNamur).

JURY

Mme Ha TRAN	**Présidente du jury et rapporteure** **Directrice de Recherche, Sorbonne Université**
M. Emmanuel MARCQ	**Rapporteur** **Maître de conférences HDR, Univ. de Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines**
M. David JACQUEMART	**Examinateur** **Maître de conférences HDR, Sorbonne Université**
Mme Laurence RÉGALIA	**Directrice de thèse** **Maître de conférences HDR, Université de Reims Champagne-Ardenne**
Mme Séverine ROBERT	**Directrice de thèse** **Chef de travaux, Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique**
Mme Muriel LEPÈRE	**Directrice de thèse** **Professeur, Université de Namur**

Table des matières

Remerciements **9**

Avant-propos **13**

Introduction générale **15**

I Détermination des paramètres collisionnels de CO_2 pour la vapeur d'eau **17**

Introduction de la première partie **19**

1 Spectroscopie moléculaire de la vapeur d'eau **21**

1.1 Introduction 21
1.2 Bref historique de la spectroscopie 21
1.3 Rayonnement électromagnétique 24
1.4 Niveaux d'énergie d'une molécule 25
1.4.1 Variation d'énergie et transitions spectrales 27
1.4.2 Énergie vibrationnelle 28
1.4.3 Énergie rotationnelle 28
1.4.4 Énergie rovibrationnelle 29
1.5 Transitions rovibrationnelles 29
1.6 Moment dipolaire 30
1.7 Modes de vibration et symétrie de la molécule d'eau 32
1.7.1 Symétrie de la molécule H_2O : groupe ponctuel C_{2v} 32
1.7.2 Détermination des modes vibrationnels de H_2O 34
1.7.3 Fréquences fondamentales et activité IR 35

2 Paramètres de raie **37**

Introduction 37
2.1 Intensité de raie 38
2.2 Profil de raie 41

2.2.1 Élargissement naturel . . . 41
2.2.2 Élargissement Doppler . . . 41
2.2.3 Effets collisionnels . . . 42
2.2.4 Profil de Voigt . . . 44
2.2.5 Répartition spectrale théorique . . . 45
2.2.6 Rétrécissement collisionnel . . . 46
2.2.7 Dépendance en vitesse des paramètres collisionnels . . . 50
Conclusion . . . 54

3 Spectrométrie IR par transformée de Fourier 55
Introduction . . . 55
3.1 Principes théoriques . . . 55
3.1.1 L'interféromètre de Michelson . . . 55
3.1.2 La fonction d'appareil . . . 58
3.2 Montage expérimental . . . 60
3.2.1 IFS 125HR Bruker . . . 60
3.2.2 Cellule multipassage . . . 63
3.3 Fonction d'appareil « réelle » . . . 64
3.4 Procédure d'ajustement multispectre . . . 66
3.4.1 Description . . . 66
3.4.2 Programmes d'ajustement . . . 66
Conclusion . . . 68

4 Paramètres collisionnels du système H_2O-CO_2 69
Introduction . . . 69
4.1 État de l'art . . . 70
4.2 Enregistrement des spectres de H_2O-CO_2 . . . 70
4.2.1 Spectre sans échantillon . . . 70
4.2.2 Injection de gaz . . . 71
4.2.3 Conditions expérimentales . . . 72
4.3 Détermination des paramètres de raie . . . 75
4.3.1 Pression de H_2O . . . 75
4.3.2 Comparaison des profils de raie . . . 77
4.3.3 Comparaison avec la littérature . . . 80
4.3.4 Comparaison avec les calculs théoriques . . . 83
Conclusion . . . 92

5 Paramètres collisionnels du système HDO-CO_2 93
Introduction . . . 93
5.1 État de l'art . . . 93

5.2 Enregistrement de spectres de HDO-D_2O . . . 94
5.2.1 Injection de gaz . . . 94
5.2.2 Conditions expérimentales . . . 95
5.3 Détermination des paramètres de raie . . . 99
5.3.1 Détermination des pressions partielles . . . 99
5.3.2 Ajustements et comparaisons . . . 101
Conclusion . . . 111

Conclusion de la première partie **113**

II Modélisation par transfert radiatif : application à l'atmosphère de la planète Vénus **115**

Introduction de la seconde partie **117**

6 L'eau dans le système solaire **119**
Introduction . . . 119
6.1 Origine de l'eau . . . 120
6.1.1 Abondance atomique dans l'Univers . . . 120
6.1.2 Abondance moléculaire dans l'Univers . . . 121
6.1.3 Formation du système solaire . . . 122
6.2 Rapport isotopique D/H . . . 123
6.2.1 Définition du rapport D/H à partir de H_2O et HDO . . . 124
6.2.2 Processus contrôlant le rapport D/H dans le système solaire . . . 124
6.2.3 Distribution et comparaison du rapport D/H dans le système solaire . . . 125
Conclusion . . . 127

7 Vénus et l'exploration spatiale **129**
Introduction . . . 129
7.1 Généralités sur Vénus . . . 129
7.2 L'atmosphère de Vénus . . . 130
7.2.1 Composition . . . 130
7.2.2 Structure . . . 133
7.2.3 Vapeur d'eau . . . 134
7.2.4 Listes de paramètres spectroscopiques courantes . . . 137
7.3 Les missions spatiales vers Vénus . . . 139
7.3.1 Les premières missions . . . 139
7.3.2 Les missions récentes . . . 140
7.3.3 Les projets futurs . . . 141

Conclusion . . . 142

8 Transfert radiatif 145

Introduction . . . 145

8.1 Définitions . . . 145

8.1.1 Géométrie sphérique . . . 145

8.1.2 Angle solide . . . 146

8.1.3 Flux d'énergie . . . 146

8.1.4 Intensité . . . 146

8.1.5 Éclairement . . . 147

8.1.6 Émittance . . . 147

8.1.7 Radiance . . . 147

8.1.8 Radiance spectrale . . . 148

8.1.9 Conservation du flux énergétique . . . 148

8.2 Fonction d'émission . . . 148

8.2.1 Loi de Planck . . . 148

8.2.2 Loi de Wien . . . 149

8.2.3 Loi de Stefan-Boltzmann . . . 150

8.2.4 Loi de Kirchhoff . . . 150

8.3 Processus d'interaction . . . 151

8.3.1 Absorption moléculaire . . . 151

8.3.2 Diffusion moléculaire . . . 151

8.3.3 Absorption et diffusion par les aérosols . . . 152

8.4 Transfert radiatif dans l'atmosphère . . . 152

8.4.1 Équation du transfert radiatif . . . 152

8.4.2 Milieu non diffusant . . . 154

8.4.3 Milieu diffusant . . . 156

8.4.4 Atmosphère plan-parallèle . . . 157

8.4.5 Bilan radiatif de Vénus . . . 158

8.5 ASIMUT-ALVL . . . 158

8.6 Méthode d'Estimation Optimale . . . 159

Conclusion . . . 161

9 Impact des paramètres collisionnels par CO_2 163

Introduction . . . 163

9.1 Conditions instrumentales . . . 163

9.2 Comparaison des listes de paramètres collisionnels . . . 165

9.2.1 Élargissement par la pression . . . 166

9.2.2 Décalage induit par la pression . . . 168

9.2.3 Paramètres de dépendance en température . . . 170

9.3 Sections efficaces . . . 172
9.4 Simulation d'un spectre atmosphérique . . . 173
9.5 Méthode d'inversion spectrale . . . 176
9.6 Inversion en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 . . . 178
9.7 Inversion en utilisant les paramètres collisionnels par air . . . 185
9.8 Inversion en utilisant les coefficients d'élargissement par air × 1,7 . . . 192
9.9 Influence des coefficients de décalage induit par la pression . . . 197
9.10 Influence du paramètre de dépendance en température . . . 202
9.11 Influence de la résolution spectrale . . . 208
9.12 Influence du rapport signal sur bruit . . . 210
9.13 Influence de la matrice de covariance S_a . . . 210
Conclusion . . . 211

10 Analyse de spectres atmosphériques de Vénus 215
Introduction . . . 215
10.1 La sonde *Venus Express* et l'instrument VIRTIS . . . 216
10.2 Présentation des observations de VIRTIS-M-IR . . . 217
10.3 Filtrage des observations . . . 219
10.4 Radiance moyenne . . . 220
10.5 Cartes de radiance intégrée . . . 221
10.6 Distributions de radiance . . . 222
10.7 Rapport de bande autour de 2,4 µm . . . 224
Conclusion . . . 225

Conclusion générale et perspectives 227

Annexes 232

Liste des activités scientifiques 233

Liste des communications scientifiques 235

Liste des publications 239

Bibliographie 241

Table des figures 272

Table des tableaux 275

Remerciements

Je souhaite adresser mes remerciements les plus sincères à mes directrices de thèse, Mme Laurence Régalia, Mme Séverine Robert et Mme Muriel Lepère. J'ai eu la chance de mener ce travail sous leur direction et j'ai beaucoup appris à leurs côtés. Chacune m'a apporté une perspective différente, et leur complémentarité a constitué une richesse tout au long de cette thèse.

Je leur suis particulièrement reconnaissant pour la confiance qu'elles m'ont accordée dans la conduite de ce travail. Malgré leurs nombreuses responsabilités, elles ont toujours trouvé le temps d'échanger, de discuter et de m'accompagner dans les différentes étapes de cette recherche. Je leur sais également gré des nombreuses opportunités qu'elles m'ont offertes au cours de ces années : participation à de nombreuses conférences et séminaires, rédaction d'articles scientifiques ou l'obtention d'heures d'enseignement.

Ces années passées à travailler avec elles resteront pour moi un souvenir particulièrement précieux, tant sur le plan scientifique qu'humain.

Je souhaite également remercier les membres du jury qui ont accepté d'évaluer ce travail. Je suis particulièrement reconnaissant à Mme Ha Tran d'avoir accepté de présider ce jury et d'en être l'une des rapporteures. Je la remercie également pour les échanges que nous avons eus autour des profils de raie et de la détermination des pressions partielles de vapeur d'eau, qui ont été particulièrement instructifs.

Je remercie également M. Emmanuel Marcq d'avoir accepté d'être rapporteur de cette thèse, ainsi que pour l'attention qu'il a portée à ce travail et pour ses remarques, lors de mes présentations en conférence, concernant l'étude de l'atmosphère de Vénus et les perspectives liées à la future mission EnVision.

Je remercie enfin M. David Jacquemart d'avoir accepté d'être examinateur de ce travail, ainsi que pour les discussions que nous avons eues sur la fonction d'appareil et pour son aide concernant les programmes d'ajustement multispectres.

Je souhaite également remercier les équipes des différents laboratoires qui m'ont accueilli au cours de cette thèse.

Je remercie tout d'abord l'équipe du GSMA à Reims pour son accueil. Je tiens à

remercier sa directrice, Mme Maud Rodger. Un grand merci également à M. Bruno Grouiez pour son aide précieuse et ses conseils lors des nombreuses mesures spectroscopiques réalisées au laboratoire. Je lui suis très reconnaissant pour le temps qu'il m'a consacré, pour ses explications sur le fonctionnement de l'instrument ainsi que pour sa disponibilité lors des campagnes de mesures. Ce travail lui doit beaucoup et ce fut un véritable plaisir de travailler à ses côtés.

Je remercie également M. Florian Lecasse, avec qui j'ai eu le plaisir de partager le bureau pendant sa thèse. Merci pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, pour son soutien et pour tous les moments partagés au cours de ces années.

Je remercie bien sûr l'ensemble des doctorants du laboratoire. Je ne peux malheureusement pas tous les citer ici, mais je suis certain qu'ils se reconnaîtront. Merci pour les échanges, le soutien mutuel et les nombreux moments partagés, notamment autour de parties d'échecs mémorables — et merci encore pour ce magnifique plateau.

Je tiens également à remercier les équipes du BIRA-IASB à Bruxelles pour leur accueil et les nombreux échanges toujours bienveillants. Je remercie en particulier sa directrice, Mme Ann-Carine Vandaele. Je garde un excellent souvenir du temps passé au sein de l'équipe *Planetary Atmospheres*, avec qui j'ai eu le plaisir de partager de nombreux moments.

Je remercie tout particulièrement M. Erwin Justin pour son aide concernant les questions de transfert radiatif, pour le partage de ses connaissances sur l'atmosphère de Vénus, ainsi que pour sa bonne humeur et son soutien tout au long de ce travail. Ce fut un réel plaisir de collaborer avec lui.

Je remercie également M. Alexis Libert, mon voisin de bureau pendant mon séjour à Bruxelles, pour les nombreuses discussions, les excursions et les déjeuners partagés, dont je garde d'excellents souvenirs. Je remercie également Mme Nina Mateshvili, avec qui j'ai eu le plaisir de partager mon bureau.

Je tiens également à remercier l'équipe du Laboratoire Lasers et Spectroscopie de l'Université de Namur, auprès de laquelle j'ai eu l'occasion d'effectuer plusieurs séjours au cours de cette thèse. Merci pour leur accueil et pour les nombreux échanges scientifiques que nous avons pu avoir, que ce soit à Namur ou lors de conférences. C'était toujours avec beaucoup de plaisir et d'enthousiasme que je les retrouvais.

Je remercie tout particulièrement M. Bastien Vispoel pour l'aide qu'il m'a apportée au cours de ce travail, pour le partage de ses connaissances et pour avoir accepté de réaliser certains calculs dans des délais particulièrement courts. Sa contribution a constitué un élément important dans la réalisation de cette thèse, et ce fut un immense plaisir de travailler avec lui.

Je souhaite enfin remercier M. Robert R. Gamache pour les discussions scien-

tifiques que nous avons eues ainsi que pour les calculs théoriques réalisés, qui ont contribué de manière significative à ce travail.

Je souhaite aussi remercier toutes les personnes que j'ai eu le plaisir de rencontrer au cours de ces années, que ce soit dans les différents laboratoires qui m'ont accueilli ou lors de conférences scientifiques. Les échanges que nous avons pu avoir et l'intérêt porté à ce travail ont toujours constitué une source de réflexion et d'encouragement.

Je souhaite également remercier M. Michel Dobrijevic, sans qui cette thèse n'aurait probablement jamais commencé, puisqu'il m'a encouragé à candidater à cette offre de doctorat.

Je remercie également M. Thibault Cavalié pour son soutien constant ainsi que pour m'avoir transmis l'envie et la motivation de poursuivre dans ce domaine de recherche.

Je tiens aussi à remercier tous mes amis d'Agen, de Bordeaux et d'ailleurs. Je ne peux malheureusement pas tous les citer ici, mais je suis certain qu'ils se reconnaîtront. Merci pour leur soutien au cours de ces années et pour tous les moments qui ont permis de penser à autre chose que la thèse.

Un remerciement tout particulier à Mme Charlotte Janitor pour son aide précieuse dans la réalisation de nombreuses figures de ce manuscrit.

Je souhaite enfin remercier ma famille pour l'intérêt qu'elle a toujours porté à ce travail et pour le soutien qu'elle m'a apporté tout au long de ces années. Je tiens en particulier à adresser ma reconnaissance à mes parents, qui ont été mes premiers soutiens et sans lesquels ce parcours n'aurait pas été possible. Leur confiance et tout ce qu'ils ont fait pour me permettre d'en arriver jusqu'ici m'inspirent une gratitude immense, et j'espère qu'ils pourront y voir le reflet de tout ce qu'ils m'ont transmis.

Je remercie également mon frère pour sa bonne humeur, sa complicité et le soutien qu'il m'a apporté au cours de ces années, avec toute l'affection que je lui porte.

Enfin, je souhaite adresser une pensée particulière à mon grand-père maternel, dont le souvenir m'accompagne encore et qui n'est sans doute pas étranger au chemin qui m'a conduit jusqu'à ce travail.

Avant-propos

Cette thèse de Doctorat, réalisée en cotutelle entre l'Université de Reims Champagne-Ardenne, l'Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique et l'Université de Namur a été menée sous la direction du Dr. Laurence Régalia, du Dr. Séverine Robert et du Pr. Muriel Lepère. Elle porte sur l'**étude de la vapeur d'eau et de ses isotopologues deutérés dans les atmosphères riches en CO_2**.

La première année de doctorat s'est déroulée au sein du Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique (GSMA), à Reims, en France. Ce premier séjour a été consacré principalement à l'étude spectroscopique de la vapeur d'eau en présence de CO_2 à l'aide de spectres enregistrés en laboratoire.

La seconde partie de la thèse, d'une durée d'environ un an et demi, s'est tenue en Belgique, à l'Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique, à Uccle, ainsi qu'à l'Université de Namur. Ces travaux ont porté sur l'évaluation de l'impact des nouveaux paramètres collisionnels par CO_2 sur les estimations d'abondance de vapeur d'eau dans l'atmosphère de Vénus, dans la perspective de la préparation scientifique de la mission spatiale *EnVision*.

Enfin, les six derniers mois du doctorat ont été effectués à nouveau à Reims, au GSMA, afin de finaliser l'ensemble des analyses et de préparer la rédaction et la clôture de ce travail de thèse.

Introduction générale

L'étude des atmosphères riches en dioxyde de carbone, comme celles de Vénus ou de Mars, constitue aujourd'hui un enjeu majeur pour comprendre les processus physiques et chimiques qui façonnent l'évolution des climats planétaires. Dans ces environnements dominés par le CO_2, la vapeur d'eau n'est présente qu'à l'état de trace. Son abondance, sa distribution verticale et le rapport isotopique D/H sont pourtant des indicateurs essentiels pour retracer l'histoire de l'eau, les mécanismes d'échappement atmosphérique et, plus largement, l'évolution des planètes telluriques.

Les progrès récents de l'instrumentation spatiale (amélioration de la résolution spectrale, du rapport signal/bruit et de la couverture spectrale) permettent désormais d'accéder à des signatures spectrales fines dans l'infrarouge. Leur interprétation exige toutefois des paramètres spectroscopiques fiables, spécifiquement adaptés aux conditions rencontrées dans ces atmosphères. Dans la pratique, et faute de données dédiées, les modèles de transfert radiatif appliqués à Vénus ou à Mars utilisent encore largement des paramètres collisionnels par l'air, c'est-à-dire dans un mélange dominé par N_2 et O_2. Une telle approximation est inadaptée et peut introduire des biais non négligeables dans l'interprétation des observations.

L'objectif de ce travail de thèse a été de remédier à ce manque de données en combinant des approches expérimentales et théoriques pour caractériser, de manière quantitative, l'interaction entre le CO_2 et les isotopologues de la vapeur d'eau : H_2O et HDO. Ces deux espèces jouent un rôle complémentaire dans les études atmosphériques : H_2O par l'intensité de ses signatures spectrales, et HDO par le lien direct qu'il entretient avec le rapport isotopique D/H, paramètre clé de l'histoire de l'eau sur Vénus et Mars.

La première partie de ce manuscrit est consacrée à la détermination expérimentale de ces paramètres collisionnels par spectrométrie infrarouge haute résolution par transformée de Fourier. Des séries de spectres de H_2O et de HDO en présence de CO_2 ont été enregistrées dans plusieurs régions spectrales d'intérêt planétaire. Une procédure d'ajustement multispectre, associée à l'utilisation de profils de raie avancés, a permis d'extraire des coefficients d'élargissement, de déplacement par la pression, ainsi que les dépendances en vitesse associées. Ces résultats ont ensuite été utilisés pour ajuster un potentiel intermoléculaire H_2O/CO_2, permettant d'étendre la détermination des paramètres collisionnels à un ensemble de transitions plus vaste via des calculs semi-

classiques CRBM.

La seconde partie s'attache à quantifier l'impact de ces nouveaux paramètres sur la modélisation du transfert radiatif dans l'atmosphère de Vénus, à l'aide du code ASIMUT-ALVL. Les simulations réalisées montrent dans quelle mesure l'utilisation de paramètres collisionnels adaptés au CO_2 modifie les inversions spectrales de vapeur d'eau. Ces résultats s'inscrivent dans la préparation scientifique de la mission spatiale européenne EnVision, pour laquelle une caractérisation précise de H_2O et de HDO sera cruciale.

Ce manuscrit présente ainsi l'ensemble du cadre théorique, des méthodes expérimentales et des développements numériques mis en œuvre, ainsi que les résultats obtenus au terme de ce travail de doctorat consacré à la spectroscopie de la vapeur d'eau — et de ses isotopologues deutérés — dans les atmosphères riches en CO_2.

Première partie

Détermination des paramètres collisionnels de CO_2 pour la vapeur d'eau

Introduction de la première partie

En raison du manque de données spectroscopiques adaptées aux atmosphères riches en CO_2, les paramètres collisionnels par l'air sont encore trop souvent utilisés comme approximation dans les modèles de transfert radiatif. Une telle démarche peut toutefois conduire à des biais significatifs lors de l'interprétation d'observations planétaires, en particulier pour Vénus et Mars, dont l'atmosphère est dominée par le CO_2.

Dans cette première partie, nous nous proposons de remédier à cette lacune en déterminant expérimentalement les paramètres collisionnels de H_2O et de son isotopologue deutéré HDO en présence de CO_2. Ces deux espèces jouent un rôle essentiel dans la caractérisation des atmosphères planétaires. Une connaissance précise de leurs paramètres collisionnels est donc indispensable pour l'analyse des spectres atmosphériques.

Nous commençons par rappeler les bases théoriques nécessaires à l'étude spectroscopique de la vapeur d'eau et de ses isotopologues, puis nous présentons les différents profils de raie utilisés pour modéliser les processus collisionnels. La spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier est ensuite décrite en détail, depuis le fonctionnement de l'instrument jusqu'aux procédures d'enregistrement des spectres de H_2O et HDO élargis par CO_2.

Enfin, nous détaillons la méthodologie d'ajustement multispectre et présentons les paramètres collisionnels mesurés pour les deux systèmes collisionnels H_2O-CO_2 et HDO-CO_2, avant de les comparer aux calculs théoriques et aux données de la littérature disponibles. Cette première partie vise ainsi à fournir un ensemble cohérent et complet de données fondamentales nécessaires à la modélisation spectrale des atmosphères riches en CO_2.

Chapitre 1

Spectroscopie moléculaire de la vapeur d'eau

1.1 Introduction

Dans ce premier chapitre, nous présentons les notions fondamentales qui sous-tendent la spectroscopie infrarouge appliquée à la molécule d'eau. Nous retraçons d'abord les étapes clés ayant conduit à l'émergence de la spectroscopie moléculaire moderne, depuis les premières observations des raies spectrales jusqu'à l'établissement du cadre quantique. Nous rappelons ensuite les principes généraux du rayonnement électromagnétique et la manière dont l'énergie d'une molécule est quantifiée en niveaux électroniques, vibrationnels et rotationnels. Nous décrivons enfin les mécanismes d'interaction entre le rayonnement infrarouge et les molécules, avant de présenter les éléments de symétrie de H_2O qui déterminent ses propriétés spectroscopiques et les règles de sélection associées.

1.2 Bref historique de la spectroscopie

Les premières observations systématiques de phénomènes liés à la spectroscopie remontent au XVIIe siècle. En 1704, Isaac Newton (1642–1726) publie *Opticks* [1], ouvrage dans lequel il décrit ses expériences sur la lumière réalisées dès 1666 [2]. En faisant passer un faisceau de lumière blanche à travers un prisme, Newton observe son étalement en une succession continue de couleurs formant le spectre visible. À l'inverse, en recomposant ces couleurs par un second prisme, il retrouve de la lumière blanche, établissant ainsi la nature composite de celle-ci. Il identifie également le phénomène de réfraction dispersive : différentes longueurs d'onde sont déviées différemment lors du passage dans un milieu transparent. Cette interprétation constitue l'un des fondements conceptuels majeurs de la spectroscopie moderne.

Plus tard, au tout début du XIXe siècle, William Herschel (1738–1822), célèbre découvreur de la planète Uranus, mesure l'échauffement dû au spectre solaire décomposé. Il constate que la température augmente au-delà du rouge et du domaine visible. Il nomme ce rayonnement invisible à l'oeil nu, les « rayons calorifiques » [3], futurs rayons thermiques, que l'on appellera ensuite rayonnement infrarouge.

Quelques mois après, Johann Wilhelm Ritter (1776–1810), en étudiant l'action des différentes couleurs du spectre solaire sur du papier imbibé de chlorure d'argent, remarque qu'au-delà du violet, la feuille noircit très rapidement [4]. Il en conclut l'existence de « rayons oxydants », futurs rayons chimiques, correspondant au rayonnement ultraviolet.

En 1802, Thomas Young (1773–1829) démontre la nature ondulatoire de la lumière en observant les phénomènes d'interférences et de diffraction. Il effectue également les premières mesures précises des longueurs d'onde des couleurs visibles [5], préparant les bases de l'optique physique moderne.

La même année, William Hyde Wollaston (1766–1828) observe, à l'aide d'une fente étroite, que le spectre solaire présente plusieurs lignes sombres. Il interprète celles-ci comme la séparation des « six espèces de rayons » composant la lumière solaire [6].

Quelques années plus tard, Joseph von Fraunhofer (1787–1826) perfectionne un spectroscope muni d'un réseau de diffraction très fin, lui permettant de dresser une cartographie détaillée du spectre solaire, plus de 500 raies sombres, et de désigner les plus intenses par des lettres allant de A à H. Son spectre, reproduit Figure 1.1, constitue l'un des jalons fondateurs de la spectroscopie expérimentale. En 1817, Fraunhofer compare le spectre solaire à ceux d'étoiles brillantes ainsi qu'à celui de Vénus [7]. Il remarque que la lumière réfléchie par Vénus présente un spectre quasi identique à celui du Soleil, tandis que des étoiles comme *Sirius*, *Castor* ou *Bételgeuse* exhibent des signatures très différentes [8]. Ces variations, dont l'explication complète n'était pas encore disponible, trouvent leur origine dans la composition chimique des étoiles et dans l'effet Doppler–Fizeau.

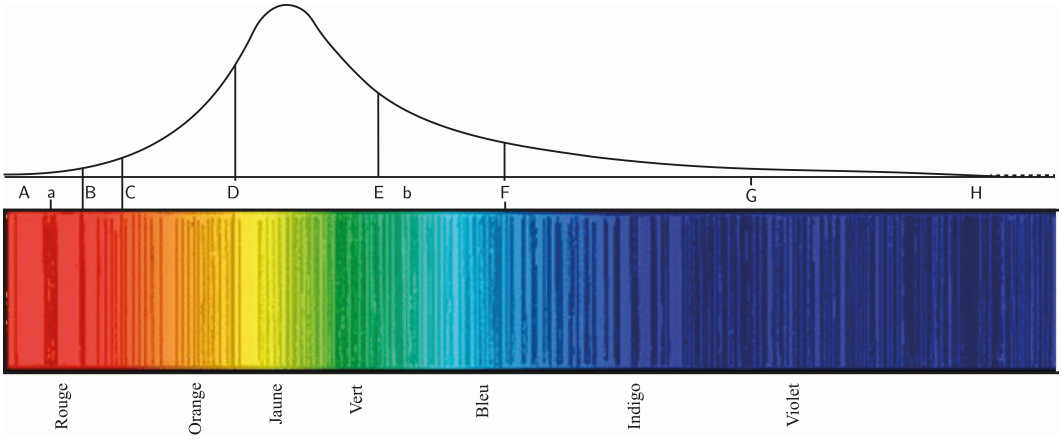


FIGURE 1.1 – Représentation du spectre solaire et de ses raies d'absorption observé par Joseph Fraunhofer en 1815.

En 1859, Gustav Robert Kirchhoff (1824–1887) et Robert Wilhelm Bunsen (1811–1899) établissent le lien fondamental entre les raies sombres du spectre solaire et les raies d'émission caractéristiques observées dans les flammes de gaz excités. Chaque élément chimique possède un spectre de raies qui lui est propre. Dans leur mémoire fondateur [9], ils écrivent :

> « On sait que beaucoup de substances introduites dans une flamme possèdent la propriété de déterminer dans le spectre de cette flamme des raies brillantes particulières. On peut fonder sur l'existence de ces raies une méthode d'analyse qualitative qui élargit considérablement le domaine des investigations chimiques et permet de résoudre des problèmes jusqu'ici inabordables. »

Cette découverte marque une rupture conceptuelle majeure : la spectroscopie devient un outil analytique puissant, permettant d'identifier des éléments chimiques sur Terre comme dans les astres. L'un des exemples les plus emblématiques est la découverte de l'hélium (He). Observé pour la première fois lors de l'éclipse solaire de 1868 par Jules Janssen (1824–1907), puis identifié indépendamment par Norman Lockyer (1836–1920), qui lui donne son nom. L'épisode est relaté notamment par Gabrielle Flammarion [10], épouse du célèbre Camille Flammarion.

À la fin du XIXe siècle, les avancées théoriques et expérimentales se multiplient. En 1913, Niels Bohr (1885–1962) [11] parvient à expliquer les raies de l'atome d'hydrogène en combinant la théorie des quanta de Max Planck (1858–1947) et le modèle atomique d'Ernest Rutherford (1871–1937). À partir de 1925, grâce aux contributions de Friedrich Hund (1896–1997), Wolfgang Pauli (1900–1958), Erwin Schrödinger (1887–1951) et Werner Heisenberg (1901–1976), la mécanique quantique moderne se formalise et permet d'interpréter rigoureusement les spectres atomiques et moléculaires. Parallèlement, les progrès instrumentaux — réseaux de diffraction de haute qualité, sources

lumineuses plus stables, détecteurs plus sensibles — ouvrent de nouveaux domaines d'étude.

Aujourd'hui, la spectroscopie moléculaire couvre l'ensemble du spectre électromagnétique, du domaine ultraviolet au domaine millimétrique, et constitue un outil essentiel en astrophysique, en chimie atmosphérique, en physique du gaz et dans de nombreuses applications industrielles.

1.3 Rayonnement électromagnétique

Un rayonnement électromagnétique se présente sous la forme d'ondes de champ électrique et magnétique oscillant en phase et se propageant dans le vide à la vitesse de la lumière, notée

$$c = 2,99792458 \times 10^8 \text{ m s}^{-1}.$$

Le spectre électromagnétique représente l'ensemble des rayonnements classés en fonction de leur énergie E, comme illustré Figure 1.2. Il couvre un domaine très étendu allant, du plus énergétique au moins énergétique, des rayons γ, des rayons X, de l'ultraviolet (UV), du visible, de l'infrarouge (IR), des micro-ondes jusqu'aux ondes radio. Chacun de ces domaines possède aujourd'hui des applications spécifiques, tant en physique fondamentale qu'en instrumentation ou en télédétection.

Une onde électromagnétique est généralement caractérisée par sa longueur d'onde λ, exprimée en micromètres (µm). En spectroscopie IR toutefois, on préfère utiliser le nombre d'onde, défini par

$$\sigma = \frac{1}{\lambda},$$

et exprimé en cm^{-1}. Le nombre d'onde est directement relié à la fréquence ν par

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = c\sigma,$$

et à l'énergie du photon par

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} = hc\sigma,$$

où $h = 6,62606876 \times 10^{-34}$ J s est la constante de Planck.

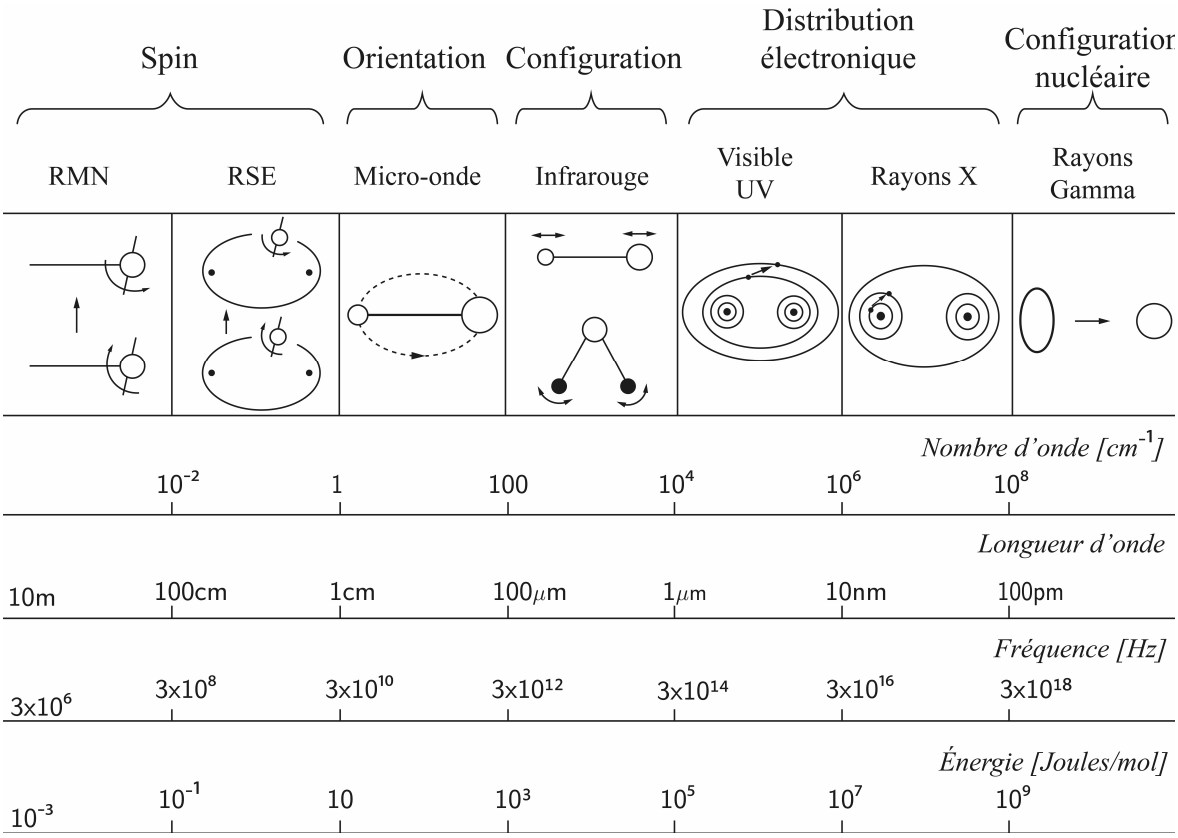


FIGURE 1.2 – Représentation du spectre électromagnétique en fonction de l'énergie du processus physique mis en jeu.

Dans la pratique, il est souvent commode de découper le domaine infrarouge, situé entre 0,78 et 1000 µm (soit 12800 à 10 cm^{-1}), en trois régions distinctes :

— l'infrarouge proche : de 0,78 à 2.5 µm (4000 à 12800 cm^{-1}), particulièrement intéressant pour l'étude des molécules telles que H_2O, CO_2, SO_2 ou certains hydrocarbures ;

— l'infrarouge moyen : de 2,5 à 50 µm (200 à 4000 cm^{-1}), où se situent la plupart des bandes vibrationnelles fondamentales ;

— l'infrarouge lointain : de 50 à 1000 µm (10 à 200 cm^{-1}), domaine associé principalement aux transitions rotationnelles.

L'infrarouge est particulièrement adapté à l'étude de la molécule d'eau, la majorité de ses transitions rovibrationnelles s'y trouvant ; c'est donc un domaine privilégié pour sa caractérisation dans les atmosphères planétaires.

1.4 Niveaux d'énergie d'une molécule

Les mouvements internes des électrons, les mouvements de vibration et les mouvements de rotation d'une molécule sont quantifiés : ils ne peuvent se produire que pour

des valeurs d'énergie bien déterminées, dépendantes des caractéristiques de la molécule. On appelle ces valeurs les « niveaux d'énergie ». L'émission ou l'absorption de rayonnement électromagnétique correspond à une transition entre deux de ces niveaux, et le nombre d'onde de la transition est directement relié à la différence d'énergie entre les deux niveaux mis en jeu. On notera également que l'énergie d'un niveau n'est bien définie que pour un état stationnaire de durée infinie. Dans notre cas, l'approximation stationnaire est considérée comme valide étant donnée la durée de vie suffisamment longue avant collision ou désexcitation spontanée ou induite.

Chaque molécule possède ainsi un ensemble propre de transitions possibles, lui conférant un spectre de raies ou de bandes unique selon le domaine spectral.

Si l'on néglige l'énergie de translation (l'agitation thermique), on peut écrire l'énergie totale d'une molécule E_{tot} comme la somme des trois contributions suivantes :

$$E_{\text{tot}} = E_{\text{elec}} + E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}.$$

où E_{elec} correspond à l'énergie électronique, liée à la structure des orbitales occupées par les électrons, E_{vib} à l'énergie vibrationnelle associée aux déformations internes de la molécule, et E_{rot} à l'énergie rotationnelle liée à la rotation de la molécule dans l'espace. Cette somme ne peut d'ailleurs s'exprimer que dans le cas d'un modèle simplifié, où il existe un couplage faible entre ces phénomènes. Dans la réalité, il faut considérer que la rotation influence la vibration et inversement.

Les trois contributions n'ont pas le même ordre de grandeur. On observe la hiérarchie suivante :

$$E_{\text{elec}} \gg E_{\text{vib}} \gg E_{\text{rot}}.$$

Cette hiérarchie se traduit sur le schéma de la Figure 1.3 par un espacement important entre deux niveaux électroniques, un espacement intermédiaire entre deux niveaux vibrationnels, et un espacement beaucoup plus faible entre deux niveaux rotationnels. Il faudra donc beaucoup plus d'énergie pour accéder à un niveau électronique excité que pour atteindre un niveau vibrationnel supérieur, et davantage encore que pour modifier l'état rotationnel.

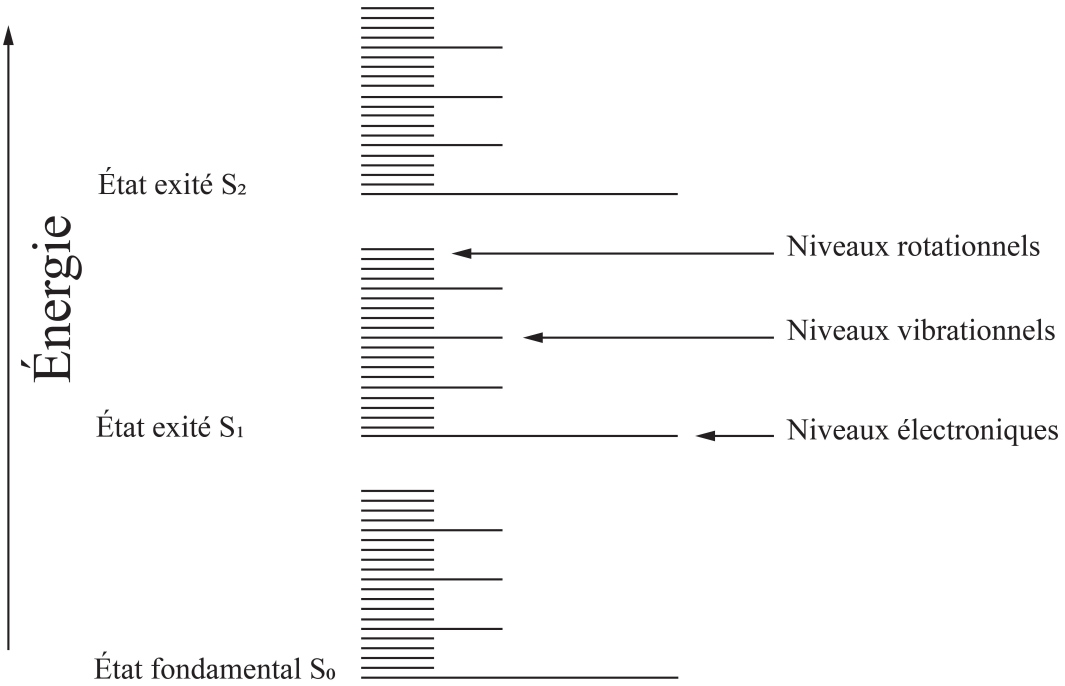


FIGURE 1.3 – Représentation des niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle.

Le traitement quantique complet de ces différents mouvements étant complexe, l'approximation de Born–Oppenheimer est utilisée. Elle repose sur le fait que les masses électroniques sont très faibles devant celles des noyaux, permettant de séparer les trois mouvements. La fonction d'onde totale de la molécule peut alors s'écrire comme le produit des fonctions d'onde électronique, vibrationnelle et rotationnelle :

$$\Psi_{\text{tot}} = \Psi_{\text{elec}}\,\Psi_{\text{vib}}\,\Psi_{\text{rot}}.$$

1.4.1 Variation d'énergie et transitions spectrales

Selon la loi de Planck, la variation d'énergie ΔE associée à une transition spectrale vaut

$$h\nu = \Delta E = E' - E'',$$

où h est la constante de Planck et ν la fréquence de la transition.

Comme mentionné précédemment, en spectroscopie infrarouge, on utilise plus volontiers le nombre d'onde σ, lié à la fréquence par $h\nu = hc\sigma$. On obtient donc

$$hc\sigma = \Delta E_{\text{elec}} + \Delta E_{\text{vib}} + \Delta E_{\text{rot}},$$

soit

$$hc\sigma = (E'_{\text{elec}} - E''_{\text{elec}}) + (E'_{\text{vib}} - E''_{\text{vib}}) + (E'_{\text{rot}} - E''_{\text{rot}})\,.$$

Selon la gamme d'énergie considérée :

— dans l'UV et le visible, les transitions électroniques sont accessibles ;

— dans l'infrarouge proche et moyen, on observe des transitions rovibrationnelles combinant vibration et rotation, avec $E'_{\text{elec}} = E''_{\text{elec}}$;

— dans l'infrarouge lointain, les transitions sont de rotation pure, avec $E'_{\text{elec}} = E''_{\text{elec}}$ et $E'_{\text{vib}} = E''_{\text{vib}}$.

Enfin, il faut noter que cette structure fine n'est valable que pour les gaz : dans les liquides, les molécules ne tournent pas librement et les niveaux vibrationnels ne se décomposent plus en sous-niveaux rotationnels distincts, ce qui produit des bandes d'absorption beaucoup plus larges.

1.4.2 Énergie vibrationnelle

Le nombre de modes vibrationnels dépend du type de molécule : une molécule linéaire diatomique en possède un seul, une molécule triatomique non linéaire comme H_2O en possède trois, et une triatomique linéaire en possède quatre, dont un doublement dégénéré selon la symétrie.

Dans l'hypothèse de l'oscillateur harmonique, l'énergie vibrationnelle s'exprime comme

$$E_v = hc \sum_i \left(\nu_i + \frac{1}{2}\right) \sigma_i,$$

où ν_i et σ_i sont respectivement le nombre quantique vibrationnel et le nombre d'onde associé.

Dans la réalité, les potentiels ne sont pas parfaitement harmoniques et nécessitent l'ajout de corrections anharmoniques, surtout pour les niveaux élevés. Pour les premiers niveaux, l'approximation harmonique reste cependant un bon modèle de départ.

1.4.3 Énergie rotationnelle

Pour une molécule rigide linéaire, l'énergie rotationnelle est donnée par

$$E_r = hc\, B\, J(J+1),$$

où B est la constante de rotation, inversement proportionnelle au moment d'inertie, et J le nombre quantique rotationnel ($J = 0, 1, 2, \dots$). En pratique, on divise souvent E_r par hc et on travaille directement avec E_r/hc en cm^{-1}, ce qui donne l'expression $E_r = B \times J(J+1)$ en unités spectroscopiques.

Dans le cas d'une molécule non linéaire mais possédant un axe de symétrie, comme H_2O, l'énergie rotationnelle devient

$$E_r = hc \left[B\, J(J+1) + (A-B)K^2\right],$$

où A et B sont des constantes de rotation et K un second nombre quantique tel que $K \leq J$.

1.4.4 Énergie rovibrationnelle

Jusqu'à présent, vibrations et rotations ont été décrites indépendamment. En réalité, la vibration modifie la géométrie instantanée de la molécule, ce qui influence ses moments d'inertie et donc ses constantes de rotation : la rotation et la vibration sont couplées. L'énergie rovibrationnelle s'écrit alors

$$E_{\text{rovib}} = E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}} + E_{\text{couplage}}.$$

Ce couplage apparaît par exemple via des constantes de rotation dépendant du niveau vibrationnel. Ainsi :

$$B_\nu = B_e - \alpha_\nu \left(\nu + \frac{1}{2}\right),$$

où B_e est la constante de rotation à l'équilibre et α_ν le coefficient de couplage rovibrationnel.

Dès lors,

$$E_{\text{rot}} \approx B_\nu J(J+1),$$

et le terme de couplage effectif

$$E_{\text{couplage}} \approx -\alpha_\nu J(J+1).$$

Ce couplage se manifeste dans les spectres par de légers déplacements des positions des raies, liés à la dépendance des constantes de rotation avec l'état vibrationnel, ainsi que par des variations d'intensité, dues à la modification des éléments de matrice du moment dipolaire pour les transitions rovibrationnelles.

1.5 Transitions rovibrationnelles

Lorsqu'une molécule subit une transition rovibrationnelle, les niveaux rotationnels associés à chaque état vibrationnel évoluent selon des règles de sélection bien définies. Pour une transition vibrationnelle fondamentale, un seul des nombres quantiques υ_i varie, et l'on a généralement $\Delta\upsilon_i = \pm 1$. Le nombre quantique vibrationnel υ_i est un entier naturel pouvant prendre la valeur nulle ($\upsilon_i = 0, 1, 2, \dots$), la valeur $\upsilon_i = 0$ correspondant à l'état vibrationnel fondamental. En parallèle, la rotation évolue selon les règles issues de la théorie de la mécanique quantique : pour une transition autorisée, le moment cinétique total doit satisfaire $\Delta J = 0, \pm 1$. Enfin, pour les molécules non

linéaires possédant un axe de symétrie, comme H_2O, la projection du moment cinétique sur cet axe, décrite par le nombre quantique K, est conservée lors de la transition, soit $\Delta K = 0$.

Ces transitions, qui se produisent simultanément sur les niveaux de vibration et de rotation, regroupent les raies spectrales en trois ensembles distincts appelés « branches ». Elles constituent la structure caractéristique d'une bande d'absorption rovibrationnelle.

La première est la *branche P*, correspondant aux transitions pour lesquelles le moment cinétique total diminue, c'est-à-dire $\Delta J = -1$. Elle apparaît dans la partie basse des nombres d'onde. La seconde est la *branche R*, associée aux transitions où le moment cinétique augmente, $\Delta J = +1$, situées dans la partie haute des fréquences. Enfin, la *branche Q* correspond au cas $\Delta J = 0$. Cette branche n'existe que pour certaines molécules asymétriques ou lorsque le moment dipolaire n'est pas parallèle à l'axe intermoléculaire. Lorsqu'elle est présente, elle conduit à un ensemble de raies très rapprochées, parfois difficiles à résoudre expérimentalement, surtout lorsque les largeurs collisionnelles deviennent importantes.

La forme générale d'une bande rovibrationnelle dépend donc de la distribution des niveaux rotationnels, des règles de sélection, et du comportement du moment dipolaire de la molécule. Les branches P et R forment les ailes de la bande, tandis que la branche Q — lorsqu'elle existe — constitue sa région centrale.

Les structures fines observées dans ces bandes résultent du couplage entre vibration et rotation présenté précédemment. Elles traduisent les variations des constantes de rotation avec l'état vibrationnel, les effets d'interactions rotationnelles, et les différents processus collisionnels responsables de l'élargissement et du déplacement des raies. Ces propriétés seront essentielles pour l'analyse des spectres mesurés de H_2O élargis par CO_2, décrits dans les chapitres suivants.

1.6 Moment dipolaire

En infrarouge, une molécule n'absorbe du rayonnement que si l'une de ses liaisons vibre à une fréquence identique à celle du rayonnement incident. Il est en outre nécessaire que la vibration provoque une variation du moment dipolaire de la molécule : cette condition est indispensable pour qu'une transition soit active dans l'IR.

Dans le cas d'une molécule diatomique hétéroatomique telle que HCl [12], dont les deux atomes présentent des électronégativités différentes, la répartition de la densité électronique le long de la liaison n'est pas uniforme. La molécule est alors polaire et possède un moment dipolaire permanent μ. Les charges positives et négatives, de même grandeur mais de signe opposé, ont des barycentres distincts notés G^+ et G^-.

Lors de la vibration, la liaison s'étire puis se contracte, à la manière d'un ressort,

ce qui modifie la distance entre les barycentres des charges. Il en résulte une variation du moment dipolaire électrique. La molécule HCl est donc active dans l'infrarouge et absorbe dans ce domaine spectral.

En revanche, une molécule diatomique homonucléaire comme N_2, dont la répartition de charge est parfaitement symétrique, ne présente aucune variation de moment dipolaire lors des mouvements de vibration : elle est donc inactive dans l'IR. Pour ces molécules sans moment dipolaire permanent, les transitions vibratoires ordinaires sont « interdites » en IR. Néanmoins, de très faibles absorptions peuvent parfois être observées grâce au moment quadrupolaire de la molécule, qui correspond à une distribution non uniforme de charges électriques de second ordre. Ces transitions quadrupolaires sont beaucoup moins intenses que les transitions dipolaires et sont généralement difficiles à détecter expérimentalement. Ainsi, l'IR reste majoritairement sensible aux molécules possédant un moment dipolaire permanent, tandis que les molécules totalement symétriques comme H_2, N_2 ou O_2 présentent des absorptions très faibles ou quasi inexistantes.

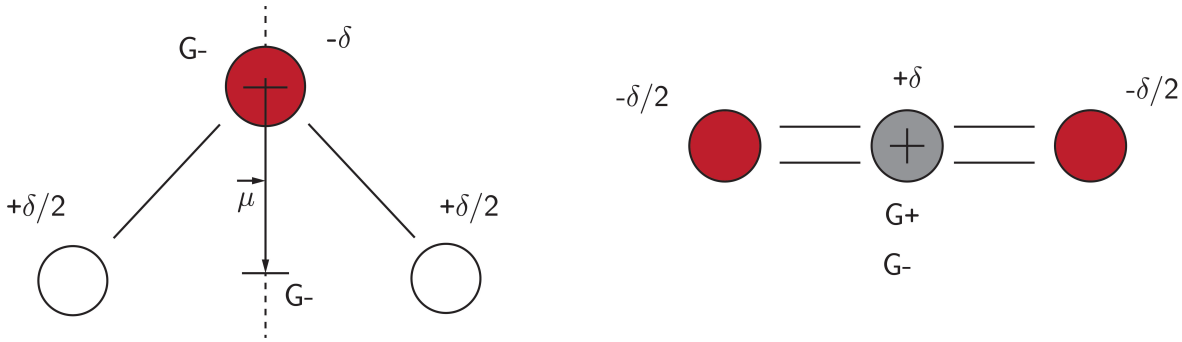


FIGURE 1.4 – Représentation des charges de la molécule de H_2O et de CO_2.

Pour les molécules polyatomiques, déterminer si un moment dipolaire permanent existe ou non n'est pas toujours immédiat. La molécule d'eau H_2O, de structure non linéaire, possède un moment dipolaire permanent, tandis que CO_2, linéaire et parfaitement symétrique (O=C=O), n'en possède pas (voir Figure 1.4).

Il est cependant crucial de rappeler que ce n'est pas le moment dipolaire permanent qui détermine l'activité IR, mais bien sa variation au cours de la vibration.

Ainsi, la molécule de CO_2 peut subir :

— une extension symétrique,

— une extension asymétrique,

— ou une vibration de déformation (flexion).

Ces modes sont représentés Figure 1.5. Dans le cas de l'extension symétrique, le moment dipolaire ne varie pas : la vibration est symétrique de part et d'autre du carbone, ce qui rend cette transition inactive dans l'infrarouge. En revanche, les modes d'extension asymétrique et de déformation rompent cette symétrie : ils induisent une

modification du moment dipolaire, rendant alors les transitions correspondantes actives dans l'IR.

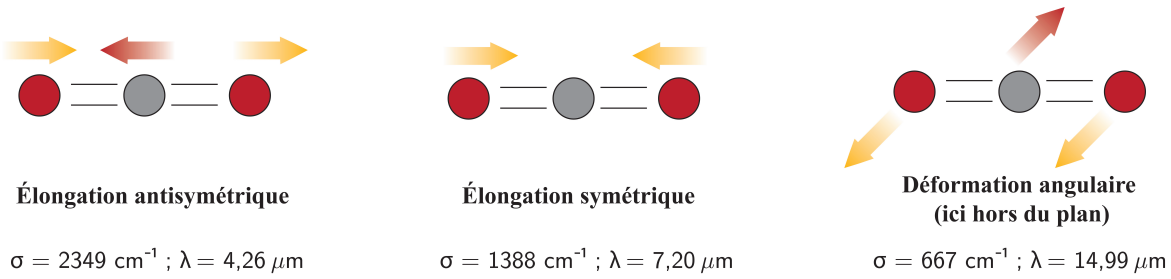


FIGURE 1.5 – Représentation des modes de vibration du CO_2.

1.7 Modes de vibration et symétrie de la molécule d'eau

Les molécules polyatomiques possèdent $3N$ degrés de liberté atomiques, où N désigne le nombre d'atomes. Parmi eux, trois correspondent aux translations du centre de masse et trois aux rotations de la molécule dans son ensemble (pour les molécules non linéaires). Les $3N - 6$ degrés restants donnent lieu aux *modes normaux de vibration*, qui décrivent les oscillations collectives possibles autour de la structure d'équilibre.

Ces modes peuvent être de deux types. Les modes d'étirement (*stretching*) impliquent une variation périodique de la longueur des liaisons ; les modes de déformation (*bending*) correspondent à une variation d'angle. Dans l'approximation harmonique, chaque mode possède une fréquence propre σ_i et les modes sont indépendants les uns des autres. En pratique, des interactions peuvent apparaître entre eux, donnant naissance à des bandes de combinaison ou de différence. Dans cette approximation, les fréquences s'écrivent :

$$\sigma_{\text{comb}} = \sigma_1 + \sigma_2, \qquad \sigma_{\text{diff}} = \sigma_1 - \sigma_2.$$

La molécule d'eau illustre bien ces phénomènes. Une bande fondamentale est observée autour de 1595 cm^{-1} et une autre à 3756 cm^{-1}. Leur bande de combinaison apparaît à 5351 cm^{-1}, ce qui correspond bien à la somme des deux fréquences fondamentales dans l'approximation harmonique. De tels couplages enrichissent la structure des spectres rovibrationnels observés dans l'infrarouge.

1.7.1 Symétrie de la molécule H_2O : groupe ponctuel C_{2v}

La structure géométrique de la molécule d'eau H_2O (Figure 1.6) appartient au groupe ponctuel C_{2v}, caractérisé par quatre opérations de symétrie : l'identité E, la

rotation C_2 (rotation de 180° autour de l'axe passant par l'oxygène), et deux plans de symétrie, le plan moléculaire σ_v et un plan perpendiculaire σ'_v (Figure 1.7).

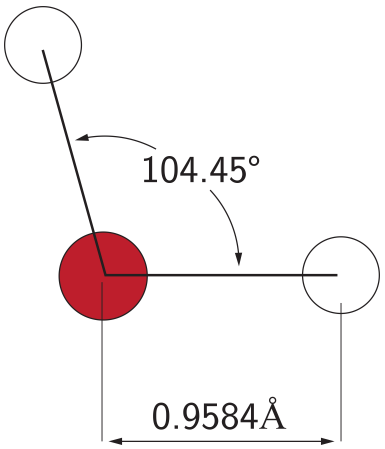


FIGURE 1.6 – Schéma géométrique de la molécule de H_2O.

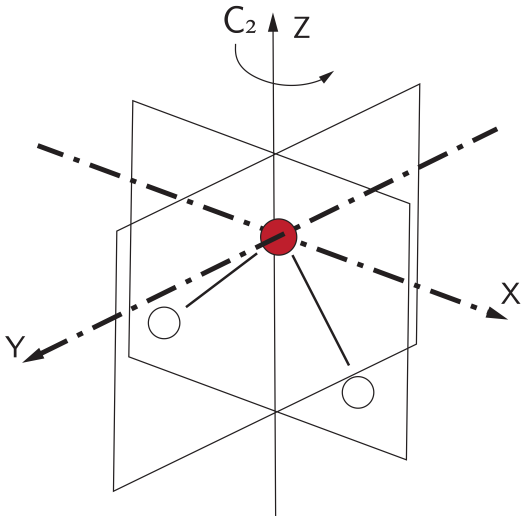


FIGURE 1.7 – Éléments de symétrie du groupe C_{2v} pour la molécule d'eau.

La table des caractères du groupe C_{2v} est rappelée Table 1.1. Elle permet de déterminer la manière dont les fonctions de mouvement interne (translations, rotations et vibrations) se transforment sous les opérations de symétrie. Chaque ligne de la table correspond à une représentation irréductible du groupe, notée A_1, A_2, B_1 ou B_2, et chaque colonne correspond à une opération de symétrie (E, C_2, σ_v, σ'_v). Les nombres à l'intersection indiquent le caractère de la représentation pour cette opération : 1 signifie que la fonction est invariante, -1 signifie qu'elle change de signe.

Les dernières colonnes de la table précisent quels types de mouvements ou de fonctions se comportent selon chaque représentation : - Les translations et rotations (x, y, z, R_x, R_y, R_z) indiquent comment les déplacements de la molécule ou sa rotation se transforment sous le groupe. - Les fonctions quadratiques (x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz) sont importantes pour l'analyse des propriétés spectroscopiques, comme les transitions Raman.

Ainsi, la représentation A_1 correspond aux mouvements et fonctions totalement symétriques (invariantes sous toutes les opérations), tandis que B_2 correspond à des fonctions antisymétriques par rapport à certains plans de symétrie. Cette classification est essentielle pour identifier quelles vibrations de la molécule sont actives en spectroscopie : les vibrations transformant comme les composantes du moment dipolaire (x, y, z) sont actives en infrarouge, tandis que celles transformant comme des fonctions quadratiques (x^2, y^2, z^2, xy, xz, yz) sont actives en spectroscopie Raman.

C_{2v}	E	C_2	σ_v	σ'_v		
A_1	1	1	1	1	z	x^2, y^2, z^2
A_2	1	1	-1	-1	R_z	xy
B_1	1	-1	1	-1	x, R_y	xz
B_2	1	-1	-1	1	y, R_x	yz

TABLE 1.1 – Table des caractères du groupe C_{2v} avec indication des mouvements et fonctions associés.

1.7.2 Détermination des modes vibrationnels de H_2O

Pour une molécule triatomique non linéaire comme H_2O, les $3N = 9$ degrés de liberté totaux conduisent à une représentation réductible Γ_{tot} construite à partir des déplacements de chaque atome selon x, y et z. En retirant les trois translations et les trois rotations globales de la molécule, on obtient une représentation associée aux vibrations internes. La décomposition de cette représentation en représentations irréductibles du groupe C_{2v} conduit à trois modes normaux de vibration, comme attendu pour une molécule triatomique non linéaire :

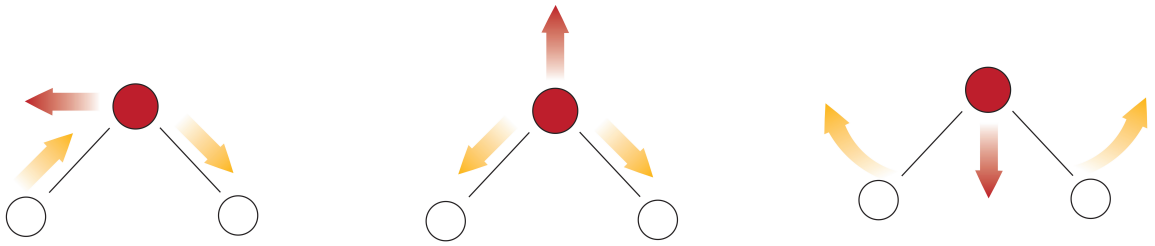
$$\Gamma_{\text{vib}} = 2A_1 + B_2.$$

Ces trois modes sont :

— υ_1 – étirement symétrique (symétrie A_1) : les deux liaisons O–H s'allongent et se contractent simultanément ;

— υ_2 – déformation angulaire HOH (symétrie A_1) : variation périodique de l'angle ;

— υ_3 – étirement asymétrique (symétrie B_2) : une liaison s'allonge tandis que l'autre se contracte.



Élongation antisymétrique — σ = 3756 cm^{-1} ; λ = 2,66 μm

Élongation symétrique — σ = 3652 cm^{-1} ; λ = 2,74 μm

Déformation angulaire — σ = 1595 cm^{-1} ; λ = 6,27 μm

FIGURE 1.8 – Modes de vibration fondamentaux de la molécule d'eau.

1.7.3 Fréquences fondamentales et activité IR

Les trois modes vibrationnels de H_2O possèdent les fréquences fondamentales suivantes :

— υ_1 (A_1) — étirement symétrique : ~ 3657 cm^{-1},

— υ_2 (A_1) — déformation : 1595 cm^{-1},

— υ_3 (B_2) — étirement asymétrique : 3756 cm^{-1}.

L'activité spectroscopique dans l'infrarouge nécessite une variation du moment dipolaire. Dans la molécule d'eau, le mode υ_3 est fortement IR-actif car il modifie le moment dipolaire de manière prononcée ; υ_2 est également actif du fait de la modulation de l'angle et de la distribution électronique. Le mode υ_1 présente une activité plus faible car les deux étirements se compensent partiellement, entraînant une variation moindre du moment dipolaire.

Enfin, du fait de la faible symétrie du groupe ponctuel C_{2v}, aucun des trois modes n'est dégénéré : chaque vibration possède une fréquence distincte, ce qui simplifie la structure générale des bandes infrarouges et facilite l'interprétation des spectres rovibrationnels.

Conclusion du chapitre

Ce premier chapitre a posé les bases théoriques nécessaires à l'étude spectroscopique de la molécule d'eau dans l'infrarouge. Après un bref rappel historique, nous avons introduit les notions essentielles de rayonnement électromagnétique, de niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels, ainsi que les principales règles de sélection régissant les transitions rovibrationnelles.

Nous avons ensuite discuté du rôle du moment dipolaire et de la symétrie moléculaire dans l'activité IR, en nous appuyant sur quelques exemples simples, avant de décrire plus en détail les modes normaux de H_2O et leurs signatures spectrales. Ces éléments fournissent le socle nécessaire pour aborder le chapitre suivant, consacré aux paramètres de raie et aux modèles de profil permettant de décrire quantitativement la forme des raies d'absorption de H_2O élargies par CO_2.

Chapitre 2

Paramètres de raie

Introduction

Comme nous l'avons vu précédemment, chaque transition rovibrationnelle correspond à une énergie quantifiée bien définie. Dans un gaz idéal et en l'absence de tout phénomène perturbateur, l'absorption associée à une transition donnée apparaîtrait théoriquement sous la forme d'une fonction de Dirac centrée au nombre d'onde propre à la transition. Une telle description, bien que conceptuellement utile, est évidemment trop simplifiée pour représenter un spectre réel.

En pratique, plusieurs mécanismes physiques, d'origine cinétique, collisionnelle ou quantique, modifient la forme d'une raie et induisent un élargissement, un déplacement, voire une déformation asymétrique. Les contributions de premier ordre que sont l'élargissement naturel, l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel déterminent la forme générale de la raie dans les conditions standard de température et de pression.

À ces mécanismes s'ajoutent des effets plus subtils, longtemps restés difficiles à observer, mais aujourd'hui accessibles grâce à des instruments de laboratoire toujours plus performants, offrant une résolution spectrale accrue et un rapport signal sur bruit nettement amélioré. Parmi ces effets de second ordre figurent notamment le rétrécissement collisionnel (effet Dicke) et la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels. Bien que plus complexes, ces effets jouent un rôle essentiel dès lors que l'on vise une modélisation précise de la forme de raie pour une extraction fiable des paramètres collisionnels.

Dans le contexte particulier de cette thèse, cet enjeu est d'autant plus important que les instruments spatiaux deviennent eux aussi de plus en plus performants, offrant des observations à haute résolution spectrale et une meilleure sensibilité. Dans ce cadre, des modèles de forme de raie plus élaborés peuvent s'avérer nécessaires pour interpréter correctement les signatures d'absorption de H_2O en présence de CO_2, notamment dans les atmosphères planétaires riches en dioxyde de carbone.

Ainsi, l'objectif de ce chapitre est de présenter les modèles de profils de raie développés pour représenter ces différents mécanismes, depuis les contributions classiques jusqu'aux modélisations les plus récentes. Nous détaillerons successivement les effets physiques responsables de l'évolution de la forme de raie (élargissements Doppler et collisionnel, déplacements, effet Dicke, dépendance en vitesse) ainsi que les profils correspondants (Voigt, Rautian, Galatry, qSDVP, qSDRP, Hartmann–Tran). Ces modèles constitueront les outils essentiels pour l'interprétation des spectres de H_2O élargis par CO_2 présentés dans les chapitres ultérieurs, et pour la détermination précise des paramètres collisionnels associés.

2.1 Intensité de raie

L'intensité d'une raie spectrale constitue l'un des paramètres fondamentaux de la spectroscopie d'absorption. Elle quantifie la probabilité qu'une transition rovibrationnelle soit observée et intervient directement dans le coefficient d'absorption mesuré expérimentalement. Nous partons ici de la loi de Beer–Lambert, avant d'introduire les intensités normalisées puis l'expression quantique de S_{ji}.

Loi de Beer–Lambert

Selon la loi de Beer–Lambert, la variation $dI(\sigma)$ de l'intensité lumineuse d'un rayonnement monochromatique de nombre d'onde σ, traversant une couche gazeuse homogène d'épaisseur élémentaire dl, est proportionnelle à l'intensité locale $I(\sigma)$ et à l'épaisseur traversée :

$$dI(\sigma) = -\alpha(\sigma)\, I(\sigma)\, dl, \tag{2.1.1}$$

où $\alpha(\sigma)$ est le coefficient d'absorption spectral (cm^{-1}). Ce coefficient dépend du nombre d'onde ainsi que des propriétés thermodynamiques du milieu absorbant, telles que la température, la pression et la densité.

Il est souvent commode d'introduire la profondeur optique δ, définie par

$$d\delta = \alpha(\sigma)\, dl. \tag{2.1.2}$$

Dans cette nouvelle variable, l'équation de Beer–Lambert se simplifie et s'écrit

$$\frac{dI}{d\delta} = -I, \tag{2.1.3}$$

dont la solution est

$$I(\sigma) = I_0(\sigma)\, e^{-\delta}. \tag{2.1.4}$$

La profondeur optique est une grandeur sans dimension qui caractérise l'opacité du

milieu traversé. Lorsque $\delta \ll 1$, le milieu est dit optiquement mince et l'atténuation du rayonnement reste faible ; à l'inverse, lorsque $\delta \gg 1$, le milieu est optiquement épais et le rayonnement est fortement atténué.

La transmission du milieu, définie comme le rapport entre l'intensité transmise et l'intensité incidente,

$$T(\sigma) = \frac{I(\sigma)}{I_0(\sigma)}, \tag{2.1.5}$$

s'écrit alors simplement

$$T(\sigma) = e^{-\delta}. \tag{2.1.6}$$

Dans le cas d'un milieu homogène de longueur l, la profondeur optique vaut $\delta = \alpha(\sigma)\, l$, ce qui conduit à

$$I_t(\sigma) = I_0(\sigma)\, e^{-\alpha(\sigma)\, l}. \tag{2.1.7}$$

Par inversion de la loi de Beer–Lambert, on obtient

$$\alpha(\sigma) = -\frac{1}{l} \ln\left(\frac{I_t(\sigma)}{I_0(\sigma)}\right), \tag{2.1.8}$$

où $I_0(\sigma)$ et $I_t(\sigma)$ désignent respectivement les intensités incidente et transmise.

Coefficient d'absorption intégré

Pour une raie isolée centrée en σ_0, on définit l'intensité intégrée selon :

$$S = \int_{-\infty}^{+\infty} \alpha(\sigma - \sigma_0)\, d(\sigma - \sigma_0), \tag{2.1.9}$$

qui représente la quantité totale d'énergie absorbée. Chaque molécule absorbante contribuant indépendamment, S est proportionnel au nombre de molécules.

Le paramètre S peut être exprimé sous différentes formes normalisées :

$$S \equiv k_\sigma^P \equiv k_\sigma^\rho \equiv k_\sigma^N, \tag{2.1.10}$$

où k_σ^P, k_σ^ρ et k_σ^N sont définis respectivement à pression unité, densité unité, ou pour une molécule par unité de volume. Ces quantités sont souvent appelées « intensités de raie ».

Le coefficient d'absorption spectral peut alors s'écrire :

$$\alpha(\sigma - \sigma_0) = \begin{cases} k_\sigma^P\, P\, \Phi(\sigma - \sigma_0), \\ k_\sigma^\rho\, \rho\, \Phi(\sigma - \sigma_0), \\ k_\sigma^N\, N\, \Phi(\sigma - \sigma_0), \end{cases} \tag{2.1.11}$$

où Φ est le profil normalisé de la raie :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} \Phi(\sigma - \sigma_0)\, d(\sigma - \sigma_0) = 1. \tag{2.1.12}$$

Les unités associées sont :

$$P \text{ (atm)}, \quad \rho \text{ (g.cm}^{-3}\text{)}, \quad N \text{ (molécule.cm}^{-3}\text{)},$$

$$k_\sigma^P \text{ (cm}^{-2}\text{.atm}^{-1}\text{)}, \quad k_\sigma^\rho \text{ (cm}^{-1}/\text{(g.cm}^{-2}\text{))}, \quad k_\sigma^N \text{ (cm}^{-1}/\text{(molécule.cm}^{-2}\text{))}.$$

Les bases de données spectroscopiques internationales HITRAN [13] et GEISA [14] fournissent par ailleurs k_σ^N à la température de référence 296 K.

Expression quantique de l'intensité

Nous pouvons exprimer l'intensité de façon plus théorique, l'expression généralement utilisée (selon la définition d'HITRAN [13]) pour une transition entre niveaux rovibrationnels est donnée par :

$$k_\sigma^N(T) = S_{ji} = I_a \frac{A_{ji}}{8\pi c \sigma_{ji}^2} \frac{g' \exp\left(-\frac{hc}{k_B T} E''\right) \left[1 - \exp\left(-\frac{hc}{k_B T}\sigma_{ji}\right)\right]}{Q(T)}. \tag{2.1.13}$$

Les grandeurs physiques intervenant sont :

— I_a : abondance isotopique naturelle ;

— σ_{ji} : nombre d'onde de la transition ;

— A_{ji} : coefficient d'Einstein d'émission spontanée (s^{-1}) ;

— g' : poids statistique du niveau supérieur ;

— E'' : énergie du niveau inférieur en cm^{-1} ;

— $Q(T)$: fonction de partition interne.

La fonction de partition s'écrit :

$$Q(T) = \sum_k g_k \exp\left(-\frac{hcE_k}{k_B T}\right). \tag{2.1.14}$$

Dépendance en température

Pour recalculer l'intensité à une température T à partir de la valeur tabulée à 296 K, HITRAN utilise :

$$S_{ji}(T) = S_{ji}(T_{\text{ref}}) \frac{Q(T_{\text{ref}})}{Q(T)} \frac{\exp(-hcE''/k_B T)}{\exp(-hcE''/k_B T_{\text{ref}})} \frac{1 - \exp(-hc\sigma_{ji}/k_B T)}{1 - \exp(-hc\sigma_{ji}/k_B T_{\text{ref}})}. \tag{2.1.15}$$

Cette dépendance en température est essentielle dans le cadre de cette thèse, les conditions expérimentales et les atmosphères riches en CO_2 pouvant présenter de fortes variations de T.

2.2 Profil de raie

2.2.1 Élargissement naturel

En premier lieu, en vertu du principe d'incertitude d'Heisenberg,

$$\Delta E \times \Delta t \geq \frac{h}{2\pi}, \tag{2.2.1}$$

avec h la constante de Planck.

Si un état excité a une durée de vie limitée Δt (en seconde), alors l'énergie E du niveau présente une incertitude minimale $\Delta E = h/(2\pi\Delta t)$ (en joules). Cela implique une incertitude minimale sur le nombre d'onde $\Delta\sigma$ (en cm^{-1}) telle que

$$\Delta\sigma = \frac{\Delta E}{hc} = \frac{1}{2\pi c\,\Delta t}. \tag{2.2.2}$$

Dans le cas d'une transition rovibrationnelle de H_2O autour de 2.3 µm ayant une durée de vie caractéristique de 1 ms, l'élargissement de la raie sera de l'ordre de 10^{-9} cm^{-1}. Cet élargissement naturel possède une forme lorentzienne, car la transformée de Fourier de la décroissance exponentielle de la population du niveau excité conduit directement à une fonction de Lorentz. Cette source d'élargissement est quasi-constamment négligée en raison de sa faible contribution devant les autres effets décrits ci-après.

2.2.2 Élargissement Doppler

L'élargissement Doppler résulte du mouvement thermique des molécules absorbantes. En effet, si une molécule possède une vitesse dont la composante u est alignée avec la direction de propagation du rayonnement incident, le nombre d'onde du photon absorbé sera légèrement décalé par effet Doppler–Fizeau par rapport au nombre d'onde de la transition σ_0 :

$$\Delta = \sigma_0 \left(1 - \frac{u}{c}\right). \tag{2.2.3}$$

Ainsi, la fréquence à laquelle une molécule peut absorber dépend directement de sa vitesse instantanée. Dans un gaz à l'équilibre thermodynamique, les vitesses suivent la distribution de Maxwell–Boltzmann. La composante longitudinale u présente alors une distribution gaussienne, ce qui conduit directement à une distribution gaussienne des nombres d'onde absorbés.

Le profil Doppler normalisé, noté $\Phi_D(\sigma - \sigma_0)$, prend donc la forme :

$$\Phi_D(\sigma - \sigma_0) = \frac{1}{\gamma_D}\sqrt{\frac{\ln(2)}{\pi}}\exp\left[-\frac{\ln(2)\,(\sigma - \sigma_0)^2}{\gamma_D^2}\right], \tag{2.2.4}$$

où la demi-largeur à mi-hauteur γ_D est donnée par :

$$\gamma_D = \sigma_0\sqrt{\frac{2\ln(2)\,k_B T}{mc^2}} = 3.58 \times 10^{-7}\,\sigma_0\,\sqrt{\frac{T}{M}}. \tag{2.2.5}$$

Ici, m est la masse de la molécule absorbante, M sa masse molaire ($\mathrm{g \cdot mol^{-1}}$), k_B la constante de Boltzmann et c la vitesse de la lumière. Cette expression montre que l'élargissement Doppler croît avec la racine carrée de la température et avec le nombre d'onde de la transition.

Le coefficient d'absorption associé s'écrit :

$$\alpha_D(\sigma - \sigma_0) = S\,\Phi_D(\sigma - \sigma_0), \tag{2.2.6}$$

où S est l'intensité intégrée de la raie.

2.2.3 Effets collisionnels

Lorsque la pression du gaz absorbant augmente, les molécules interagissent entre elles par collisions successives. Ces interactions perturbent les niveaux d'énergie et modifient la fréquence centrale des transitions observées. Les raies ne peuvent donc plus être considérées comme résultant de molécules isolées.

Origine physique de l'élargissement par collisions

Lors d'une collision, le champ électrique créé par une molécule perturbe momentanément les niveaux d'énergie de la molécule absorbante, modifiant ainsi le nombre d'onde σ_0 de la transition. Dans l'approximation d'impact (valable tant que la densité moléculaire reste modérée et que les collisions sont brèves devant les processus radiatifs), ces perturbations successives conduisent à un profil de raie lorentzien.

Le mécanisme peut être compris par analogie avec l'élargissement naturel : pour un niveau excité isolé, la décroissance exponentielle de sa fonction d'onde dans le temps (décroissance de probabilité de vie de l'état) conduit, par transformée de Fourier, à un profil lorentzien en fréquence. Pour l'élargissement par collisions, chaque collision provoque une perturbation aléatoire de l'énergie du niveau. Si les collisions sont supposées brèves et distribuées de façon aléatoire (processus de Poisson), elles induisent une décroissance exponentielle de la cohérence de l'état excité entre collisions, conduisant également à un profil lorentzien. Ainsi, le lorentzien reflète la nature statistique des

interactions brèves et aléatoires avec les molécules environnantes.

Le profil lorentzien normalisé $\Phi_L(\sigma - \sigma_0)$ de demi-largeur γ_L s'écrit :

$$\Phi_L(\sigma - \sigma_0) = \frac{\gamma_L}{\pi \left[(\sigma - \sigma_0)^2 + \gamma_L^2\right]}. \tag{2.2.7}$$

La largeur lorentzienne totale est la somme des contributions des différents gaz collisionneurs i :

$$\gamma_L = \sum_i \gamma^0_{L_i} P_i, \tag{2.2.8}$$

où P_i est la pression partielle du gaz i et $\gamma^0_{L_i}$ le coefficient d'élargissement par la pression unité ($\mathrm{cm^{-1}.atm^{-1}}$). L'absorbant peut également contribuer à son propre élargissement : on parle alors d'auto-élargissement.

Par exemple, pour la transition de H_2O à 3178,119120 $\mathrm{cm^{-1}}$: - auto-élargissement : 0,459 $\mathrm{cm^{-1}.atm^{-1}}$, - élargissement par l'air : 0,107 $\mathrm{cm^{-1}.atm^{-1}}$, - élargissement par le CO_2 : 0,209 $\mathrm{cm^{-1}.atm^{-1}}$.

Conversion en température

Les coefficients d'élargissement collisionnel dépendent de la température selon une loi de puissance simple :

$$\gamma^0_{L_i}(T) = \gamma^0_{L_i}(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n_i}, \tag{2.2.9}$$

où n_i dépend du gaz absorbant, du collisionneur i et de la raie considérée (typiquement entre 0,3 et 1).

Notons qu'il existe également une loi en double puissance (dite loi Gamache–Vispoel) décrite dans [15] qui permet de reproduire beaucoup plus fidèlement la dépendance en température des paramètres collisionnels à très hautes températures.

Le coefficient d'absorption prenant en compte l'élargissement collisionnel s'écrit alors :

$$\alpha_L(\sigma - \sigma_0) = S\, \Phi_L(\sigma - \sigma_0). \tag{2.2.10}$$

Déplacement du centre de raie

Les collisions produisent également un déplacement du centre de la raie. Physiquement, cela provient du fait que les interactions à courte distance entre la molécule absorbante et les molécules du gaz collisionneur modifient légèrement l'énergie moyenne des niveaux impliqués dans la transition. Si le niveau excité et le niveau fondamental ne sont pas perturbés de manière identique, la différence d'énergie et donc le nombre d'onde de la transition change. La magnitude et le signe de ce déplacement dépendent de la nature du gaz collisionneur, ce qui explique les valeurs différentes observées pour l'air et le CO_2.

La position observée σ à la pression totale P est :

$$\sigma = \sigma_0 + \sum_i \delta_i^0 \, P_i, \tag{2.2.11}$$

où σ_0 est la position absolue (pression nulle) et δ_i^0 les coefficients de déplacement par la pression unité ($\mathrm{cm}^{-1}.\mathrm{atm}^{-1}$).

Pour la même transition de H_2O à 3178,119120 cm^{-1} : - déplacement par l'air : 0,0051 $\mathrm{cm}^{-1}.\mathrm{atm}^{-1}$, - déplacement par le CO_2 : 0,0356 $\mathrm{cm}^{-1}.\mathrm{atm}^{-1}$.

La dépendance en température suit une loi analogue :

$$\delta_i^0(T) = \delta_i^0(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^{n_i'}, \tag{2.2.12}$$

où n_i' dépend du système collisionnel et de la raie.

2.2.4 Profil de Voigt

Comme nous venons de le voir, l'élargissement naturel est négligeable devant l'élargissement Doppler et l'élargissement collisionnel. Dans les conditions atmosphériques ou expérimentales usuelles, ces deux effets contribuent simultanément, avec une importance relative qui dépend fortement de la pression et de la température.

Dans la basse atmosphère, où la pression est élevée, les collisions sont nombreuses : l'élargissement collisionnel domine et les raies prennent une forme essentiellement lorentzienne. À l'inverse, à haute altitude, les collisions deviennent rares : la distribution des vitesses thermiques devient prépondérante, et la raie adopte une forme gaussienne. Entre ces deux régimes, ce qui correspond à une large gamme de pressions expérimentales, les deux contributions sont comparables et doivent être prises en compte simultanément.

Dans cette situation intermédiaire, la forme de raie résulte de la convolution d'un profil gaussien (Doppler) et d'un profil lorentzien (collisions). Le profil ainsi obtenu, appelé *profil de Voigt*, est défini par :

$$\Phi_V(\sigma - \sigma_0) = \int_{-\infty}^{+\infty} \Phi_D(\sigma - \sigma') \, \Phi_L(\sigma' - \sigma_0) \, d\sigma', \tag{2.2.13}$$

où Φ_D est le profil gaussien centré en σ' et Φ_L le profil lorentzien centré en σ_0.

Une expression équivalente, très utilisée, repose sur les variables adimensionnées :

$$x = \sqrt{\ln 2} \, \frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D}, \qquad y = \sqrt{\ln 2} \, \frac{\gamma_L}{\gamma_D},$$

et donne :

$$\Phi_V(x, y) = \frac{\sqrt{\ln 2}}{\pi \, \gamma_D} \, y \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{y^2 + (x - t)^2} \, dt. \tag{2.2.14}$$

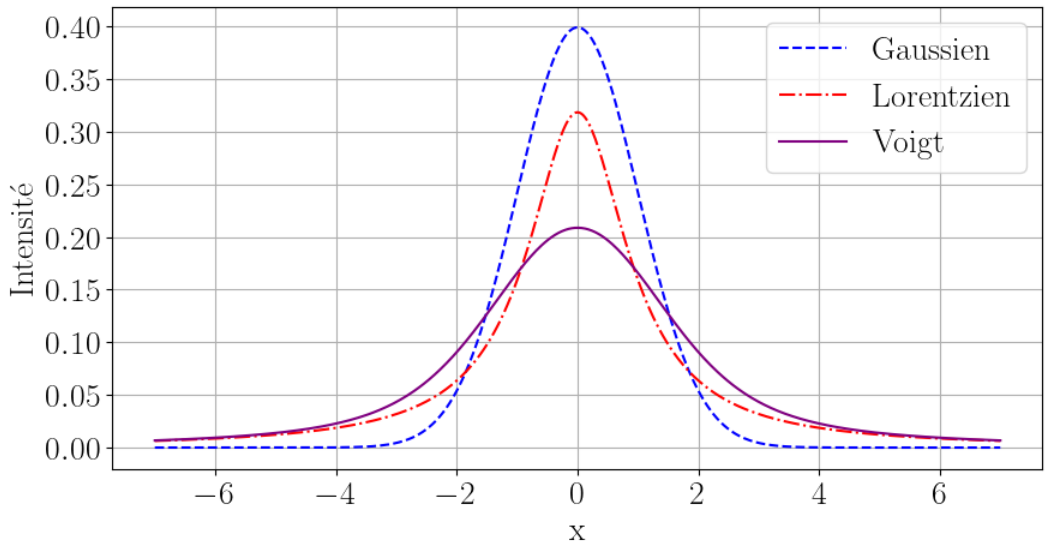


FIGURE 2.1 – Comparaison des profils normalisés de Gauss, Lorentz et Voigt.

La convolution exacte n'ayant pas de forme analytique simple, on utilise couramment la fonction de probabilité complexe $w(\xi)$, définie par :

$$w(\xi = x + iy) = \frac{i}{\pi} \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{e^{-t^2}}{\xi - t}\, dt. \tag{2.2.15}$$

Le profil de Voigt s'écrit alors :

$$\Phi_V(x, y) = \frac{\sqrt{\ln(2)}}{\gamma_D} \operatorname{Re}\Big[\, w(x + iy) \,\Big]. \tag{2.2.16}$$

Le coefficient d'absorption correspondant est :

$$\alpha_V(\sigma - \sigma_0) = S\, \Phi_V(\sigma - \sigma_0). \tag{2.2.17}$$

Enfin, une comparaison entre les trois profils de raie est présentée sur la Figure 2.1.

2.2.5 Répartition spectrale théorique

La répartition spectrale théorique d'un gaz, notée $B_{th}(\sigma)$, décrit la transmission d'un rayonnement à travers un milieu absorbant. Elle se définit comme le rapport entre l'intensité transmise $I_t(\sigma)$ et l'intensité incidente $I_0(\sigma)$:

$$B_{th}(\sigma) = \frac{I_t(\sigma)}{I_0(\sigma)}. \tag{2.2.18}$$

La loi de Beer–Lambert conduit à :

$$B_{th}(\sigma) = e^{-\alpha(\sigma)\, L}, \tag{2.2.19}$$

où $\alpha(\sigma)$ est le coefficient d'absorption et L la longueur d'absorption.

Dans le cas général, lorsque plusieurs gaz absorbants sont présents et que le rayonnement traverse plusieurs couches successives, on utilise l'expression introduite dans la thèse de D. Jacquemard [16], qui décrit le coefficient d'absorption total comme la somme des contributions individuelles :

$$\alpha(\sigma) = \sum_{k=1}^{N} \sum_{j=1}^{n_k} \sum_{i} \alpha_{kji}(\sigma), \tag{2.2.20}$$

avec, pour chaque transition kji,

$$\alpha_{kji}(\sigma) = P_{kj}\ S_{kji}(T_k)\ \Phi_V\Big(\sigma - \sigma_{0_{kji}},\ \gamma_{L_{kji}}\Big)\,, \tag{2.2.21}$$

lorsque l'on utilise un profil de Voigt.

Les paramètres d'une raie sont alors :

— $S_{kji}(T_k)$: intensité de ligne à la température T_k ;

— $\sigma_{0_{kji}}$: position absolue de la raie à pression nulle ;

— $\gamma_{L_{kji}}$: élargissement collisionnel total ;

— P_{kj} : pression partielle du gaz élargisseur j dans le milieu k.

Les dépendances en pression des paramètres sont données par :

$$\sigma_{0_{kji}}(T_k, P) = \sigma_{0_{kji}}(T_k, 0) + \sum_{m=1}^{n_k} \delta^0_{kji-m}(T_k)\, P_{km}, \tag{2.2.22}$$

$$\gamma_{L_{kji}} = \sum_{m=1}^{n_k} \gamma^0_{L_{kji-m}}(T_k)\, P_{km}. \tag{2.2.23}$$

Ces expressions sont valables tant que :

— les gaz sont chimiquement stables,

— les pressions et températures sont homogènes dans chaque couche,

— les transitions peuvent être considérées comme indépendantes.

Dans le cas contraire, notamment lorsque deux transitions proches interagissent, le coefficient d'absorption ne s'écrit plus comme une somme simple. Il faut alors introduire un terme supplémentaire décrivant le *line mixing*, c'est-à-dire les couplages collisionnels entre transitions voisines.

2.2.6 Rétrécissement collisionnel

Les spectromètres à très haute résolution permettent aujourd'hui de mettre en évidence des écarts significatifs entre les formes de raie mesurées expérimentalement

et celles prédites par le profil de Voigt. Parmi les phénomènes responsables de ces écarts figure le *rétrécissement collisionnel*, également appelé effet Dicke, décrit pour la première fois en 1953 [17].

Cet effet apparaît lorsque le libre parcours moyen des molécules devient comparable ou inférieur à la longueur d'onde λ du rayonnement absorbé. Dans ce régime, les collisions perturbent non seulement les niveaux d'énergie mais également la distribution des vitesses moléculaires. Les collisions successives modifient la direction du mouvement d'une molécule avant qu'elle n'ait le temps d'accumuler un décalage Doppler significatif.

Ainsi, le mouvement moléculaire devient partiellement « confiné » dans un petit volume pendant un temps caractéristique : les fluctuations de vitesse sont réduites et, par conséquent, l'élargissement Doppler effectif diminue. Cette réduction de l'élargissement thermique se traduit spectroscopiquement par un rétrécissement de la largeur de raie par rapport au profil de Voigt. Ce phénomène est parfois désigné sous le nom de *confinement collisionnel*.

Modélisation du rétrécissement

On introduit un paramètre supplémentaire, noté ν_{VC} (en cm^{-1}), défini comme le taux de collisions entraînant une modification significative de la vitesse moléculaire :

$$\nu_{\text{VC}}(v) = \frac{1}{c} \int P(\vec{v'} \leftarrow \vec{v})\, d\vec{v'}, \tag{2.2.24}$$

où $P(\vec{v'} \leftarrow \vec{v})$ est la densité de probabilité, par unité de temps et par unité de volume dans l'espace des vitesses, qu'une collision transforme une vitesse $\vec{v}$ en $\vec{v'}$, et c est la vitesse de la lumière.

Ce paramètre correspond à l'inverse du temps caractéristique τ_v au bout duquel la direction ou la norme de la vitesse est notablement modifiée :

$$\tau_v = \frac{1}{c\,\nu_{\text{VC}}}.$$

Le paramètre ν_{VC} est proportionnel à la pression totale du gaz collisionneur :

$$\nu_{\text{VC}} = \sum_i \nu^0_{\text{VC}}\, P_i, \tag{2.2.25}$$

et dépend de la température selon une loi de puissance :

$$\nu^0_{\text{VC}}(T) = \nu^0_{\text{VC}}(T_0) \left(\frac{T_0}{T}\right)^{n''_i}, \tag{2.2.26}$$

où n''_i dépend du gaz absorbant, du gaz perturbateur et de la transition considérée.

Deux approches : collisions dures et collisions douces

Deux modèles principaux ont été développés pour décrire la dynamique des vitesses en présence de collisions :

— **L'approximation des collisions dures**, implémentée par le profil de Rautian [18], dans laquelle la vitesse de la molécule absorbante est totalement « renouvelée » après chaque collision. Ce modèle est adapté lorsque les molécules absorbantes sont beaucoup plus légères que les molécules perturbatrices.

— **L'approximation des collisions douces**, décrite par le profil de Galatry [19], où les collisions introduisent de faibles modifications successives de la vitesse, corrélées entre elles. Ce modèle s'applique lorsque les molécules absorbantes sont relativement lourdes par rapport aux perturbateurs.

Chaque approche conduit à une expression particulière du profil de raie prenant en compte le rétrécissement. Ces modèles seront détaillés dans les sous-sections suivantes.

Profil de Rautian

Le premier modèle permettant de décrire le rétrécissement collisionnel est dû à Rautian et Sobelman [18]. Il repose sur l'approximation dite des *collisions dures*. Dans ce cadre, on considère que la molécule absorbante, de masse relativement faible, évolue dans un environnement composé de molécules perturbatrices beaucoup plus lourdes. Chaque collision agit alors comme un « choc dur » : la vitesse de la molécule absorbante après collision est complètement indépendante de sa vitesse initiale.

Autrement dit, la distribution des vitesses est entièrement réinitialisée à chaque collision. Ce comportement se traduit par une perte totale de corrélation entre les vitesses avant et après le choc. Ce modèle constitue donc une limite idéale dans laquelle chaque collision modifie profondément l'état cinétique de la molécule absorbante.

Dans ce formalisme, la dynamique de changement de vitesse est décrite par un paramètre de rétrécissement noté $\nu_{\mathrm{VC}}^{\mathrm{HC}}$, correspondant au taux de collisions dites dures (HC, pour *hard collisions*). Ce paramètre est directement égal au taux de collisions cinétiques ν_{Kin} :

$$\nu_{\mathrm{VC}}^{\mathrm{HC}} = \nu_{\mathrm{Kin}}.$$

Le profil de raie associé, noté Φ_R, s'exprime à l'aide de la fonction de probabilité complexe $w(\xi)$ utilisée précédemment pour le profil de Voigt. Il s'écrit :

$$\Phi_R(x, y, z) = \mathrm{Re}\left[\frac{w(x + i\,(y + z))}{1 - \sqrt{\pi}\, z\, w(x + i\,(y + z))}\right], \tag{2.2.27}$$

où les variables adimensionnées utilisées sont identiques à celles définies pour le profil

de Voigt :

$$x = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D}, \qquad y = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\gamma_L}{\gamma_D},$$

et où le paramètre adimensionné

$$z = \frac{\sqrt{\ln(2)}}{\gamma_D}\,\nu_{\mathrm{VC}}^{\mathrm{HC}}$$

témoigne de l'effet du rétrécissement collisionnel.

Lorsque $\nu_{\mathrm{VC}}^{\mathrm{HC}} = 0$, c'est-à-dire en absence de choc dur, le profil de Rautian se réduit exactement au profil de Voigt.

Le profil de Rautian permet ainsi de décrire un rétrécissement de la largeur de raie qui résulte de collisions modifiant fortement et brutalement les vitesses moléculaires. Il représente donc l'un des deux comportements extrêmes du rétrécissement collisionnel, l'autre extrême étant le régime des collisions douces décrit par le profil de Galatry dans la sous-section suivante.

Profil de Galatry

Le second modèle permettant de décrire le rétrécissement collisionnel est le profil de Galatry [19]. Contrairement au modèle de Rautian, il repose sur l'approximation des *collisions douces*. Dans ce cadre, la molécule absorbante est considérée comme relativement lourde par rapport aux molécules perturbatrices. Chaque collision produit alors une faible modification de la vitesse, et un grand nombre de collisions successives est nécessaire pour que la vitesse soit significativement altérée.

Autrement dit, les vitesses avant et après collision restent fortement corrélées. La dynamique du mouvement moléculaire est alors analogue à un processus de diffusion dans l'espace des vitesses : les variations sont progressives et non brutales. Ce comportement s'oppose au régime des collisions dures de Rautian, où la corrélation est totalement perdue après chaque choc.

Dans ce formalisme, le rétrécissement collisionnel est décrit par un paramètre $\nu_{\mathrm{VC}}^{\mathrm{SC}}$ (SC pour *soft collisions*) directement équivalent au coefficient de diffusion moléculaire D :

$$\nu_{\mathrm{VC}}^{\mathrm{SC}} \equiv \nu_{\mathrm{Diff}} = \frac{k_B T}{mD},$$

où m est la masse de la molécule absorbante. Ce paramètre quantifie la vitesse à laquelle les collisions induisent une diffusion des vitesses.

Le profil de Galatry Φ_G s'écrit :

$$\Phi_G(x, y, z) = \frac{1}{\sqrt{\pi}}\,\mathrm{Re}\left[\int_0^{+\infty} \exp\left(-ixt - yt + \frac{1}{2z^2}\left(1 - zt - e^{-zt}\right)\right) dt\right], \qquad (2.2.28)$$

où les variables adimensionnées x et y sont identiques à celles définies pour les profils

de Voigt et de Rautian :

$$x = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\sigma - \sigma_0}{\gamma_D}, \qquad y = \sqrt{\ln 2}\,\frac{\gamma_L}{\gamma_D},$$

et où le paramètre

$$z = \frac{\sqrt{\ln(2)}}{\gamma_D}\,\nu_{\mathrm{VC}}^{\mathrm{SC}}$$

contrôle l'intensité du rétrécissement collisionnel. Lorsque $z \to 0$, le profil de Galatry tend vers le profil de Voigt.

Le profil de Galatry décrit donc un rétrécissement de raie associé à un processus de diffusion des vitesses moléculaires, où les collisions modifient faiblement mais continuellement la direction et la norme des vitesses. Il constitue l'autre limite physique du phénomène de rétrécissement collisionnel, complémentaire du modèle des collisions dures de Rautian.

2.2.7 Dépendance en vitesse des paramètres collisionnels

Dans les modèles de profil de raie présentés jusqu'à présent, l'élargissement collisionnel est décrit par une fonction lorentzienne supposée indépendante de la vitesse de la molécule absorbante. De même, le déplacement de raie par la pression et le paramètre de rétrécissement collisionnel sont considérés comme des grandeurs fixes, caractérisant l'ensemble des molécules. Ces valeurs — notées γ^0, δ^0 et ν_{VC}^0 — correspondent en réalité à des moyennes effectuées sur la distribution des vitesses moléculaires (distribution de Maxwell–Boltzmann).

Cependant, les collisions dépendent physiquement de la vitesse relative entre molécules. Les molécules lentes passent plus de temps au voisinage de leurs collisionneurs, tandis que les molécules rapides interagissent de manière plus brève. Il en résulte que l'élargissement collisionnel, le déplacement de raie et la fréquence des collisions responsables du rétrécissement dépendent tous de la vitesse moléculaire.

Pour tenir compte de cette dépendance en vitesse, on superpose conceptuellement un ensemble continu de profils lorentziens, chacun associé à une classe de vitesse donnée. Le profil résultant n'est donc plus une simple lorentzienne mais une combinaison pondérée de lorentziennes. Ce profil présente généralement une absorption plus importante au sommet de la raie et des ailes plus étendues qu'une lorentzienne classique, avec une amplitude dépendant de la masse du perturbateur et du potentiel d'interaction collisionnel.

Profil qSDVP

Plusieurs modèles théoriques ont été proposés pour décrire ces effets, notamment le *Generalized Voigt Profile* (GVP) [20] et le profil SDVP (*Speed Dependent Voigt Profile*) [21, 22, 23, 24, 25], fondé sur la fonction hypergéométrique confluente. Bien que physiquement complet, ce dernier modèle est numériquement coûteux en temps, ce qui limite son utilisation pratique.

Pour cette raison, on utilise plus fréquemment une approximation quadratique de la dépendance en vitesse : le *quadratic Speed Dependent Voigt Profile* (qSDVP) [26, 27]. Ce modèle reproduit très efficacement le SDVP complet tout en restant facile à implémenter.

Dans cette approche, l'élargissement $\gamma(v)$ et le déplacement par la pression $\delta(v)$ dépendant de la vitesse sont développés au second ordre autour de la vitesse la plus probable $v_p = \sqrt{2k_BT/m}$:

$$\begin{cases} \gamma(v) = \gamma_0 + \gamma_2 \left[\left(\dfrac{v}{v_p} \right)^2 - \dfrac{3}{2} \right], \\ \delta(v) = \delta_0 + \delta_2 \left[\left(\dfrac{v}{v_p} \right)^2 - \dfrac{3}{2} \right], \end{cases} \tag{2.2.29}$$

où :

- γ_0 et δ_0 sont les valeurs moyennes (Voigt) de l'élargissement et du déplacement, obtenues en moyennant ces quantités sur la distribution de Maxwell–Boltzmann ;
- γ_2 et δ_2 décrivent la dépendance quadratique en vitesse de l'élargissement et du déplacement ;
- v_p est la vitesse la plus probable à la température T ;
- m est la masse de la molécule absorbante.

Lorsque $\gamma_2 = \delta_2 = 0$, le qSDVP se réduit exactement au profil de Voigt. Lorsque ces paramètres sont non nuls, le profil obtenu reproduit les principaux écarts observés expérimentalement : sommet plus absorbant, ailes plus étendues et forme légèrement asymétrique. Il constitue ainsi une première extension du Voigt intégrant la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, pour un coût numérique raisonnable.

Profil qSDRP

Un modèle plus complet vise à prendre en compte simultanément l'effet Dicke (collisions dures) et la dépendance en vitesse de l'élargissement et du déplacement. Il s'agit du *quadratic Speed Dependent Rautian Profile* (qSDRP), également appelé qSDHCP [28].

Ce profil dépend des paramètres :

$$\gamma_0, \quad \delta_0, \quad \gamma_2, \quad \delta_2, \quad \nu_{\mathrm{VC}},$$

ce dernier décrivant le rétrécissement collisionnel dans le cadre des collisions dures (modèle de Rautian).

Le qSDRP suppose cependant que les deux effets (dépendance en vitesse et rétrécissement collisionnel) ne sont pas corrélés. Or, ces deux phénomènes induisent un effet macroscopique similaire : un rétrécissement de la largeur de raie. Cette absence de corrélation explicite constitue la principale limite du modèle, car il peut être difficile, lors de l'ajustement de données expérimentales, de séparer de manière univoque la contribution de γ_2, δ_2 et celle de ν_{VC}.

Profil de Hartmann–Tran

Les modèles présentés jusqu'à présent intègrent séparément certains phénomènes physiques : d'une part, la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels (qSDVP), d'autre part, le rétrécissement collisionnel dans l'approximation des collisions dures (qSDRP).

Cependant, ces deux effets ne sont pas indépendants dans la réalité physique : les collisions qui modifient la vitesse des molécules influencent également l'élargissement et le déplacement collisionnels, et réciproquement. Les modèles qSDVP et qSDRP ne permettent pas de traiter cette corrélation, ce qui constitue une limitation importante lorsque l'on souhaite ajuster des raies avec une haute précision spectroscopique.

Pour pallier ces limitations, Hartmann, Tran, Ngo et collaborateurs [26, 27] ont introduit un modèle plus général : le *Hartmann–Tran Profile* (HTP), également noté pCqSDHCP (*partially Correlated quadratic Speed Dependent Hard Collision Profile*). Ce profil constitue aujourd'hui la recommandation officielle de l'IUPAC [29] pour la modélisation précise des raies infrarouges isolées.

Le HTP inclut simultanément :

— la dépendance en vitesse de l'élargissement (γ_2) et du déplacement (δ_2) ;

— le rétrécissement collisionnel de type Rautian via le paramètre ν_{VC} ;

— une corrélation partielle entre les deux effets, décrite par un paramètre $\eta \in [0, 1]$.

Le paramètre η représente le degré de corrélation entre les fluctuations de vitesse induites par les collisions et les variations des paramètres collisionnels.

— $\eta = 0$: les deux effets sont indépendants (cas du qSDRP) ;

— $\eta = 1$: corrélation maximale entre dépendance en vitesse et effet Dicke ;

— $0 < \eta < 1$: corrélation partielle, cas général.

Le HTP dépend donc des six paramètres suivants :

$$\gamma_0, \qquad \delta_0, \qquad \gamma_2, \qquad \delta_2, \qquad \nu_{\mathrm{VC}}, \qquad \eta.$$

L'expression analytique complète du HTP implique la fonction de probabilité complexe $w(\xi)$ et est disponible dans [27]. Son utilisation repose dans la pratique sur des implémentations numériques disponibles notamment via des bibliothèques Python et permettant des calculs optimisés [30, 31].

On notera enfin que :

— lorsque $\gamma_2 = \delta_2 = \nu_{\mathrm{VC}} = \eta = 0$, le HTP se réduit au Voigt ;

— lorsque $\gamma_2 = \delta_2 = 0$, on retrouve le profil de Rautian ;

— lorsque $\nu_{\mathrm{VC}} = \eta = 0$, on retrouve le qSDVP ;

— lorsque $\eta = 0$, on retrouve le qSDRP.

Ainsi, le HTP englobe l'ensemble des profils précédemment présentés. Il constitue aujourd'hui le modèle le plus complet pour décrire la forme des raies spectrales, tout en étant adapté à une utilisation en procédure d'ajustement haute résolution.

Afin d'illustrer les différences entre les modèles précédemment décrits, la figure 2.2 présente une comparaison de plusieurs profils de raie (Voigt, Rautian, qSDVP et qSDRP) calculés pour un même jeu de paramètres représentatif, basé sur une raie expérimentale autour de 3178.12 cm^{-1}. Les deux agrandissements successifs montrent que le profil de Voigt est le plus large à mi-hauteur et présente également un sommet de raie moins prononcé. Bien que les écarts puissent sembler faibles à l'échelle du profil lui-même, ils deviennent significatifs dans le cadre d'analyses spectroscopiques de haute précision.

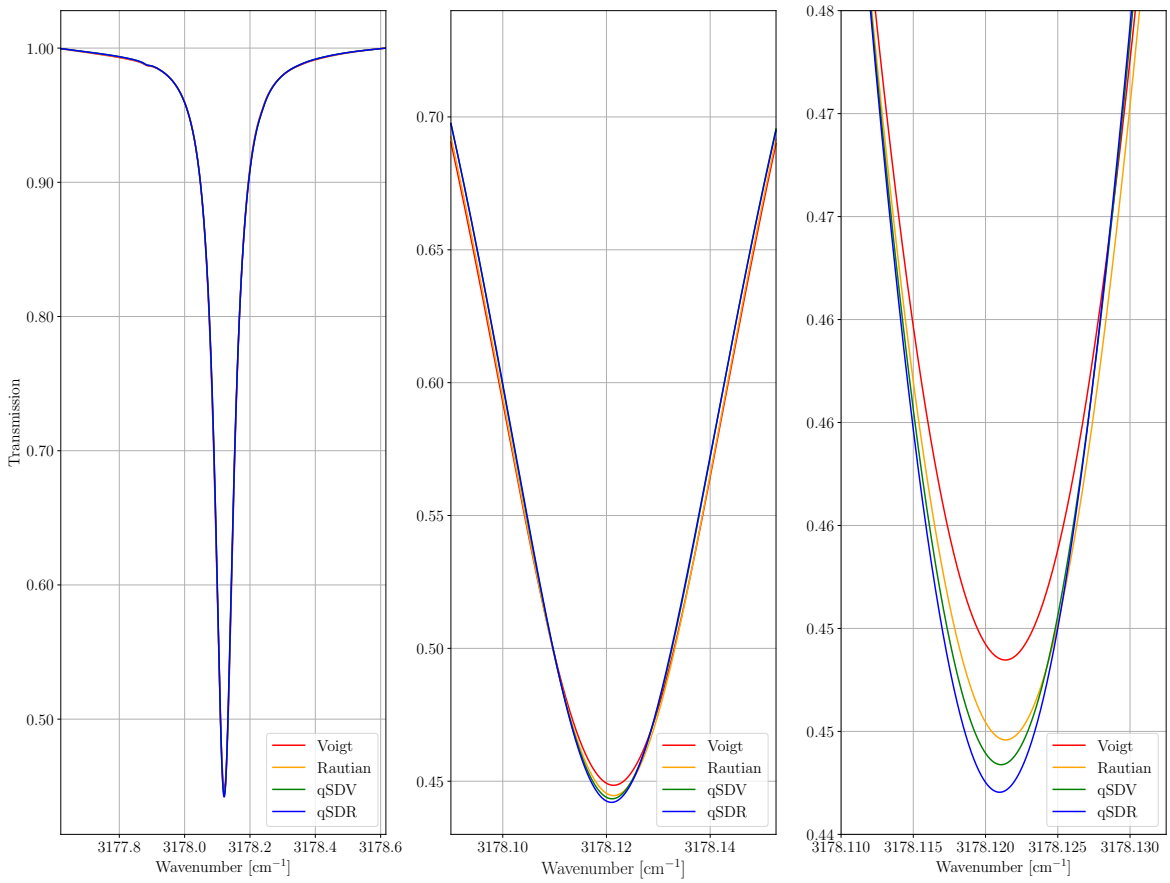


FIGURE 2.2 – Comparaison des profils de raie Voigt, Rautian, qSDVP et qSDRP calculés pour un jeu de paramètres représentatif d'une raie expérimentale à 3178.119 cm^{-1}. Les panneaux montrent la vue globale du profil ainsi que deux agrandissements successifs mettant en évidence les différences entre modèles.

Conclusion

Nous disposons à présent des modèles théoriques décrivant l'évolution de la signature spectrale d'une raie d'absorption, depuis les mécanismes fondamentaux d'élargissement et de déplacement jusqu'aux profils les plus avancés intégrant rétrécissement collisionnel et dépendance en vitesse.

L'objectif est désormais de mettre en œuvre ces modèles sur des spectres mesurés en laboratoire de H_2O élargis par du CO_2, afin d'en extraire de manière fiable les paramètres collisionnels associés. Le chapitre suivant présente la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier et l'instrumentation utilisée pour enregistrer ces spectres expérimentaux, étape indispensable avant l'ajustement par les modèles théoriques développés ici.

Chapitre 3

Spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier

Introduction

La spectroscopie infrarouge par transformée de Fourier (abrégée en anglais FTIR, pour *Fourier Transform Infrared*) est une technique de spectroscopie qui repose sur l'interférométrie et l'utilisation de la transformée de Fourier pour obtenir des spectres de haute résolution sur une large gamme spectrale.

Dans un premier temps, nous rappelons le principe de fonctionnement d'un spectromètre par transformée de Fourier et la façon dont on obtient un spectre à partir du signal interférométrique. Nous décrivons ensuite le spectromètre Bruker IFS 125HR utilisé au GSMA (Reims), ainsi que la cellule multipassage qui lui est couplée. Enfin, nous présentons la procédure d'enregistrement des spectres de H_2O élargis par le CO_2, qui seront analysés dans les chapitres suivants.

3.1 Principes théoriques

3.1.1 L'interféromètre de Michelson

Le principe fondamental de la spectroscopie FTIR repose sur l'utilisation d'un interféromètre de Michelson, qui permet de moduler le rayonnement infrarouge avant son enregistrement. Celui-ci est principalement constitué des éléments suivants : une source de lumière infrarouge, un séparateur de faisceau, un miroir fixe, un miroir mobile et un détecteur (Figure 3.1).

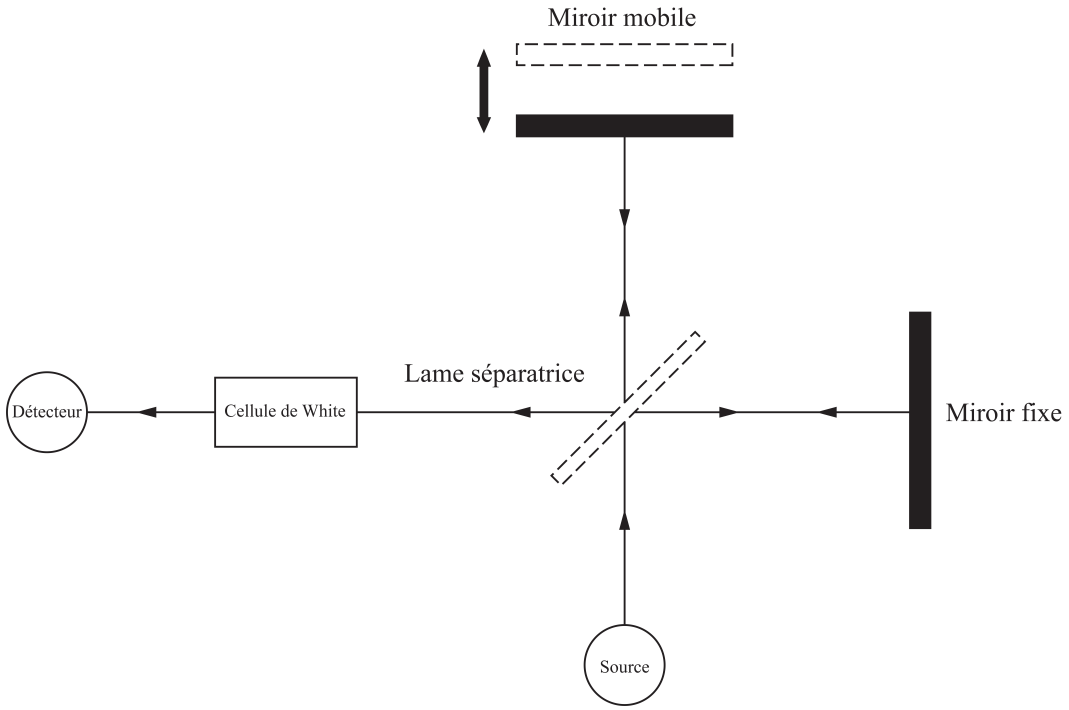


FIGURE 3.1 – Schéma simplifié d'un interféromètre de Michelson.

Considérons une onde monochromatique de nombre d'onde σ entrant dans l'interféromètre. Le champ électrique incident peut s'écrire :

$$E(t) = E_0 \cos(\omega t), \tag{3.1.1}$$

avec $\omega = 2\pi c\sigma$. Le flux lumineux associé est donné par :

$$\Phi_0 = \langle E^2 \rangle = \frac{E_0^2}{2}. \tag{3.1.2}$$

Lorsqu'elle atteint la lame séparatrice, l'onde est divisée en deux faisceaux parcourant des trajets optiques distincts : l'un vers le miroir fixe, l'autre vers le miroir mobile. Idéalement, chacun d'eux transporte la moitié de l'amplitude du signal incident. Après réflexion sur les deux miroirs, les faisceaux sont recombinés et présentent un déphasage

$$\omega t_1 = 2\pi\sigma\Delta,$$

où Δ est la différence de marche entre les deux trajets.

Le champ électrique recombiné s'écrit alors :

$$E_T(t) = \frac{E_0}{2}\cos(\omega t) + \frac{E_0}{2}\cos(\omega t - 2\pi\sigma\Delta), \tag{3.1.3}$$

ce qui conduit, après utilisation des identités trigonométriques, à :

$$E_T(t) = E_0 \cos(\omega t - \pi\sigma\Delta)\, \cos(\pi\sigma\Delta). \tag{3.1.4}$$

La moyenne temporelle du carré du champ fournit le flux lumineux en fonction de Δ :

$$\Phi(\Delta) = \langle E_T^2(t) \rangle = \frac{\Phi_0}{2} \left[1 + \cos(2\pi\sigma\Delta) \right]. \tag{3.1.5}$$

Cas polychromatique. Si la source ne contient pas une seule fréquence mais présente une distribution spectrale $B(\sigma)$, chaque composante monochromatique interfère de façon identique. Le flux obtenu est alors la superposition continue des contributions spectrales :

$$\Phi_{\text{poly}}(\Delta) = \frac{1}{2} \int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\max}} B(\sigma)\, d\sigma + \frac{1}{2} \int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\max}} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\Delta)\, d\sigma. \tag{3.1.6}$$

La première intégrale représente la composante constante du signal ; la seconde, notée $\Phi_{\text{poly},1}(\Delta)$, dépend de la différence de marche et est appelée l'interférogramme :

$$I(\Delta) = \Phi_{\text{poly},1}(\Delta) = \frac{1}{2} \int_{\sigma_{\min}}^{\sigma_{\max}} B(\sigma) \cos(2\pi\sigma\Delta)\, d\sigma. \tag{3.1.7}$$

Ainsi :

$$I(\Delta) = \mathscr{F}[B(\sigma)],$$

où $\mathscr{F}$ désigne la transformée de Fourier (cosinus) du spectre.

Principe de l'acquisition du spectre. En contrôlant le déplacement du miroir mobile à l'aide d'un laser d'asservissement, la différence de marche Δ est balayée de manière linéaire. Le détecteur enregistre alors l'interférogramme $I(\Delta)$, c'est-à-dire l'intensité lumineuse en fonction de Δ. L'application de la transformée de Fourier inverse permet d'obtenir la répartition spectrale $B(\sigma)$.

Cette approche présente plusieurs avantages. Tout d'abord, elle permet d'acquérir rapidement un large domaine spectral en une seule mesure, contrairement aux techniques de spectroscopie laser qui explorent généralement les longueurs d'onde successivement et sur des domaines spectraux plus restreints. De plus, l'interféromètre n'utilisant pas de fente d'entrée étroite, l'intégralité du flux lumineux incident peut être exploitée, ce qui améliore le rapport signal sur bruit. Cet effet est connu sous le nom d'avantage de Fellgett, ou avantage du multiplexage. Par ailleurs, la position des raies spectrales est déterminée à partir d'une référence interne très stable (généralement un laser), ce qui confère aux spectres obtenus une excellente précision sur l'échelle en nombre d'onde.

Néanmoins, la spectrométrie par transformée de Fourier présente également certaines limitations. En particulier, lorsque le bruit de mesure est dominé par le bruit de photons, le principe du multiplexage peut devenir défavorable : le bruit provenant de l'ensemble du domaine spectral contribue alors au bruit de chaque point du spectre reconstruit. Ce phénomène, souvent appelé *multiplex disadvantage* ou désavantage de Fellgett, peut conduire à une dégradation du rapport signal sur bruit lorsque des contributions spectrales intenses sont présentes en dehors de la région étudiée.

Enfin, comparée aux techniques de spectroscopie laser, la spectrométrie FT présente généralement une sensibilité et une résolution spectrale plus limitées. Les sources laser, étant monochromatiques et très intenses, permettent en effet d'atteindre des rapports signal sur bruit plus élevés et d'explorer la forme des raies spectrales avec une précision supérieure. En revanche, ces techniques sont souvent limitées à des domaines spectraux plus restreints.

Enfin, la mesure reposant sur l'enregistrement d'un interférogramme, la qualité du spectre dépend de la stabilité mécanique de l'interféromètre et de la précision avec laquelle le déplacement du miroir mobile est contrôlé.

3.1.2 La fonction d'appareil

Les expressions précédentes ont été établies dans un cadre idéal, sans aucune contrainte instrumentale. En réalité, le spectre mesuré expérimentalement, noté $T_{\text{exp}}(\sigma)$, diffère de la répartition spectrale réelle $B(\sigma)$ en raison des limitations propres au spectromètre : différence de marche finie, étendue angulaire du faisceau, caractéristiques optiques de la chaîne instrumentale, etc.

Pour tenir compte de ces effets, on introduit la *fonction d'appareil* $F(\sigma)$, qui décrit la réponse du spectromètre. Le spectre observé peut alors s'écrire comme un produit de convolution :

$$T_{\text{exp}}(\sigma) = B(\sigma) * F(\sigma). \tag{3.1.8}$$

Dans le cas idéal d'une résolution infinie, la fonction d'appareil se réduirait à un pic de Dirac et l'on aurait $T_{\text{exp}}(\sigma) = B(\sigma)$. À l'inverse, si l'on considère une raie monochromatique située en σ_0 telle que $B(\sigma) = \delta(\sigma - \sigma_0)$, l'expression précédente donne :

$$T_{\text{exp}}(\sigma) = F(\sigma - \sigma_0).$$

Lors de l'ajustement des spectres expérimentaux, on cherche à comparer la transmission mesurée à une transmission calculée, notée $T_{\text{calc}}(\sigma)$. Celle-ci s'exprime comme le produit de convolution entre la répartition spectrale théorique $B_{\text{th}}(\sigma)$ et une fonction d'appareil modélisée $f(\sigma)$:

$$T_{\text{calc}}(\sigma) = B_{\text{th}}(\sigma) * f(\sigma). \tag{3.1.9}$$

Ici : - $B_{\text{th}}(\sigma)$ dépend des paramètres de raie et du profil utilisé, - $f(\sigma)$ est choisie pour représenter au mieux la fonction d'appareil réelle $F(\sigma)$, de manière à reproduire fidèlement les limitations instrumentales.

Différence de marche finie

La différence de marche maximale $\Delta_{\max}$, nécessairement finie, impose une limitation directe à la résolution spectrale du spectromètre. Cela peut être modélisé en considérant l'interférogramme mesuré $I_{\text{mod}}(\Delta)$ comme le produit de l'interférogramme idéal $I_{0\to\infty}(\Delta)$ et d'une fonction porte $\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)$ de largeur $\Delta_{\max}$:

$$I_{\text{mod}}(\Delta) = I_{0\to\infty}(\Delta)\,\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta), \tag{3.1.10}$$

avec

$$\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta) = \begin{cases} 1 & 0 \le \Delta \le \Delta_{\max}, \\ 0 & \text{sinon.} \end{cases}$$

Le spectre associé est alors :

$$T_{\text{calc}}(\sigma) = TF[I_{\text{mod}}(\Delta)] = TF[I_{0\to\infty}(\Delta)\,\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)] = B_{\text{th}}(\sigma) * f_{\Delta_{\max}}(\sigma), \tag{3.1.11}$$

où $f_{\Delta_{\max}}(\sigma)$ est la transformée de Fourier de la fonction porte.

On obtient ainsi la fonction d'appareil idéale d'un spectromètre FTIR :

$$f_{\Delta_{\max}}(\sigma) = TF[\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)] = 2\Delta_{\max}\,\text{sinc}(2\pi\sigma\Delta_{\max}), \tag{3.1.12}$$

c'est-à-dire un sinus cardinal dont la largeur est directement liée à $\Delta_{\max}$.

Étendue du faisceau incident

Le faisceau entrant dans l'interféromètre possède une étendue angulaire finie, fixée par le diaphragme d'entrée. Pour une raie monochromatique de nombre d'onde σ et de luminance $B(\sigma)$, le flux transmis s'écrit :

$$\Phi(\Delta) = \text{sinc}\left(\frac{\sigma\,\Omega\,\Delta}{2}\right)\cos(2\pi\sigma\Delta)\,\left[1 - \frac{\Omega}{4\pi}\right], \tag{3.1.13}$$

où Ω est l'angle solide défini par :

$$\Omega = \pi\frac{r^2}{f^2}, \tag{3.1.14}$$

r étant le rayon du diaphragme et f la distance focale du miroir d'entrée.

Cette limitation se traduit par une pondération de l'interférogramme, représentée par la fonction :

$$P_{\text{opt}}(\Delta) = \left|\text{sinc}\left(\frac{\sigma\Omega\Delta}{2}\right)\right|. \tag{3.1.15}$$

L'interférogramme modélisé devient alors :

$$I_{\text{mod}}(\Delta) = I_{0\to\infty}(\Delta)\,\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)\,P_{\text{opt}}(\Delta). \tag{3.1.16}$$

Le spectre calculé associé est :

$$T_{\text{calc}}(\sigma) = TF[I_{\text{mod}}(\Delta)] = B_{\text{th}}(\sigma) * f(\sigma), \tag{3.1.17}$$

où :

$$f(\sigma) = TF[\Pi_{\Delta_{\max}}(\Delta)\,P_{\text{opt}}(\Delta)]. \tag{3.1.18}$$

L'effet principal de ce terme supplémentaire est d'apodiser le sinus cardinal, entraînant un léger élargissement de la fonction d'appareil et une atténuation des lobes secondaires. Cette fonction d'appareil dépend du nombre d'onde σ : dans l'infrarouge moyen, cette dépendance est suffisamment marquée pour nécessiter un recalcul de la fonction d'appareil pour chaque région spectrale étudiée.

3.2 Montage expérimental

Après avoir présenté les principes de la spectrométrie infrarouge par transformée de Fourier, nous décrivons maintenant l'instrumentation avec laquelle les mesures expérimentales ont été réalisées.

3.2.1 IFS 125HR Bruker

Dans le cadre de cette thèse, un spectromètre commercial IFS 125HR (Bruker) a été utilisé au GSMA, à Reims, pour l'enregistrement des spectres d'absorption. Il s'agit d'un spectromètre infrarouge par transformée de Fourier, haute résolution, composé de plusieurs éléments illustrés sur la Figure 3.2 :

— le compartiment source, qui fournit le rayonnement infrarouge incident, assuré par une source Glowbar ou Tungstène selon la région spectrale ciblée ;

— l'interféromètre de Michelson : la séparatrice en CaF_2, le miroir fixe et le miroir mobile (se déplaçant sur une distance pouvant atteindre 1,5 m) permettent au faisceau d'interférer avec lui-même ; les déphasages induits créent des interférences constructives ou destructives en fonction de la différence de marche ;

— le bras de l'interféromètre, le long duquel se déplace le miroir mobile et qui permet de faire varier la différence de marche ;

— le compartiment échantillon, qui assure le couplage optique entre le spectromètre et les cellules contenant les gaz ;

— le compartiment détecteur, qui renferme un détecteur InSb refroidi à 77 K par de l'azote liquide, utilisé dans les gammes de longueurs d'onde concernées. Un filtre passe-bande y est placé afin de limiter l'étendue spectrale du signal à la zone d'intérêt et d'éviter tout recouvrement spectral non souhaité.

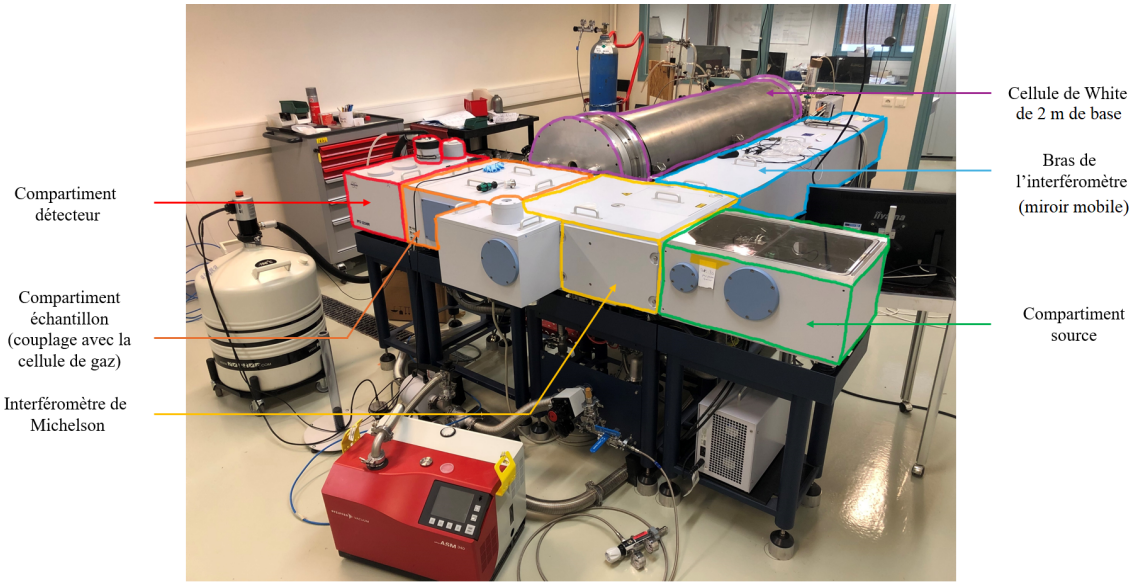


FIGURE 3.2 – Photographie de l'IFS 125HR Bruker et de la cellule type White de 2 m, au GSMA, à Reims (France), annotée avec ses principaux composants.

Aux longueurs d'onde observées, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone sont fortement absorbants. L'air ambiant contenant typiquement entre 0,1 % et 5 % de H_2O et environ 0,04 % de CO_2, il est indispensable d'évacuer ce gaz résiduel du spectromètre afin de minimiser la contribution d'absorption parasite. Une pompe primaire à huile, associée à une turbopompe moléculaire, maintient ainsi l'instrument sous vide (environ 5×10^{-5} mbar) pendant l'enregistrement des spectres.

La Figure 3.3 illustre l'effet de résidus de vapeur d'eau dans un spectromètre dépourvu de turbopompe moléculaire [32]. La partie élargie des raies correspond à l'absorption voulue d'un échantillon de H_2O élargi par du O_2, tandis que la composante très fine au centre résulte de l'absorption non désirée par la vapeur d'eau résiduelle présente dans l'instrument. Cette contribution apparaît plus étroite car la pression résiduelle dans l'instrument est beaucoup plus faible que dans la cellule d'échantillon, ce qui réduit fortement l'élargissement collisionnel des raies.

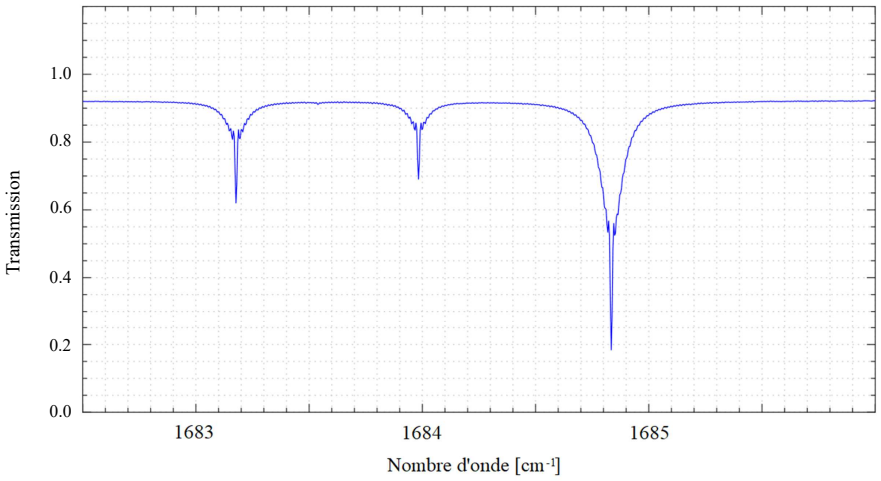


FIGURE 3.3 – Exemple de l'effet de résidus de vapeur d'eau dans le spectromètre sur des raies de H_2O élargies par O_2. Spectre issu de R. R. Gamache *et al.* (2023) [32].

Au cours de cette thèse, la configuration spectromètre/cuve a été modifiée. Le compartiment échantillon n'était initialement pas installé et la cellule était positionnée avant l'instrument, les deux étant reliés par un parcours optique sous vide composé de plusieurs miroirs. Le schéma 3D de cette ancienne configuration est visible sur la Figure 3.4. L'ajout du porte-échantillon a permis d'améliorer notablement le rapport signal/bruit et d'établir un couplage optique plus direct entre le spectromètre et la cellule multipassage.

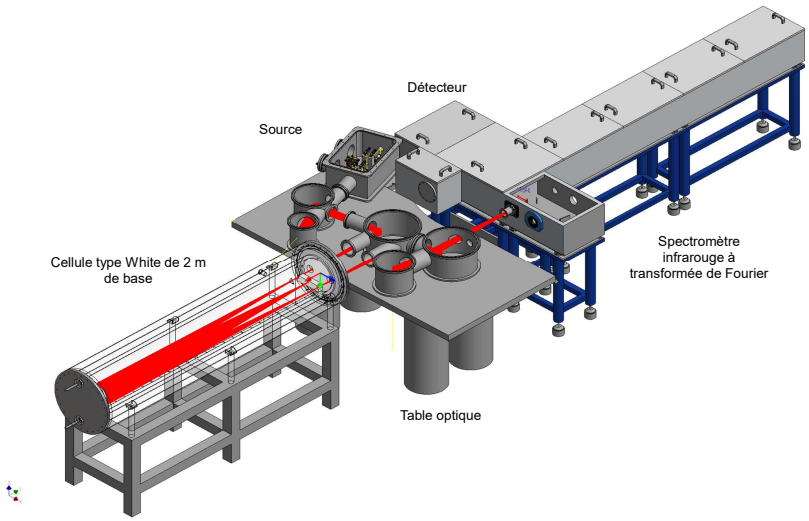


FIGURE 3.4 – Schéma 3D de l'ancienne configuration du spectromètre infrarouge par transformée de Fourier du GSMA, Reims. Le parcours du rayonnement infrarouge est tracé en rouge.

3.2.2 Cellule multipassage

Dans notre cas, le spectromètre est couplé, via le compartiment échantillon, à une cellule multipassage de 2 m de base en acier inoxydable, dite « cellule type White » [33]. Son arrangement optique suit le schéma de la Figure 3.5. Plusieurs moteurs permettent de régler l'inclinaison, suivant différents axes, des deux miroirs situés au fond de la cellule (B et C sur la Figure 3.5) et d'ajuster ainsi le nombre d'images réfléchies sur le miroir A. Il est alors possible d'augmenter de manière contrôlée la longueur du parcours d'absorption de 8 à environ 104 m, par pas de 4 m. Ce dernier possède deux découpes dans ses coins supérieurs, par lesquelles le faisceau entre et sort. A noter que ces trois miroirs ont été découpés dans un même miroir.

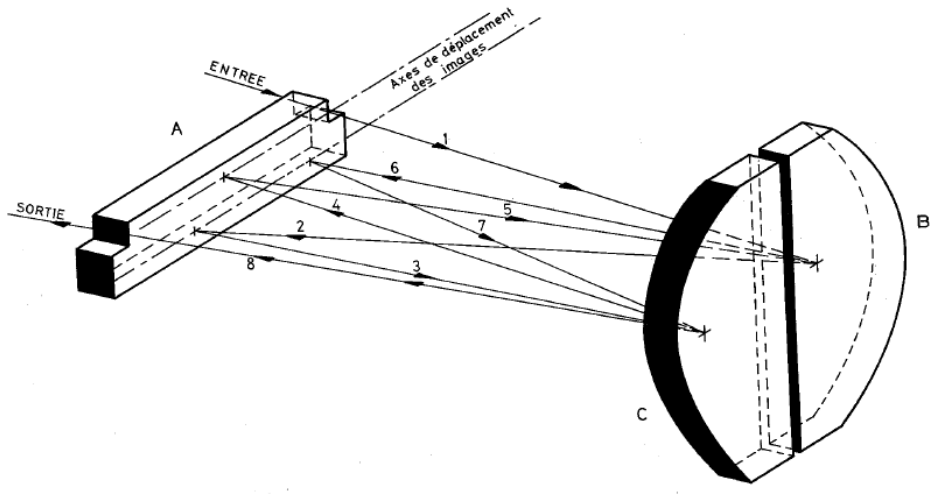


FIGURE 3.5 – Exemple d'organisation optique d'une cellule type White, issu d'un manuscrit sur la construction d'une cellule de 50 m (J.-P. Lux et A. Jenouvrier). La numérotation de 1 à 8 indique le chemin du faisceau au fil des réflexions successives.

La cellule est équipée de trois têtes de pression thermalisées Leybold CTR101N Baratron, permettant de mesurer des pressions allant respectivement jusqu'à 10, 100 et 1000 Torr avec une précision de 0,2 %. Pendant les manipulations expérimentales, un boîtier de conversion assure la lecture et l'enregistrement des valeurs de pression, dont la moyenne est retenue comme pression totale.

Quatre capteurs de température TCSA Pt100, d'une précision de 0,6 K et couplés à un boîtier de conversion Meilhaus Electronic, permettent de mesurer la température le long de la cellule. Cela est essentiel pour vérifier l'homogénéité thermique dans toute la cuve. À la fin de chaque enregistrement de spectre, la valeur retenue correspond à la moyenne temporelle et spatiale fournie par les quatre sondes.

3.3 Fonction d'appareil « réelle »

Lorsqu'on utilise un spectromètre par transformée de Fourier, la fonction d'appareil théorique (généralement un sinus cardinal éventuellement modifié de la fonction d'apodisation dûe au diaphragme, voir Section 3.1.2 et Équation 3.1.15) ne reflète jamais parfaitement le comportement réel de l'instrument. En pratique, de nombreux facteurs mécaniques et optiques (alignement, stabilité de l'éclairement, imperfections du déplacement du miroir mobile, etc.) peuvent légèrement modifier la modulation ou introduire une phase. Il est donc essentiel de déterminer expérimentalement une fonction d'appareil « réelle », spécifique aux conditions d'acquisition, afin d'obtenir des ajustements de raies fiables et physiquement cohérents.

Pour cela, le spectre de vapeur d'eau à basse pression, c'est-à-dire sans gaz élargisseur, constitue un outil particulièrement adapté : il offre des raies relativement isolées et uniquement élargies par les phénomènes intrinsèques (Doppler et auto-élargissement), ce qui permet de tester la réponse instrumentale de manière précise.

Nous utilisons pour cette étape le programme LINEFIT [34] développé par Frank Hase. Celui-ci simule un spectre synthétique à partir des paramètres spectroscopiques de H_2O et le compare au spectre expérimental donné en entrée. Il ajuste ensuite la modulation et la phase en fonction de la différence de marche, de manière à obtenir le meilleur accord possible entre spectre synthétique et spectre mesuré.

À partir de ces ajustements, le logiciel déduit une fonction d'appareil « réelle », que l'on peut ensuite utiliser lors de l'ajustement des paramètres de raie, en remplacement de la fonction théorique. Un exemple de fonction d'appareil ainsi déterminée est présenté Figure 3.6. Les modulations et phases correspondantes sont montrées Figures 3.7 et 3.8. On observe une phase très proche de zéro, tandis que la modulation présente une légère croissance aux grandes valeurs de différence de marche. Cela indique que l'éclairement du miroir mobile durant sa course n'est pas parfaitement homogène et induit une correction non négligeable des lobes secondaires de la fonction de réponse. À savoir que cette étape a été appliquée aux spectres basse pression, après l'enregistrement de chaque série, afin de contrôler la fonction d'appareil.

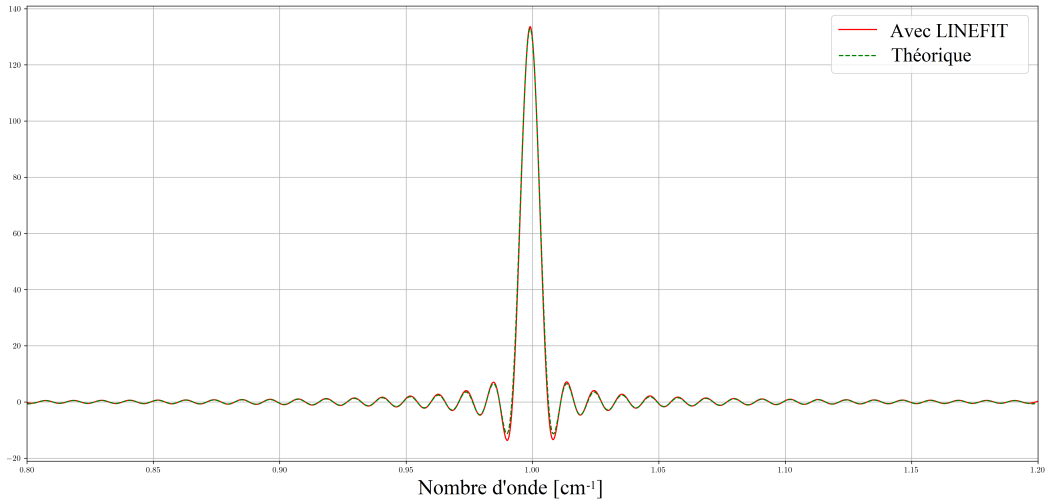


FIGURE 3.6 – Comparaison entre la fonction d'appareil théorique (sinus cardinal apodisé par le diaphragme, vert discontinu) et la fonction d'appareil « réelle » obtenue avec LINEFIT (rouge continu) pour une raie de H_2O à 4080 cm^{-1}.

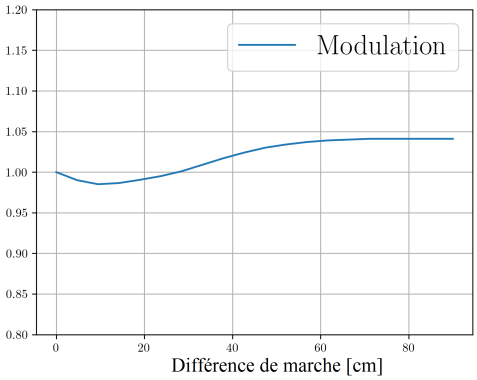


FIGURE 3.7 – Modulation du signal reçu en fonction de la différence de marche pour une raie de H_2O à 4080 cm^{-1}.

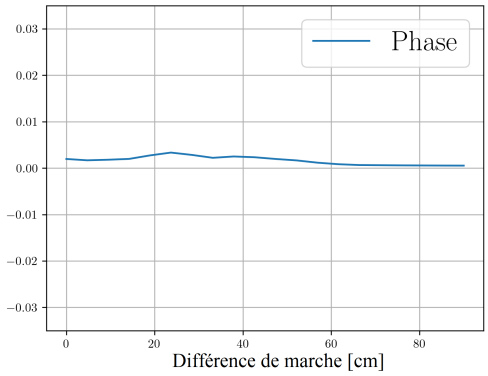


FIGURE 3.8 – Phase du signal reçu en fonction de la différence de marche pour une raie de H_2O à 4080 cm^{-1}.

3.4 Procédure d'ajustement multispectre

3.4.1 Description

L'analyse des spectres est effectuée grâce à une procédure d'ajustement multispectre. Elle permet l'ajustement, par la méthode des moindres carrés, des paramètres de raie comme l'intensité l'élargissement collisionnel ou le décalage par la pression d'une raie spectrale. Il est possible de fixer ou de libérer certains paramètres en fonction des besoins de l'utilisateur.

3.4.2 Programmes d'ajustement

Deux programmes d'ajustement multispectre sont utilisés de façon complémentaire :

— **MultiFiT (MFT)** [35] : développé à Reims, il permet d'ajuster, grâce à un profil de Voigt, la pression partielle du gaz absorbant (ici la vapeur d'eau).

— **MultiSpectrum Fitting (MSF)** [36] : développé par Oleg Lyulin, il permet, en plus du profil de Voigt, l'utilisation de profils de raie plus complexes, tels que les profils de Rautian, qSDVP ou qSDRP. On notera par ailleurs que le paramètre de corrélation η n'étant pas implémenté, il n'est de ce fait pas possible d'utiliser le profil de Hartmann-Tran.

À noter que les deux programmes ont été préalablement comparés et qu'ils donnent des résultats identiques, aux incertitudes numériques près.

Par ailleurs, on a pu automatiser presque entièrement l'ajustement des paramètres spectroscopiques avec MSF. Dans un premier fichier d'entrée, on spécifie les conditions d'ajustement et le profil de raie à utiliser. Dans un second fichier d'entrée, on fournit les caractéristiques des spectres mesurés à analyser. Enfin, un troisième fichier contient

tous les nombres d'onde des transitions de vapeur d'eau à analyser. Le programme appelle ensuite MSF [36] pour procéder à l'ajustement et renvoie les figures associées, les fichiers résultats et la liste finale des paramètres collisionnels de H_2O par CO_2 pour toutes les raies demandées.

Le programme d'automatisation permet également l'appel de Linefit [34] pour prendre en compte la fonction d'appareil corrigée de chaque spectre. Dans ce cas, les figures d'ajustement de la fonction d'appareil, de la fonction de phase, de la modulation, ainsi que les fichiers textes associés, sont sauvegardés.

Sélection des raies

Nous l'avons vu, il est nécessaire de fournir en entrée les nombres d'onde σ_0 correspondant au centre des transitions de H_2O à analyser. Pour cela, des raies isolées sont généralement sélectionnées pour des absorptions comprises approximativement entre 20 % et 70 %, comme illustré à la Figure 3.9. Ces seuils sont choisis de manière empirique, car c'est dans cet intervalle que les ajustements des profils de raie se révèlent généralement les plus robustes. Ils ne constituent toutefois pas des limites strictes, mais plutôt un ordre de grandeur de transmission permettant de sélectionner des raies susceptibles de conduire à des ajustements fiables, compte tenu des incertitudes expérimentales.

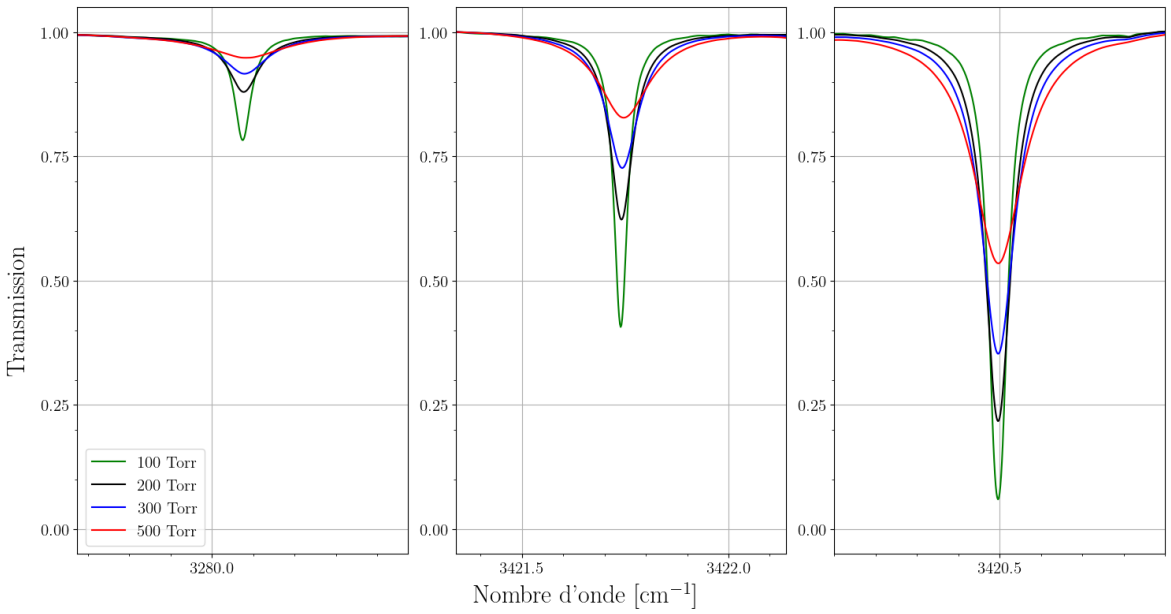


FIGURE 3.9 – Exemple de raies de H_2O élargies par le CO_2 dans la région spectrale à 2.7 µm. Celle de gauche sera considérée comme ayant une absorption trop faible ; celle du centre comme ayant une absorption raisonnable pour la détermination des paramètres de raie ; et celle de droite comme ayant une absorption trop importante, proche de la saturation.

Conclusion

Nous disposons désormais des outils théoriques et de la méthodologie expérimentale nécessaires pour enregistrer des spectres de H_2O (et HDO) élargis par du CO_2.

Chapitre 4

Paramètres collisionnels du système H_2O-CO_2

Introduction

Après un bref état de l'art, nous présenterons les spectres de H_2O-CO_2 enregistrés grâce au spectromètre infrarouge haute résolution par transformée de Fourier, dans les différentes régions spectrales d'intérêt planétaire, ainsi que les paramètres collisionnels obtenus.

Dans notre cas, l'objectif est de déterminer de façon très précise les paramètres collisionnels par CO_2 pour un maximum de transitions de H_2O. Ces derniers serviront ensuite à l'amélioration du potentiel intermoléculaire H_2O-CO_2, nécessaire à l'obtention de paramètres collisionnels calculés grâce à un modèle semi-classique Complex Robert-Bonamy-Ma (CRBM). Ces paramètres sont essentiels pour effectuer des inversions spectrales dans les conditions de l'atmosphère de Vénus, car les mesures seules ne permettent pas d'accéder à toutes les transitions impliquées dans la simulation atmosphérique.

Autrement dit, des mesures haute résolution réalisées en laboratoire, dans des conditions strictement contrôlées de pression et de température, permettent de déterminer pour chaque transition des paramètres de raies, indépendants de la pression et valables à 296 K. Ces paramètres expérimentaux servent ensuite de référence pour les calculs théoriques, qui fournissent les paramètres nécessaires à l'ajustement des observations atmosphériques. Ceux-ci permettent alors de retrouver les pressions, c'est-à-dire les abondances des gaz présents dans l'atmosphère, ainsi que la température, inconnues a priori.

4.1 État de l'art

Pour replacer notre démarche dans son contexte, il est utile de rappeler les principales études qui ont permis de déterminer les paramètres collisionnels de H_2O par le CO_2. Ces travaux, encore peu nombreux, couvrent des régions spectrales variées et utilisent des approches expérimentales ou théoriques différentes.

Le tableau 4.1 ci-dessous en propose une synthèse : pour chaque référence, y figurent l'année de publication, le type d'étude menée, la région spectrale étudiée ainsi que le profil de raie utilisé (Voigt, Lorentz ou SDV — Speed-Dependent Voigt). Ce tableau servira de base de comparaison pour situer nos propres mesures et analyses.

Auteurs	Année	Type	Région spectrale [cm^{-1}]	Profil de raie utilisé	Référence
Gamache et al.	1995	mesures + calculs	3964–4181	Voigt (mesures), Lorentz	[37]
Brown et al.	2007	mesures + calculs	1287–1988	Voigt (mesures), Lorentz	[38]
Sagawa et al.	2009	mesures	18–102	Lorentz	[39]
Lavrentieva et al.	2015	calculs	0–30000	Lorentz	[40]
Gamache et al.	2016	mesures + calculs	1100–4100	Voigt (mesures), Lorentz	[41]
Borkov et al.	2018	mesures	10100–10800	Voigt, SDV	[42]
Régalia et al.	2019	mesures + calculs	1350–2300, 3060–4370	Voigt (mesures), Lorentz	[43]
Yang et al.	2022	mesures	9332–9722	Voigt, SDV	[44]
Deichuli et al.	2022	mesures	3760–4160	Voigt, SDV	[45]
Deichuli et al.	2022	mesures	6760–7430	Voigt, SDV	[46]
Petrova et al.	2023	mesures + calculs	5150–5550	Voigt, SDV (mesures), Lorentz	[47]
Ducreux et al.	2024	mesures	3060–4370	Voigt, Rautian, SDV, SDR	[48]
Ducreux et al.	2025	mesures + calculs	3060–4900, 7750–8900	Voigt, SDV (mesures), Lorentz	[49]
Petrova et al.	2025	mesures + calculs	8600–9000	SDV (mesures), Lorentz	[50]

TABLE 4.1 – Résumé des principales études portant sur les paramètres collisionnels du système H_2O-CO_2. En couleur, les études réalisées par notre équipe. (SDV = Speed-Dependent Voigt)

4.2 Enregistrement des spectres de H_2O-CO_2

4.2.1 Spectre sans échantillon

Une fois le parcours d'absorption mis sous vide, il est important d'enregistrer un spectre sans échantillon dit «cuve vide». Celui-ci nous donne l'information de l'enveloppe spectrale qui contient notamment les contributions instrumentales, comme la forme du filtre. On peut également y voir des oscillations dues à l'effet Fabry–Perot de fenêtres à face parallèle sur le trajet optique. Il est essentiel que ce spectre sans échantillon soit acquis à proximité temporelle des mesures suivantes, afin d'éviter toute modification significative de l'enveloppe spectrale pouvant résulter de variations des conditions expérimentales ou instrumentales.

Ce spectre cuve vide est ensuite utilisé, à basse résolution, pour diviser les spectres enregistrés en présence de l'échantillon gazeux et ainsi normaliser la transmission à 1.

Un exemple de spectre «cuve vide» est présenté Figure 4.1.

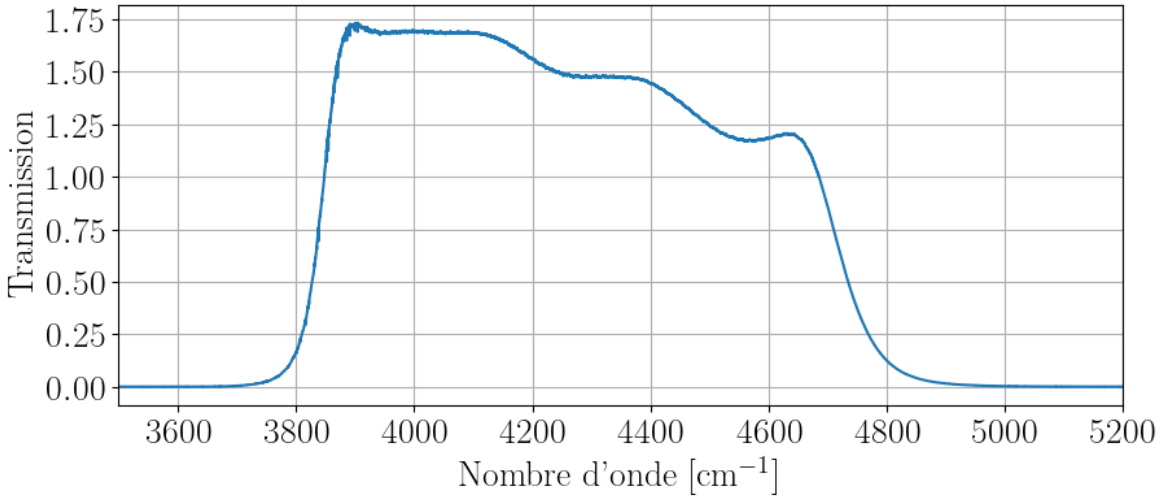


FIGURE 4.1 – Exemple de spectre «cuve vide» dans la région spectrale autour de 2,34 µm.

4.2.2 Injection de gaz

Une fois le spectre «cuve vide» enregistré, un ballon d'eau distillée liquide en abondance naturelle est pompé afin d'obtenir de la vapeur d'eau. Étant donné que l'on cherche à mesurer les paramètres collisionnels de H_2O élargie par le CO_2, il est plus commode de s'affranchir de la contribution de l'auto-élargissement de H_2O en injectant dans la cellule une pression de vapeur d'eau relativement faible, de l'ordre de 1 à 2 Torr. On rappelle que 1 Torr correspond à la pression exercée sur sa base par une colonne de mercure de hauteur 1 mm à 0 °C, et que 1 atm = 760 Torr = 1013 mbar.

Après l'injection, il faut quelques minutes pour que la température se stabilise et plusieurs heures pour que la pression, qui décroît progressivement, atteigne une asymptote à partir de laquelle on considère la pression partielle de H_2O comme stable. Un spectre de H_2O peut alors être enregistré. Un exemple est donné Figure 4.2.

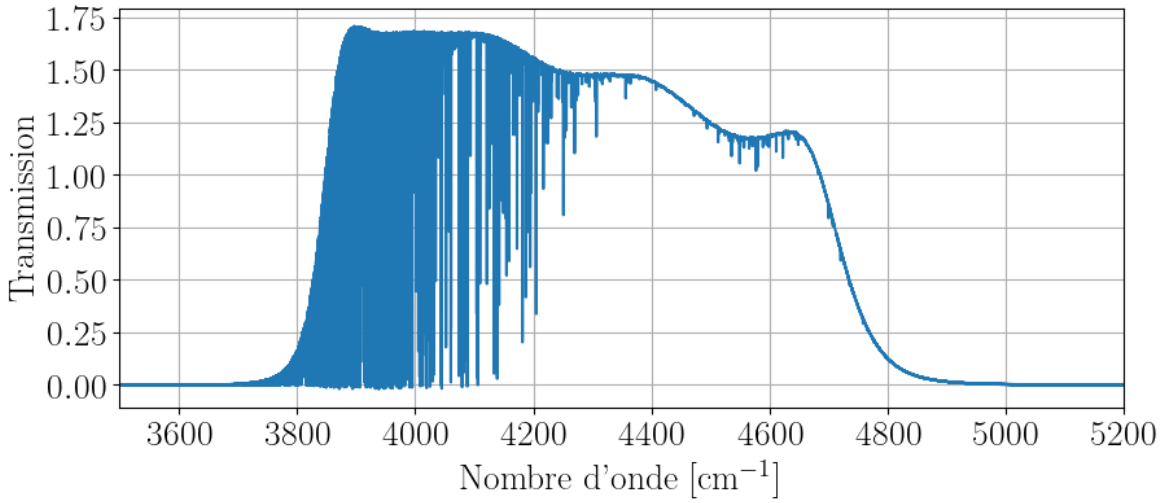


FIGURE 4.2 – Exemple de spectre de H_2O dans la région spectrale autour de 2,34 µm.

Une fois la pression de vapeur d'eau stabilisée dans la cellule, le dioxyde de carbone peut être injecté en tant que gaz élargisseur. La méthode utilisée pour les spectres présentés dans la suite de ce chapitre et dans Ducreux *et al.* (2024-2025) [48, 49] consiste en une première injection de 100 Torr de CO_2, suivie de nouvelles injections permettant d'atteindre successivement 200, 300 puis 500 Torr. Après chaque injection, un spectre de H_2O élargie par CO_2 est enregistré. Cette méthode présente l'avantage de ne pas modifier la pression partielle de H_2O et d'agir uniquement sur la pression partielle de CO_2.

4.2.3 Conditions expérimentales

Au total, 12 spectres de H_2O élargie par du CO_2 ont été enregistrés dans trois régions spectrales d'intérêt atmosphérique pour Vénus, grâce au montage expérimental présenté au Chapitre 3. Pour la région spectrale centrée autour de 2,7 µm, la configuration du spectromètre était différente, sans compartiment échantillon, avec la cellule d'absorption en amont de l'interféromètre (Figure 3.4). On notera par ailleurs que la résolution spectrale est choisie de sorte qu'elle soit inférieure à l'élargissement Doppler des raies spectrales. Les conditions expérimentales du spectromètre et des spectres selon les différentes régions spectrales sondées sont décrites dans les Tables 4.2, 4.3, 4.4 et 4.5.

Région spectrale	2,7 µm
Source	Globar SiC
Rayon du diaphragme	0,85 mm
Distance focale	41,8 cm
Fréquence de modulation	40 kHz
Filtre optique	Passe-bande 3060–4370 cm^{-1}
Lame séparatrice	CaF_2
Détecteur	InSb, 77 K
Longueur du parcours d'absorption	8 m

TABLE 4.2 – Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de H_2O-CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm.

Région spectrale	2,34 µm
Source	Tungstène
Rayon du diaphragme	0,85 mm
Distance focale	41,8 cm
Fréquence de modulation	40 kHz
Filtre optique	Passe-bande 3750–4900 cm^{-1}
Lame séparatrice	CaF_2
Détecteur	InSb, 77 K
Longueur du parcours d'absorption	64 m

TABLE 4.3 – Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de H_2O-CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm.

Région spectrale	1,18 µm
Source	Tungstène
Rayon du diaphragme	1,00 mm
Distance focale	41,8 cm
Fréquence de modulation	60 kHz
Filtre optique	Passe-bande 7750–8900 cm^{-1}
Lame séparatrice	CaF_2
Détecteur	InSb, 77 K
Longueur du parcours d'absorption	104 m

TABLE 4.4 – Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de H_2O-CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm.

Pression partielle de H_2O mesurée [Torr]	**Pression partielle de H_2O ajustée [Torr]**	**Écart relatif [%]**	**Pression partielle de CO_2 [Torr]**	**Température [K]**	**Différence de marche maximale [cm]**	**Résolution spectrale [cm^{-1}]**
Région spectrale : 2,7 µm						
1,465	1,406	-4,0	97,9	291,8	56,25	0,016
1,465	1,396	-4,7	199,1	291,7	50,00	0,018
1,465	1,391	-5,1	298,7	291,8	45,00	0,020
1,465	1,387	-5,3	499,2	291,8	40,90	0,022
Région spectrale : 2,34 µm						
0,982	0,940	-4,3	101,4	296,9	90,00	0,010
0,982	0,932	-5,1	202,1	296,9	90,00	0,010
0,982	0,925	-5,8	302,6	296,8	90,00	0,010
0,982	0,920	-6,3	500,5	296,8	90,00	0,010
Région spectrale : 1,18 µm						
0,999	0,895	-10,4	100,7	295,1	45,00	0,020
0,999	0,874	-12,5	207,3	294,9	45,00	0,020
0,999	0,865	-13,4	301,2	294,9	45,00	0,020
0,999	0,855	-14,4	501,0	294,9	45,00	0,020

TABLE 4.5 – Conditions expérimentales des spectres de H_2O élargie par CO_2 enregistrés dans les régions spectrales 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm. À 2,7 µm, la différence de marche a été modifiée en fonction de l'élargissement dû à la pression de CO_2, afin de gagner du temps lors des mesures. Pour toutes les mesures effectuées avec la nouvelle configuration, la différence de marche maximale a été conservée identique pour tous les spectres, afin de permettre la correction de la fonction d'appareil.

Les conditions expérimentales précédentes ont donné les douze spectres suivants, à 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm et sont présentés sur les Figures 4.3, 4.4 et 4.5. Il est à noter que les valeurs de transmission supérieures à 1 visibles dans le premier encadré de chaque spectre sont normales. En effet, ce spectre correspond au signal brut et n'a pas été normalisé par le spectre de la cuve vide, afin d'illustrer l'allure du spectre mesuré avant traitement. En revanche, les deux agrandissements présentés en dessous correspondent à des spectres normalisés par la cuve vide, pour lesquels la transmission est donc comprise entre 0 et 1.

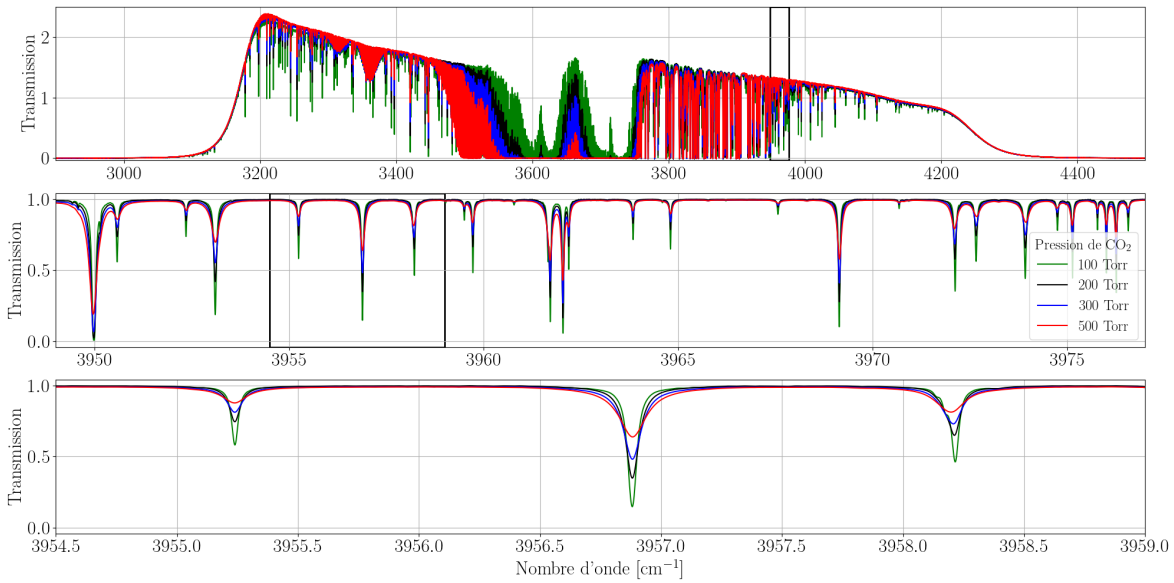


FIGURE 4.3 – Spectres de raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés.

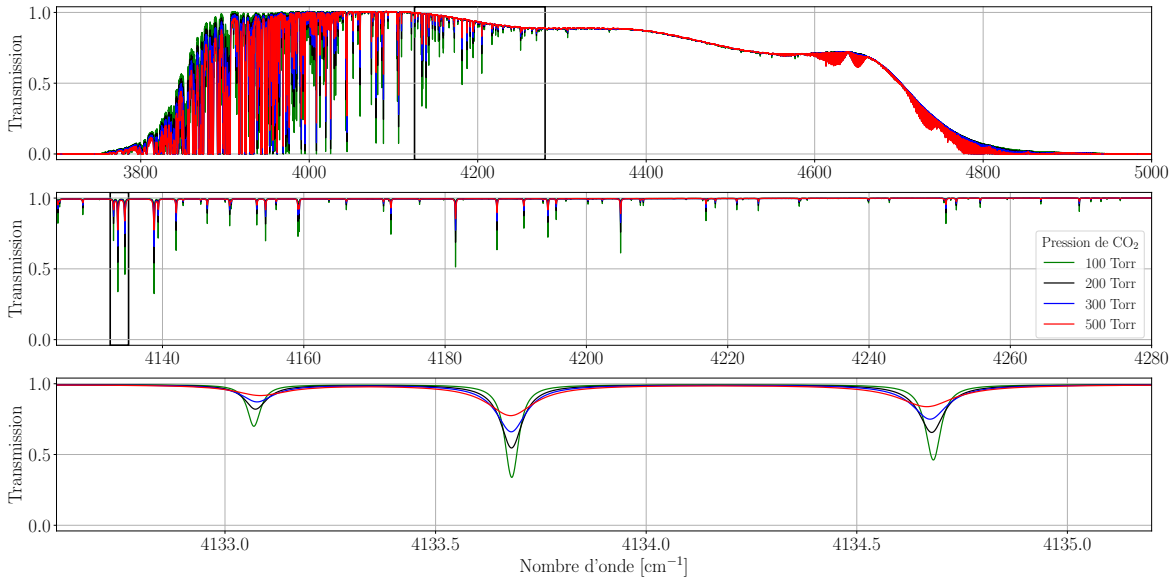


FIGURE 4.4 – Spectres de raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés.

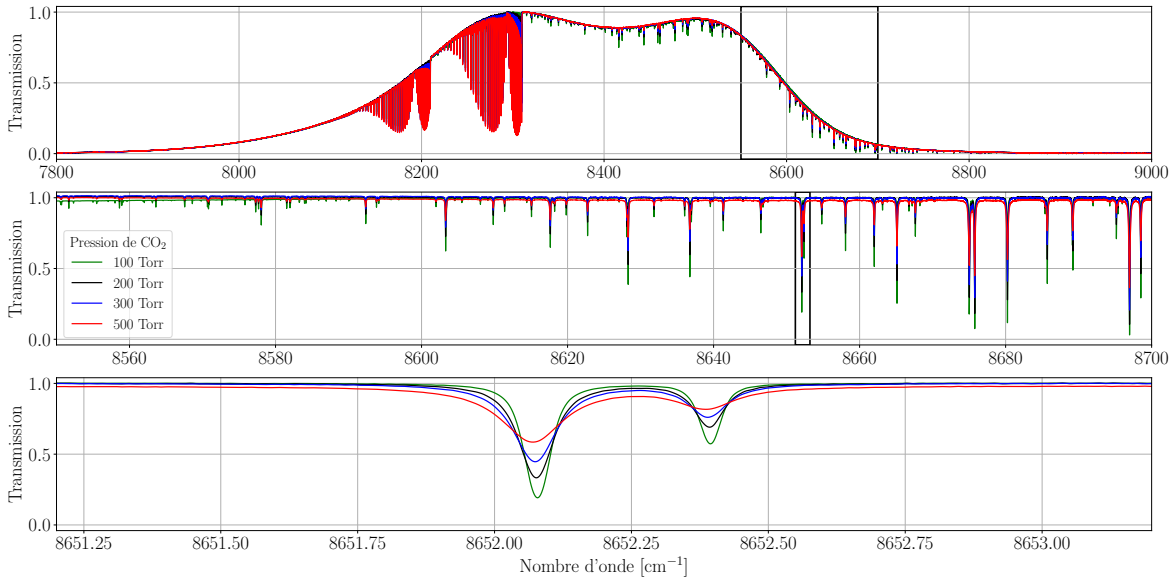


FIGURE 4.5 – Spectres de raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés.

4.3 Détermination des paramètres de raie

4.3.1 Pression de H_2O

Comme mentionné précédemment, la pression de vapeur d'eau injectée varie fortement après l'injection. En raison de son caractère polaire, la molécule H_2O s'adsorbe

sur les parois de la cellule multipassage de 2 m en acier inoxydable, ce qui introduit une incertitude sur sa pression partielle. Ce phénomène d'adsorption, lié au caractère statique du montage, doit impérativement être pris en compte dans l'analyse des spectres.

Lorsque l'on utilise directement la pression partielle mesurée (Table 4.5) dans un ajustement avec un profil de Voigt, les résidus obtenus présentent une structure qui n'est pas symétrique autour de zéro (Figure 4.6, à gauche). Rappelons qu'un résidu d'ajustement correspond à la différence entre l'expérience et le modèle et tend vers 0 lorsque le modèle reproduit correctement la mesure. L'asymétrie observée indique donc que la pression utilisée n'est pas correcte et qu'elle pourrait entraîner des erreurs sur les paramètres collisionnels par CO_2.

Pour améliorer la détermination de cette pression, nous ajustons dans un premier temps la pression partielle de H_2O sur les spectres enregistrés à basse pression. Cet ajustement est réalisé avec le programme multispectre MFT [35], en utilisant un profil de Voigt et en fixant les intensités de raie ainsi que les coefficients d'auto-élargissement aux valeurs d'HITRAN2020 [13]. Cette procédure conduit systématiquement à des pressions ajustées inférieures aux valeurs mesurées (Table 4.5), confirmant l'importance de l'adsorption.

Toutefois, en ajoutant du CO_2, la pression partielle de vapeur d'eau semble continuer de diminuer en raison de l'adsorption. La pression déterminée sur le spectre basse pression n'est donc plus correcte lorsqu'elle est utilisée pour ajuster les spectres élargis, ce qui ne permet pas de supprimer l'asymétrie des résidus.

Nous adoptons donc une seconde approche consistant à ajuster la pression partielle de H_2O sur l'ensemble des spectres élargis. Les ajustements sont de nouveau réalisés avec MFT, avec un profil de Voigt, et en fixant les intensités et les coefficients d'auto-élargissement à ceux d'HITRAN2020. Cette méthode permet de déterminer, pour chaque spectre, le couple intensité–pression menant aux meilleurs résidus d'ajustement, comme illustré dans la Figure 4.6 (à droite).

Une fois ces pressions partielles ajustées obtenues, nous considérons les pressions totales mesurées comme exactes. Elles sont utilisées, conjointement avec les nouvelles pressions partielles de H_2O, pour recalculer les rapports de mélange et les pressions partielles de CO_2. Les valeurs correspondantes ainsi que les écarts entre pressions mesurée et ajustée sont présentés dans la Table 4.5.

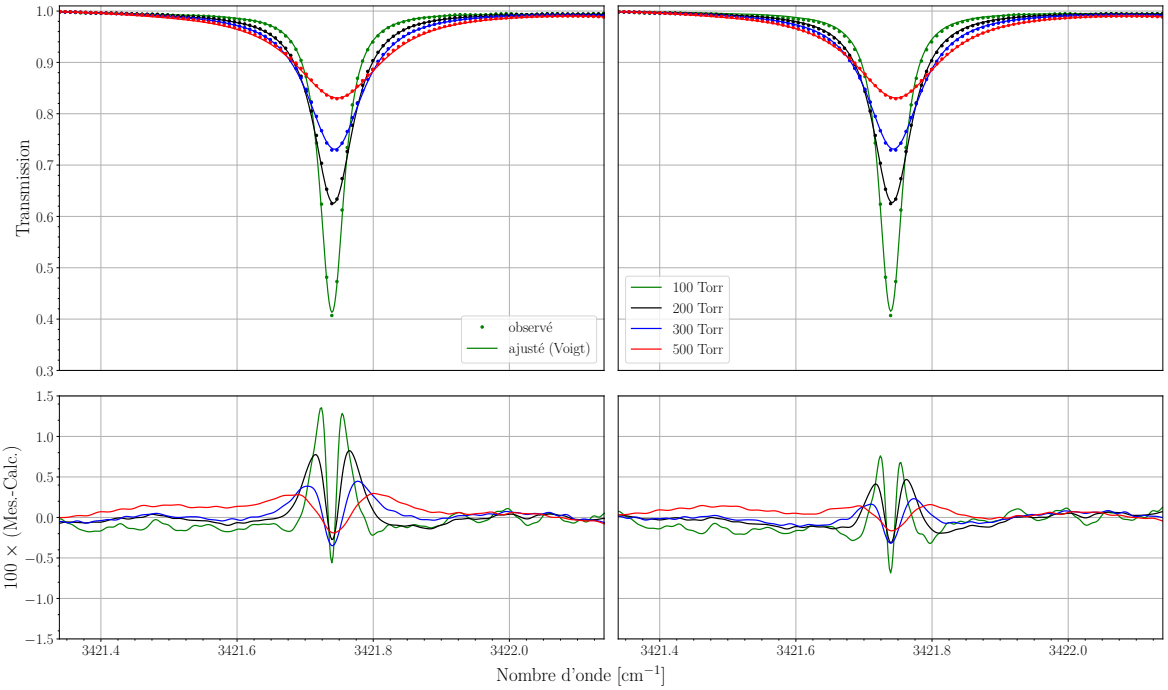


FIGURE 4.6 – Exemple de résidus d'ajustement obtenus avant (à gauche) et après (à droite) la correction de la pression partielle de H_2O, pour une raie dans la région spectrale à 2,7 µm.

4.3.2 Comparaison des profils de raie

Après avoir déterminé les pressions partielles des gaz, nous ajustons les paramètres collisionnels par CO_2 des raies de H_2O sélectionnées. Pour cela, nous utilisons le programme multispectre MSF [36] et nous fixons les intensités de raie et les coefficients d'auto-élargissement de H_2O à ceux d'HITRAN2020 [13]. Les paramètres laissés libres sont la position de raie, l'élargissement et le déplacement induits par la pression du gaz perturbateur, ici le CO_2.

L'analyse des résidus obtenus avec le profil de Voigt fait apparaître des structures en W inversé, déjà observées lors de la détermination de la pression partielle de H_2O. Cela montre que le profil de Voigt ne rend pas entièrement compte de la forme expérimentale de la raie.

Pour cette raison, d'autres profils de raie décrits au Chapitre 2 ont été utilisés pour les premières mesures à 2,7 µm, afin de prendre en compte des effets physiques plus fins intervenant lors des collisions entre les molécules. La Figure 4.7 présente les résidus d'ajustement obtenus pour différentes raies de H_2O élargies par CO_2 avec les profils de Voigt, de Rautian, quadratic Speed Dependent Voigt et quadratic Speed Dependent Rautian. Une amélioration progressive des résidus est alors constatée.

L'utilisation des profils qSDV et qSDR mène à des résidus équivalents, malgré l'introduction du paramètre supplémentaire ν_{VC} dans le qSDR. Ce résultat montre que, dans nos conditions expérimentales, le profil qSDV est suffisant pour améliorer nette-

ment la qualité des ajustements. De plus, les valeurs obtenues pour ν_{VC} avec les profils de Rautian et qSDR sont, dans la majorité des cas, aberrantes ou non physiques. Cela indique que ces profils ne sont probablement pas adaptés au système collisionnel H_2O-CO_2 et que la prise en compte de la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels est peut-être une condition nécessaire et suffisante pour améliorer les résidus dans notre cadre expérimental. Nous utiliserons donc uniquement les profils de Voigt et qSDV pour la suite de l'analyse.

Concernant les ajustements des raies à 2,34 µm (Figure 4.8) et 1,18 µm (Figure 4.9), on observe de nouveau des résidus en forme de W inversé lors de l'utilisation du profil de Voigt. Ces résidus sont ensuite nettement améliorés lorsque la dépendance en vitesse des coefficients d'élargissement et du déplacement induits par la pression du gaz élargisseur est prise en compte, confirmant l'intérêt du profil qSDV pour l'ensemble des régions spectrales étudiées.

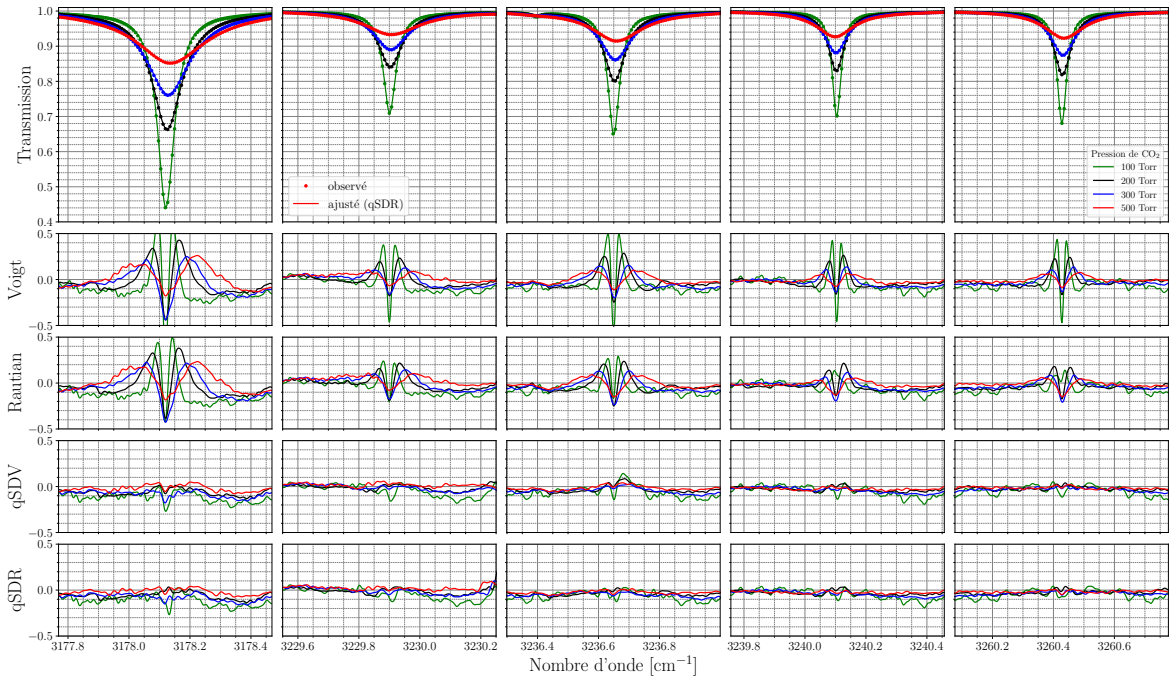


FIGURE 4.7 – Comparaison des résidus d'ajustement (%), obtenus grâce à différents profils, pour cinq raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm.

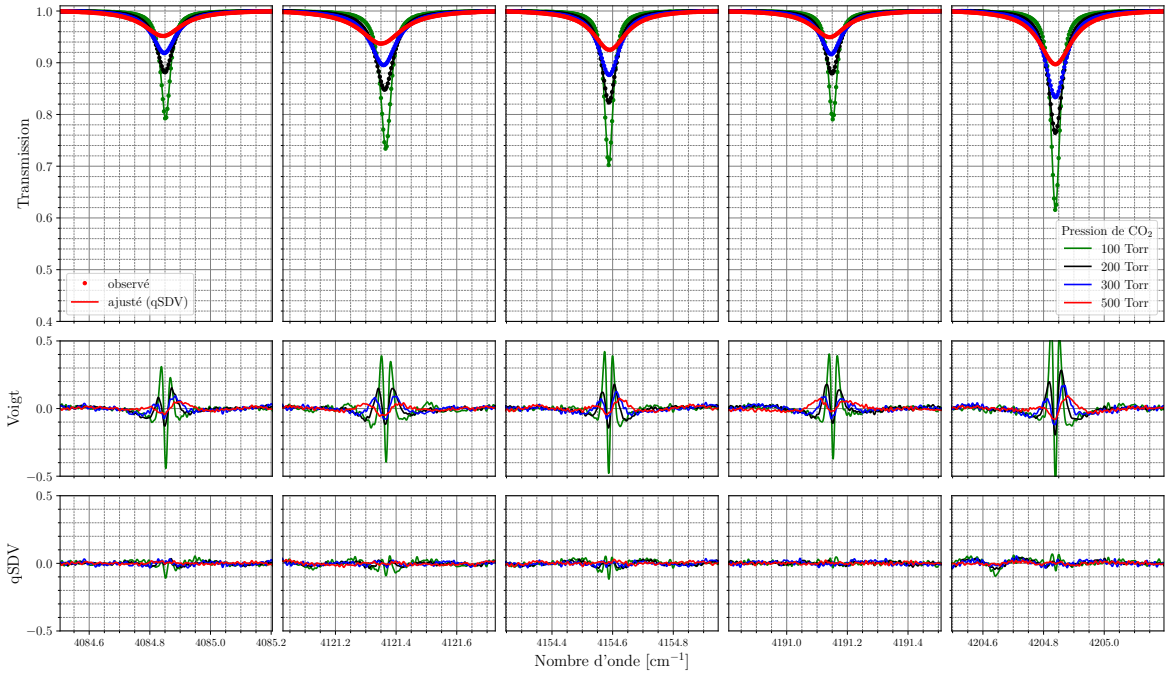


FIGURE 4.8 – Comparaison des résidus d'ajustement (%), obtenus grâce à différents profils, pour cinq raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm.



FIGURE 4.9 – Comparaison des résidus d'ajustement (%), obtenus grâce à différents profils, pour cinq raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm.

4.3.3 Comparaison avec la littérature

Quand cela était possible, c'est-à-dire lorsque des valeurs mesurées étaient disponibles dans la littérature, une comparaison a été effectuée. Les Figures 4.10, 4.11 et 4.12 présentent, respectivement pour les régions spectrales à 2,7, 2,34 et 1,18 µm, la comparaison entre les paramètres collisionnels obtenus dans cette étude à l'aide d'un profil qSDV et ceux issus de la littérature. Les coefficients d'élargissement et leurs dépendances en vitesse sont comparés aux mesures de Deichuli *et al.* (2022a) [45] pour les bandes à 2,7 et 2,34 µm, et à celles de Petrova *et al.* (2025) [50] pour la bande à 1,18 µm. À noter que, dans les travaux de Deichuli *et al.* et de Petrova *et al.*, les auteurs n'ajustent pas la dépendance en vitesse du déplacement induit par la pression, qu'ils fixent à zéro. Les coefficients de décalage par la pression ne sont donc pas directement comparables à ceux déterminés dans cette étude.

Pour les trois régions spectrales, un bon accord est observé pour les coefficients d'élargissement obtenus avec un profil qSDV. En revanche, les écarts sont nettement plus importants pour leur dépendance en vitesse. Ce résultat reflète la difficulté expérimentale associée à la mesure fiable de ce paramètre, notamment lorsque le rapport signal/bruit ou l'étendue en pression ne sont pas suffisants pour le contraindre correctement. Par ailleurs, une différence systématique d'environ 6 % est également observée entre le coefficient d'élargissement d'un profil de Voigt et celui obtenu avec le profil qSDV.

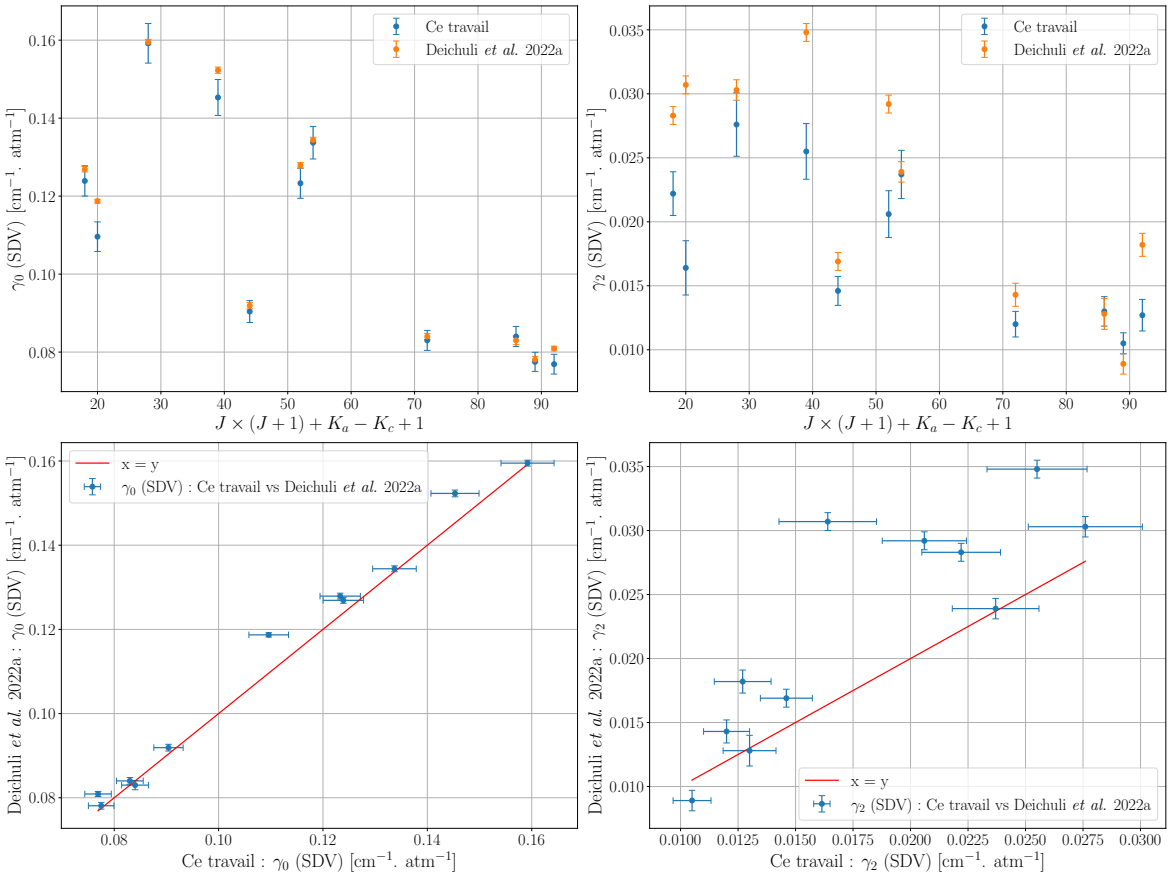


FIGURE 4.10 – Comparaison des paramètres d'élargissement par CO_2 et de leur dépendance en vitesse, déterminés dans cette étude à l'aide d'un profil qSDV, avec ceux mesurés par Deichuli *et al.* (2022a) dans la région spectrale à 2,7 µm. Diagrammes de corrélation associés.

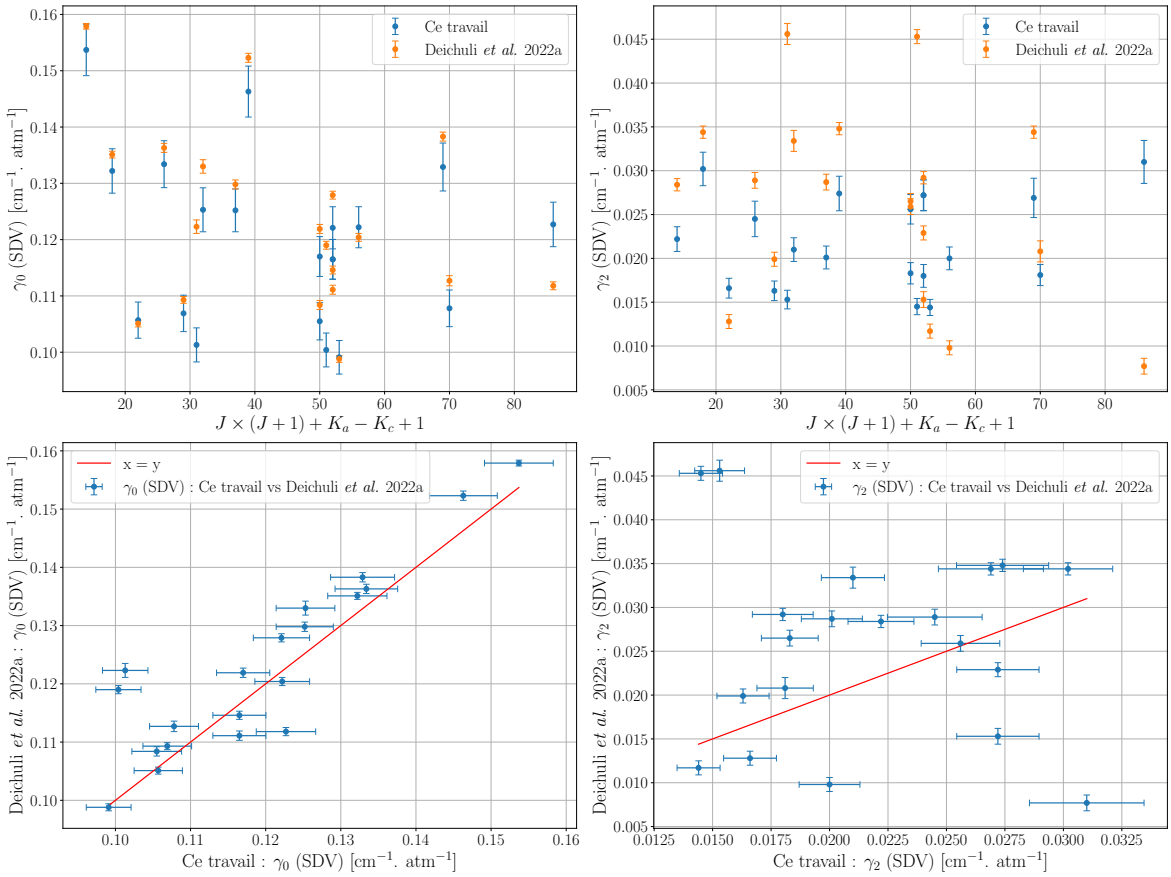


FIGURE 4.11 – Comparaison des paramètres d'élargissement par CO_2 et de leur dépendance en vitesse, déterminés dans cette étude à l'aide d'un profil qSDV, avec ceux mesurés par Deichuli *et al.* (2022a) dans la région spectrale à 2,34 µm. Diagrammes de corrélation associés.

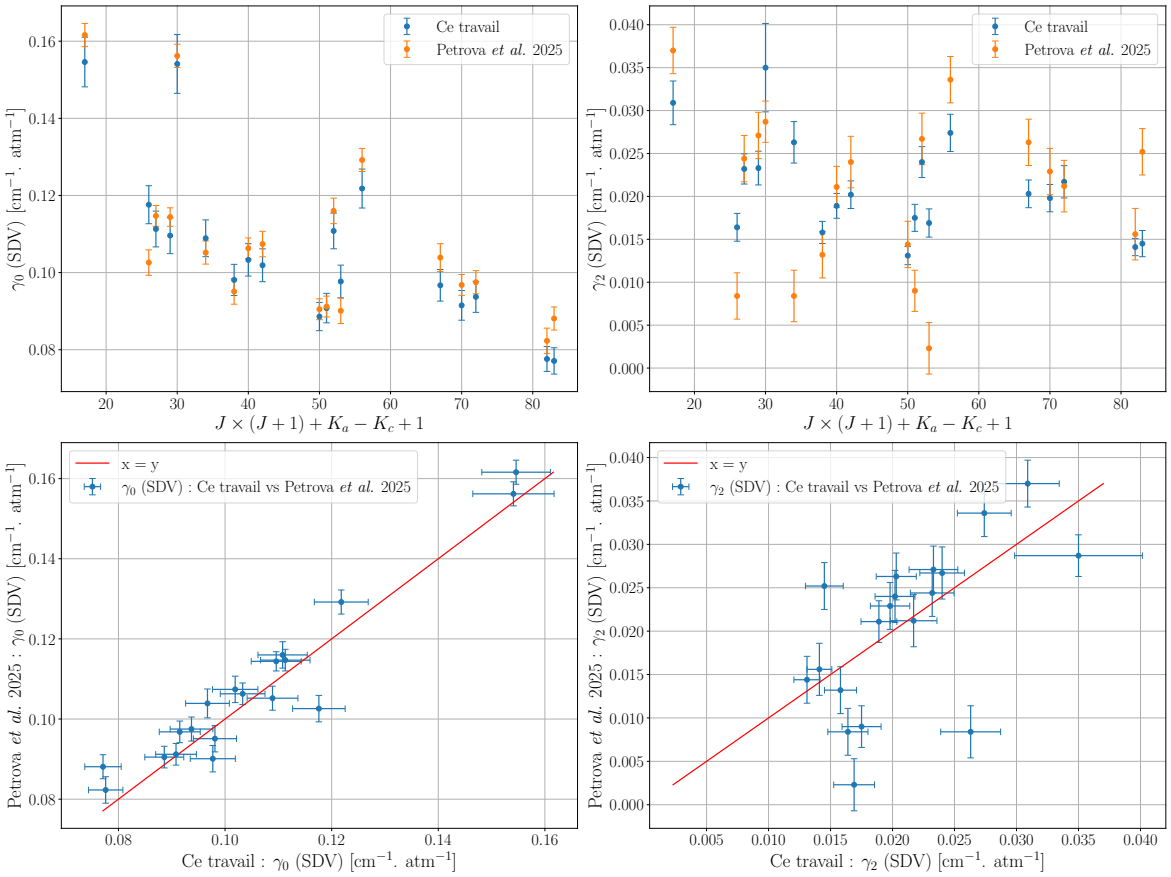


FIGURE 4.12 – Comparaison des paramètres d'élargissement par CO_2 et de leur dépendance en vitesse, déterminés dans cette étude à l'aide d'un profil qSDV, avec ceux mesurés par Petrova *et al.* (2025) dans la région spectrale à 1,18 µm. Diagrammes de corrélation associés.

4.3.4 Comparaison avec les calculs théoriques

Les ajustements effectués dans les trois régions spectrales étudiées (2,7, 2,34 et 1,18 µm), décrits dans les sections précédentes, nous ont permis de déterminer de manière cohérente les paramètres collisionnels d'élargissement et de déplacement de H_2O par CO_2. Au total, 187 coefficients d'élargissement et de déplacement ont pu être obtenus à l'aide d'un profil de Voigt, parmi lesquels 106 transitions disposaient d'un rapport signal/bruit et d'une dynamique spectrale suffisants pour permettre également un ajustement selon un profil Voigt dépendant de la vitesse (qSDV). Les bandes vibrationnelles couvertes par ces transitions ainsi que leur répartition dans les trois régions spectrales sont présentées dans le tableau 4.6.

Bande	Nombre de transitions ajustées
Région spectrale : 2,7 µm	
$0\,0\,1 \leftarrow 0\,0\,0$	29
$1\,0\,0 \leftarrow 0\,0\,0$	15
$0\,2\,0 \leftarrow 0\,0\,0$	18
Région spectrale : 2,34 µm	
$0\,0\,1 \leftarrow 0\,0\,0$	39
$1\,0\,0 \leftarrow 0\,0\,0$	21
Région spectrale : 1,18 µm	
$1\,1\,1 \leftarrow 0\,0\,0$	53
$0\,3\,1 \leftarrow 0\,0\,0$	8
$2\,1\,0 \leftarrow 0\,0\,0$	3
$1\,3\,0 \leftarrow 0\,0\,0$	1
Total	**187**

TABLE 4.6 – Nombre de transitions de $H_2^{16}O$ élargies par CO_2 ajustées dans chaque bande vibrationnelle à l'aide d'un profil Voigt. Ces transitions constituent la base expérimentale utilisée pour la construction et la validation du potentiel intermoléculaire H_2O-CO_2.

Les mesures présentées dans les sections précédentes fournissent un ensemble de paramètres collisionnels couvrant un large domaine en nombres quantiques rotationnels. Ces données constituent une référence pour évaluer les modèles théoriques, en particulier le formalisme semi-classique Complex Robert–Bonamy–Ma (CRBM) utilisé dans cette étude pour calculer les largeurs et décalages collisionnels. Ce modèle nécessite en entrée des paramètres collisionnels en Voigt précis, ce qui souligne l'importance du travail expérimental réalisé ici. L'ensemble des calculs CRBM a été effectué par le Professeur Robert R. Gamache (Université de Massachusetts Lowell) et le Docteur Bastien Vispoel (Université de Namur).

Ajustement du potentiel intermoléculaire H_2O-CO_2

Pour construire le potentiel intermoléculaire H_2O-CO_2 utilisé dans les calculs, l'ensemble des coefficients d'élargissement et de déplacement induits par CO_2 obtenus dans cette étude ont été utilisés, auxquels s'ajoutent les données de Brown *et al.* [38] et de Régalia *et al.* [43] dans la bande υ_2. Ces mesures couvrent plusieurs bandes vibrationnelles réparties dans les régions 2,7, 2,34 et 1,18 µm, assurant ainsi une contrainte robuste sur le potentiel d'interaction utilisé dans les calculs CRBM.

Le potentiel retenu comprend les contributions électrostatiques (moments multipolaires), d'induction et de dispersion de London, auxquelles s'ajoute un terme atome–atome représenté par une somme de potentiels de type Lennard–Jones entre les centres

atomiques des deux molécules [51, 52]. Dans ce modèle, le paramètre ε/k représente la profondeur du puits de potentiel (en kelvins), liée à la force d'interaction attractive, tandis que σ correspond à la distance caractéristique à laquelle l'interaction interatomique change de signe (répulsion courte portée / attraction longue portée).

Dans cette étude, les constantes atome–atome du potentiel Lennard–Jones ont été ajustées de manière à minimiser l'écart quadratique moyen entre les valeurs des coefficients d'élargissement calculées et les valeurs mesurées pour un ensemble représentatif de transitions incluant, simultanément, les raies de la bande υ_2 et celles nouvellement mesurées dans les régions 2,7, 2,34 et 1,18 µm. Les valeurs finales retenues pour les interactions atome–atome H_2O-CO_2 sont données dans le tableau 4.7.

Interaction atome–atome	ε/k [K]	σ [Å]
H–O	21,717	3,2798
H–C	18,470	3,1100
O–O	51,730	4,0635
O–C	60,550	3,0000

TABLE 4.7 – Constantes atome–atome finales du potentiel de Lennard–Jones pour le système collisionnel H_2O-CO_2. Le paramètre ε/k représente la profondeur du puits de potentiel (en kelvins) et σ la distance caractéristique de l'interaction (en Å).

L'accord obtenu entre les coefficients d'élargissement expérimentales et celles calculées à l'aide de ce potentiel est de l'ordre de quelques pourcents pour les trois régions spectrales. Ce résultat montre que le potentiel ajusté décrit de manière satisfaisante l'interaction H_2O-CO_2 pour les états vibrationnels considérés, et qu'il peut être utilisé de façon fiable pour prédire des paramètres collisionnels dans des domaines spectraux où les conditions expérimentales sont limitées.

Formalisme CRBM

Une fois le potentiel intermoléculaire déterminé, les paramètres de forme de raie sont calculés à l'aide du formalisme semi-classique Complex Robert–Bonamy–Ma (CRBM) [53, 54, 55, 52, 56]. Dans ce formalisme, la dynamique de collision est décrite de manière classique tandis que la structure interne des molécules (niveaux rotationnels et vibrationnels, états collisionnellement connectés) est traitée quantiquement.

La demi-largeur $\gamma_{f\leftarrow i}$ et le déplacement $\delta_{f\leftarrow i}$ associés à une transition rovibrationnelle $f \leftarrow i$ correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire de l'expression

$$(\gamma - i\delta)_{f\leftarrow i} = \frac{n_2}{2\pi c}\int_0^\infty v\, f(v)\,\mathrm{d}v \int_0^\infty 2\pi b\,\mathrm{d}b\,\Big[1-\exp\Big(-i\langle S_1 + \mathrm{Im}\{S_2\}\rangle_{J_2}\Big)\exp\Big(\langle -\mathrm{Re}\{S_2\}\rangle_{J_2}\Big)\Big], \tag{4.3.1}$$

où n_2 est la densité du gaz perturbateur (CO_2), c la vitesse de la lumière, $f(v)$ la distribution de Maxwell–Boltzmann des vitesses relatives v, b le paramètre d'impact, et S_1 et S_2 les contributions d'ordre 1 et 2 de l'expansion de la matrice de diffusion. Ces termes dépendent des états rovibrationnels de la transition optique, des transitions collisionnellement induites, du potentiel intermoléculaire et de la dynamique de collision.

La trajectoire relative des molécules est obtenue à partir des équations de Hamilton, tandis que les propriétés internes (énergies, fonctions d'onde) interviennent via des éléments de matrice réduits (RME) permettant de calculer les probabilités de transitions collisionnelles [57]. Les états collisionnellement connectés i' et f' sont définis par les règles de sélection issues des fonctions d'onde et du potentiel, ce qui peut conduire à un ensemble large de couplages non radiatifs.

L'intégration sur le paramètre d'impact permet de définir les sections efficaces collisionnelles complexes en fonction de la vitesse relative v_{rel},

$$\sigma_{\mathrm{Re}}(v_{\mathrm{rel}}) - i\,\sigma_{\mathrm{Im}}(v_{\mathrm{rel}}) = \int_0^\infty 2\pi b\,\mathrm{d}b\,\Big[1 - \exp\Big(-i\langle S_1 + \mathrm{Im}\{S_2\}\rangle_{J_2}\Big)\exp\Big(\langle -\mathrm{Re}\{S_2\}\rangle_{J_2}\Big)\Big], \tag{4.3.2}$$

à partir desquelles on obtient la demi-largeur et le déplacement en fonction de v_{rel} :

$$\gamma_{f\leftarrow i}(v_{\mathrm{rel}}) + i\,\delta_{f\leftarrow i}(v_{\mathrm{rel}}) = \frac{n_2}{2\pi c}\,v_{\mathrm{rel}}\,\Big[\sigma_{\mathrm{Re}}(v_{\mathrm{rel}}) + i\,\sigma_{\mathrm{Im}}(v_{\mathrm{rel}})\Big]. \tag{4.3.3}$$

La dépendance en vitesse des paramètres de forme de raie est décrite au second ordre par les coefficients (γ_0, γ_2) pour l'élargissement et (δ_0, δ_2) pour le déplacement. La largeur et le déplacement en fonction de la vitesse relative v_rel de la molécule active s'écrivent alors

$$\gamma(v_rel) = \gamma_0 + \gamma_2\left[\left(\frac{v_rel}{v_{rel0}}\right)^2 - \frac{3}{2}\right], \tag{4.3.4a}$$

$$\delta(v_rel) = \delta_0 + \delta_2\left[\left(\frac{v_rel}{v_{rel0}}\right)^2 - \frac{3}{2}\right], \tag{4.3.4b}$$

où v_{a0} est la vitesse la plus probable de la molécule active. Les quantités $\gamma(v)$ et $\delta(v)$ peuvent ensuite être transformées en fonctions de la vitesse relative v_rel de H_2O, ce qui permet, en principe, de relier directement les paramètres de dépendance en vitesse (γ_2, δ_2) à la dynamique collisionnelle. Dans le cadre de cette thèse, seuls les paramètres moyens γ_0 et δ_0 issus des calculs CRBM sont exploités ; l'étude détaillée de la dépendance en vitesse calculée est laissée à des travaux ultérieurs.

Calculs CRBM et liste de raies générée

À partir du potentiel intermoléculaire ainsi ajusté, des calculs CRBM ont été effectués entre 200 et 3000 K pour les transitions de $H_2^{16}O$ dont l'intensité est supérieure à 10^{-28} cm^{-1}/(mol.cm^{-2}) et appartenant aux principales fenêtres de transparence infrarouge pertinentes pour les atmosphères riches en CO_2, en particulier celle de Vénus [49]. Les dépendances en température des paramètres de forme de raie ont été décrites par une loi de puissance standard,

$$\gamma(T) = \gamma(T_0)\left(\frac{T_0}{T}\right)^n, \tag{4.3.5}$$

afin de permettre l'intégration directe des résultats dans des fichiers au format HITRAN. Des coefficients de dépendance en température basés sur la loi de Gamache–Vispoel [15] ont également été calculés, mais ne sont pas inclus dans la version compacte de la liste de raies utilisée dans cette thèse.

Les paramètres collisionnels calculés ont ensuite été organisés sous forme de fichier au format HITRAN, en suivant le schéma « diet » décrit par Gordon *et al.* [58]. Pour chaque transition rovibrationnelle, les données expérimentales sont privilégiées lorsqu'elles existent ; à défaut, les valeurs issues des calculs CRBM sont utilisées. Si aucune information spécifique n'est disponible, des paramètres provenant de transitions partageant les mêmes nombres quantiques rotationnels sont attribués, en négligeant alors la dépendance vibrationnelle. Enfin, lorsqu'aucune de ces solutions n'est applicable, une valeur moyenne en J'' est affectée, avec un décalage fixé à zéro dans les deux derniers cas. L'ensemble de la liste de raies générée est fourni dans les données complémentaires de Ducreux *et al.* (2025) [49]. Nous rappelons que l'ajustement du potentiel intermoléculaire, les calculs CRBM ainsi que la construction de la liste des paramètres collisionnels calculés ont été réalisés par le Professeur Robert R. Gamache (Université du Massachusetts Lowell) et le Docteur Bastien Vispoel (Université de Namur).

Comparaison mesures / calculs

Les Figures 4.13, 4.14 et 4.15 illustrent, respectivement pour 2,7, 2,34 et 1,18 µm, la comparaison entre largeurs et décalages mesurés et calculés, ainsi que les diagrammes de corrélation correspondants. Les barres d'erreur représentent les incertitudes à 1σ, incluant les erreurs numériques de l'ajustement multi-spectres et l'incertitude sur la pression partielle de H_2O. Cette dernière est estimée à environ 2 % pour les coefficients d'élargissement et 3 % pour les décalages dans les régions 2,7 et 2,34 µm, et à 3 % et 5 % respectivement à 1,18 µm. On peut également noter que, dans les diagrammes de corrélation présentés dans ces trois figures, certains points situés dans le quadrant inférieur droit semblent s'écarter légèrement de la droite $x = y$, suggérant visuellement une

pente effective inférieure à l'unité. Toutefois, le nombre limité de transitions concernées ainsi que l'amplitude des incertitudes expérimentales ne permettent pas de conclure à une tendance systématique significative.

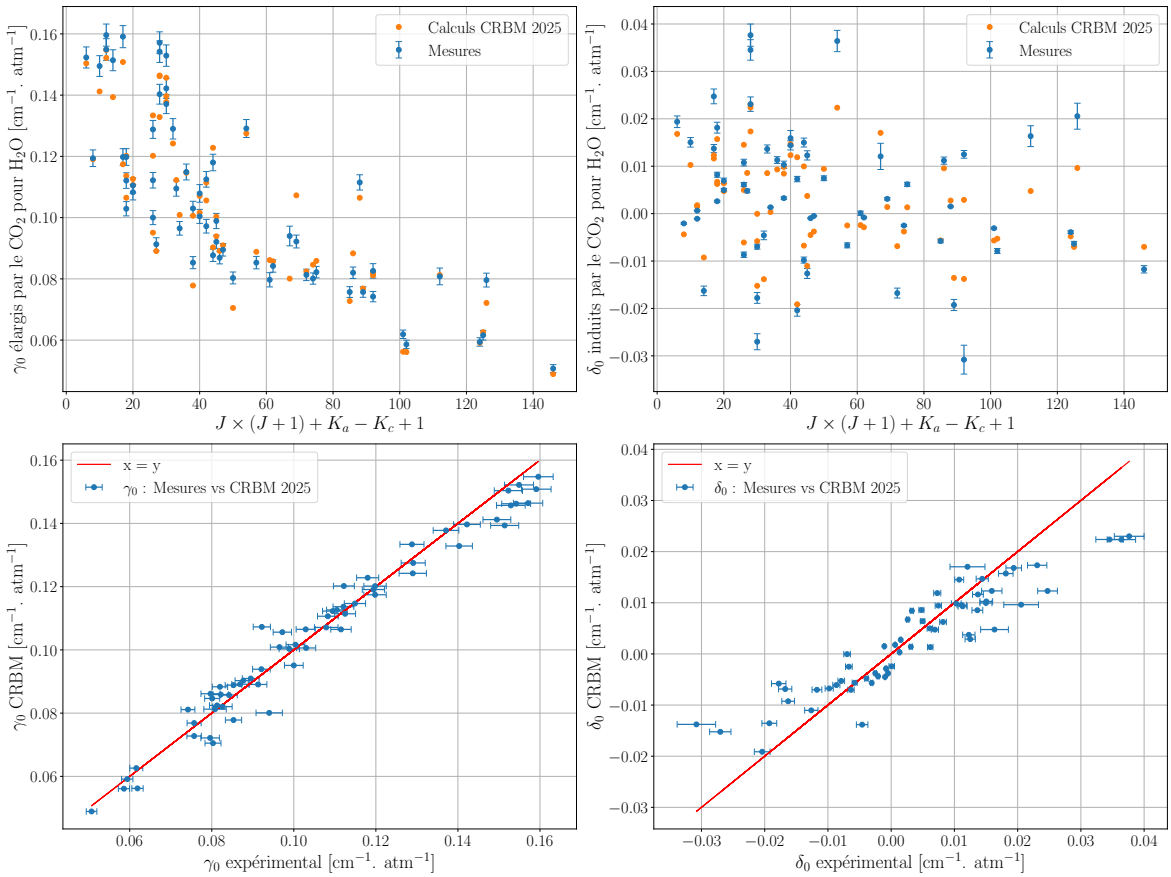


FIGURE 4.13 – Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de H_2O dans la région 2,7 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt).

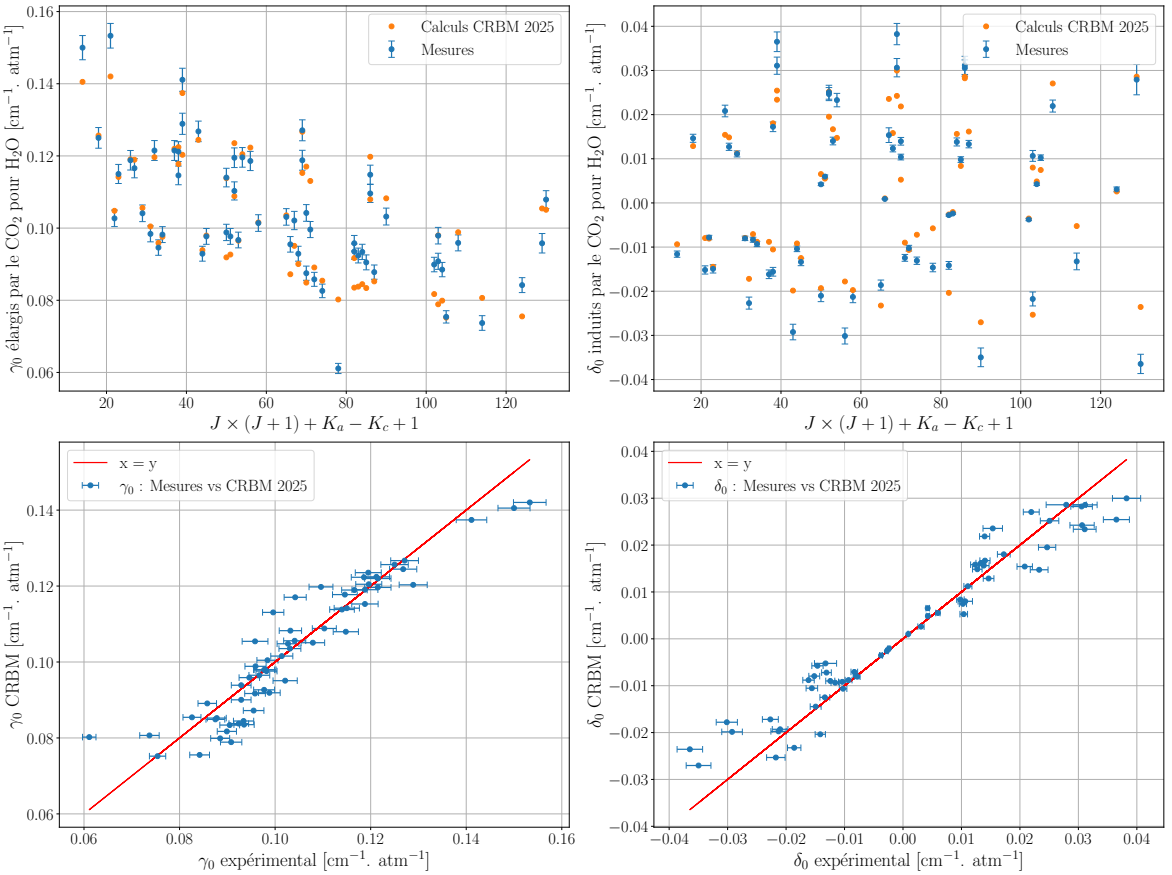


FIGURE 4.14 – Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de H_2O dans la région 2,34 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt).

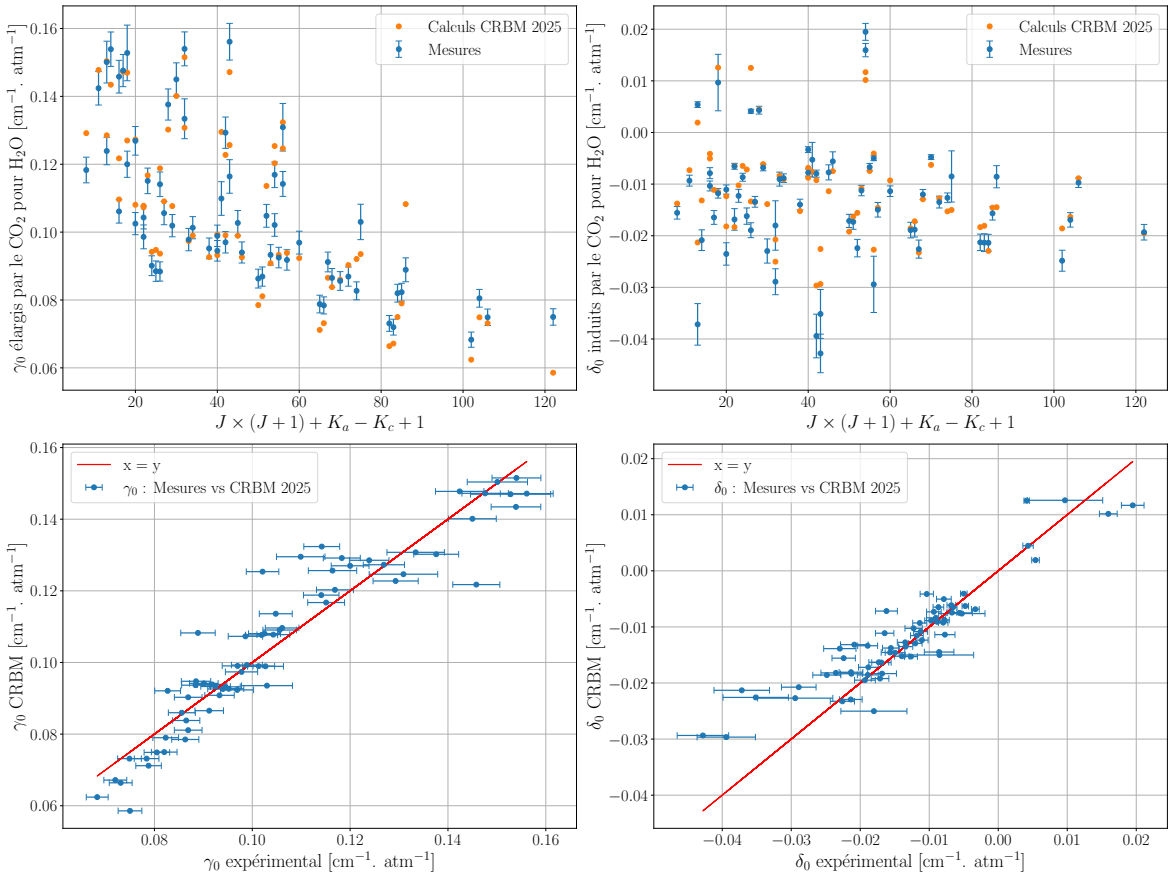


FIGURE 4.15 – Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de H_2O dans la région 1,18 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt).

Les écarts entre mesures et calculs sont quantifiés dans le tableau 4.8, qui donne, pour chaque région spectrale, la déviation moyenne en pourcentage (Average Percent Difference - APD), la déviation absolue moyenne (Absolute Average Percent Difference - AAPD) et l'écart-type sur les coefficients d'élargissement, ainsi que les déviations moyennes et absolues sur les décalages.

Région spectrale [µm]	**Coeff. d'élargissement par CO_2**			**Coeff. de déplacement par CO_2**			**N raies**
	APD [%]	AAPD [%]	SD [%]	Dév. moy. [cm^{-1}/atm]	Dév. abs. moy. [cm^{-1}/atm]	SD [cm^{-1}/atm]	
2,7	$-0,4$	4,1	5,4	$-0,7 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	$6,2 \times 10^{-3}$	62
2,34	$-0,6$	4,8	7,0	$0,9 \times 10^{-3}$	$3,8 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$	60
1,18	0,1	6,0	7,9	$1,6 \times 10^{-3}$	$3,6 \times 10^{-3}$	$4,8 \times 10^{-3}$	65

TABLE 4.8 – Écarts entre les mesures et les calculs CRBM pour les paramètres d'élargissement et de déplacement de H_2O par CO_2 dans les trois régions spectrales étudiées. L'APD est la déviation moyenne en pourcentage, la déviation absolue moyenne (AAPD) est calculée comme la moyenne de la valeur absolue de la déviation relative, et SD est l'écart-type.

On constate que, pour les trois régions spectrales, les écarts moyens sur les coefficients d'élargissement restent inférieurs à 1 %, avec des déviations absolues moyennes de

l'ordre de 4 à 6 %. Les décalages de raie sont reproduits avec des écarts moyens de l'ordre de 10^{-3} cm^{-1}/atm et des déviations absolues moyennes inférieures à 5×10^{-3} cm^{-1}/atm. Les diagrammes de corrélation mettent en évidence une excellente cohérence entre mesures et calculs, en particulier pour les décalages, qui sont pourtant notoirement difficiles à déterminer expérimentalement et sensibles aux conditions de mesure.

Cette concordance entre les paramètres collisionnels mesurés et ceux issus des calculs CRBM confirme la pertinence du potentiel intermoléculaire utilisé pour le système H_2O-CO_2. Elle justifie l'utilisation de la liste calculée comme complément aux mesures de laboratoire pour la modélisation du transfert radiatif dans des atmosphères riches en CO_2, notamment celle de Vénus.

Dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement

La base de données calculée a également permis d'étudier la dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement de H_2O élargie par CO_2. En combinant 4535 coefficients d'élargissement calculées et 525 coefficients d'élargissement mesurées, couvrant 41 états vibrationnels (17 bandes froides issues de l'état fondamental (000) et 24 bandes chaudes), la variation des coefficients d'élargissement avec l'état vibrationnel pour un même jeu de nombres quantiques rotationnels a été évalué [49].

Pour chaque ensemble de nombres quantiques rotationnels, l'APD, l'AAPD et l'écart-type (SD) en pourcentage ont été calculés. Cela conduit à 589 APD et à 292 AAPD et SD (297 comparaisons ne reposant que sur deux points de données). Les statistiques globales de ces grandeurs, résumées dans le tableau 4.9, montrent que la dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement est faible en moyenne.

Quantité	**N comparaisons**	**Dév. moy.** [%]	**Dév. abs. moy.** [%]	**Écart-type moy.** [%]
APD	589	$-0,16765$	3,07395	6,02916
AAPD	292	3,60597	3,60597	2,87653
SD	292	3,56223	3,56224	3,22872

TABLE 4.9 – Statistiques de la dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement de H_2O élargies par CO_2. Sont indiqués le nombre de comparaisons, la déviation moyenne en pourcentage (APD), la déviation absolue moyenne (AAPD) et l'écart-type moyen (SD), tous en pourcentage.

En moyenne, la déviation des coefficients d'élargissement en fonction de l'état vibrationnel est donc de l'ordre de $-0,17$ %, avec des déviations absolues et des écarts-types typiquement compris entre 3 et 6 %. Ces résultats indiquent que, pour H_2O diluée dans CO_2 dans les conditions considérées, la dépendance vibrationnelle des paramètres d'élargissement reste modérée. Dans un contexte de modélisation, il est donc possible, pour les transitions dépourvues de données spécifiques, d'utiliser des valeurs moyennées sur les bandes vibrationnelles sans introduire d'erreurs systématiques majeures sur les

coefficients d'élargissement. Cette conclusion est en accord avec le schéma « diet » utilisé pour la construction de la liste de raies et confirme la solidité des paramètres collisionnels calculés en vue de leur utilisation en transfert radiatif dans les atmosphères planétaires riches en CO_2.

Conclusion

Les paramètres de raie du système collisionnel H_2O-CO_2 ont été déterminés pour 187 transitions de la molécule d'eau dans les régions spectrales 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm. L'utilisation conjointe des profils de Voigt et qSDV a montré que la prise en compte de la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels améliore nettement la qualité des ajustements, les résidus se situant au niveau du bruit expérimental.

En comparaison avec les travaux antérieurs disponibles dans la littérature, les coefficients d'élargissement obtenus présentent un accord globalement satisfaisant. Les paramètres de dépendance en vitesse sont en revanche plus dispersés, ce qui reflète la difficulté expérimentale associée à leur détermination ainsi que le nombre encore limité d'études portant spécifiquement sur le système H_2O-CO_2.

La comparaison avec les valeurs calculées à l'aide du formalisme CRBM montre un excellent accord pour les largeurs et décalages collisionnels. Cette cohérence entre mesures expérimentales et calculs théoriques valide le potentiel intermoléculaire H_2O-CO_2 ajusté dans ce travail. De plus, les résultats obtenus ici sont compatibles avec ceux de Régalia et al. (2019) [43], malgré des configurations expérimentales différentes, ce qui renforce la fiabilité de l'ensemble des données.

Chapitre 5

Paramètres collisionnels du système HDO-CO_2

Introduction

Après avoir déterminé, au Chapitre 4, de nouveaux paramètres collisionnels pour le système H_2O-CO_2, ce chapitre s'intéresse au système collisionnel HDO-CO_2 et, dans une moindre mesure, au système D_2O-CO_2. L'objectif est de fournir de nouveaux paramètres collisionnels par CO_2 pour ces isotopologues, en vue de construire des listes de raies complètes et cohérentes utilisables pour les applications spectroscopiques et de transfert radiatif. Pour cela, de nouveaux spectres ont été enregistrés dans les mêmes régions spectrales que précédemment (2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm) à partir d'un mélange H_2O et D_2O. Une attention particulière a été portée à la détermination des pressions partielles effectives des différents isotopologues, indispensables pour garantir la fiabilité des ajustements multispectres et obtenir des paramètres collisionnels cohérents.

5.1 État de l'art

Les études consacrées aux paramètres collisionnels de HDO en présence de CO_2 restent très limitées, comme l'illustre la Table 5.1. À ce jour, les seules mesures expérimentales disponibles ont été réalisées par Devi et collaborateurs, réparties dans trois articles portant respectivement sur les bandes υ_1, υ_2 et υ_3.

Du point de vue théorique, les travaux les plus récents reposent sur un ajustement du potentiel d'interaction HDO-CO_2 construit à partir des données expérimentales de la bande υ_3. Ces calculs, présentés notamment dans [59], constituent la base de référence utilisée dans cette thèse pour les comparaisons avec nos propres mesures.

Auteurs	Année	Type	Région spectrale [cm^{-1}]	Profil de raie utilisé	Référence
Gamache et al.	2011	calculs	2250–4450	Lorentz	[60]
Gamache et al.	2016	calculs	1100–4100	Lorentz	[41]
Devi et al.	2017	mesures	2650–2845	SDV	[61]
Devi et al.	2017	mesures	1236–1496	SDV	[62]
Devi et al.	2017	mesures + calculs	3200–4200 et 1100–4100	SDV (mesures), Lorentz	[59]

TABLE 5.1 – Résumé des principales études portant sur les paramètres collisionnels du système HDO-CO_2. (SDV = Speed-Dependent Voigt)

5.2 Enregistrement de spectres de HDO-D_2O

5.2.1 Injection de gaz

Pour mener à bien la mesure des paramètres collisionnels impliquant des espèces deutérées de l'eau, il est indispensable de disposer d'un échantillon contenant une quantité suffisante de HDO. Comme il n'existe pas de bouteille de HDO pure, cet isotopologue doit être produit *in situ* par mélange contrôlé de H_2O et de D_2O en phase liquide. Les deux isotopologues échangent rapidement leurs atomes selon l'équilibre isotopique :

$$H_2O + D_2O \rightleftharpoons 2\,HDO,$$

de sorte que la phase vapeur issue du mélange contient simultanément H_2O, D_2O et une fraction significative de HDO.

Un montage expérimental dédié, illustré Figure 5.1, a été mis en place afin d'assurer une préparation reproductible du mélange liquide. Le schéma du dispositif est adapté d'une autre étude Régalia *et al.* (2021) [63]. Il comprend deux burettes graduées permettant de mesurer les volumes d'eau légère et lourde, un ballon à fond rond dans lequel les liquides sont transférés puis homogénéisés par agitation magnétique, ainsi qu'un chauffage doux évitant la formation de glace lors des phases de pompage.

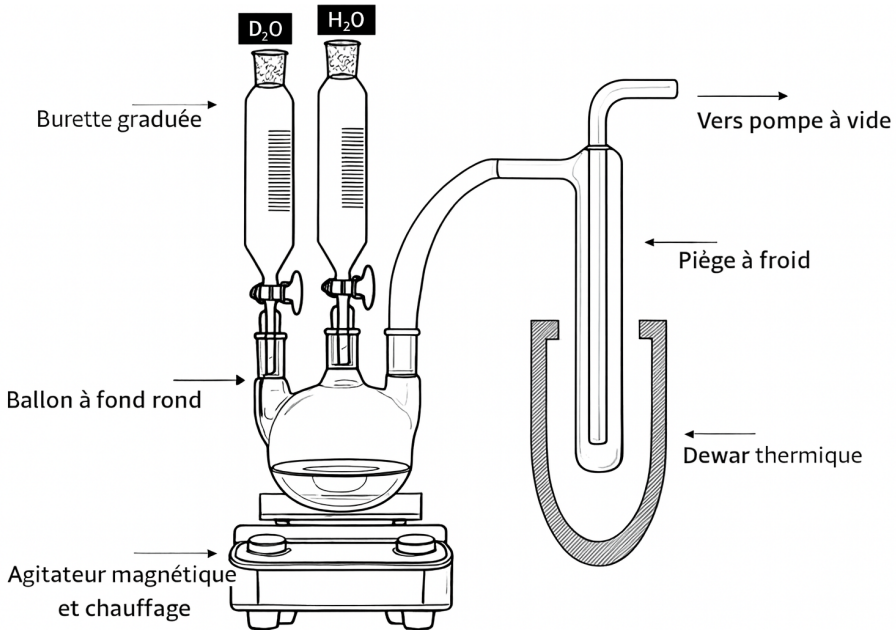


FIGURE 5.1 – Schéma du montage expérimental utilisé pour la préparation du mélange H_2O/D_2O et la production d'un échantillon gazeux contenant du HDO.

L'ensemble du système en verre est préalablement pompé jusqu'à une pression de l'ordre de 10^{-4} mbar. Un piège froid, constitué d'un mélange d'azote liquide et d'alcool, est ajouté sur la ligne de pompage pour retenir les résidus d'air et éviter toute contamination du mélange final par des gaz atmosphériques.

Une fois le piège retiré et l'équilibre établi entre les phases liquide et vapeur, la vapeur enrichie en HDO est transférée dans la cellule multipassage jusqu'à atteindre la pression souhaitée. Le rapport volumique initial entre H_2O et D_2O est choisi de manière à optimiser la quantité de HDO produite tout en garantissant des pressions partielles suffisantes pour l'analyse spectroscopique. Dans un second temps, le CO_2 est ajouté successivement dans la cellule, en augmentant la pression du gaz élargisseur par paliers, suivant le même protocole que celui mis en œuvre pour le système H_2O-CO_2 décrit au Chapitre 4.

Ceci permet d'obtenir un échantillon gazeux contenant une fraction mesurable de HDO, nécessaire à la détermination de ses paramètres collisionnels en présence de CO_2.

5.2.2 Conditions expérimentales

Au total, douze spectres de HDO élargie par du CO_2 ont été enregistrés dans trois régions spectrales d'intérêt atmosphérique pour Vénus. Les mesures ont été effectuées à l'aide du spectromètre FTIR et de la cellule multipassage de deux mètres de base présentés au Chapitre 3. Les conditions expérimentales spécifiques au spectromètre ainsi que celles associées aux différents enregistrements dans chaque région spectrale sont résumées dans les Tables 5.2, 5.3, 5.4 et 5.5.

Région spectrale	2,7 µm
Source	Tungstène
Rayon du diaphragme	0,85 mm
Distance focale	41,8 cm
Fréquence de modulation	40 kHz
Filtre optique	Passe-bande 2000–5500 cm^{-1}
Lame séparatrice	CaF_2
Détecteur	InSb, 77 K
Longueur du parcours d'absorption	8 m

TABLE 5.2 – Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de HDO-CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm.

Région spectrale	2,34 µm
Source	Tungstène
Rayon du diaphragme	0,85 mm
Distance focale	41,8 cm
Fréquence de modulation	40 kHz
Filtre optique	Passe-bande 3500–5400 cm^{-1}
Lame séparatrice	CaF_2
Détecteur	InSb, 77 K
Longueur du parcours d'absorption	8 m

TABLE 5.3 – Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de HDO-CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm.

Région spectrale	1,18 µm
Source	Tungstène
Rayon du diaphragme	1,00 mm
Distance focale	41,8 cm
Fréquence de modulation	60 kHz
Filtre optique	Passe-bande 7500–9500 cm^{-1}
Lame séparatrice	CaF_2
Détecteur	InSb, 77 K
Longueur du parcours d'absorption	104 m

TABLE 5.4 – Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de HDO-CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm.

Pression totale du mélange isotopique mesurée [Torr]	**Pression partielle de CO_2 [Torr]**	**Température [K]**	**Différence de marche maximale [cm]**	**Résolution spectrale [cm^{-1}]**
Région spectrale : 2,7 µm				
1,502 (50% H_2O + 50% D_2O)	0,0	295,1	90,00	0,010
1,502 (25% H_2O + 75% D_2O)	0,0	295,5	90,00	0,010
1,502	101,3	295,4	90,00	0,010
1,502	200,0	294,8	90,00	0,010
1,502	299,8	294,8	90,00	0,010
1,502	499,9	294,7	90,00	0,010
Région spectrale : 2,34 µm				
1,504 (25% H_2O + 75% D_2O)	0,0	297,1	90,00	0,010
1,978	102,2	296,9	90,00	0,010
1,978	201,7	296,9	90,00	0,010
1,978	301,3	296,9	90,00	0,010
1,978	501,4	297,0	90,00	0,010
Région spectrale : 1,18 µm				
1,965 (50% H_2O + 50% D_2O)	0,0	296,1	45,00	0,020
1,978 (25% H_2O + 75% D_2O)	0,0	296,7	45,00	0,020
1,978	99,4	297,0	45,00	0,020
1,978	200,2	296,9	45,00	0,020
1,978	300,6	296,8	45,00	0,020
1,978	498,5	297,0	45,00	0,020

TABLE 5.5 – Conditions expérimentales des spectres de HDO élargie par CO_2 enregistrés dans les régions spectrales 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm.

Les douze spectres élargis par CO_2 obtenus à 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm sont présentés sur les Figures 5.2, 5.3 et 5.4 respectivement.

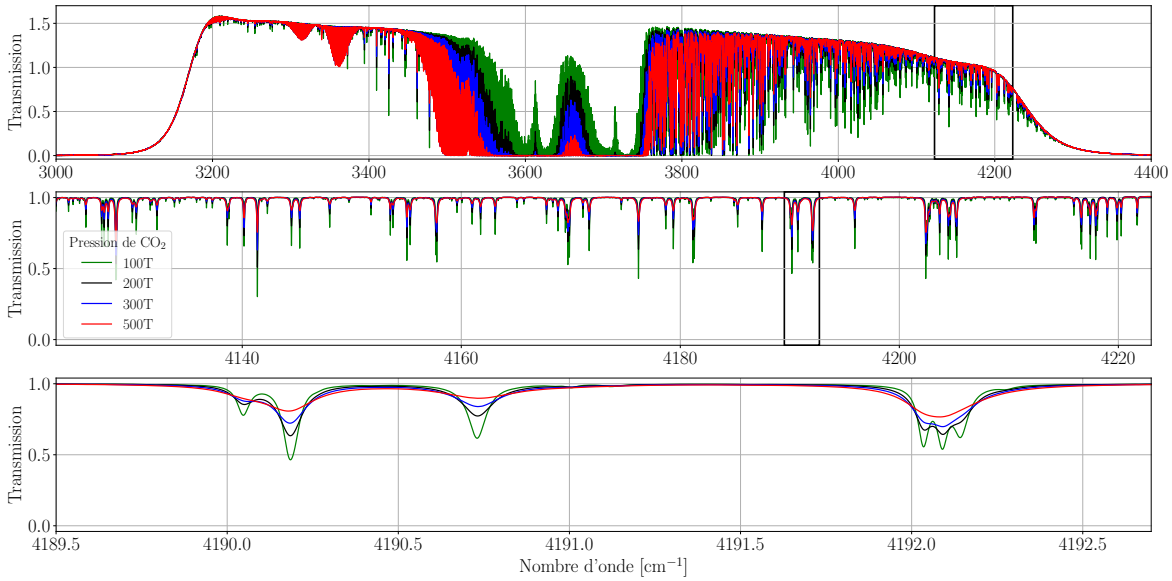


FIGURE 5.2 – Spectres de raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés.

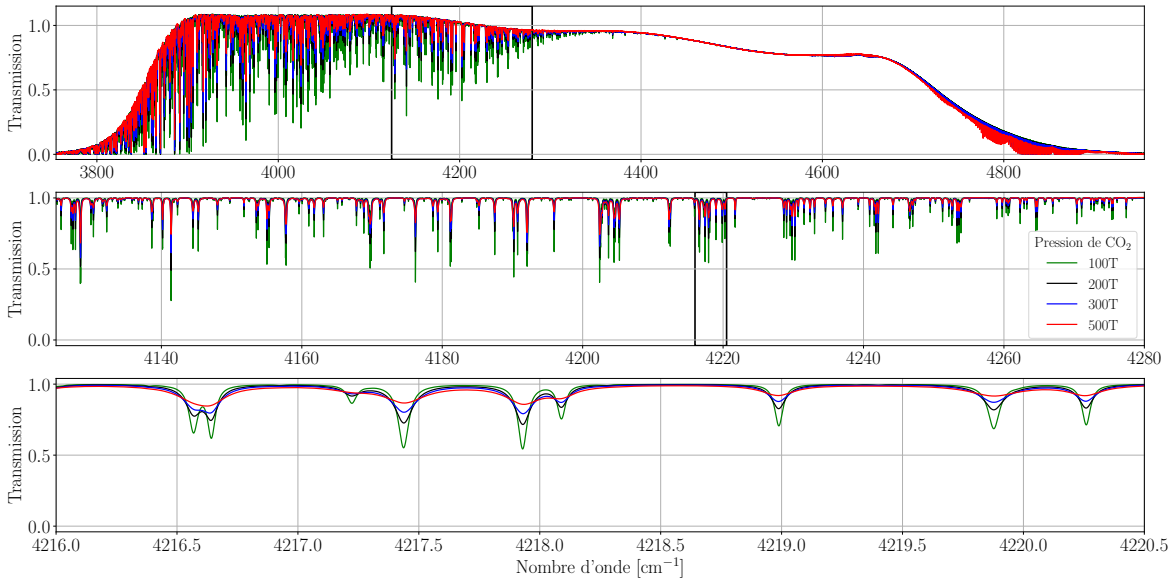


FIGURE 5.3 – Spectres de raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés.

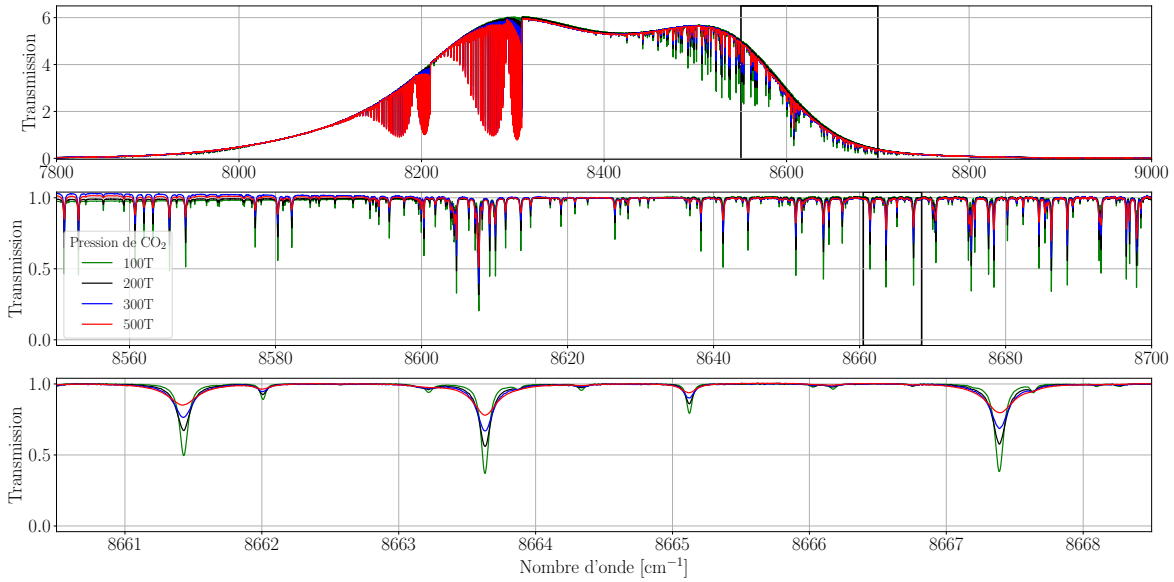


FIGURE 5.4 – Spectres de raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés.

5.3 Détermination des paramètres de raie

5.3.1 Détermination des pressions partielles

Avant de procéder aux ajustements des raies spectrales, il est nécessaire de déterminer précisément les pressions partielles des différents isotopologues présents dans le mélange H_2O-HDO-D_2O. Pour cela, des spectres à basse pression de ce mélange ont été enregistrés dans chacune des trois régions spectrales, comme indiqué dans la Table 5.5. Certains enregistrements ont été réalisés à partir d'un mélange liquide initial contenant 50 % de H_2O et 50 % de D_2O, tandis que d'autres utilisaient un mélange 25/75. Il est à noter que pour la région à 2,34 µm, le même mélange 25/75 que celui utilisé à 2,7 µm a été employé, afin de conserver théoriquement le même rapport de mélange.

Ces différentes proportions avaient pour objectif initial de permettre la détermination précise des pressions partielles de chaque espèce absorbante en utilisant la méthode basée sur les rapports de mélange décrite dans Régalia *et al.* (2021) [63]. En combinant les spectres issus des mélanges 50/50 et 25/75, il est possible d'exprimer les pressions partielles sous la forme d'un système reliant les quantités mesurées dans les deux configurations. En particulier, la pression partielle de HDO dans le mélange 25/75 peut s'écrire :

$$P_{25/75}^{\mathrm{HDO}} = \frac{P_{50/50}^{\mathrm{tot}} - \eta_{\mathrm{D_2O}}\, P_{25/75}^{\mathrm{D_2O}}}{\eta_{\mathrm{HDO}} - \eta_{\mathrm{D_2O}}}, \tag{5.3.1}$$

où les rapports de pression entre les deux mélanges sont définis par :

$$\eta_{D_2O} = \frac{P^{D_2O}_{50/50}}{P^{D_2O}_{25/75}} \qquad \text{et} \qquad \eta_{HDO} = \frac{P^{HDO}_{50/50}}{P^{HDO}_{25/75}}. \tag{5.3.2}$$

et ont été déterminés en ajustant les pressions partielles sur les deux spectres en même temps.

Toutefois, dans notre configuration expérimentale, la méthode fondée sur les rapports de pression suppose que les pressions partielles des gaz absorbants conservent une valeur unique pour chaque isotopologue, indépendamment de la quantité de gaz élargisseur injectée. Or, il s'est avéré que cette hypothèse ne permettait pas d'obtenir des résidus d'ajustement satisfaisants, contrairement à [63] qui n'utilisait pas de gaz élargisseur. En pratique, le phénomène d'adsorption sur les parois de la cellule multipassage modifie la quantité effective de chaque espèce absorbante (H_2O, HDO, D_2O) après chaque nouvelle injection de CO_2, entraînant une variation des pressions partielles au cours de la série de mesures.

Nous avons donc adopté la même stratégie que pour les mélanges H_2O-CO_2 présentés dans le Chapitre 4 : les pressions partielles des gaz absorbants ont été finalement ajustées sur les spectres élargis par CO_2 directement à l'aide du programme multispectre MFT, en fixant les intensités de raie et les coefficients d'auto-élargissement aux valeurs de HITRAN 2020 [13]. Cette méthode fournit des pressions partielles cohérentes et systématiquement inférieures aux pressions mesurées, comme cela avait déjà été observé pour le système H_2O-CO_2. Les valeurs ajustées utilisées dans l'analyse sont présentées dans la Table 5.6.

PT mesurée	PP H_2O estimée	PP H_2O ajustée	PP HDO estimée	PP HDO ajustée	PP D_2O estimée	PP D_2O ajustée	PP CO_2
Région spectrale : 2,7 µm							
1,502	0,116	0,114	0,596	0,579	0,790	0,763	101,3
1,502	0,116	0,116	0,596	0,577	0,790	0,739	200,0
1,502	0,116	0,116	0,596	0,573	0,790	0,731	299,8
1,502	0,116	0,115	0,596	0,566	0,790	0,721	499,9
Région spectrale : 2,34 µm							
1,483	0,146	0,142	0,619	0,613	0,718	0,694	102,2
1,483	0,146	0,141	0,619	0,605	0,718	0,682	201,7
1,483	0,146	0,139	0,619	0,599	0,718	0,675	301,3
1,483	0,146	0,137	0,619	0,591	0,718	0,668	501,4
Région spectrale : 1,18 µm							
1,978	0,150	0,149	0,779	0,760	1,049	1,027	99,4
1,978	0,150	0,147	0,779	0,747	1,049	1,008	200,2
1,978	0,150	0,144	0,779	0,736	1,049	0,993	300,6
1,978	0,150	0,142	0,779	0,725	1,049	0,968	498,5

TABLE 5.6 – Pressions partielles en Torr des différents isotopologues de la vapeur d'eau constituant les mélanges deutérés dans les régions spectrales 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm. Les valeurs sont comparées entre celles obtenues par la méthode des rapports de mélange (estimée) et celles déterminées par ajustement direct des spectres élargis par CO_2 (ajustée). PT est la pression totale du mélange isotopique. PP est la pression partielle.

5.3.2 Ajustements et comparaisons

Résultats pour HDO

Les raies spectrales de HDO élargies par CO_2 dans la région à 2,7 µm ont été ajustées à l'aide du programme d'ajustement multispectre MSF. Dans un premier temps, les ajustements ont été réalisés avec un profil de Voigt, puis avec le profil quadratic Speed-Dependent Voigt (qSDV) afin de réduire les structures résiduelles en forme de W. La Figure 5.5 illustre, pour cinq raies représentatives, l'impact du choix de profil sur les résidus d'ajustement.

On constate que la prise en compte de la dépendance en vitesse des paramètres d'élargissement et de décalage induits par la pression de CO_2 permet de mieux reproduire la forme des raies expérimentales et de diminuer significativement les structures en W inversé (car en transmission) présentes avec le profil de Voigt. Ce comportement est analogue à celui déjà observé pour le système collisionnel H_2O-CO_2 dans le Chapitre 4.

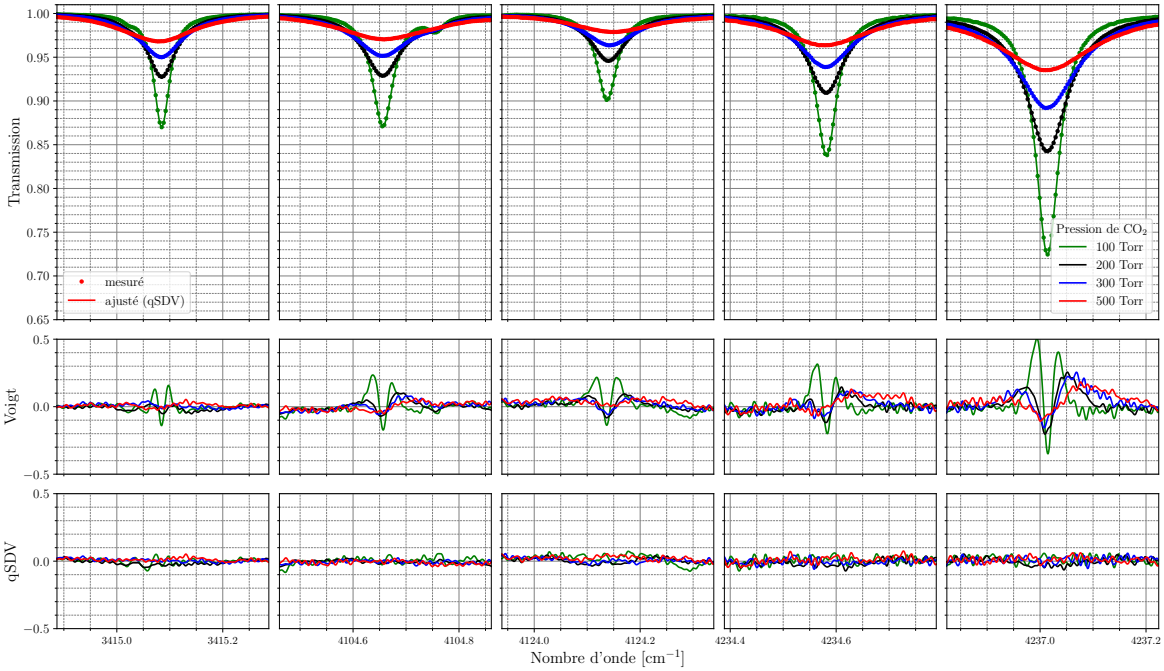


FIGURE 5.5 – Comparaison des résidus d'ajustement (%) pour cinq raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm, obtenus avec différents profils de raie (Voigt et qSDV).

À partir de ces ajustements multispectres, les paramètres collisionnels par CO_2 ont pu être déterminés pour 50 transitions de HDO dans la région à 2,7 µm. Malheureusement, la comparaison directe avec les paramètres expérimentaux de Devi *et al.* (2017) dans la même région spectrale [59] n'est pas possible, aucune transition commune n'ayant été identifiée. Cette absence de recouvrement provient principalement

des différences de longueurs de parcours d'absorption utilisées : environ 20 cm et 20 m dans Devi *et al.*, contre 8 m dans notre cas. Les intensités de raie accessibles ne sont donc pas les mêmes et les transitions mesurées diffèrent.

En revanche, les calculs théoriques présentés dans ce même article fournissent des paramètres collisionnels pour un ensemble de transitions recouvrant notre domaine spectral. Ceux-ci permettent une comparaison avec nos résultats expérimentaux à 2,7 µm utilisant un profil de Voigt, présentée Figure 5.6. On observe alors un bon accord global entre les largeurs γ_0 et les décalages δ_0 mesurés dans ce travail et les valeurs calculées à partir du potentiel d'interaction ajusté sur des données expérimentales de la bande υ_3.

À titre d'indication, pour les coefficients d'élargissement, l'écart moyen entre mesures et calculs est de -4,23 %, l'écart absolu moyen de 6,89 % et l'écart-type de 7,88 %. Concernant les coefficients de décalage induit par la pression de CO_2, l'écart moyen est de $2{,}94\times10^{-5}$ cm^{-1} atm^{-1}, l'écart absolu moyen de $3{,}38\times10^{-3}$ cm^{-1} atm^{-1} et la déviation standard de $4{,}56\times10^{-3}$ cm^{-1} atm^{-1}.

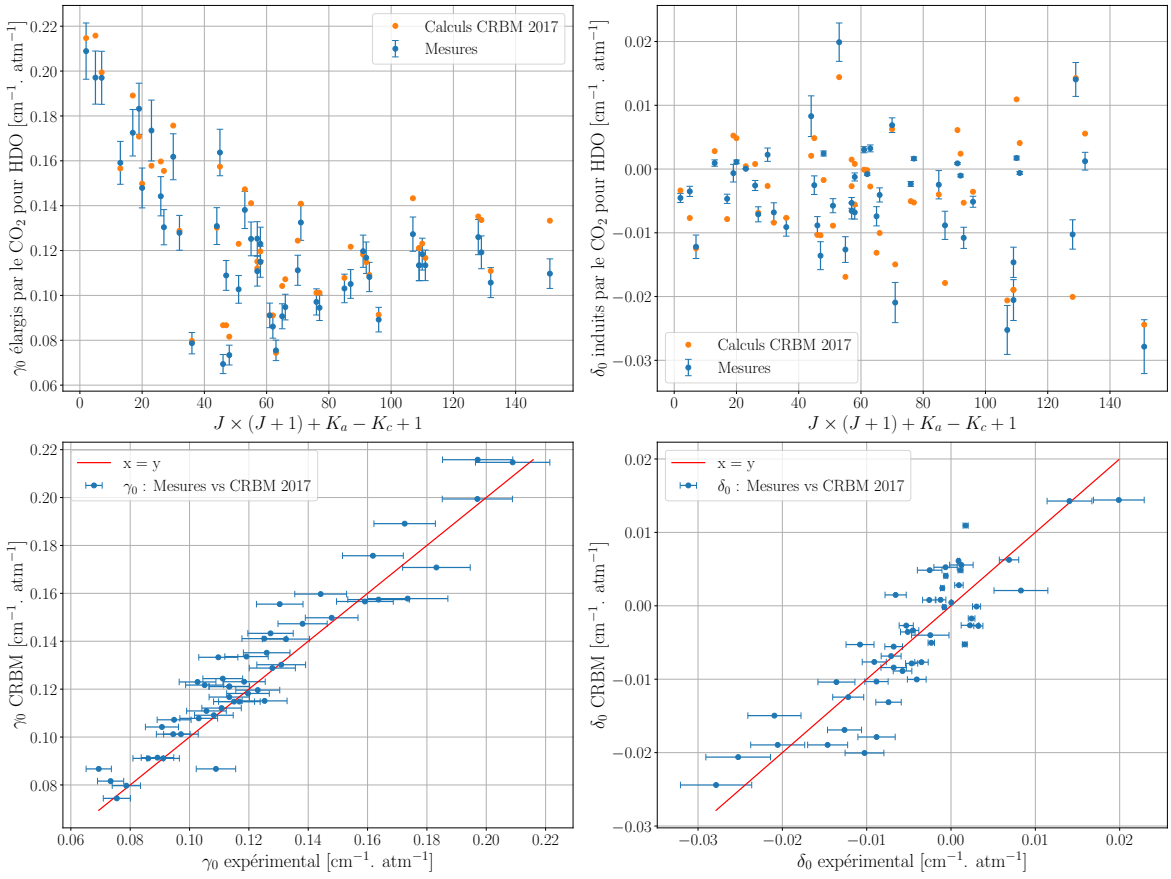


FIGURE 5.6 – Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés dans ce travail et calculés à partir de [59] pour des transitions de HDO dans la région 2,7 µm. Les panneaux du bas montrent les diagrammes de corrélation correspondants (profil de Voigt).

Pour la région spectrale à 2,34 µm, les ajustements ont été réalisés avec le programme d'ajustement multispectre MFT en utilisant uniquement le profil de Voigt, l'analyse avec un profil qSDV n'étant pas encore finalisée. De plus, on rappellera que les paramètres collisionnels issus d'un profil de Voigt seront ceux utilisés comme référence pour les calculs théoriques futurs concernant le système HDO-CO_2. La Figure 5.7 montre des exemples de résidus d'ajustement pour différentes raies. Comme précédemment, l'utilisation d'un profil de Voigt conduit à des structures caractéristiques en forme de W, qui seraient très probablement réduites en tenant compte de la dépendance en vitesse des coefficients d'élargissement et de décalage par la pression.

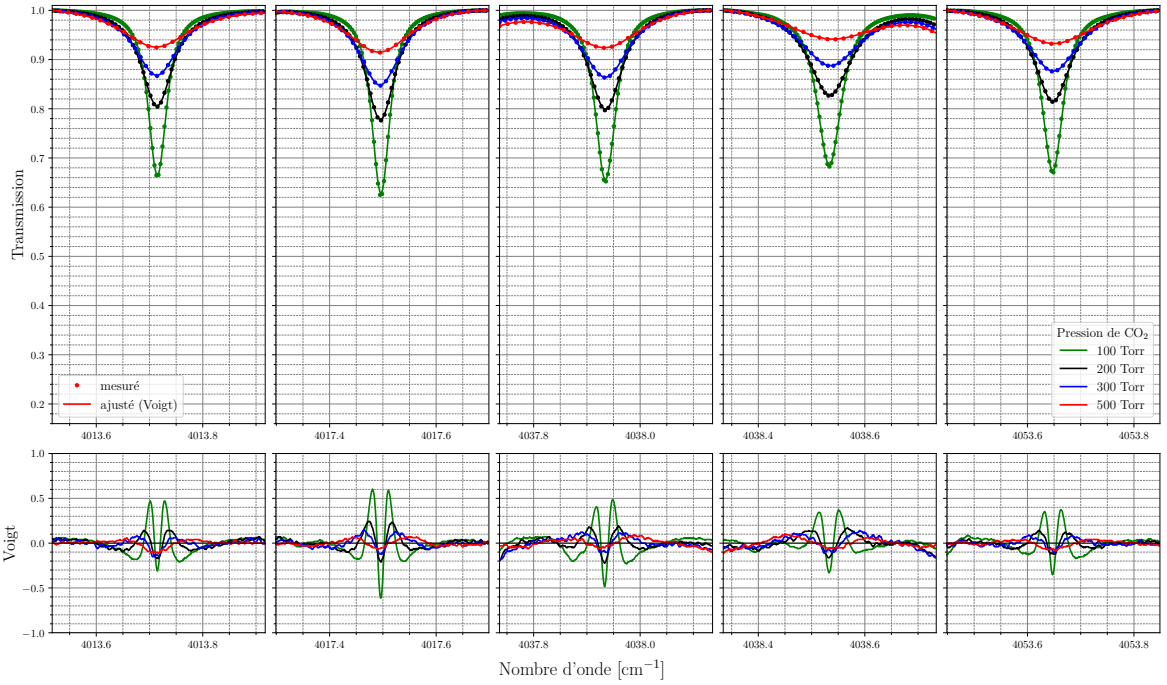


FIGURE 5.7 – Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour cinq raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm.

Au total, 47 transitions de HDO ont été analysées dans cette région et les paramètres collisionnels obtenus sont présentés Figure 5.8 en fonction de leur attribution quantique.

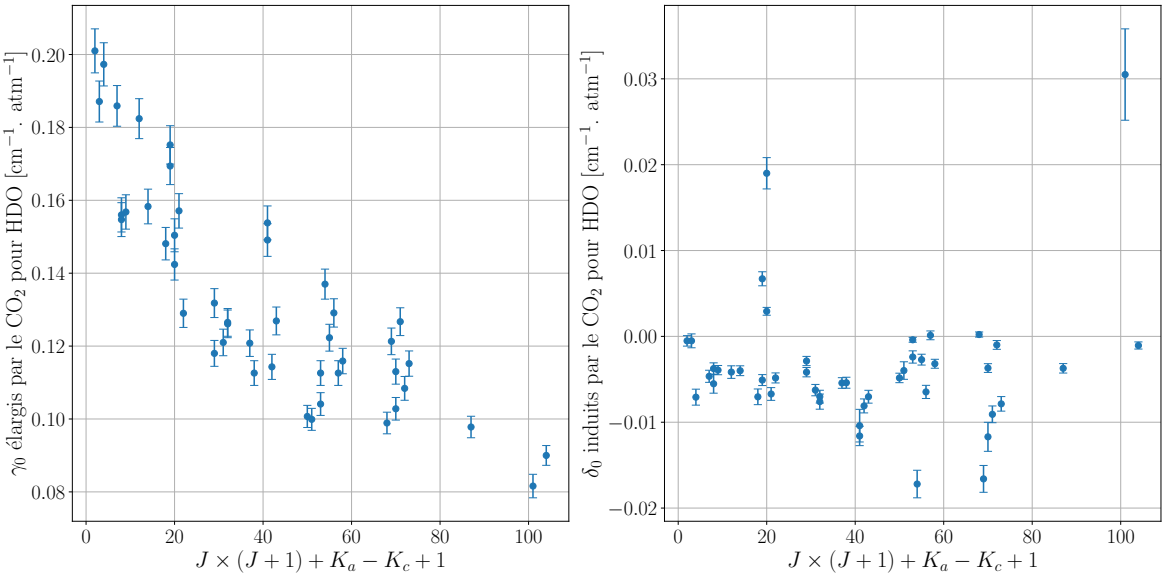


FIGURE 5.8 – Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de HDO dans la région 2,34 µm (profil de Voigt).

Une comparaison de ces résultats avec la liste calculée utilisée précédemment est présentée Figure 5.9. Parmi les 47 transitions mesurées, seules 12 peuvent être comparées, la liste théorique étant limitée à 4100 cm^{-1}. Dans ce cas, les coefficients d'élargissement par CO_2 issues des calculs apparaissent systématiquement sous-évaluées par rapport aux mesures, et l'accord sur les coefficients de décalage par la pression est globalement médiocre. Ces écarts suggèrent qu'un nouvel ajustement du potentiel d'interaction HDO-CO_2, incluant les nouvelles données expérimentales, serait souhaitable afin d'améliorer la qualité des calculs.

À titre d'indication, les coefficients d'élargissement présentent un écart moyen de -11,72 %, un écart absolu moyen de 11,72 % et un écart-type de 5,50 %. Pour les coefficients de décalage induit par la pression de CO_2, l'écart moyen est de -6,19×10^{-5} cm^{-1} atm^{-1}, l'écart absolu moyen de 4,45×10^{-3} cm^{-1} atm^{-1} et la déviation standard de 5,42×10^{-3} cm^{-1} atm^{-1}.

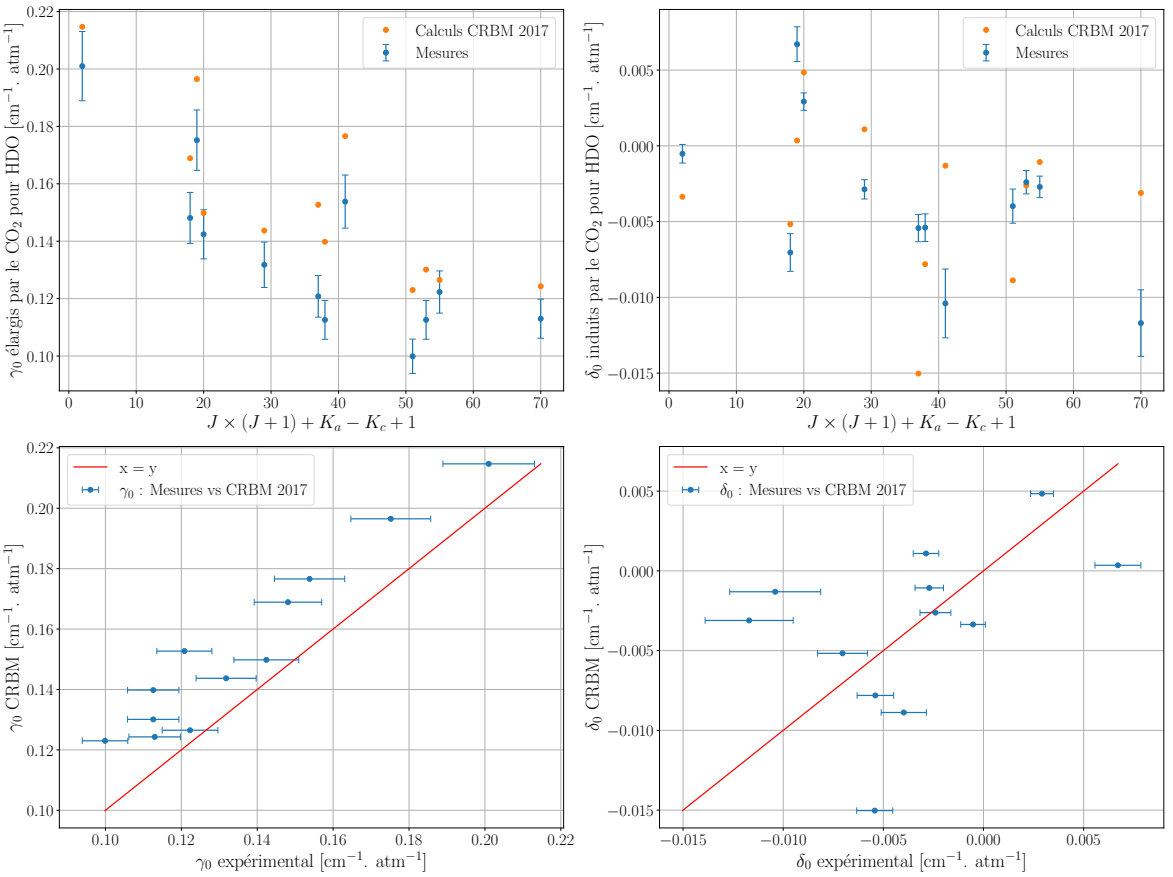


FIGURE 5.9 – Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de HDO dans la région 2,34 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt).

Enfin, dans la région spectrale à 1,18 µm, les ajustements ont également été effectués uniquement avec un profil de Voigt à l'aide du programme MFT. Comme dans les autres domaines spectraux, des structures en W inversé apparaissent dans les résidus d'ajustement (Figure 5.10), ce qui laisse penser que l'introduction d'un profil dépendant de la vitesse améliorerait significativement la qualité des ajustements. Une liste de paramètres collisionnels par CO_2 a pu être établie pour 47 transitions de HDO, illustrée Figure 5.11. Aucune comparaison avec des travaux antérieurs n'est possible dans cette région, en l'absence de mesures précédentes disponibles.

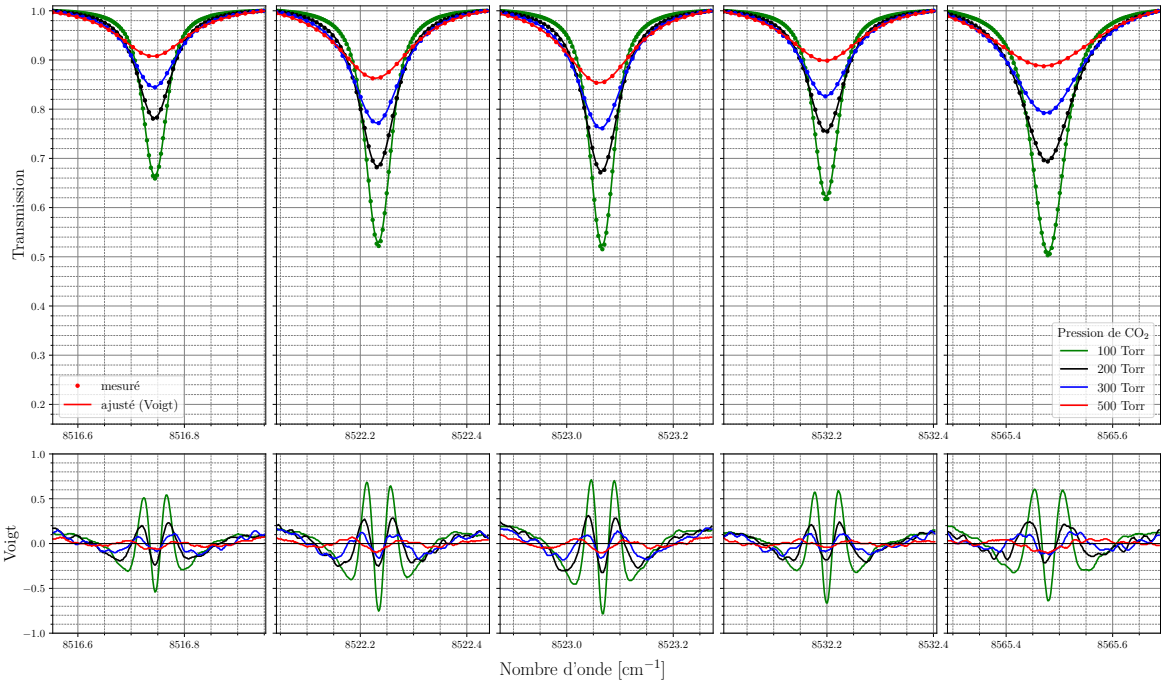


FIGURE 5.10 – Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm.

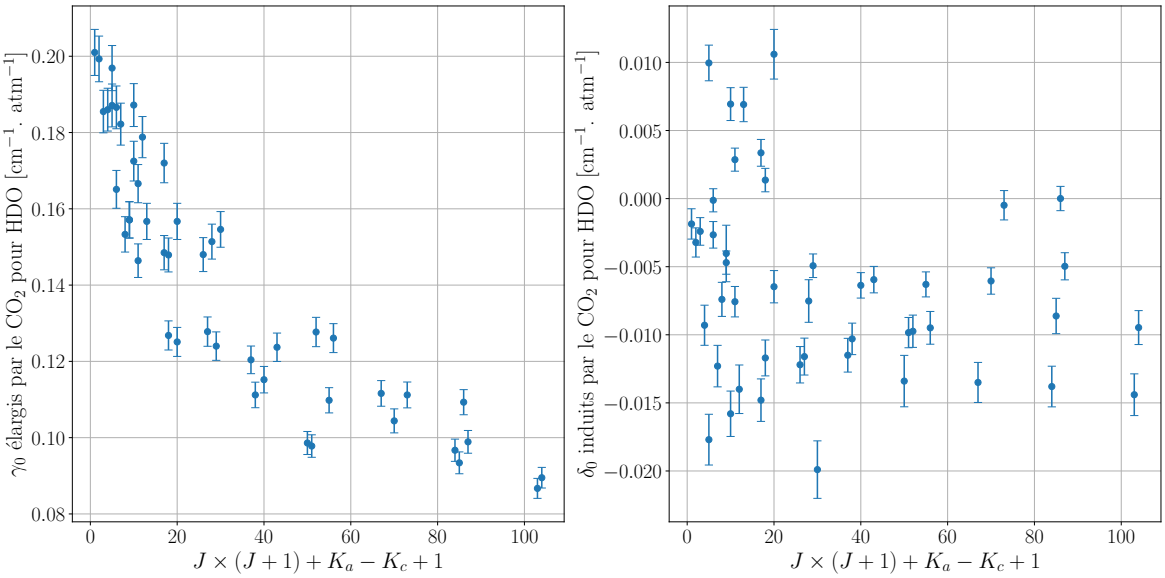


FIGURE 5.11 – Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de HDO dans la région 1,18 µm (profil de Voigt).

De manière analogue à l'approche présentée au Chapitre 4 pour le système collisionnel H_2O-CO_2, il serait tout à fait possible d'exploiter l'ensemble des paramètres collisionnels expérimentaux obtenus dans ce travail afin d'ajuster un potentiel intermoléculaire pour le système HDO-CO_2. Un tel potentiel pourrait ensuite être utilisé dans le cadre du formalisme CRBM afin de calculer les coefficients d'élargissement et

de décalage pour un grand nombre de transitions non mesurées expérimentalement. Ce travail est actuellement envisagé et a pour objectif final de fournir une liste complète et cohérente de paramètres collisionnels de HDO élargi par CO_2, destinée notamment à une future intégration dans des bases de données spectroscopiques telles que HITRAN.

Résultats pour D_2O

Dans les spectres de HDO-CO_2, des raies de D_2O sont également présentes. Les conditions expérimentales ayant été optimisées pour l'étude de HDO, il est plus difficile d'identifier un grand nombre de raies de D_2O suffisamment isolées et d'intensité adéquate pour une analyse spectroscopique détaillée. Néanmoins, plusieurs transitions ont pu être sélectionnées dans les trois régions spectrales et ajustées afin d'en extraire leurs paramètres collisionnels par CO_2.

Pour D_2O, les ajustements ont été réalisés avec le programme multispectre MFT en utilisant un profil de Voigt. L'étude avec un profil tenant compte de la dépendance en vitesse des paramètres d'élargissement et de décalage n'est pas encore finalisée. Dans la région à 2,7 µm, 22 raies ont été ajustées. La Figure 5.12 présente des exemples de résidus d'ajustement, où l'on retrouve les structures en W inversé caractéristiques de l'utilisation du profil de Voigt. La distribution des paramètres collisionnels obtenus pour ces transitions est illustrée sur la Figure 5.13.

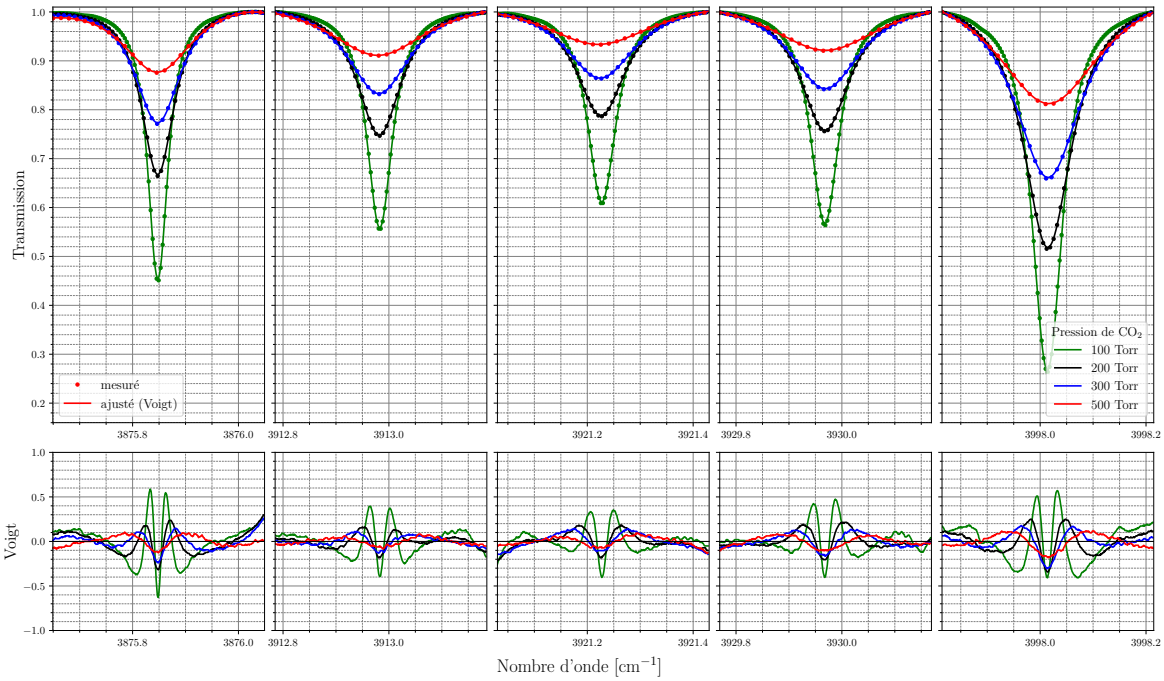


FIGURE 5.12 – Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de D_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm.

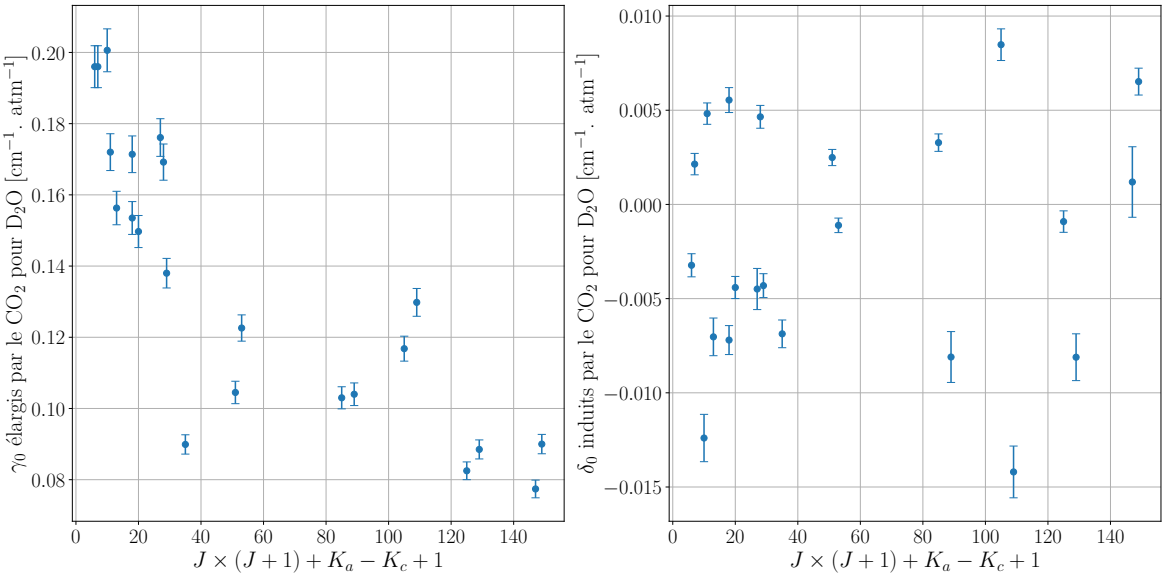


FIGURE 5.13 – Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de D_2O dans la région 2,7 µm (profil de Voigt).

La même approche a été appliquée dans la région à 2,34 µm (Figures 5.14 et 5.15). Cette région recouvre partiellement, en bord de domaine, la région à 2,7 µm. En pratique, la plupart des raies de D_2O ajustées à 2,34 µm sont donc communes avec celles déjà étudiées à 2,7 µm, seules deux nouvelles transitions étant réellement ajoutées dans cette région. Les valeurs des paramètres collisionnels obtenues pour les mêmes transitions dans les deux domaines spectraux sont par ailleurs en accord aux incertitudes numériques près, ce qui confirme la cohérence des mesures entre régions.

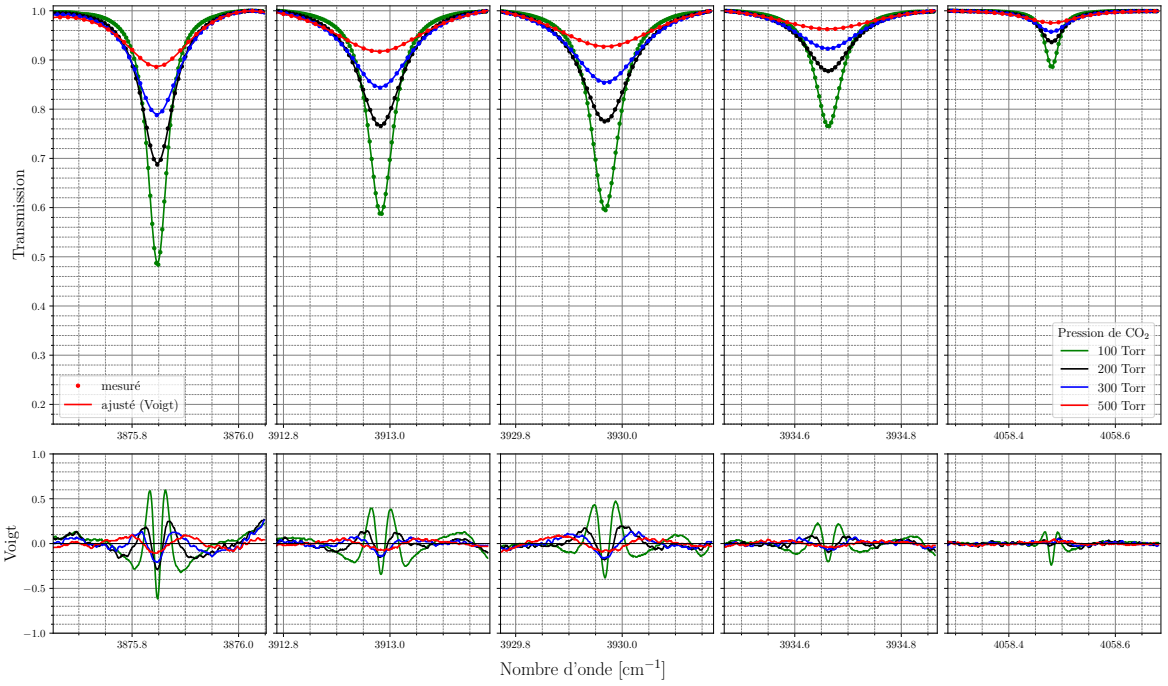


FIGURE 5.14 – Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de D_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm.

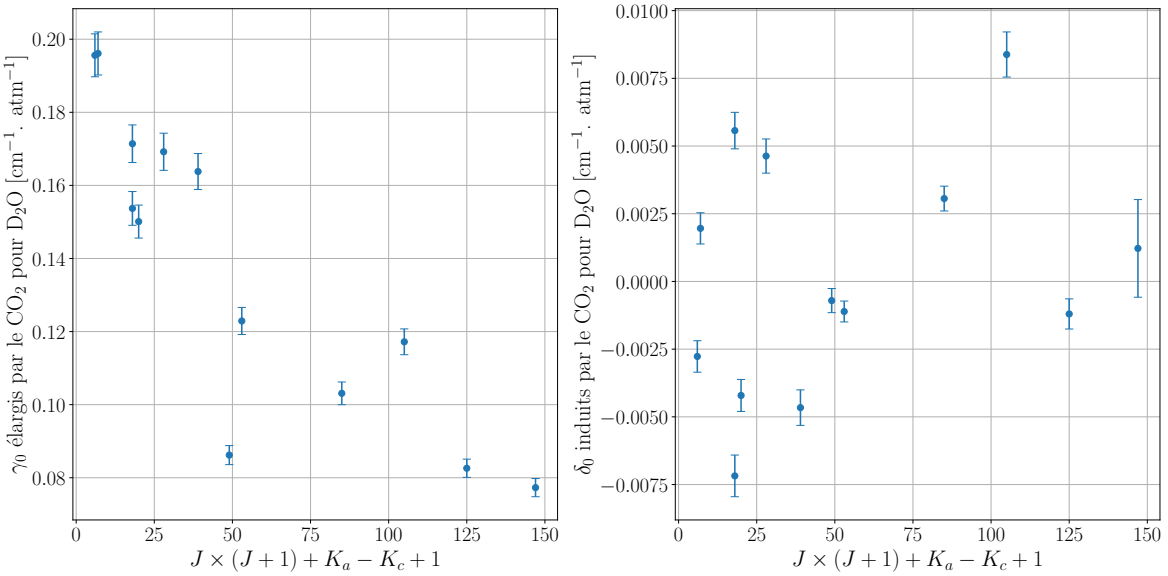


FIGURE 5.15 – Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de D_2O dans la région 2,34 µm (profil de Voigt).

Enfin, dans la région spectrale à 1,18 µm, les seules transitions de D_2O accessibles se situent à l'extrémité de la bande passante du filtre utilisé, où le rapport signal sur bruit est médiocre. Les ajustements sont donc associés à des incertitudes importantes, comme on peut le voir sur la Figure 5.16. La Figure 5.17 présente la distribution des largeurs et décalages mesurés pour les 11 transitions finalement retenues dans cette

région.

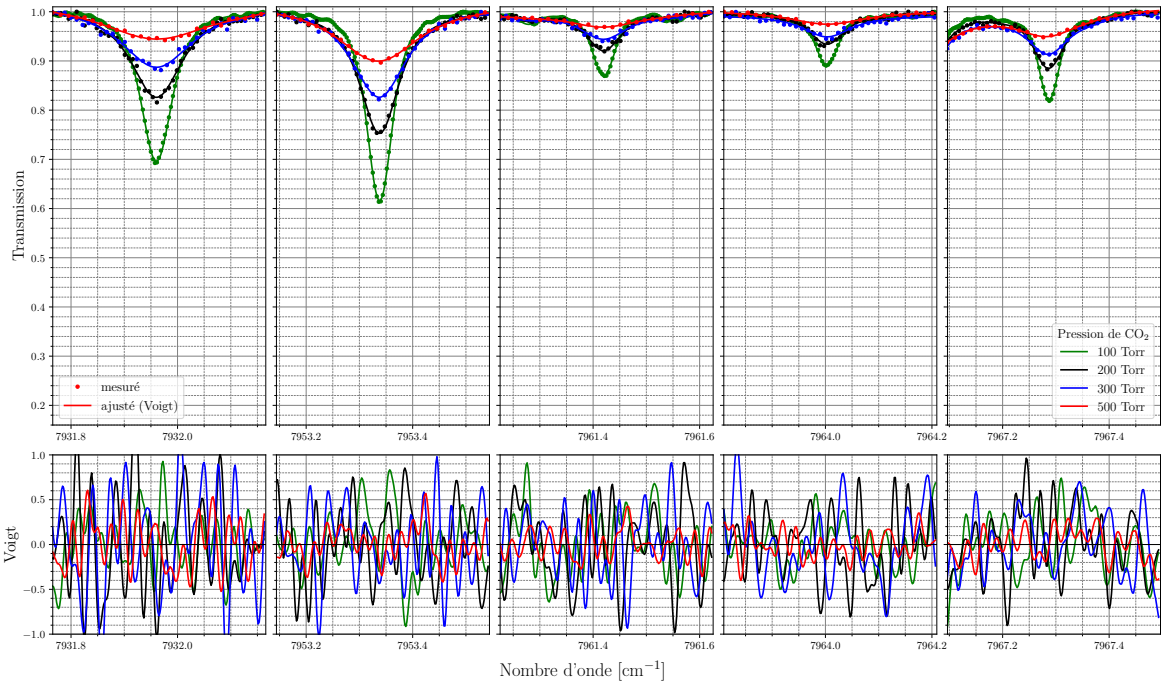


FIGURE 5.16 – Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de D_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm.

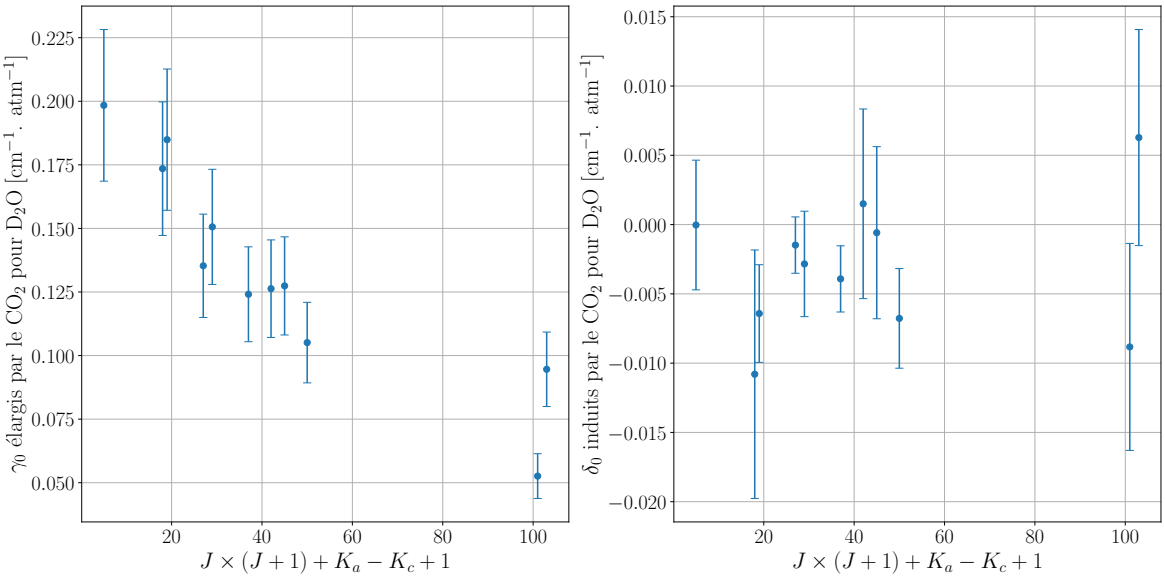


FIGURE 5.17 – Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de D_2O dans la région 1,18 µm (profil de Voigt).

Conclusion

Au total, les paramètres collisionnels par CO_2 ont été déterminés pour 144 transitions de HDO et 35 transitions de D_2O. Cet ensemble de nouvelles données expérimentales constitue désormais une base solide pour l'amélioration des potentiels d'interaction moléculaire des systèmes collisionnels HDO-CO_2 et D_2O-CO_2. Il permettra d'affiner significativement les calculs théoriques, et donc de fournir des paramètres collisionnels fiables pour un nombre bien plus large de transitions que celles mesurées ici.

Ces avancées sont essentielles pour la modélisation spectroscopique de HDO dans les atmosphères planétaires riches en CO_2, où une description précise des interactions collisionnelles conditionne directement les estimations d'abondance. Un article dédié aux résultats obtenus pour le système HDO-CO_2 dans la région à 2,7 µm est actuellement en préparation.

Conclusion de la première partie

Cette première partie a présenté l'ensemble des éléments théoriques, instrumentaux et méthodologiques nécessaires à la détermination des paramètres collisionnels de la vapeur d'eau par CO_2. Après avoir rappelé les bases de la spectroscopie moléculaire et les différents profils de raie employés pour décrire les interactions collisionnelles, nous avons décrit le spectromètre infrarouge à transformée de Fourier ainsi que les protocoles expérimentaux mis en œuvre pour l'enregistrement de spectres haute résolution en laboratoire.

Les procédures d'ajustement multispectre ont permis de déterminer les paramètres collisionnels par CO_2 pour un ensemble de transitions de H_2O. Ces résultats, publiés dans deux articles parus dans *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, ont conduit à l'amélioration du potentiel intermoléculaire dédié et à la génération d'une liste de paramètres collisionnels calculés, désormais directement exploitable dans les modèles de transfert radiatif appliqués aux atmosphères dominées par le CO_2.

Dans un second temps, les paramètres collisionnels du système HDO-CO_2 ont été déterminés. À l'instar du système H_2O-CO_2, ces données serviront à l'amélioration du potentiel intermoléculaire correspondant et permettront d'établir une liste calculée similaire pour HDO.

L'ensemble des résultats présentés dans cette première partie fournit les données expérimentales essentielles pour la modélisation des atmosphères riches en CO_2, et en particulier pour obtenir des estimations fiables de la vapeur d'eau et de ses isotopologues deutérés.

Deuxième partie

Modélisation par transfert radiatif : application à l'atmosphère de la planète Vénus

Introduction de la seconde partie

La seconde partie de ce travail porte sur l'application des paramètres collisionnels déterminés précédemment à la modélisation par transfert radiatif de l'atmosphère de Vénus. Cette étape est essentielle pour interpréter les observations spectrales et mieux comprendre les processus en jeu dans cette atmosphère. Les modèles de transfert radiatif permettent de modéliser les interactions entre le rayonnement et les différentes couches atmosphériques, en intégrant les conditions de pression, de température et de composition chimique.

Cette partie débute par une mise en contexte sur le rôle clé de la molécule H_2O dans l'étude du système solaire, suivie d'une présentation de la planète Vénus et des différentes missions spatiales qui l'ont explorée. Ensuite, les principes du transfert radiatif ainsi que les outils de modélisation utilisés sont détaillés. Enfin, l'analyse des résultats de simulation met en évidence l'impact des paramètres collisionnels sur les inversions spectrales de la vapeur d'eau, dans la perspective des futures observations de l'instrument VenSpec-H à bord de la mission EnVision.

Chapitre 6

L'eau dans le système solaire

Introduction

La Terre est actuellement le seul lieu connu où l'eau liquide existe en permanence et en abondance à sa surface. Elle est également présente dans son atmosphère sous forme de vapeur d'eau, ainsi qu'aux pôles et sur les hauts sommets montagneux sous forme de glace. Cependant, la Terre n'est pas le seul corps du système solaire à contenir de l'eau.

Des traces de vapeur d'eau sont observées dans les atmosphères de Vénus [64, 65, 66, 67] et de Mars [68, 69, 70, 71]. Cette dernière renferme également de la glace d'eau à ses pôles [72, 73], ainsi que dans ses nuages [74, 75]. Par ailleurs, des preuves géologiques [76, 77, 78] indiquent qu'il y a plusieurs milliards d'années, de l'eau liquide s'écoulait à la surface martienne.

De la glace d'eau a aussi été détectée dans les cratères polaires en ombre permanente de la Lune [79, 80, 81, 82] et de Mercure [83, 84, 85]. Au-delà des planètes telluriques, d'autres corps du système solaire contiennent de grandes quantités d'eau, notamment les comètes [86, 87], Pluton [88], et les lunes glacées des planètes géantes, telles qu'Europe [89, 90] ou Encelade [91]. Certaines de ces lunes pourraient même abriter des océans sous-glaciaires [92], offrant potentiellement des environnements favorables à des processus similaires à ceux ayant conduit à l'apparition de la vie sur Terre [93, 94, 95].

Dans ce chapitre, nous présentons d'abord le contexte cosmique de l'abondance de l'eau, puis les grandes lignes de la formation du système solaire. Nous introduisons ensuite le rôle central du rapport isotopique deutérium/hydrogène (D/H), qui constitue aujourd'hui l'un des principaux traceurs de l'origine et de l'évolution de l'eau dans le système solaire.

6.1 Origine de l'eau

6.1.1 Abondance atomique dans l'Univers

Après le Big Bang, il fallut attendre quelques centaines de milliers d'années pour que l'Univers se refroidisse suffisamment pour permettre la recombinaison des protons et des électrons, formant les premiers atomes : principalement de l'hydrogène (H), mais aussi de l'hélium (He) et, en proportions bien plus faibles, du lithium (Li) issus de la nucléosynthèse primordiale [96]. Sous l'effet de la gravitation, ces atomes légers se regroupèrent en surdensités qui, au bout de quelques centaines de millions d'années, devinrent suffisamment massives pour engendrer des conditions de pression et de température favorables à l'initiation de la fusion nucléaire.

La nucléosynthèse stellaire qui s'ensuivit permit la formation d'éléments plus lourds, jusqu'au fer (Fe), au sein des étoiles de différentes masses [97, 98]. Les éléments encore plus massifs, tels que l'or (Au) ou l'uranium (U), nécessitent des énergies bien plus élevées, accessibles lors des phases finales de vie des étoiles massives (supernovae) et dans d'autres environnements extrêmes (par exemple les fusions d'étoiles à neutrons), où se produisent les différents processus de capture de neutrons.

Après 13,8 milliards d'années d'évolution cosmique et plusieurs générations d'étoiles, l'Univers reste dominé par l'hydrogène et l'hélium. Il contient néanmoins une fraction non négligeable d'éléments plus lourds, appelés *métaux* en astrophysique. Parmi ceux-ci, l'oxygène (O), le carbone (C), le néon (Ne) et le fer (Fe) comptent parmi les éléments les plus représentés dans le milieu interstellaire. Leur distribution, héritée de la nucléosynthèse stellaire, est illustrée par les abondances solaires de référence [99, 100] et la Figure 6.1 (tracée à partir des valeurs de [100]).

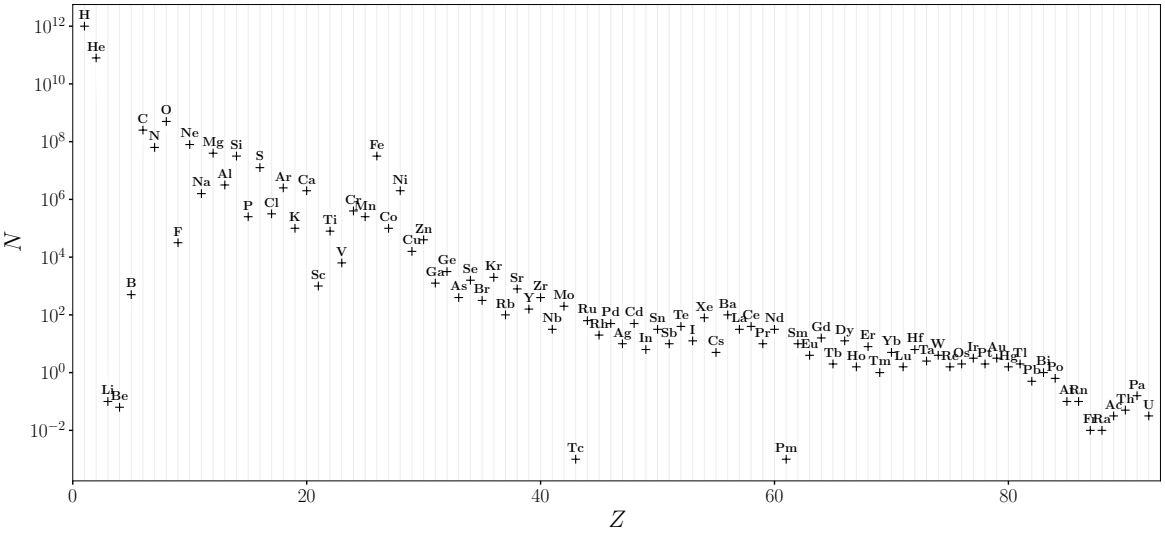


FIGURE 6.1 – Abondances des différents éléments dans l'Univers, en fonction du numéro atomique Z

6.1.2 Abondance moléculaire dans l'Univers

Les abondances atomiques décrites précédemment contrôlent directement la composition moléculaire du milieu interstellaire. La très forte prédominance de l'hydrogène (H) et de l'hélium (He), associée à la présence non négligeable d'éléments plus lourds issus de la nucléosynthèse stellaire, définit ainsi le cadre général de la chimie interstellaire [101]. Parmi ces éléments dits « lourds », l'oxygène (O), troisième élément le plus abondant de l'Univers, occupe une place centrale. Sa forte abondance résulte de sa production très efficace dans les étoiles massives, où les réactions de capture α transforment les noyaux d'hélium en noyaux d'oxygène, tandis que sa grande électronégativité lui confère une réactivité chimique élevée. D'autres éléments comme le carbone (C), le silicium (Si) ou le magnésium (Mg) jouent également un rôle important dans l'édification des phases solides et des molécules volatiles.

Si l'on prend l'exemple du système solaire, il y a environ 4,6 milliards d'années, la composition du nuage protosolaire devait être proche de celle du milieu interstellaire local : un mélange dominé par H et He, auquel s'ajoute une fraction plus faible d'éléments lourds, en particulier l'oxygène, le carbone, le silicium et le magnésium [102, 103]. Une partie de ces éléments lourds est rapidement piégée dans des phases réfractaires : par exemple, le silicium et le magnésium se combinent préférentiellement pour former des silicates, comme l'olivine [1] ($(Fe, Mg)_2SiO_4$), plutôt que des oxydes simples [104]. Ce premier verrouillage fixe une partie du budget en oxygène dans les solides minéraux.

Le reste de l'oxygène et du carbone se répartit alors entre différentes espèces volatiles, principalement H_2O, CO et CO_2. Dans les régions froides des nuages moléculaires denses et des disques protoplanétaires, les conditions physico-chimiques (température, densité, flux UV, grains de poussière) favorisent l'hydrogénation et la formation de glaces d'eau sur les grains, tandis que le monoxyde de carbone (CO) et le dioxyde de carbone (CO_2) constituent d'autres réservoirs importants d'oxygène et de carbone [105][106]. Dans de telles conditions, l'eau tend à devenir le principal constituant des glaces, les autres volatils oxygénés ne représentant qu'une fraction secondaire.

Cette domination est également visible lorsque l'on considère les espèces hydrogénées du carbone et de l'azote : le méthane (CH_4) et l'ammoniac (NH_3), bien qu'importants chimiquement, restent en général moins abondants que l'eau dans ces environnements [105][107]. Cette hiérarchie découle des abondances relatives en éléments (H, O, C, N) ainsi que des chemins réactionnels les plus favorables dans les conditions du milieu interstellaire et des disques protoplanétaires.

Ainsi, lorsqu'on considère à la fois la distribution des éléments lourds entre phases minérales et volatiles, puis la répartition de l'oxygène au sein de ces volatils, l'eau (H_2O) apparaît naturellement comme l'une des molécules polyatomiques les plus abondantes

1. L'olivine est l'un des principaux minéraux constituant le manteau des planètes telluriques et se retrouve également dans certaines météorites.

de l'Univers, immédiatement après le dihydrogène (H_2) [105].

6.1.3 Formation du système solaire

Le Soleil s'est formé suite à l'effondrement gravitationnel d'un nuage de gaz et de poussières issu d'une nébuleuse, vestige d'une précédente génération d'étoiles, dont la composition chimique était similaire à celle décrite ci-dessus. Près du cœur de ce nuage, là où l'étoile naissante prenait forme, les températures élevées favorisaient la présence de silicates et de fer sous forme de poussières solides, accompagnés de gaz tels que H_2 et He, ainsi que de traces de vapeur d'eau, de méthane (CH_4) et d'ammoniac (NH_3) [108].

Dans les régions plus externes du nuage, où les températures étaient beaucoup plus basses, des glaces de H_2O, de CH_4 et de NH_3 se formèrent en abondance, s'ajoutant aux poussières solides silicatées et ferreuses. Ces matériaux constituèrent les briques élémentaires à l'origine de la formation des planètes et de leurs satellites. À proximité du Soleil, la chaleur intense générée par l'accrétion favorisa la formation de planètes rocheuses, composées principalement de silicates et de fer, mais presque totalement dépourvues d'eau. Plus loin, se formèrent les planètes géantes : leurs cœurs, riches en glaces d'eau, d'ammoniac, de méthane et en composés silicatés et ferreux, captèrent de grandes quantités d'hydrogène et d'hélium, devenant ainsi dominés par ces gaz [108].

Des modèles dynamiques suggèrent ensuite que Jupiter et Saturne ont migré au cours de l'histoire primitive du système solaire, d'abord vers l'intérieur puis vers l'extérieur du disque, modifiant profondément l'architecture orbitale des petits corps [109, 110]. Lorsqu'elles atteignirent une résonance orbitale 3 :2, leur migration vers l'extérieur aurait déstabilisé les orbites des corps glacés du système externe. Certains de ces objets furent alors projetés vers le système interne, où ils bombardèrent les planètes rocheuses, leur apportant une fraction significative de l'eau que nous y observons aujourd'hui. Ce scénario est cohérent avec l'existence d'un transport radial efficace dans le disque protoplanétaire, entraînant un mélange important entre les réservoirs d'eau de la ceinture d'astéroïdes et ceux des zones plus externes.

Les grandes étapes de la formation du système solaire sont représentées schématiquement sur la Figure 6.2, adaptée de [108].

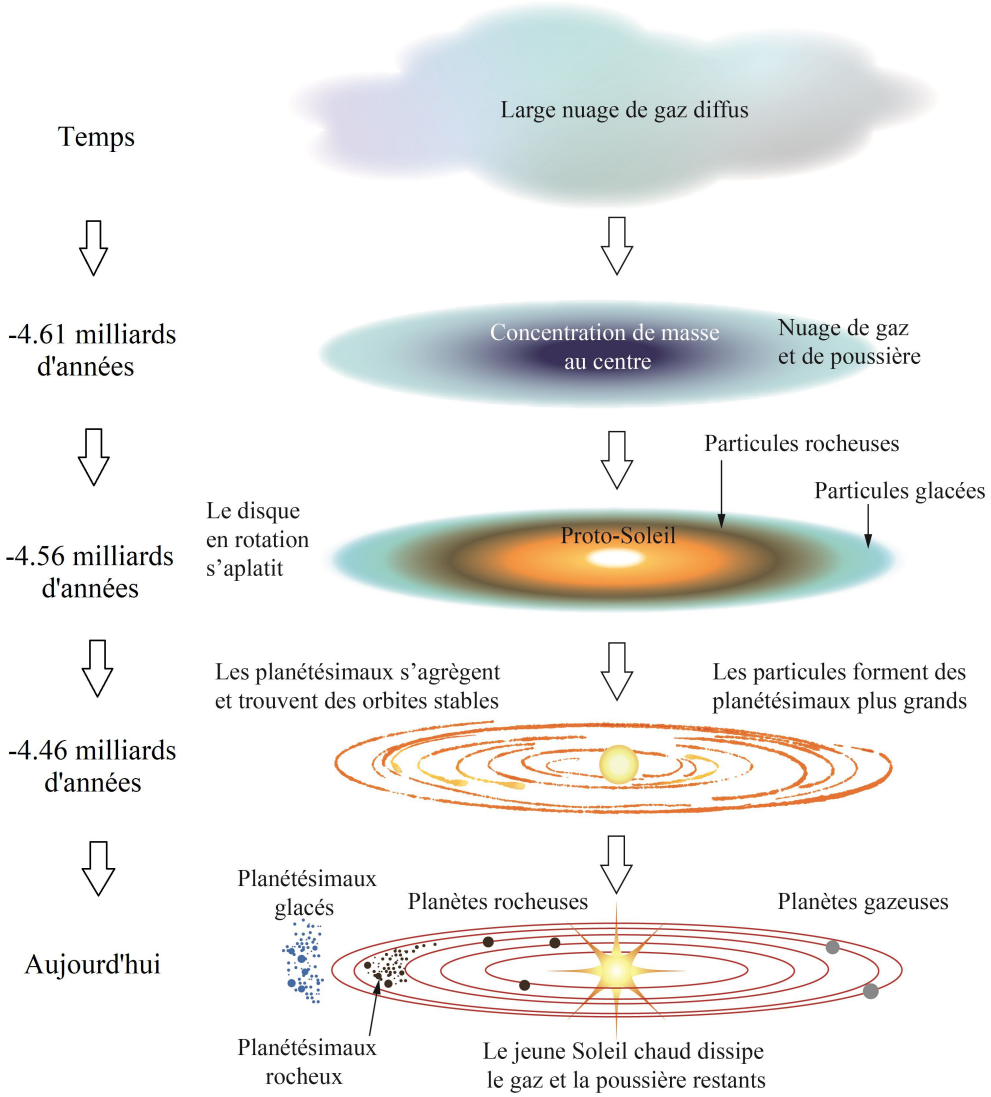


FIGURE 6.2 – Schématisation de la formation du système solaire avec l'estimation de l'échelle de temps

6.2 Rapport isotopique D/H

En raison de son abondance dans le système solaire, la molécule d'eau (H_2O) constitue un traceur essentiel pour reconstruire la formation et l'évolution des corps planétaires. L'un des outils les plus puissants repose sur l'étude du rapport isotopique deutérium / hydrogène (D/H), déduit des abondances relatives entre l'isotopologue principal $H_2^{16}O$ et l'isotopologue deutéré HDO. Ce rapport, sensible aux conditions physico-chimiques de formation et aux processus atmosphériques ultérieurs, sert d'archive isotopique de l'histoire de l'eau dans le système solaire [111, 112].

6.2.1 Définition du rapport D/H à partir de H_2O et HDO

Fondamentalement, le rapport isotopique deutérium/hydrogène est défini comme

$$\left(\frac{D}{H}\right) = \frac{N(^2\mathrm{H})}{N(^1\mathrm{H})}, \tag{6.2.1}$$

où $N(^2\mathrm{H})$ et $N(^1\mathrm{H})$ désignent respectivement les nombres totaux d'atomes de deutérium et d'hydrogène.

Dans le cas de la vapeur d'eau, il est d'usage d'estimer ce rapport à partir des abondances des isotopologues H_2O et HDO. Une molécule H_2O contient deux atomes d'hydrogène, tandis que HDO n'en contient qu'un seul. En supposant que le deutérium reste un isotope minoritaire (D $\ll$ H) et que la distribution isotopique est statistique, on obtient l'approximation couramment utilisée :

$$\left(\frac{D}{H}\right) \simeq \frac{1}{2}\,\frac{N(\mathrm{HDO})}{N(\mathrm{H_2O})}. \tag{6.2.2}$$

Le facteur 1/2 traduit le fait que deux sites hydrogène sont disponibles dans H_2O. Ainsi, la mesure spectroscopique du rapport HDO/H_2O fournit un accès direct au rapport isotopique D/H de l'eau [111].

Il est également fréquent d'exprimer D/H sous forme différentielle par rapport au standard terrestre VSMOW (*Vienna Standard Mean Ocean Water*) :

$$\delta D = \left[\frac{(D/H)_{\text{échantillon}}}{(D/H)_{\text{VSMOW}}} - 1\right] \times 1000, \tag{6.2.3}$$

en ‰, avec $(D/H)_{\text{VSMOW}} \simeq 1.56 \times 10^{-4}$ [113]. Par convention, $\delta D = 0$ pour l'eau des océans terrestres.

6.2.2 Processus contrôlant le rapport D/H dans le système solaire

Le rapport D/H observé aujourd'hui dans les planètes, les météorites et les petits corps est l'aboutissement d'une histoire complexe comprenant à la fois des processus de formation dans le disque protoplanétaire et des mécanismes d'évolution atmosphérique, thermique ou géologique propres à chaque corps [111, 114].

Fractionnement dans le nuage moléculaire et le disque protoplanétaire

Dans les régions froides du disque ($T \lesssim 50$ K), les réactions d'échange isotopique entre H_2 et ses isotopologues favorisent massivement l'incorporation du deutérium dans les molécules d'eau. Les glaces formées dans ces environnements affichent alors des D/H

nettement plus élevés que le gaz du disque, qui conserve une valeur faible appelée valeur protosolaire ($\sim 2 \times 10^{-5}$) [114, 115]. À l'inverse, dans les régions internes chaudes, l'eau tend à se rééquilibrer isotopiquement avec le gaz riche en H_2, ce qui abaisse son D/H. La distribution radiale du rapport isotopique reflète donc le gradient de température du disque ainsi que le degré de mélange turbulent qui homogénéise partiellement ces hétérogénéités [111].

Évolution atmosphérique et interactions avec la surface

Une fois les planètes formées, le rapport D/H évolue principalement sous l'effet de la photodissociation de la vapeur d'eau et de l'échappement atmosphérique. Les photons UV dissocient H_2O et HDO, produisant des atomes d'hydrogène et de deutérium dans la haute atmosphère. L'hydrogène, plus léger, possède une vitesse thermique plus élevée et s'échappe plus facilement vers l'espace. Ce processus entraîne un enrichissement progressif du réservoir résiduel en deutérium. Il constitue la clé de l'interprétation des valeurs élevées observées sur Vénus et Mars [116, 117].

D'autres fractionnements plus modestes interviennent lors des changements de phase (condensation, sublimation, dépôt de givre, formation de glace) [118], et lors de processus géologiques comme l'altération aqueuse ou le dégazage volcanique [119].

Ces mécanismes montrent que le rapport D/H évolue au fil du temps sous l'effet des processus physiques et géochimiques qui modifient l'eau, depuis le disque protoplanétaire jusqu'aux périodes plus récentes [111].

6.2.3 Distribution et comparaison du rapport D/H dans le système solaire

Les mesures du rapport isotopique D/H au sein du système solaire révèlent une variabilité significative, reflet à la fois des conditions de formation des corps et de leur évolution ultérieure. Le gaz du disque protosolaire, échantillonné aujourd'hui dans les atmosphères profondes de Jupiter et Saturne, possède un rapport D/H d'environ 2×10^{-5} [114, 115]. En comparaison, l'eau terrestre est beaucoup plus enrichie, avec $(D/H) = 1,56 \times 10^{-4}$, soit un facteur d'environ huit par rapport à la valeur protosolaire. Les chondrites carbonées présentent des rapports proches de celui de la Terre, suggérant une contribution significative de ces astéroïdes à l'inventaire primordial de l'eau terrestre [112].

Les comètes présentent une large gamme de valeurs, allant de $1,5$ à $6,5 \times 10^{-4}$. Cette variabilité traduit des conditions de formation très froides, favorisant un enrichissement marqué en deutérium. Elle joue un rôle essentiel dans les discussions actuelles sur la part éventuelle des comètes dans l'apport d'eau à la Terre primitive [111, 120, 121].

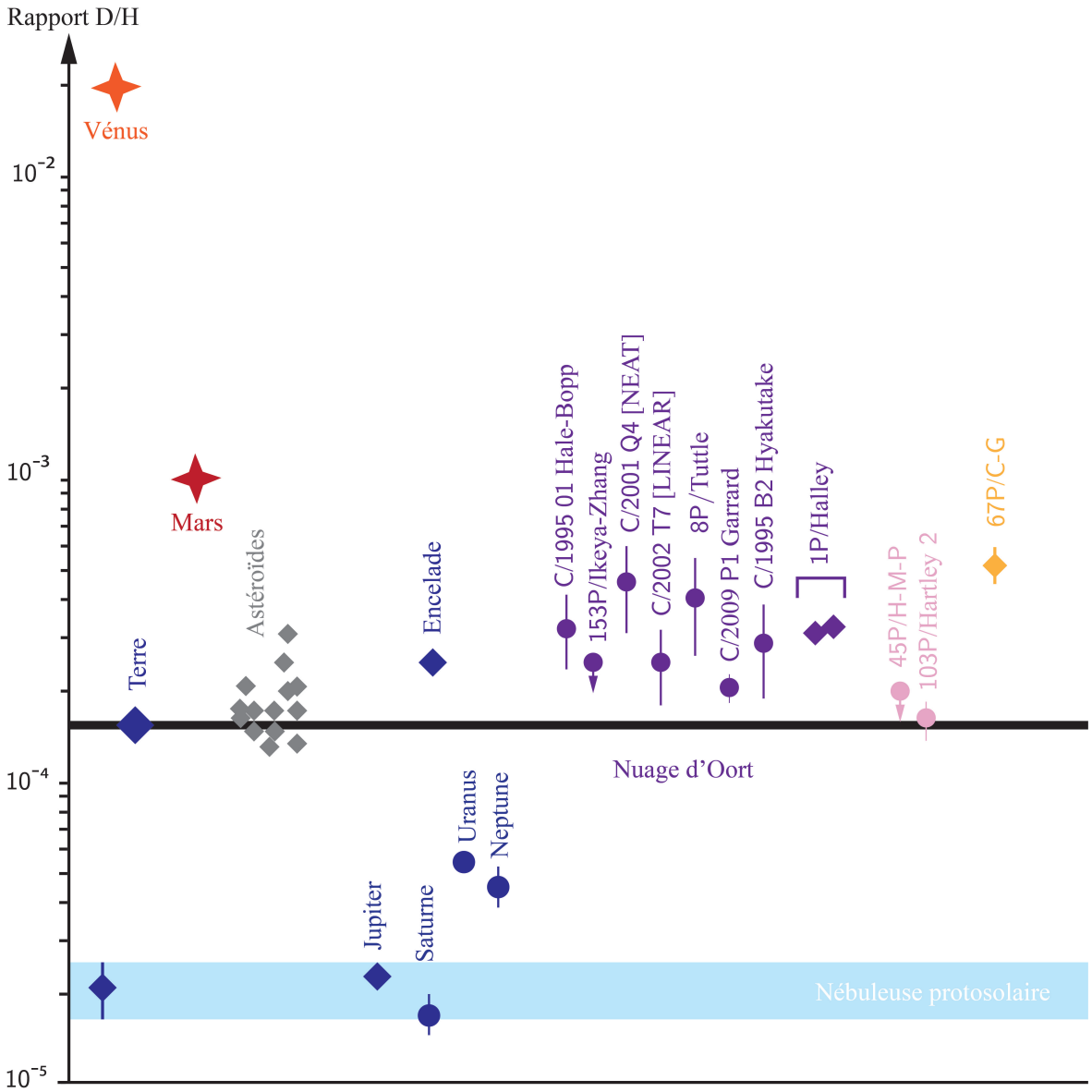


FIGURE 6.3 – Comparaison des rapports isotopiques D/H pour différents corps du système solaire. En orange et rouge, respectivement, Vénus et Mars présentent un enrichissement isotopique marqué par rapport à la Terre.

Les planètes telluriques offrent des situations contrastées. L'atmosphère de Vénus est aujourd'hui fortement enrichie (facteur ~ 100 par rapport à la Terre), indiquant une perte massive d'eau au cours du temps [116]. Sur Mars, l'enrichissement est plus modéré (facteur ~ 5–6 par rapport à la Terre), mais témoigne également d'une perte progressive d'eau depuis l'époque ancienne [117]. Ces signatures isotopiques sont étroitement liées aux processus de photodissociation et d'échappement atmosphérique.

La Figure 6.3 (inspirée d'une figure de Altwegg *et al.* (2019) [122]) rassemble les rapports D/H mesurés pour un ensemble de corps du système solaire. Vénus et Mars se distinguent par leurs enrichissements élevés, tandis que la Terre, les chondrites carbonées et certains astéroïdes présentent des valeurs proches les unes des autres. Cette

cohérence entre les réservoirs internes est compatible avec une distribution isotopique initialement relativement homogène, suivie d'évolutions propres à chaque planète [112].

Enfin, l'étude du D/H s'étend désormais au-delà du système solaire. Les observations spectroscopiques dans l'infrarouge moyen et lointain, notamment grâce au *James Webb Space Telescope*, permettent de détecter les signatures isotopiques de HDO et CH_3D dans certaines atmosphères exoplanétaires et de naines brunes [123]. Ces nouvelles mesures ouvrent la voie à une approche comparative de la formation et de l'évolution des atmosphères planétaires dans un contexte galactique plus large.

Conclusion

L'eau est un constituant majeur du système solaire et un élément fondamental pour retracer l'évolution des corps planétaires. Présente sous forme liquide, solide ou vapeur sur la Terre, elle existe également sous forme de glace ou de traces atmosphériques sur d'autres objets tels que Vénus, Mars, la Lune, Mercure, ou encore les lunes glacées des planètes géantes. L'étude de ses isotopologues, en particulier H_2O et HDO, offre un outil puissant pour caractériser ses réservoirs et leur évolution.

Le rapport isotopique D/H constitue, à ce titre, un indicateur robuste de l'origine et de l'histoire de l'eau dans le système solaire. Sa comparaison entre les différents corps (planètes telluriques, comètes, chondrites carbonées ou géantes gazeuses) permet d'identifier les mécanismes ayant façonné les réservoirs d'eau : conditions de formation dans le disque protoplanétaire, mélanges dynamiques lors de l'assemblage des planètes, et processus d'échappement atmosphérique. L'enrichissement marqué observé dans les atmosphères de Vénus et de Mars révèle des pertes d'eau importantes au cours du temps, tandis que la similarité entre l'eau terrestre et celle de certaines chondrites carbonées suggère une origine commune au sein du système solaire interne.

Dans la suite de ce manuscrit, nous nous concentrerons sur le cas de Vénus, dont l'atmosphère dominée par le CO_2 et fortement enrichie en deutérium constitue un cadre privilégié pour étudier les mécanismes d'échappement atmosphérique et reconstruire l'histoire de l'eau sur les planètes telluriques.

Chapitre 7

Vénus et l'exploration spatiale

Introduction

Étant donné que l'étude de l'impact des nouveaux paramètres de raie de H_2O élargies par CO_2 se fera en modélisant l'atmosphère de Vénus, nous allons, dans ce chapitre, nous attarder à décrire notre voisine planétaire. Après quelques généralités et comparaisons avec la Terre, nous nous focaliserons sur son atmosphère. Nous évoquerons ensuite quelques-unes des missions spatiales vénusiennes qui ont fourni, il y a une cinquantaine d'années, les premières photographies de la surface de Vénus. Enfin, nous présenterons les missions spatiales vénusiennes menées récemment, ainsi que celles à venir et actuellement en préparation.

7.1 Généralités sur Vénus

Vénus est la deuxième planète du système solaire et est souvent surnommée « sœur jumelle » de la Terre, en raison de sa taille et de sa composition globalement similaires à celles de notre planète. La Table 7.1, issue de [124], récapitule différentes caractéristiques de Vénus, ainsi que de la Terre et de Mars, afin de pouvoir les comparer. Vénus possède ainsi un diamètre d'environ 95 % celui de la Terre, et une masse représentant environ 81 % de celle de notre planète. Sa gravité de surface, d'une valeur de 8,87 m/s^2, est également proche de celle de la Terre.

Cependant, malgré ces similitudes, Vénus présente des conditions atmosphériques extrêmes qui la rendent radicalement différente. Deux photographies prises dans l'ultraviolet et dans l'infrarouge sont respectivement présentées aux Figures 7.1 et 7.2, où l'on peut observer la présence d'une atmosphère très dense.

La période orbitale de Vénus est de 225 jours terrestres, ce qui signifie qu'une année sur Vénus dure environ sept mois terrestres. Toutefois, sa rotation sur elle-même est particulièrement lente et prend 243 jours terrestres, ce qui fait que la durée d'une

journée sidérale sur Vénus est plus longue que son année. De plus, la rotation de Vénus est rétrograde, c'est-à-dire qu'elle s'effectue dans le sens opposé à celui des autres planètes du système solaire.

Ce phénomène est souvent expliqué par la collision de Vénus avec un autre corps lors de la formation du système solaire, collision qui aurait renversé l'axe de rotation de la planète et provoqué son état actuel de rotation rétrograde [125]. Une autre hypothèse invoque un ralentissement progressif de sa rotation jusqu'à devenir nulle, puis négative, sous l'effet du couple exercé par sa dense atmosphère et des marées thermiques associées [126]. Dans tous les cas, son inclinaison axiale très faible (environ 3 degrés) lui assure l'absence quasi totale de variations saisonnières.

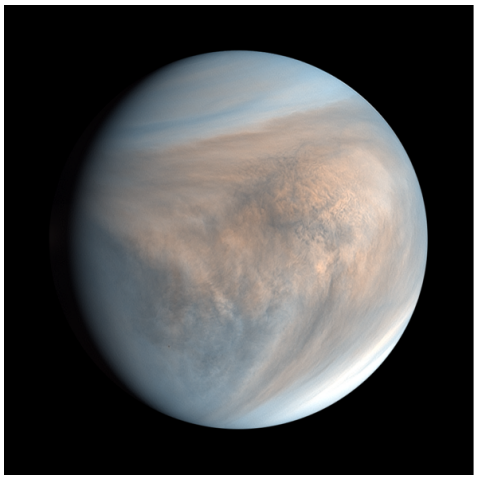


FIGURE 7.1 – Image dans l'UV du côté jour de Vénus réalisée en 2016 par la sonde japonaise Akatsuki. © JAXA



FIGURE 7.2 – Image dans l'IR du côté nuit de Vénus réalisée en 2016 par la sonde japonaise Akatsuki. © JAXA

7.2 L'atmosphère de Vénus

7.2.1 Composition

L'atmosphère de Vénus est composée, à l'instar de l'atmosphère de Mars et de l'atmosphère primordiale de la Terre [127], d'une très large majorité de dioxyde de carbone, d'un peu d'azote et d'autres gaz sous forme de traces, comme on peut le voir dans la Table 7.2, inspirée de [124]. La quantité très importante de CO_2, un gaz à effet de serre fortement absorbant dans l'infrarouge, impose à l'atmosphère vénusienne des conditions de pression et de température extrêmes.

À la surface, la pression atmosphérique est de l'ordre de 92 atm, soit l'équivalent de la pression à environ 900 m de profondeur sous l'océan sur Terre, et la température moyenne de surface avoisine 460 °C. Bien sûr, les conditions de pression et de tempé-

Données astronomiques	**Vénus**	**Terre**	**Mars**
Distance moyenne au Soleil (10^8 km)	1,082	1,496	2,2794
Distances solaires comparatives	0,723	1	1,524
Période orbitale (années terrestres)	0,615	1	1,881
Période de rotation (heures)	5832,24	23,9345	24,6229
Périodes de rotation comparatives	243	1	1,029
Longueur comparée du jour solaire	117	1	1,026
Longueur comparée de l'année	0,615	1	1,88
Excentricité orbitale	0,0068	0,0167	0,0934
Excentricités comparatives	0,412	1	5,471
Obliquité (degrés)	177,36	23,45	23,98
Obliquités comparatives	0,113	6,676	6,653
Rayon équatorial (km)	6052	6378	3397
Rayon relatif	0,95	1	0,53
Masse (10^{24} kg)	4,87	5,97	0,642
Masse relative	0,816	1	0,107
Densité moyenne (kg/m^3)	5240	5500	3940
Densité relative	0,950	1	0,714
Accélération de la gravité (m/s^2)	8,89	9,79	3,79
Gravité de surface comparative	0,877	1	0,274
Vitesse d'échappement relative	0,929	1	0,214
Constante solaire (kW/m^2)	2,62	1,38	0,59
Albédo de Bond	0,72	0,306	0,25
Apport net d'énergie (kW/m^2)	0,183	0,239	0,111
Température d'équilibre (K)	225,9	254,9	210,2

TABLE 7.1 – Données de base sur Vénus, avec la Terre et Mars pour comparaison. Les données proviennent majoritairement de VENUS III [124].

rature varient avec l'altitude, comme montré Figure 7.3, tracée à partir des données VIRA de Zasova *et al.* (2006) [128].

Espèces	Formule chimique	Vénus	Terre
Dioxyde de carbone	CO_2	96 %	0,03 %
Azote	N_2	3,5 %	77 %
Argon	Ar	0,007 %	0,93 %
Néon	Ne	0,0005 %	18 ppm
Vapeur d'eau	H_2O	30 ppm	∼1000 ppm
Vapeur d'eau deutérée	HDO	3 ppm	∼1 ppm
Dioxyde de soufre	SO_2	150 ppm	0,2 ppb
Sulfure de carbone	CS_2	4 ppm	0,5 ppb
Monoxyde de carbone	CO	40 ppm	120 ppb
Carbonyle	OCS	0,3 ppm	0,5 ppb
Chlorure d'hydrogène	HCl	0,5 ppm	< 0,1 ppb
Fluorure d'hydrogène	HF	0,005 ppm	< 0,1 ppb
Oxygène atomique	O	< 0,1 ppb	< 0,1 ppb
Hydroxyle	OH	< 0,1 ppb	< 0,1 ppb
Hydrogène atomique	H	< 0,1 ppb	< 0,1 ppb

TABLE 7.2 – Composition atmosphérique de Vénus (fractions molaires) et de la Terre pour comparaison. ppm = parties par million, ppb = parties par milliard. Les données proviennent majoritairement de VENUS III [124]. Les espèces O, OH et H sont des espèces atomiques ou radicalaires présentes principalement dans la haute atmosphère et dont les abondances peuvent varier fortement selon l'altitude et les conditions photochimiques.

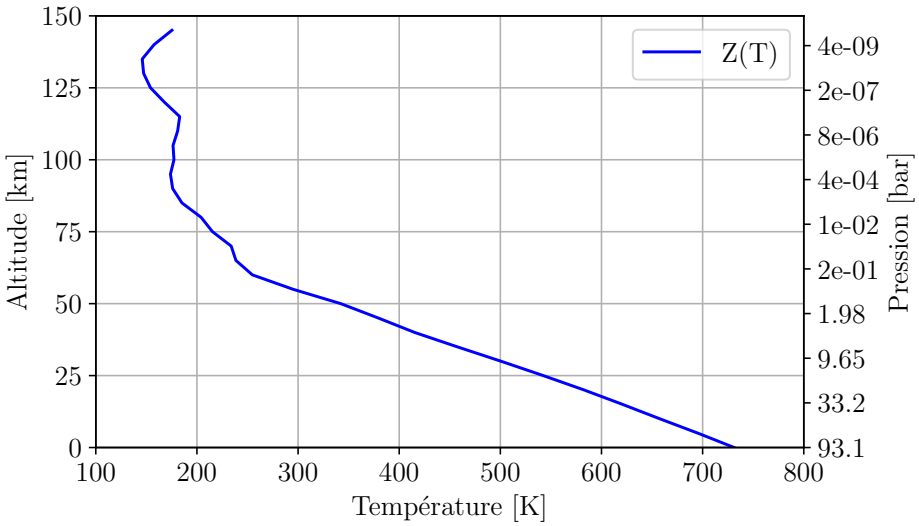


FIGURE 7.3 – Profil vertical de température en fonction de l'altitude dans l'atmosphère de Vénus, issu du modèle VIRA [128], pour une latitude de 50° et une heure solaire locale de 12 h.

On notera que, dans la très basse troposphère, le CO_2, à de telles pressions et tem-

pératures, se trouve dans un état supercritique [129]. Le profil pression–température de l'atmosphère de Vénus est représenté sur le diagramme de phase du CO_2 à la Figure 7.4, avec l'altitude indiquée tous les 10 km. On observe que ce profil se situe au-dessus du point critique du CO_2, mais à une distance notable de celui-ci. Ainsi, bien que le CO_2 soit dans le domaine supercritique dans la basse atmosphère de Vénus, ses propriétés thermodynamiques restent plus proches de celles d'un gaz dense que d'un liquide.

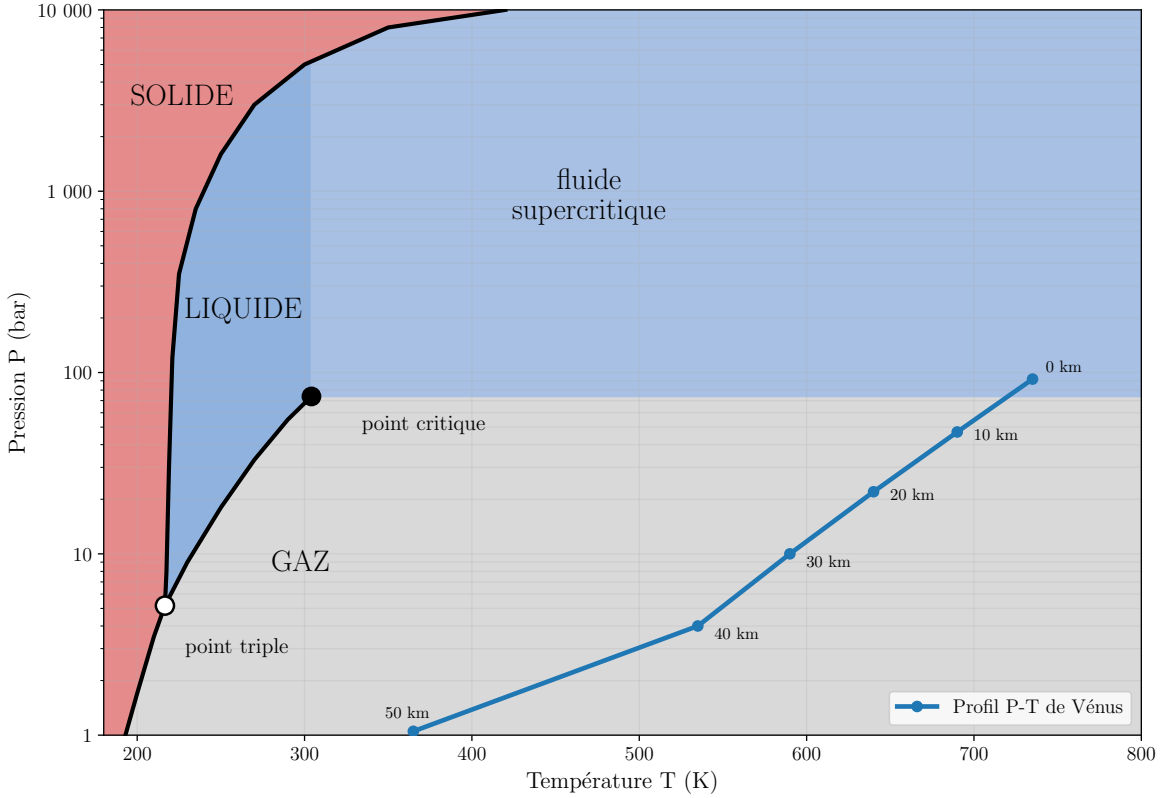


FIGURE 7.4 – Diagramme de phase du CO_2. Le profil pression–température de l'atmosphère de Vénus (points bleus) est également représenté, avec l'altitude indiquée tous les 10 km. On constate que ce profil traverse le domaine supercritique tout en restant relativement éloigné du point critique du CO_2.

7.2.2 Structure

La partie la plus basse de l'atmosphère où la température diminue avec l'altitude est appelée troposphère et s'étend entre la surface et environ 45 km d'altitude. On trouve ensuite une couche nuageuse extrêmement dense et opaque, segmentée en plusieurs sous-couches entre 45 et 65 km d'altitude environ. Celle-ci est composée d'aérosols, principalement de particules soufrées et de gouttelettes d'acide sulfurique, qui empêchent l'observation de la surface de Vénus depuis l'espace dans le domaine visible. Ces nuages réfléchissent près de 70 % de la lumière solaire, ce qui fait de Vénus le troisième objet le plus lumineux dans notre ciel, après le Soleil et la Lune.

Au-delà se situe la haute atmosphère, comprenant la mésosphère (environ 65 à

120 km) puis la thermosphère, où la densité moléculaire devient très faible. Un schéma de la structure atmosphérique de Vénus est présenté Figure 7.5.

Les nuages de Vénus jouent également un rôle clé dans la circulation atmosphérique de la planète. Les vents à haute altitude, qui peuvent atteindre des vitesses supérieures à 300 km/h [130], transportent les nuages autour de la planète en seulement 4 à 5 jours. Ce phénomène, appelé super-rotation, correspond à une circulation atmosphérique dont la vitesse dépasse largement celle de la rotation solide de la planète [131]. La super-rotation n'est toutefois pas propre à Vénus : elle est généralement associée aux corps en rotation lente et a également été observée sur Titan et prédite pour certaines atmosphères d'exoplanètes [132].

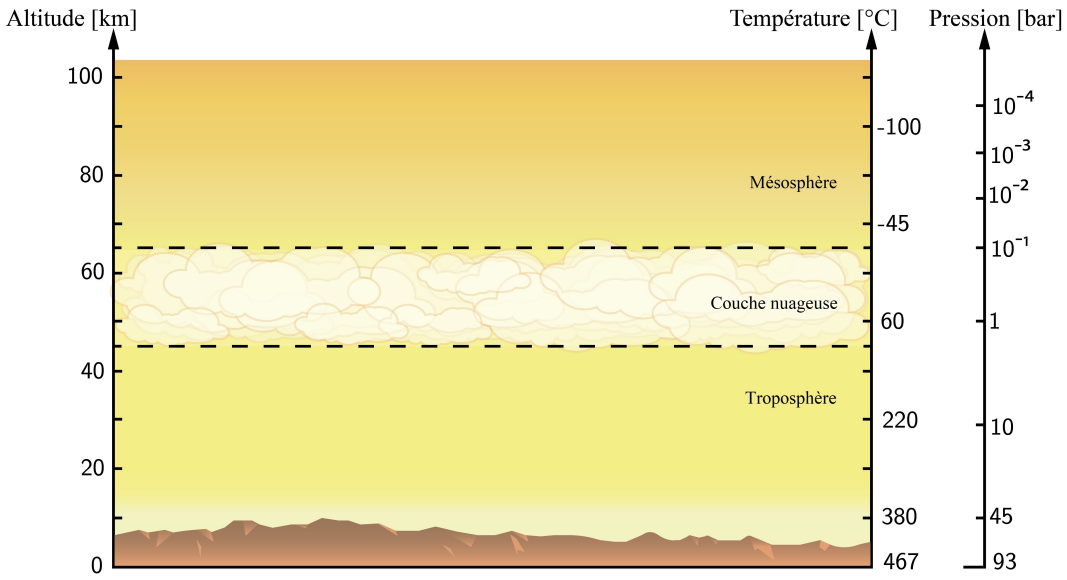


FIGURE 7.5 – Schéma de la structure de l'atmosphère de Vénus.

7.2.3 Vapeur d'eau

Comme indiqué dans la Table 7.2, la vapeur d'eau est un constituant mineur de l'atmosphère de Vénus. Dans la troposphère, son abondance est généralement estimée autour de ∼30 ppmv, tandis qu'elle chute à des valeurs proches de ∼3 ppmv dans la mésosphère.

La vapeur d'eau participe également à la chimie atmosphérique vénusienne. La formation de SO_3 résulte principalement de l'oxydation du SO_2 par des espèces oxygénées produites par la photochimie du CO_2, notamment lors de sa photoréduction en CO. La vapeur d'eau intervient ensuite en convertissant le SO_3 en H_2SO_4, retirant ainsi le soufre de la phase gazeuse sous forme d'acide sulfurique condensé. Les gouttelettes

produites constituent une partie des nuages de Vénus et peuvent sédimenter vers les altitudes inférieures, où elles s'évaporent avant d'atteindre la surface, constituant un cycle vertical caractéristique de l'atmosphère vénusienne [133].

L'abondance de H_2O a été mesurée à l'aide de méthodes spectroscopiques variées, couvrant l'infrarouge proche, l'infrarouge lointain et le domaine millimétrique, depuis des installations au sol ou depuis des missions spatiales. Ces approches sondent des profondeurs atmosphériques différentes, fournissant des informations sur le profil global de la distribution verticale de la vapeur d'eau.

Deux tableaux récapitulatifs sont présentés ci-après pour regrouper les valeurs publiées dans la littérature. Le premier (Table 7.3), inspiré de [134], rassemble les mesures disponibles dans la mésosphère (∼60–125 km). Le second tableau (Table 7.4), inspiré de [135], compile les mesures issues des fenêtres de transparence du proche infrarouge permettant de sonder la troposphère (0–45 km).

Auteurs	Instrument/Observatoire	Altitudes sondées	H_2O (ppmv)	Référence
Encrenaz *et al.* (1991)	IRAM	65–95 km	3,5 ±2	[136]
Encrenaz *et al.* (1995)	IRAM	>65 km	$1\ ^{+1}_{-0,5}$	[137]
Sandor & Clancy (2005)	Peak/Maxwell	65–100 km	0,0–3,5	[138]
Gurwell *et al.* (2007)	SWAS	70–100 km	4,5 ±1,5	[66]
Bertaux *et al.* (2007)	VEX/SOIR	70–110 km	0,3–1,0	[139]
Fedorova *et al.* (2008)	VEX/SOIR	70–110 km	1,16 ±0,24	[140]
Encrenaz *et al.* (2012)	IRTF/TEXES	60–80 km	1.5 ±0,75	[141]
Cottini *et al.* (2015)	VEX/VIRTIS-H	60–80 km	3 ±1	[67]
Chamberlain *et al.* (2020)	VEX/SOIR	80–125 km	0,56–2,45	[135]
Encrenaz *et al.* (2025)	IRTF/TEXES	60–80 km	1.0–1.3 ±0,2	[142]

TABLE 7.3 – Synthèse non exhaustive des observations de vapeur d'eau (H_2O) dans la mésosphère de Vénus. Les abréviations des instruments sont données pour la lisibilité.

Auteurs	Instrument	H_2O (ppmv)	Référence
Fenêtre 1.1 et 1.18 µm (0–15 km)			
Drossart *et al.* (1993)	Galileo/NIMS	30 ± 15	[143]
de Bergh *et al.* (1995)	CFHT/FTS	30 ± 15	[144]
Meadows & Crisp (1996)	AAS/IRIS	45 ± 10	[145]
Bézard *et al.* (2009)	VEX/VIRTIS-M	44 ± 9	[64]
Haus & Arnold (2010)	VEX/VIRTIS-M	32.5	[146]
Bézard *et al.* (2011)	VEX/SPICAV	30^{+10}_{-5}	[147]
Chamberlain *et al.* (2013)	AAT/IRIS2	31^{+9}_{-6}	[134]
Fedorova *et al.* (2015)	VEX/SPICAV-IR	$25,7^{+1,4}_{-1,2}$ (émissivité 0,95)	[148]
Fedorova *et al.* (2015)	VEX/SPICAV-IR	$29,4^{+1,6}_{-1,4}$ (émissivité 0,60)	[148]
Arney *et al.* (2014)	APOT/TSS	29 ± 2 (2009), 27 ± 2 (2010)	[149]
Fenêtre 1.74 µm (15–30 km)			
Carlson *et al.* (1991)	Galileo/NIMS	50^{+50}_{-25}	[150]
Bézard *et al.* (1990)	CFHT/FTS	40	[151]
Pollack *et al.* (1993)	AAT/FIGS	$30 \pm 7,5$	[152]
de Bergh *et al.* (1995)	CFHT/FTS	30 ± 10	[144]
Iwagami *et al.* (2008)	IRTF/CSHELL	25 ± 5	[153]
Arney *et al.* (2014)	APOT/TSS	33 ± 2, 32 ± 2	[149]
Fenêtre 2.3 µm (30–45 km)			
Bézard *et al.* (1990)	CFHT/FTS	~ 40	[151]
Carlson *et al.* (1991)	Galileo/NIMS	25^{+25}_{-13}	[150]
Bell *et al.* (1991)	IRTF/CGAS	200 (profil humide)	[154]
Bell *et al.* (1991)	IRTF/CGAS	40 (profil sec)	[154]
Pollack *et al.* (1993)	AAT/FIGS	30 ± 6	[152]
de Bergh *et al.* (1995)	CFHT/FTS	30^{+15}_{-10}	[144]
Marcq *et al.* (2006)	IRTF/SPEX	26 ± 4	[155]
Marcq *et al.* (2008)	VEX/VIRTIS-H	31 ± 2	[156]
Tsang *et al.* (2010)	VEX/VIRTIS-M	$(22–35) \pm 4$	[157]
Barstow *et al.* (2012)	VEX/VIRTIS-M	$\sim$ 30–45	[158]
Arney *et al.* (2014)	APOT/TSS	34 ± 2, 33 ± 3	[149]
Haus *et al.* (2015)	VEX/VIRTIS-M	$32,0 \pm 1,3$	[159]
Marcq *et al.* (2023)	VEX/VIRTIS-H	$27 \pm 3,5$	[160]

TABLE 7.4 – Synthèse non exhaustive des observations de vapeur d'eau (H_2O) dans la troposphère de Vénus. Les abréviations des instruments sont données pour la lisibilité.

7.2.4 Listes de paramètres spectroscopiques courantes

La modélisation des spectres d'absorption des espèces moléculaires présentes dans l'atmosphère de Vénus dépend fortement de la qualité de la base spectroscopique utilisée [161]. Les catalogues HITRAN et GEISA sont les plus employés en sciences atmosphériques, mais leur application directe au contexte vénusien doit être considérée avec prudence. Certaines fenêtres d'observation du proche infrarouge sondent en effet des couches situées entre 0 et 50 km d'altitude, où les températures peuvent dépasser 700 K. À ces températures, les raies des bandes chaudes contribuent fortement à l'absorption. Elles correspondent à des transitions issues de niveaux vibrationnels excités, dont la population augmente avec la température suivant la loi de Boltzmann. Ces niveaux excités génèrent alors de nombreuses raies additionnelles, négligeables à température ambiante, mais indispensables pour décrire correctement l'absorption dans l'atmosphère chaude de Vénus.

Cependant, un point critique est commun à toutes les bases actuellement disponibles : aucune ne fournit les paramètres collisionnels d'élargissement et de décalage spécifiques au CO_2. Toutes reposent sur des paramètres collisionnels par l'air, ce qui constitue une approximation grossière pour une atmosphère dominée par le dioxyde de carbone, comme nous pourrons le voir dans la suite de cette étude. Cette limitation demeure par ailleurs indépendante de la qualité intrinsèque des intensités ou du contenu en bandes chaudes.

HITRAN

HITRAN (dont la version actuelle est HITRAN2020 [13]) combine données expérimentales et calculs théoriques. Plusieurs bandes spectrales ont été profondément révisées au fil des éditions. Par exemple, la région 8000–9500 cm^{-1}, qui contient la fenêtre spectrale à 1.18 µm, présentait des erreurs d'intensité importantes avant HITRAN2000 [162]. Les corrections proposées par Giver et al. [163] ont réduit ces écarts, mais des sous-estimations de 15 à 25 % ont longtemps persisté selon plusieurs études [164, 165, 166].

Combinées à l'absence de raies chaudes et à l'utilisation exclusive de paramètres collisionnels par l'air, ces limitations ont vraisemblablement conduit à des surestimations de l'abondance de H_2O dans la basse atmosphère de Vénus, comme le suggère l'article de Bailey *et al.* (2009) [161].

GEISA

GEISA (dernière version GEISA-2020 [167]) adopte une approche similaire en rassemblant des données issues de nombreuses sources expérimentales et théoriques. Comme

dans HITRAN, seuls les paramètres collisionnels par l'air sont fournis pour H_2O, et les raies chaudes sont absentes.

Certaines régions spectrales, notamment autour de 1,18 µm, n'ont pas immédiatement intégré les corrections recommandées par Giver et al. [163]. Les estimations d'abondance dérivées des versions antérieures doivent donc être interprétées avec précaution, en raison d'intensités parfois incorrectes et d'une couverture spectrale incomplète. GEISA demeure adaptée pour la Terre, mais présente les mêmes limites qu'HITRAN lorsqu'elle est appliquée à une atmosphère riche en CO_2 et chaude comme celle de Vénus.

Prise en compte des bandes chaudes

La base de données High-T, utilisée dans une des premières études infrarouges du côté nuit de Vénus [145], inclut des bandes chaudes, mais elle repose sur un calcul préliminaire de Schwenke (1993) et présente de fortes erreurs d'intensité. Cela se traduit directement par des biais dans les inversions : Bailey [161] montre que l'abondance déduite passe de 45 ± 10 ppmv à 27 ± 6 ppmv lorsqu'on remplace High-T par une base plus fiable (BT2), soit une différence d'environ 40 %.

HITEMP2010 [168] offre une excellente complétude en bandes chaudes et est conçue pour les hautes températures, mais ses intensités pour les transitions fortes dérivent de HITRAN2008 [169], dont elle conserve les limitations. Comme toutes les autres bases de données, seuls les paramètres collisionnels par l'air y sont fournis. Il est à noter que la base de données a été récemment mise à jour pour la molécule de CO_2 [170], mais pas encore pour la molécule de H_2O, dont la dernière version date de 2010.

La liste *ab initio* de Partridge & Schwenke [171] fut l'une des premières adaptées aux hautes températures, mais elle repose sur une surface de moment dipolaire ancienne, ce qui limite à nouveau la précision absolue des intensités.

Enfin, la base BT2 de Barber et al. [172], fondée sur une surface de potentiel plus récente [173] et une surface de moment dipolaire mise à jour [174], constitue aujourd'hui la référence pour H_2O à haute température. Avec plus de 500 millions de transitions, elle couvre l'ensemble des bandes chaudes pertinentes pour Vénus. Cependant, BT2 fournit uniquement les centres de raie, les intensités et les niveaux d'énergie (avec identification quantique lorsqu'elle est disponible). Aucun paramètre collisionnel, ni pour l'air ni pour le CO_2, n'y est inclus.

En conclusion, même si certaines bases de données spectroscopiques intègrent les bandes chaudes nécessaires à la modélisation des atmosphères à haute température, aucune ne fournit les paramètres collisionnels d'élargissement ou de décalage pour le CO_2. L'utilisation exclusive de paramètres collisionnels par l'air constitue donc une limite significative lorsqu'on applique ces listes au contexte vénusien, comme nous le

verrons dans le Chapitre 9. Parmi les bases de données existantes, BT2 offre la meilleure description spectroscopique des intensités et transitions, mais une modélisation réaliste des observations nécessite impérativement de lui associer des paramètres collisionnels H_2O-CO_2 dédiés.

7.3 Les missions spatiales vers Vénus

7.3.1 Les premières missions

Les premières missions vers Vénus ont été majoritairement lancées par l'Union soviétique dans les années 1960, dans le cadre du programme *Venera*, une série d'atterrisseurs capables de se poser sur le sol vénusien. Citons par exemple les sondes *Venera 7* (1970), la première à se poser et à transmettre des données depuis la surface [175] ; *Venera 9* (1975), qui parvint à transmettre les premières images de la surface [176, 177] ; ou encore *Venera 13* (1981), qui obtint les premières photographies en couleur de la surface de Vénus [178] (voir Figure 7.6).

Ces sondes, conçues pour résister à un environnement extrêmement hostile, n'ont fonctionné qu'en moyenne durant une heure avant d'être détruites. Elles permirent néanmoins d'obtenir les premières mesures *in situ* de la pression, de la température et de la composition de l'atmosphère, ainsi que des analyses chimiques de la surface de la planète [179, 176].



FIGURE 7.6 – Première photographie en couleurs de la surface de Vénus prise en 1981 par *Venera 13*. © Académie des sciences de Russie / Ted Stryk

Du côté américain, la mission *Pioneer Venus* lancée par la NASA en 1978 a également joué un rôle important dans l'exploration de la planète. Elle comprenait un orbiteur, qui a étudié l'atmosphère et l'ionosphère de Vénus pendant plus d'une décennie, ainsi qu'un ensemble de sondes atmosphériques destinées à effectuer des mesures *in situ* lors de leur descente dans l'atmosphère vénusienne. Ces instruments ont permis d'obtenir des informations détaillées sur la structure thermique, la dynamique et la composition chimique de l'atmosphère [180].

7.3.2 Les missions récentes

Plus récemment, trois missions majeures ont été consacrées à Vénus :

— **La sonde américaine Magellan (1989–1994)** : grâce à un radar à synthèse d'ouverture, elle a pu cartographier la surface de Vénus [181, 182, 183] et fournir des images détaillées de la topographie de la planète. Quelques-unes de ces images sont présentées Figures 7.7 et 7.8. On peut y voir, par exemple, des cratères d'impact et des traces d'activité volcanique ancienne. Une cartographie radar d'une moitié de la planète est illustrée Figure 7.9.

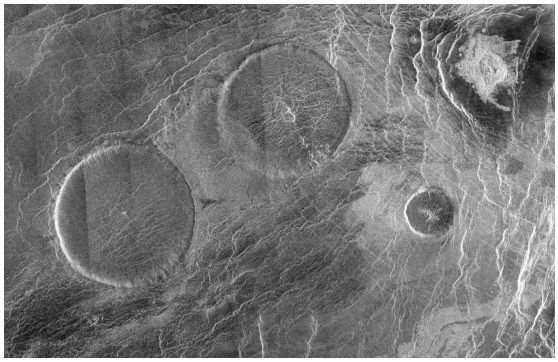


FIGURE 7.7 – Cratères d'impact à la surface de Vénus en imagerie radar grâce à la sonde *Magellan*. © NASA



FIGURE 7.8 – Large canal de lave dans la région de Lada Terra, mis en évidence par *Magellan* en imagerie radar. © NASA

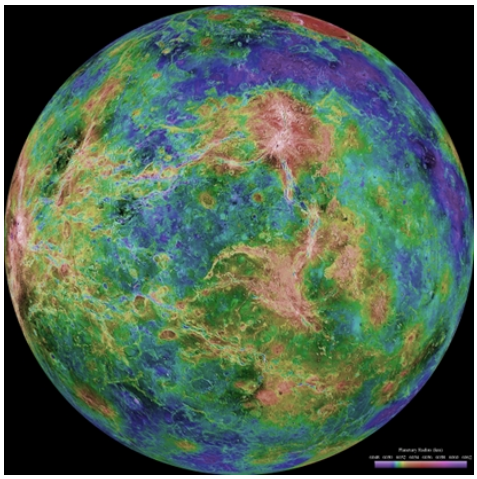


FIGURE 7.9 – Cartographie radar d'une moitié de la surface de Vénus obtenue par la mission *Magellan*. © NASA

— **La sonde européenne Venus Express (2005–2014)** : après près de dix ans d'absence de mission en orbite autour de la planète, la mission européenne *Venus*

Express avait pour objectif de caractériser de manière globale l'atmosphère et l'environnement de Vénus [184, 185]. Elle visait notamment à préciser la structure thermique et la dynamique générale, à étudier la composition chimique et la variabilité des espèces clés, et à analyser la structure et les propriétés des nuages. L'orbiteur embarquait plusieurs spectromètres couvrant un large éventail de domaines spectraux, ce qui a permis d'observer simultanément différentes couches atmosphériques et d'en suivre l'évolution spatiale et temporelle. *Venus Express* a permis d'améliorer considérablement notre compréhension de l'atmosphère et de la surface de Vénus. Les observations ont notamment révélé la complexité de la circulation atmosphérique et des structures polaires, en particulier la dynamique du vortex polaire et ses variations temporelles [186, 187]. Les mesures de radio-occultation réalisées par l'expérience VeRa ont par ailleurs permis de caractériser en détail la structure thermique et verticale de l'atmosphère [188]. Les données ont également mis en évidence des variations significatives de plusieurs traceurs chimiques, tels que le SO_2, la vapeur d'eau ou le monoxyde de carbone, fournissant des contraintes importantes sur la photochimie et la dynamique de la mésosphère vénusienne [189, 190, 140, 191]. Enfin, les observations infrarouges réalisées par l'instrument VIRTIS ont permis de mieux contraindre certaines propriétés thermiques et spectrales de la surface et ont suggéré l'existence possible d'une activité volcanique récente sur la planète [192, 193].

— **La sonde japonaise Akatsuki (2010–)** : la mission japonaise *Akatsuki* a pour objectif principal l'étude de l'atmosphère de Vénus, en particulier des nuages, des vents et des variations de température dans la haute atmosphère [194, 195]. Malgré un problème initial d'insertion en orbite, la sonde a pu être placée sur une orbite vénusienne en 2015 et reste opérationnelle. Les images UV et IR montrées Figures 7.1 et 7.2 sont issues de cette mission.

7.3.3 Les projets futurs

Actuellement, plusieurs nouvelles missions sont en préparation pour un lancement envisagé au début de la décennie 2030 :

— **La sonde américaine VERITAS** : cette mission de la NASA embarquera principalement un radar à synthèse d'ouverture de très haute résolution, afin de cartographier presque intégralement la surface de Vénus [196]. Un imageur infrarouge permettra également de contraindre la composition minéralogique de la surface et de rechercher des signatures d'activité volcanique récente.

— **La sonde atmosphérique américaine DAVINCI+** : il s'agit d'une mission comprenant un module de descente dans l'atmosphère. Celui-ci doit traverser l'atmosphère vénusienne en environ 63 minutes, tout en collectant des données

détaillées sur la composition chimique, la structure thermique et la dynamique des couches traversées [197]. Il prendra également des photographies de formations géologiques particulières lors de la descente.

— **La sonde européenne EnVision** : *EnVision* est une mission de l'ESA dédiée à l'étude conjointe de l'intérieur, de la surface et de l'atmosphère de Vénus [198]. Elle comprendra deux radars, une expérience de radio-science et une suite de trois spectromètres VenSpec [199]. Ce dernier sera composé de VenSpec-M, qui devra étudier la composition des roches de surface ; VenSpec-H, qui observera l'atmosphère à haute résolution spectrale, en particulier les espèces mineures comme la vapeur d'eau ; et VenSpec-U, qui aura pour mission d'étudier la composition des nuages et notamment les espèces soufrées dans l'ultraviolet. Une vue d'artiste de la sonde est présentée Figure 7.10.



FIGURE 7.10 – Vue d'artiste de la sonde spatiale EnVision. © ESA

Conclusion

Vénus est une planète aux conditions atmosphériques extrêmes, qui rendent son exploration particulièrement exigeante sur le plan technique. Les prochaines missions dédiées à son étude, VERITAS, DAVINCI+ et EnVision, fourniront une nouvelle génération d'observations portant à la fois sur la surface, l'intérieur et l'atmosphère de la planète, et permettront d'aborder la dynamique d'évolution de Vénus avec un niveau de détail encore inégalé. Ces investigations s'inscrivent dans un cadre scientifique qui reste largement ouvert : comment la surface et l'intérieur de Vénus ont-ils évolué au cours du temps ? Quelle est l'ampleur de l'activité géologique actuelle, en particulier le volcanisme ? Dans quelle mesure les processus géologiques participent-ils à déterminer l'atmosphère et le climat de Vénus ? Les réponses à ces questions sont essentielles pour

comprendre l'histoire globale de Vénus et, plus largement, l'évolution des planètes de type terrestre.

Chapitre 8

Transfert radiatif

Introduction

Le transfert radiatif, ou transfert de rayonnement, permet de décrire la propagation de la lumière dans les milieux où interviennent des phénomènes d'absorption et de diffusion multiples. Il s'agit d'une théorie phénoménologique : l'approche utilise une description de la lumière en termes de flux énergétiques, sans toujours recourir explicitement aux équations de Maxwell.

Elle se développe à la fin du XIXe siècle avec les travaux de Lord Rayleigh (1842–1919), qui calcule la diffusion de la lumière par l'atmosphère et fournit une explication quantitative de la couleur bleue du ciel terrestre [200]. Au début du XXe siècle, Arthur Schuster (1851–1934) propose pour la première fois des équations permettant de décrire la propagation de la lumière dans les nébuleuses interstellaires [201]. La théorie du transfert radiatif connaît ensuite un essor considérable dans la communauté des astrophysiciens grâce aux travaux fondateurs de Subrahmanyan Chandrasekhar (1910–1995) sur l'équilibre radiatif des étoiles [202].

Dans ce manuscrit, le transfert radiatif sert à modéliser l'atmosphère de Vénus et à relier les propriétés microscopiques des raies d'absorption aux spectres simulés. Ce chapitre introduit les notions nécessaires à cette modélisation.

8.1 Définitions

8.1.1 Géométrie sphérique

On se repère dans l'espace en coordonnées sphériques (O, θ, ϕ). Les angles θ et ϕ repérant la direction du vecteur $(\overrightarrow{OM})$ sont appelés respectivement angle zénithal et angle azimutal. Il existe différentes conventions ; dans notre cas, il est considéré que θ varie entre 0 et 90° pour les directions montantes et entre 90° et 180° pour les directions descendantes.

8.1.2 Angle solide

Un angle solide Ω est défini par un point O et une surface sphérique centrée sur O. Il est égal au rapport entre la surface S et le carré du rayon r de la sphère de centre O :

$$\Omega = \frac{S}{r^2}. \tag{8.1.1}$$

L'angle solide s'exprime en stéradians, notés sr. Si la surface est la sphère complète, c'est-à-dire si l'angle solide englobe toutes les directions, celui-ci prend la valeur 4π. L'angle solide élémentaire défini en coordonnées sphériques par sa direction (O, θ, ϕ) et les angles élémentaires $\mathrm{d}\theta$ et $\mathrm{d}\phi$ s'écrit :

$$\mathrm{d}\Omega = \sin\theta \,\mathrm{d}\theta \,\mathrm{d}\phi = \mathrm{d}(\cos\theta)\,\mathrm{d}\phi. \tag{8.1.2}$$

L'énergie radiative d'un faisceau de lumière sera, la plupart du temps, considérée dans un angle solide élémentaire.

8.1.3 Flux d'énergie

Le flux d'énergie total Φ émis par une source de rayonnement ou reçu par un objet est homogène à une puissance (énergie divisée par le temps) et s'exprime en watt (W).

8.1.4 Intensité

Le plus souvent, il est plus intéressant de savoir comment la puissance est répartie angulairement que de connaître la puissance totale elle-même. Par exemple, un phare est un système optique qui permet par réflexion de concentrer la lumière émise par une source dans une direction privilégiée et donc d'augmenter l'intensité du faisceau.

L'intensité I, en $\mathrm{W} \cdot \mathrm{sr}^{-1}$, est définie comme le flux par unité d'angle solide :

$$I = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}\Omega}. \tag{8.1.3}$$

Un laser hélium-néon, comme celui utilisé pour l'asservissement du miroir mobile dans le spectromètre par transformée de Fourier, ayant un flux de quelques milliwatts, peut atteindre des valeurs d'intensité très importantes, dangereuses pour l'œil.

Pour une source isotrope, l'intensité vaut :

$$I = \frac{\Phi}{4\pi}. \tag{8.1.4}$$

8.1.5 Éclairement

L'éclairement E, en $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$, mesure le flux incident par unité de surface :

$$E = \frac{\mathrm{d}\Phi}{\mathrm{d}S}. \tag{8.1.5}$$

Pour un faisceau de lumière incident concentré dans l'angle solide $\mathrm{d}\Omega = \dfrac{\cos\theta\,\mathrm{d}S}{r^2}$, et de flux $\mathrm{d}\Phi = I\,\mathrm{d}\Omega$, on obtient :

$$E = \frac{I\,\cos\theta}{r^2}. \tag{8.1.6}$$

Ce résultat correspond à la loi de Bouguer, selon laquelle l'énergie émise par une source lumineuse va se répartir sur une surface de plus en plus importante en s'éloignant de la source. En effet, si l'on double la distance à la source, l'éclairement est divisé par quatre.

Par exemple, Vénus, avec une constante solaire d'environ 2620 $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$, reçoit plus d'énergie du Soleil que la Terre, pour laquelle la constante solaire vaut environ 1380 $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$. Le facteur d'inclinaison, via θ, l'angle zénithal entre la direction du rayonnement incident (ou émis) et la normale à la surface, joue également un rôle : il fait plus froid près des pôles que proche de l'équateur, où le rayonnement arrive avec un angle à la normale très faible. Dans la limite d'un rayonnement rasant, $\theta = \pi/2$, aucune énergie ne traverse la surface.

8.1.6 Émittance

L'émittance M, en $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2}$, est l'équivalent de l'éclairement pour l'émission. On parlera d'émittance pour une source et d'éclairement pour un récepteur. En considérant $\mathrm{d}\Phi'$ le flux émis (ou renvoyé) par la surface $\mathrm{d}S$, l'émittance M s'écrit :

$$M = \frac{\mathrm{d}\Phi'}{\mathrm{d}S}. \tag{8.1.7}$$

8.1.7 Radiance

L'énergie transférée ou émise dans une direction spécifique, par unité de surface perpendiculaire à cette direction et par unité de temps, est appelée *radiance* L. Ses unités sont $\mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{sr}^{-1}$.

Elle est reliée à l'éclairement en intégrant sur toutes les directions :

$$E = \int_\Omega L(\theta, \phi)\,\cos\theta\,\mathrm{d}\Omega. \tag{8.1.8}$$

où $\mathrm{d}\Omega$ est l'angle solide élémentaire et Ω représente l'intégration sur tout l'espace angulaire disponible.

8.1.8 Radiance spectrale

L'énergie transmise par le rayonnement, et toutes les grandeurs définies précédemment, dépendent généralement de la longueur d'onde étudiée. On définit alors la *radiance spectrale* L_λ comme la radiance dans un petit intervalle $\mathrm{d}\lambda$ autour de la longueur d'onde λ.

De même, on peut définir une radiance spectrale L_ν autour de la fréquence ν, ou encore une radiance spectrale L_σ autour du nombre d'onde σ. Ces grandeurs sont reliées à la radiance totale intégrée par :

$$L = \int L_\lambda \,\mathrm{d}\lambda = \int L_\nu \,\mathrm{d}\nu = \int L_\sigma \,\mathrm{d}\sigma. \tag{8.1.9}$$

Les unités des grandeurs spectrales dépendent de leur variable :

— L_λ en $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot \mu m^{-1} \cdot sr^{-1}}$,

— L_ν en $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot Hz^{-1} \cdot sr^{-1}}$,

— L_σ en $\mathrm{W \cdot m^{-2} \cdot cm \cdot sr^{-1}}$.

8.1.9 Conservation du flux énergétique

Le rayonnement incident sur une surface peut être absorbé, transmis ou réfléchi en différentes proportions. Les contributions des trois phénomènes à une longueur d'onde donnée sont décrites par des coefficients spectraux d'absorption a_λ, de transmission τ_λ et de réflexion ρ_λ caractéristiques de la surface. En plus de la longueur d'onde, ces coefficients peuvent dépendre de la direction du rayonnement incident.

La conservation du flux d'énergie impose :

$$a_\lambda + \tau_\lambda + \rho_\lambda = 1. \tag{8.1.10}$$

8.2 Fonction d'émission

8.2.1 Loi de Planck

On appelle *corps noir* un objet dont la surface absorbe complètement le rayonnement incident. Son coefficient d'absorption vaut toujours 1. On peut montrer qu'un tel corps émet du rayonnement de façon isotrope, avec une radiance spectrale, notée B_λ

pour *blackbody*, qui dépend seulement de la température du corps, telle que :

$$B_\lambda(T) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{\exp\left(\frac{hc}{\lambda k_B T}\right) - 1}. \tag{8.2.1}$$

La fonction du rayonnement émis en fonction de la température est illustrée sur la Figure 8.1. La radiance spectrale tend vers zéro aux longueurs d'onde très courtes (très peu de photons de cette énergie) et aux très grandes longueurs d'onde (énergie d'un photon tendant vers zéro). D'autre part, la radiance spectrale augmente avec la température T quelle que soit la longueur d'onde.

La dépendance en T du rayonnement de corps noir est résumée par deux lois simples : les lois de Wien et de Stefan-Boltzmann.

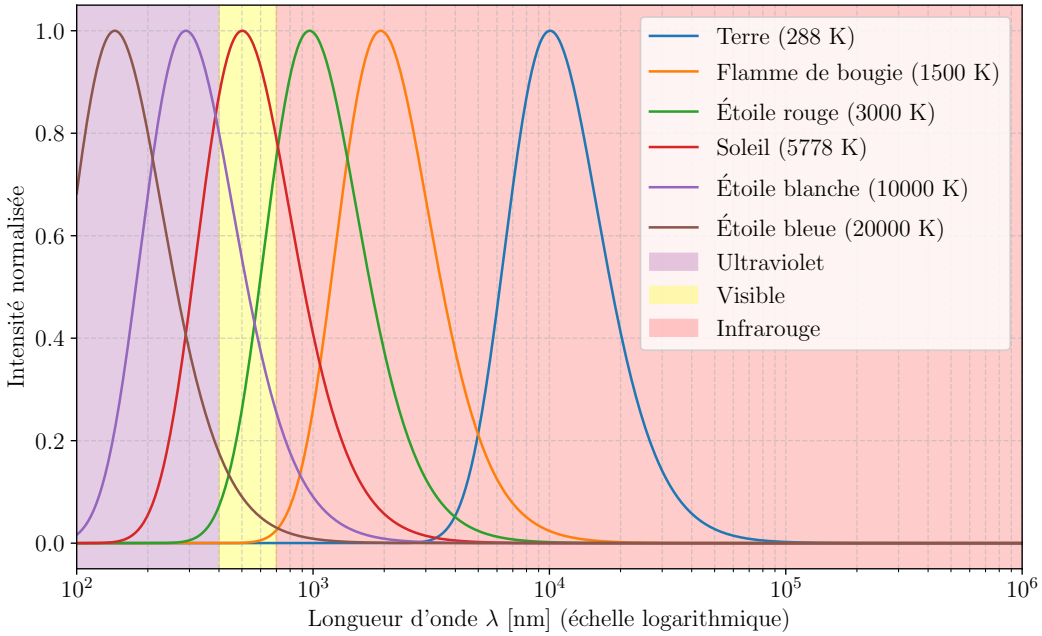


FIGURE 8.1 – Spectres de corps noir pour différentes températures.

8.2.2 Loi de Wien

On observe sur la Figure 8.1 que le maximum de la radiance spectrale B_λ se décale vers les longueurs d'onde courtes (photons plus énergétiques) lorsque T augmente. La loi exacte, appelée loi de déplacement de Wien, s'écrit :

$$\lambda_{\max} = \frac{b}{T}, \tag{8.2.2}$$

où $\lambda_{\max}$ est la longueur d'onde du maximum de radiance spectrale et $b \simeq 2897\,\mu\text{m} \cdot \text{K}$, la constante de déplacement de Wien.

Le Soleil, dont l'enveloppe externe a une température d'environ 5778 K, a donc

un maximum d'émission situé dans le visible (jaune). Pour des températures typiques de la Terre d'environ 288 K, le maximum d'émission est situé dans l'infrarouge, vers $\lambda \approx 10\,\mu$m, et le rayonnement émis dans les longueurs d'onde visibles est négligeable.

8.2.3 Loi de Stefan-Boltzmann

La loi de Stefan-Boltzmann donne la valeur de l'intégrale sur les longueurs d'onde de la courbe de corps noir. Elle est généralement exprimée en termes d'émittance totale :

$$M = \sigma_{\mathrm{ST}} T^4, \tag{8.2.3}$$

avec $\sigma_{\mathrm{ST}} = 5{,}67 \times 10^{-8}, \mathrm{W} \cdot \mathrm{m}^{-2} \cdot \mathrm{K}^{-4}$, la constante de Stefan-Boltzmann. L'énergie totale émise par un corps noir dépend donc seulement de sa température.

À noter que, dans le cas d'un rayonnement isotrope, l'émittance M est reliée à la radiance L par la relation $M = \pi L$.

8.2.4 Loi de Kirchhoff

Dans le cas d'un corps qui n'est pas un absorbant parfait, on peut définir un coefficient d'émissivité spectrale ϵ_λ égal au rapport entre la radiance spectrale du corps et celle du corps noir :

$$\epsilon_\lambda = \frac{L_\lambda}{B_\lambda(T)}. \tag{8.2.4}$$

La loi de Kirchhoff stipule que l'émissivité spectrale doit être égale au coefficient d'absorption du corps :

$$\epsilon_\lambda = a_\lambda. \tag{8.2.5}$$

L'émissivité dépend donc de la longueur d'onde, et éventuellement de la direction d'émission. La loi de Kirchhoff montre qu'un corps ne peut émettre plus de rayonnement qu'un corps noir à la même température. D'autre part, un corps transparent ou très réfléchissant à une certaine longueur d'onde en émettra également très peu.

Il convient toutefois de noter que cette relation n'est rigoureusement valable que dans les conditions d'équilibre thermodynamique local (LTE), c'est-à-dire lorsque les populations des niveaux d'énergie des molécules sont gouvernées par la température locale et suivent une distribution de Boltzmann. Cette hypothèse est généralement vérifiée dans les milieux suffisamment denses où les collisions entre particules sont fréquentes. En revanche, dans les milieux plus dilués, comme les hautes atmosphères planétaires ou les milieux astrophysiques raréfiés, les processus radiatifs peuvent dominer les processus collisionnels, ce qui peut conduire à des situations hors LTE dans lesquelles la relation de Kirchhoff n'est plus strictement applicable.

8.3 Processus d'interaction

8.3.1 Absorption moléculaire

Les molécules sont une cause importante d'absorption du rayonnement électromagnétique dans les atmosphères planétaires. Du fait des spectres de raies résultant des transitions d'énergie et des processus d'élargissement décrits plus haut dans ce manuscrit, l'absorption moléculaire présente des variations spectrales très rapides.

Dans le cas théorique d'une raie spectrale isolée, la section efficace d'absorption $k^{\text{abs}}(\sigma)$, en $\text{cm}^2 \cdot \text{molécule}^{-1}$, peut s'écrire :

$$k^{\text{abs}}(\sigma) = S\, g(\sigma - \sigma_0), \tag{8.3.1}$$

avec S l'intensité de la raie en $\text{cm} \cdot \text{molécule}^{-1}$, σ_0 le centre de la raie d'absorption associée à la transition ($hc\sigma_0 = E(J'') - E(J')$) et $g(\sigma - \sigma_0)$ la forme de la raie, telle que :

$$\int_{-\infty}^{+\infty} g(\sigma - \sigma_0)\, \mathrm{d}\sigma = 1. \tag{8.3.2}$$

Le coefficient d'absorption moléculaire exprime la section efficace d'absorption par unité de volume :

$$\sigma^{\text{abs}}(\sigma) = k^{\text{abs}}(\sigma)\, U^{\text{abs}}, \tag{8.3.3}$$

avec U^{abs} la concentration de gaz en $\text{molécule} \cdot \text{cm}^{-3}$. L'unité typique de σ^{abs} est donc cm^{-1}.

8.3.2 Diffusion moléculaire

La diffusion change la direction d'une partie du rayonnement incident. Après avoir été diffusé une fois ou plusieurs fois successivement (diffusions multiples), le rayonnement peut être réfléchi vers sa direction incidente : on parle alors de rétro-diffusion.

Les mécanismes de diffusion varient suivant la taille des particules diffusantes par rapport à la longueur d'onde du rayonnement. Dans le cas de particules petites devant la longueur d'onde, comme les molécules, le régime de diffusion de Rayleigh s'applique. L'efficacité de la diffusion est faible (mais le nombre de particules est très grand) et dépend fortement de la longueur d'onde [203] :

$$\sigma^{\text{dif}} \propto \lambda^{-4}. \tag{8.3.4}$$

Cette dépendance explique la couleur bleue du ciel et de la Terre vue de l'espace, qui correspond au rayonnement diffusé [203, 204]. Le Soleil, qui apparaîtrait globalement blanc sans diffusion, prend alors une teinte jaune à rouge, selon l'importance de la diffusion.

8.3.3 Absorption et diffusion par les aérosols

La théorie de Mie a été formulée par Mie en 1908. Elle comble le vide qui existait entre la théorie de Rayleigh, applicable aux particules de taille très petite par rapport à la longueur d'onde, et l'optique géométrique, applicable aux particules de taille très grande par rapport à la longueur d'onde [204].

La théorie de Mie est fondée sur l'optique ondulatoire pour décrire rigoureusement l'interaction de la lumière avec des sphères de taille arbitraire, typiquement les aérosols. Schématiquement, cette théorie développe en harmoniques sphériques les ondes électromagnétiques dans la particule et à l'extérieur de celle-ci ; les conditions de continuité du champ à la surface permettent ensuite de déterminer l'onde diffusée [205].

Pour une population de particules de distribution en taille $N(r)$. $N(r)\,\mathrm{d}r$ est la concentration de particules par unité de volume dont le rayon est compris entre r et $r + \mathrm{d}r$. On calcule les coefficients de diffusion et d'absorption [206] :

$$\sigma_{\mathrm{dif}} = \frac{\int_0^{+\infty} \pi r^2 Q_{\mathrm{dif}}(r)\, N(r)\, dr}{\int_0^{+\infty} N(r)\, dr}, \tag{8.3.5}$$

$$\sigma_{\mathrm{abs}} = \frac{\int_0^{+\infty} \pi r^2 Q_{\mathrm{abs}}(r)\, N(r)\, dr}{\int_0^{+\infty} N(r)\, dr}. \tag{8.3.6}$$

où Q^{dif} et Q^{abs} sont les facteurs de diffusion et d'absorption, c'est-à-dire les rapports entre les sections efficaces de diffusion et d'absorption et la section géométrique de la particule. Les expressions précédentes impliquent un facteur de normalisation égal à $\int_0^{+\infty} N(r)\, dr$, correspondant à la concentration totale de particules compte tenu de la définition adoptée pour $N(r)$. Le facteur d'extinction par les aérosols est noté $Q^{\mathrm{ext}} = Q^{\mathrm{abs}} + Q^{\mathrm{dif}}$.

8.4 Transfert radiatif dans l'atmosphère

L'équation du transfert radiatif (ETR) permet de modéliser le rayonnement dans un milieu hétérogène, décrit par les paramètres d'émissivité, d'absorption et de diffusion.

8.4.1 Équation du transfert radiatif

Soit $L_\lambda(l, s)$ la radiance spectrale à la longueur d'onde λ en un point M, dans l'angle solide $\mathrm{d}\Omega$ centré sur la direction s. Considérons un élément de volume cylindrique axé sur s, de surface $\mathrm{d}S$ et de longueur $\mathrm{d}l$.

Choisissons un axe le long de s et notons $L_\lambda(l, s)$ et $L_\lambda(l + \mathrm{d}l, s)$ les radiances spectrales à l'entrée et à la sortie du cylindre. Les photons qui sortent du cylindre dans la direction s peuvent alors avoir trois origines :

(1) parmi les photons issus de $L_\lambda(l, s)$, certains ont été absorbés par le milieu ou diffusés dans une autre direction. Ces processus concourent à l'extinction du rayonnement incident, et la fraction transmise à la sortie du cylindre est :

$$L_\lambda(l, s) + \mathrm{d}L^{\mathrm{ext}}, \qquad \mathrm{d}L^{\mathrm{ext}} < 0; \tag{8.4.1}$$

(2) des photons incidents dans l'élément de volume sous une direction s_i différente de s ont pu être diffusés vers la direction s. Soit $\mathrm{d}L^{\mathrm{dif}}$ la radiance spectrale correspondante ;

(3) enfin, des photons peuvent également avoir été émis dans l'élément de volume. Soit $\mathrm{d}L^{\mathrm{emi}}$ la radiance spectrale correspondante.

D'où le bilan :

$$L_\lambda(l + \mathrm{d}l, s) = L_\lambda(l, s) + \mathrm{d}L^{\mathrm{ext}} + \mathrm{d}L^{\mathrm{dif}} + \mathrm{d}L^{\mathrm{emi}}. \tag{8.4.2}$$

Terme d'extinction

L'absorption et la diffusion étant des processus linéaires et statistiquement indépendants, le terme d'extinction peut s'écrire :

$$\mathrm{d}L^{\mathrm{ext}} = -\sigma^{\mathrm{ext}} L_\lambda(l, s)\,\mathrm{d}l, \qquad \text{avec} \quad \sigma^{\mathrm{ext}} = \sigma^{\mathrm{abs}} + \sigma^{\mathrm{dif}}, \tag{8.4.3}$$

où σ^{abs} et σ^{dif} sont les coefficients d'absorption et de diffusion (en m^{-1}).

Terme d'émission

Suivant la loi de Kirchhoff, un corps réémet une fraction du rayonnement qu'il est capable d'absorber :

$$\mathrm{d}L^{\mathrm{emi}} = B_\lambda(T)\,\sigma^{\mathrm{abs}}\,\mathrm{d}l = B_\lambda(T)\,\mathrm{d}\epsilon_\lambda, \tag{8.4.4}$$

où $\mathrm{d}\epsilon_\lambda = \sigma^{\mathrm{abs}}\,\mathrm{d}l$ est l'élément d'émissivité monochromatique.

Terme de diffusion

Pour le gain de photons diffusés dans la direction s, il faut intégrer la fonction de phase sur toutes les directions d'incidence possibles et pondérer par le coefficient de diffusion σ^{dif} :

$$\mathrm{d}L^{\mathrm{dif}} = \frac{\sigma^{\mathrm{dif}}}{4\pi}\left[\iint_{4\pi} p(s, s_i)\, L_\lambda(l, s_i)\,\mathrm{d}\Omega_i\right]\mathrm{d}l, \tag{8.4.5}$$

où $p(s, s_i)$ est la fonction de phase qui décrit le changement de direction de s_i (direction incidente) à s, et le facteur 4π assure la normalisation de la fonction de phase.

Équation finale

En notant

$$\mathrm{d}L_\lambda(l,s) = L_\lambda(l+\mathrm{d}l,s) - L_\lambda(l,s), \tag{8.4.6}$$

l'équation (8.4.2) devient :

$$\mathrm{d}L_\lambda(l,s) = -\sigma^{\mathrm{ext}} L_\lambda(l,s)\,\mathrm{d}l + \sigma^{\mathrm{abs}} B_\lambda(T)\,\mathrm{d}l + \frac{\sigma^{\mathrm{dif}}}{4\pi}\left[\iint_{4\pi} p(s,s_i)\,L_\lambda(l,s_i)\,\mathrm{d}\Omega_i\right]\mathrm{d}l. \tag{8.4.7}$$

On peut alors séparer l'équation en un terme d'extinction et un terme de source qui contient l'émission et le gain par diffusion :

$$\frac{\mathrm{d}L_\lambda(l,s)}{\mathrm{d}l} = -\sigma^{\mathrm{ext}} L_\lambda(l,s) + J_\lambda(l,s), \tag{8.4.8}$$

avec la fonction source $J_\lambda(l,s)$ définie par :

$$J_\lambda(l,s) = \sigma^{\mathrm{abs}} B_\lambda(T) + \frac{\sigma^{\mathrm{dif}}}{4\pi}\left[\iint_{4\pi} p(s,s_i)\,L_\lambda(l,s_i)\,\mathrm{d}\Omega_i\right]. \tag{8.4.9}$$

8.4.2 Milieu non diffusant

Loi de Beer-Lambert

Dans un milieu où il n'y a ni diffusion, ni émission ($\sigma^{\mathrm{dif}} = 0$ et $J_\lambda = 0$), seul le terme d'extinction est considéré, et l'équation du transfert radiatif se réduit à :

$$\frac{\mathrm{d}L_\lambda(l,s)}{\mathrm{d}l} = -\sigma^{\mathrm{ext}}(l)\,L_\lambda(l,s). \tag{8.4.10}$$

L'intégration de $\mathrm{d}L_\lambda/L_\lambda$ entre deux positions l_0 et l_1 donne :

$$L_\lambda(l_1,s) = L_\lambda(l_0,s)\exp\left[-\int_{l_0}^{l_1}\sigma^{\mathrm{ext}}(l')\,\mathrm{d}l'\right]. \tag{8.4.11}$$

Épaisseur optique

L'épaisseur optique le long du chemin $[l_0,l_1]$ est définie par :

$$\delta(l_0,l_1) = \int_{l_0}^{l_1}\sigma^{\mathrm{ext}}(l')\,\mathrm{d}l'. \tag{8.4.12}$$

Transmission

La transmission est définie telle que :

$$t(l_0,l_1) = \exp\left[-\delta(l_0,l_1)\right], \tag{8.4.13}$$

de sorte que :

$$L_\lambda(l_1, s) = L_\lambda(l_0, s)\, \exp\left[-\delta(l_0, l_1)\right] = L_\lambda(l_0, s)\, t(l_0, l_1). \tag{8.4.14}$$

La transmission traduit la décroissance exponentielle due à l'extinction de la radiance spectrale initiale $L_\lambda(l_0, s)$.

Application à l'atmosphère

σ_{abs} étant le produit du coefficient d'absorption k_{abs} par la quantité de gaz, sa variation en altitude résulte à la fois de la variation de k_{abs} en fonction de la pression et de la température, mais aussi de celle du profil vertical de quantité de gaz.

De façon générale, la fonction exponentielle fait que si l'on est en régime d'absorption forte, par exemple à la longueur d'onde d'une raie très intense ou pour une grande quantité d'absorbant, l'augmentation supplémentaire de la quantité de gaz a peu d'effet sur la transmission, qui sature vers zéro. En revanche, en absorption faible, raies peu intenses ou gaz à l'état de trace, l'augmentation de la quantité de gaz diminue plus efficacement la transmission.

Ce comportement est illustré sur la Figure 8.2, qui montre un spectre synthétique pour différentes concentrations d'un gaz radiativement actif. Lorsque la concentration augmente, les raies les plus intenses saturent rapidement et la transmission au centre de la raie tend vers zéro, tandis que les raies plus faibles continuent de se creuser avec l'augmentation de la quantité de gaz.

Pour la même raison, lorsqu'une raie est saturée, le profil des ailes a plus d'importance que celui au voisinage du centre de la raie.

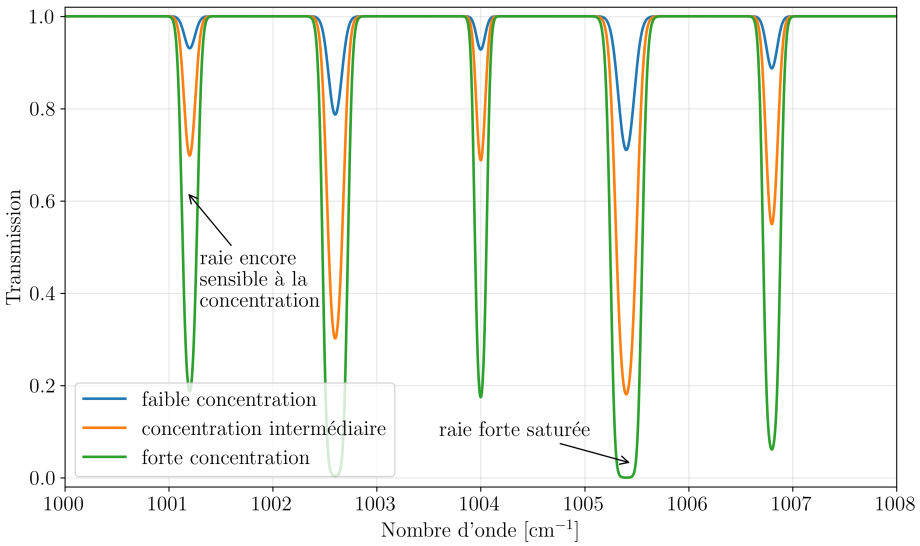


FIGURE 8.2 – Spectre synthétique illustrant l'effet de la concentration d'un gaz absorbant sur la transmission. Les raies les plus intenses saturent rapidement lorsque la quantité d'absorbant augmente, tandis que les raies plus faibles restent sensibles à la concentration.

8.4.3 Milieu diffusant

Dans un milieu diffusant, le transfert radiatif est influencé à la fois par l'absorption et par les phénomènes de diffusion. On distingue souvent la diffusion simple : un seul événement de diffusion avant la sortie ou l'absorption ; de la diffusion multiple : plusieurs diffusions successives. Dans les atmosphères planétaires chargées en nuages et aérosols, la diffusion multiple est la règle, ce qui complique considérablement la résolution de l'ETR et nécessite l'usage de codes numériques dédiés.

Changement de variable en profondeur optique

L'équation de transfert radiatif peut être exprimée en fonction de δ au lieu de l, ce qui facilite son intégration. On procède alors au changement de variable suivant :

$$\mathrm{d}\delta = \sigma^{\mathrm{ext}}\,\mathrm{d}l, \tag{8.4.15}$$

où la coordonnée $\delta(l)$ est définie par :

$$\delta(l) = \int_x^l \sigma^{\mathrm{ext}}(l')\,\mathrm{d}l'. \tag{8.4.16}$$

L'équation de transfert radiatif devient :

$$\mathrm{d}L_\lambda(\delta, s) = -L_\lambda(\delta, s)\,\mathrm{d}\delta + J_\lambda(\delta, s)\,\mathrm{d}\delta, \tag{8.4.17}$$

avec

$$J_\lambda(\delta, s) = \frac{J_\lambda(l, s)}{\sigma^{\text{ext}}}. \tag{8.4.18}$$

Il est ensuite possible de montrer, par intégration par parties, que la radiance spectrale finale $L_\lambda(\delta_1, s)$ s'écrit :

$$L_\lambda(\delta_1, s) = L_\lambda(\delta_0, s)\, e^{-(\delta_1 - \delta_0)} + \int_{\delta_0}^{\delta_1} J_\lambda(\delta', s)\, e^{-(\delta_1 - \delta')}\, \mathrm{d}\delta'. \tag{8.4.19}$$

La radiance spectrale au point d'observation résulte donc de la radiance spectrale initiale $L_\lambda(\delta_0, s)$, atténuée le long du chemin optique par le facteur de transmission $e^{-(\delta_1 - \delta_0)}$, et de la somme des contributions sources de chaque élément de volume, elles-mêmes atténuées par le facteur de transmission correspondant.

8.4.4 Atmosphère plan-parallèle

L'atmosphère est supposée homogène horizontalement et l'on néglige l'effet de la sphéricité. L'atmosphère se limite donc essentiellement à la dimension verticale, repérée par la coordonnée z dirigée vers le haut.

La profondeur optique s'écrit par rapport à l'axe z :

$$\delta(z) = -\int_{z_T}^{z} \sigma^{\text{ext}}(z')\, \mathrm{d}z', \tag{8.4.20}$$

de sorte que $\mathrm{d}\delta(z) = -\sigma^{\text{ext}}(z)\, \mathrm{d}z$ et $\delta(z_T) = 0$ au sommet de l'atmosphère z_T.

L'angle zénithal est mesuré par rapport à la verticale. Le signe de $\mu = \cos\theta$ permet de distinguer le rayonnement descendant ($\mu < 0$ pour $\theta > 90°$) du rayonnement montant ($\mu > 0$ pour $\theta < 90°$). L'élément de chemin dans la direction s repérée par (μ, ϕ) est, au signe près, $\mathrm{d}l = \dfrac{\mathrm{d}z}{\mu}$.

Avec ces conventions [206], l'intégration de l'ETR donne, pour le rayonnement descendant au niveau $\delta(z)$:

$$L_\lambda^{\downarrow}(\delta, \mu, \phi) = L_\lambda^{\downarrow}(0, \mu, \phi)\, \exp\left[-\frac{\delta}{-\mu}\right] + \int_0^{\delta} J_\lambda(\delta', \mu, \phi)\, \exp\left[-\frac{\delta - \delta'}{-\mu}\right] \frac{\mathrm{d}\delta'}{-\mu}, \tag{8.4.21}$$

et pour le rayonnement montant au niveau $\delta(z)$:

$$L_\lambda^{\uparrow}(\delta, \mu, \phi) = L_\lambda^{\uparrow}(\delta_s, \mu, \phi)\, \exp\left[-\frac{\delta_s - \delta}{\mu}\right] + \int_{\delta}^{\delta_s} J_\lambda(\delta', \mu, \phi)\, \exp\left[-\frac{\delta' - \delta}{\mu}\right] \frac{\mathrm{d}\delta'}{\mu}, \tag{8.4.22}$$

où $L_\lambda^{\downarrow}(0, \mu, \phi)$ est la radiance spectrale descendante au sommet de l'atmosphère, $L_\lambda^{\uparrow}(\delta_s, \mu, \phi)$ est la radiance spectrale montante à la surface, et δ_s est l'épaisseur optique totale de l'atmosphère.

8.4.5 Bilan radiatif de Vénus

Le bilan radiatif de Vénus résulte de l'ensemble des flux de rayonnement entrants, réfléchis, absorbés et réémis au sein de l'atmosphère et à la surface. La figure 8.3 illustre de manière schématique ces différents flux montants et descendants, incluant le rayonnement solaire incident, la forte contribution des nuages au rayonnement réfléchi, l'absorption par les gaz atmosphériques, dominée par le dioxyde de carbone, ainsi que les rayonnements émis par la surface et par l'atmosphère. Il convient toutefois de noter que, contrairement au cas terrestre, les différentes contributions radiatives représentées sur ce schéma ne sont pas connues avec précision pour Vénus : si le flux solaire incident et le flux thermique sortant au sommet de l'atmosphère sont relativement bien contraints par les observations, la répartition détaillée de l'énergie entre la surface, les nuages et les différentes couches atmosphériques reste largement déduite de modèles radiatifs.

La combinaison de ces échanges radiatifs constitue le bilan énergétique global de la planète. Celui-ci détermine la structure thermique de l'atmosphère vénusienne et explique l'intensité exceptionnelle de l'effet de serre qui caractérise Vénus.

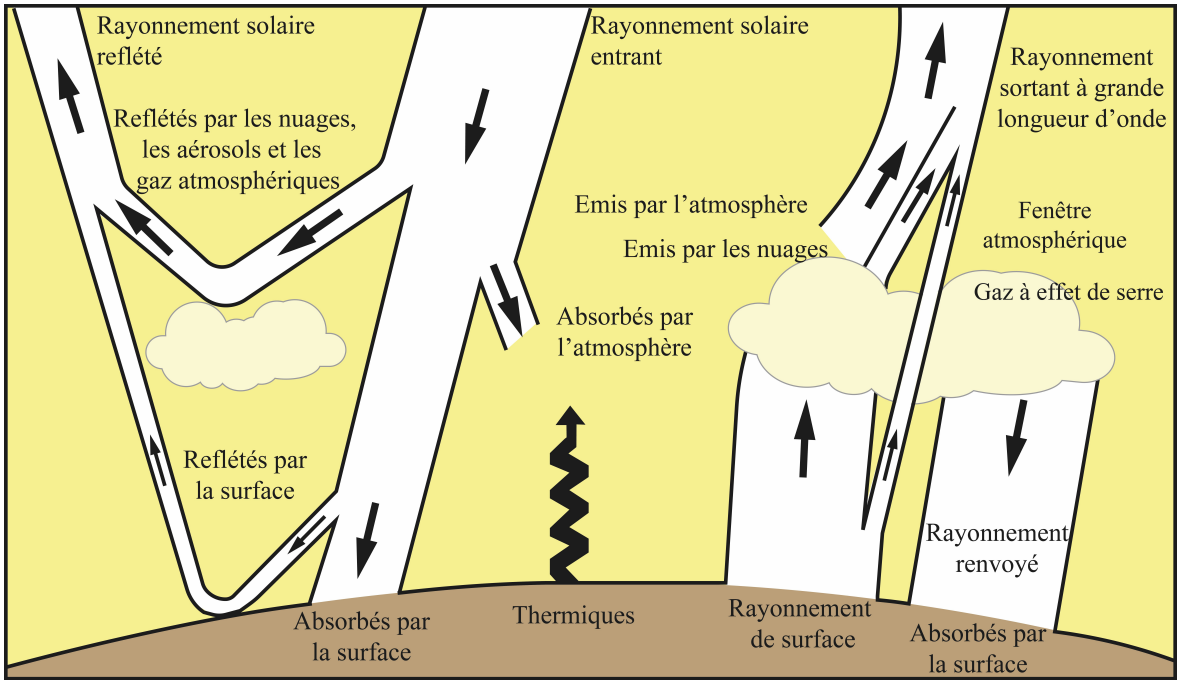


FIGURE 8.3 – Bilan radiatif moyen de Vénus inspiré d'une image de Kiehl *et al.* (1997) [207].

8.5 ASIMUT-ALVL

Pour calculer le rayonnement dans une situation donnée, il faut décrire les propriétés radiatives de l'atmosphère, c'est-à-dire fournir dans chaque couche les quantités de

chaque absorbant que l'on veut prendre en compte et les caractéristiques de diffusion. Si plusieurs diffusants sont présents (molécules, aérosols, nuages), il faut combiner leurs fonctions de phase en pondérant par les fractions respectives d'épaisseur optique de chaque diffusant. Différentes applications nécessitent différentes approches pour la résolution de l'équation de transfert radiatif dans l'atmosphère. Il y a parfois besoin ou non d'intégrer spectralement ou de calculer les flux par une intégration angulaire. Différentes techniques de résolution sont utilisées, suivant les besoins en précision et en vitesse de calcul.

Pour cette étude, le code de transfert radiatif ASIMUT-ALVL [208] a été utilisé pour simuler le rayonnement traversant l'atmosphère de Vénus. Développé en premier lieu pour des missions d'observation de la Terre, il a, par la suite, été adapté à l'étude des atmosphères de Vénus, de Mars, et plus récemment de Jupiter, dans les domaines infrarouge et ultraviolet. Le programme est compatible avec une grande variété de types d'instruments, comme les spectromètres à transformée de Fourier, les spectromètres à réseau ou les spectromètres à échelle. Il permet également de modéliser le rayonnement sous plusieurs géométries d'observation, telles que le nadir, i.e. directement normal à la surface, l'occultation solaire, l'observation au limbe ou l'observation depuis le sol.

ASIMUT-ALVL calcule l'ensemble des contributions au rayonnement observé : le rayonnement solaire direct, transmis ou réfléchi par la surface, l'émission thermique de la surface, ainsi que le rayonnement thermique émis par l'atmosphère. Grâce à l'intégration du module LIDORT [209], le code peut également prendre en compte la diffusion multiple des aérosols, un aspect essentiel pour Vénus dont la couche nuageuse est particulièrement épaisse. Une version vectorielle, VLIDOR [209], est également disponible afin de décrire la polarisation de la lumière.

L'analyse des spectres et la restitution des quantités atmosphériques sont réalisées à l'aide de la méthode d'estimation optimale (OEM), telle que formalisée par Rodgers (2000) [210] er décrite dans la section suivante.

8.6 Méthode d'Estimation Optimale

La restitution des quantités atmosphériques à partir de mesures spectrales est un problème inverse typique : il s'agit de déterminer l'état de l'atmosphère à partir d'un ensemble d'observations qui en sont une expression indirecte. Dans ce contexte, la méthode d'Estimation Optimale (OEM), formalisée par Rodgers [210], fournit un cadre rigoureux pour résoudre de tels problèmes en tenant compte des incertitudes instrumentales, des erreurs de modélisation et des connaissances a priori.

Formulation du problème inverse

On cherche à relier l'état atmosphérique $\mathbf{x}$ (profils ou colonnes des constituants, propriétés optiques, etc.) aux observations spectrales $\mathbf{y}$, via un modèle direct $\mathbf{F}$:

$$\mathbf{y} = \mathbf{F}(\mathbf{x}) + \boldsymbol{\epsilon}, \tag{8.6.1}$$

où $\boldsymbol{\epsilon}$ représente les erreurs instrumentales et les imperfections du modèle. Comme les observations ne suffisent souvent pas à contraindre pleinement le problème, une information *a priori* doit être introduite.

Principe de l'Estimation Optimale

L'OEM combine les observations et l'information *a priori* pour calculer la solution la plus probable au sens statistique. Les erreurs sont supposées gaussiennes et décrites par les matrices de covariance d'observation $\mathbf{S}_\epsilon$ et *a priori* $\mathbf{S}_a$. La solution est obtenue en minimisant la fonction coût quadratique :

$$J(\mathbf{x}) = (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}))^{\mathrm{T}} \mathbf{S}_\epsilon^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x})) + (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a)^{\mathrm{T}} \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x} - \mathbf{x}_a). \tag{8.6.2}$$

Solution linéarisée

En linéarisant le modèle autour d'un état $\mathbf{x}_i$ avec la matrice jacobienne $\mathbf{K} = \partial \mathbf{F} / \partial \mathbf{x}$, une itération s'écrit :

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \left(\mathbf{K}_i^{\mathrm{T}} \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K}_i + \mathbf{S}_a^{-1} \right)^{-1} \left[\mathbf{K}_i^{\mathrm{T}} \mathbf{S}_\epsilon^{-1} (\mathbf{y} - \mathbf{F}(\mathbf{x}_i)) + \mathbf{S}_a^{-1} (\mathbf{x}_a - \mathbf{x}_i) \right]. \tag{8.6.3}$$

La matrice de covariance de l'état restitué est donnée par :

$$\mathbf{S}_x = \left(\mathbf{K}^{\mathrm{T}} \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1} \right)^{-1}, \tag{8.6.4}$$

ce qui permet d'estimer quantitativement les incertitudes associées à la solution.

Matrice de gain et fonctions de résolution

La matrice de gain,

$$\mathbf{G} = \left(\mathbf{K}^{\mathrm{T}} \mathbf{S}_\epsilon^{-1} \mathbf{K} + \mathbf{S}_a^{-1} \right)^{-1} \mathbf{K}^{\mathrm{T}} \mathbf{S}_\epsilon^{-1}, \tag{8.6.5}$$

décrit l'influence des erreurs d'observation sur les erreurs de l'état restitué. Dans le cas d'un profil vertical, les lignes de la matrice

$$\mathbf{A} = \mathbf{G}\mathbf{K}, \tag{8.6.6}$$

appelée matrice des fonctions de résolution (ou *averaging kernels*), indiquent la sensibilité de la restitution à l'état atmosphérique réel. Elles permettent d'évaluer la résolution effective et la capacité à distinguer les structures verticales.

Avantages de l'OEM

La méthode OEM présente plusieurs atouts essentiels. Elle fournit une solution statistiquement optimale en combinant de manière cohérente les observations et l'information *a priori*. Elle permet de prendre explicitement en compte les différentes sources d'incertitudes, qu'elles proviennent des mesures, du modèle direct ou des choix *a priori*. Un autre avantage majeur réside dans l'accès à l'information effective contenue dans les données, grâce aux fonctions de résolution qui permettent d'évaluer la sensibilité de la restitution. Enfin, l'OEM fournit un diagnostic robuste de la qualité des inversions, via l'analyse des résidus, des matrices de covariance et des noyaux de sensibilité. Pour ces raisons, l'OEM s'est imposée comme la méthode de référence pour l'analyse de spectres atmosphériques et la restitution de profils.

Conclusion

Le transfert radiatif constitue un outil fondamental pour décrire l'équilibre énergétique des atmosphères planétaires, des étoiles et, plus largement, de nombreux milieux astrophysiques. Dans la suite, nous l'utiliserons pour simuler la radiance spectrale que pourrait mesurer un instrument satellitaire après prise en compte du bilan radiatif complet de l'atmosphère. Ces simulations permettront ensuite d'évaluer l'impact des nouveaux paramètres collisionnels du système H_2O-CO_2 sur l'estimation des abondances de vapeur d'eau dans une atmosphère dominée par le CO_2.

Chapitre 9

Impact des paramètres collisionnels par CO_2

Introduction

Ce neuvième chapitre s'intéresse à l'impact de l'utilisation des nouveaux paramètres collisionnels par le dioxyde de carbone sur les inversions spectrales de vapeur d'eau dans l'atmosphère de Vénus. En effet, comme nous l'avons vu dans le Chapitre 6, les estimations d'abondance de vapeur d'eau dans l'atmosphère vénusienne proviennent de plusieurs études, ayant chacune sa propre méthodologie concernant les paramètres spectroscopiques. Il est alors important de remarquer que la majorité utilise les paramètres collisionnels par l'air pour approximer les paramètres collisionnels par le dioxyde de carbone, or la différence entre ces paramètres pourrait impliquer des erreurs lors de l'inversion spectrale et donc dans l'estimation de l'abondance de vapeur d'eau dans l'atmosphère.

Nous présentons d'abord les conditions instrumentales spécifiques à la mission EnVision, ainsi que les fenêtres spectrales sélectionnées pour cette étude. Par la suite, nous comparons les paramètres collisionnels par air et par CO_2, afin d'évaluer si ces derniers sont vraiment différents des premiers. Ensuite, nous nous intéressons à la simulation de spectres atmosphériques et à la méthode d'inversion, c'est-à-dire au fait de retrouver, par ajustement d'une observation, une abondance ou une température dans l'atmosphère. Nous présentons enfin les résultats des inversions spectrales utilisant différents paramètres collisionnels pour l'étude d'une atmosphère riche en CO_2.

9.1 Conditions instrumentales

Comme vu dans le Chapitre 6, la mission spatiale EnVision embarquera à son bord le spectromètre à réseau VenSpec-H. Il aura pour but d'étudier l'abondance moléculaire

de divers composés atmosphériques présents sous forme de trace, comme H_2O, HCl ou SO_2, au moyen d'observations en nadir.

Du côté nuit de la planète (*nightside* en anglais, noté NS), une partie du rayonnement infrarouge émis par la surface traverse l'atmosphère pour arriver jusqu'à l'instrument. Du côté jour de la planète (*dayside* en anglais, noté DS), une grande partie du rayonnement solaire est diffusée par l'épaisse couche nuageuse et est renvoyée vers l'espace, notamment vers l'instrument. Or, la radiance mesurée du côté jour, qui inclut le rayonnement thermique de la surface de Vénus et de son atmosphère, est bien plus faible que le rayonnement thermique provenant du Soleil. Dans ce cas, l'information contenue dans le rayonnement thermique de Vénus est noyée dans le rayonnement solaire.

Ainsi, le côté nuit sert à obtenir des informations sur la basse atmosphère : de la surface à juste en dessous des nuages, tandis que le côté jour renseigne sur la moyenne et la haute atmosphères, au-dessus de la couche nuageuse.

L'atmosphère de Vénus étant majoritairement composée de CO_2, le rayonnement infrarouge émis par la surface est en grande partie absorbé par ce dernier. Sur de larges domaines de longueurs d'onde, aucune lumière IR ne parvient donc au détecteur. Heureusement, à certains endroits du spectre, le CO_2 absorbe moins et la signature spectrale des autres espèces moléculaires minoritaires peut être observée. Ces fenêtres de transparence sont visibles sur la Figure 9.1, issue de [211].

Dans le cadre de la mission *EnVision*, certaines de ces fenêtres ont été choisies comme décrites dans la Table 9.1. Il y est détaillé les domaines spectraux mesurés, les rapports signal à bruit attendus (pour un refroidissement de la section froide à –45 °C), la résolution spectrale attendue, les molécules ciblées et les altitudes sondées en fonction de chaque bande. On notera la séparation en deux bandes autour de 2.4 µm pour des raisons instrumentales.

Bande	λ (µm)	σ (cm^{-1})	SNR	RS	Molécules	Altitude
CÔTÉ JOUR						
2a	2,34–2,42	4132–4273	780	0,46	H_2O, HDO, OCS, CO	65–80 km
2b	2,45–2,48	4032–4081	1172	0,46	H_2O, HDO, OCS, SO_2, HF	65–80 km
4	1,37–1,39	7194–7299	1197	0,80	H_2O, HDO	65–80 km
CÔTÉ NUIT						
1	1,17–1,18	8474–8620	131	0,91	H_2O, HDO	0–15 km
2a	2,34–2,42	4132–4273	81	0,46	H_2O, HDO, OCS, CO	30–45 km
2b	2,45–2,48	4032–4081	18	0,46	H_2O, HDO, OCS, SO_2, HF	30–45 km
3	1,72–1,75	5714–5814	493	0,63	H_2O, HCl	20–30 km

TABLE 9.1 – Détails des différentes bandes d'observation prévues pour l'instrument VenSpec-H. RS indique la résolution spectrale en cm^{-1}. Les valeurs de SNR présentées ici sont celles estimées lors de la phase A du développement de l'instrument.

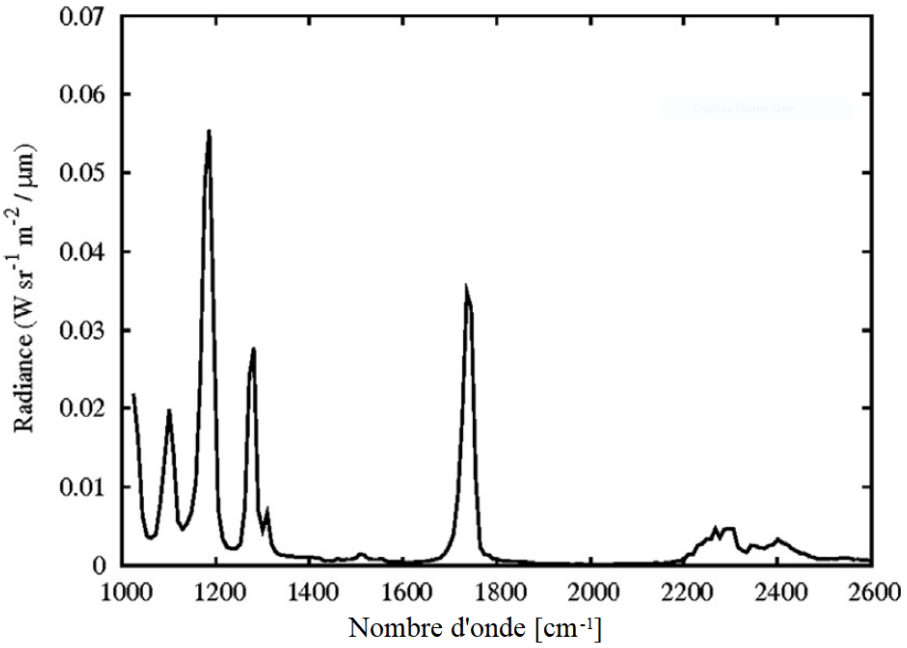


FIGURE 9.1 – Moyenne de spectres enregistrés par l'instrument VIRTIS-M à bord de la sonde Venus Express, où l'on peut observer les fenêtres de transparence du côté nuit de Vénus autour de 1,18 µm, 1,74 µm et 2,4 µm.

Dans le cadre de l'étude de l'impact des coefficients d'élargissement par CO_2, nous nous plaçons dans des conditions d'observation représentatives de celles prévues pour l'instrument VenSpec-H, tant en ce qui concerne les limites spectrales que la résolution. Cela permet de simuler l'erreur qui serait commise lors de l'inversion de spectres observés par un instrument de nouvelle génération si l'on utilisait des paramètres inadaptés à l'atmosphère de Vénus, c'est-à-dire les paramètres collisionnels de l'air au lieu de ceux propres aux collisions H_2O-CO_2.

9.2 Comparaison des listes de paramètres collisionnels

Avant d'étudier l'impact des différents paramètres collisionnels sur la modélisation spectrale, il est nécessaire de comparer explicitement les listes de paramètres disponibles pour l'air et pour le CO_2. En effet, comme présenté dans le Chapitre 6, la quasi-majorité des études portant sur la vapeur d'eau dans l'atmosphère de Vénus utilisent les paramètres d'élargissement et de décalage par l'air issus de bases de données spectroscopiques internationales telles que HITRAN [13]. Cette approximation repose sur l'hypothèse que les paramètres collisionnels par l'air peuvent être transposés tels quels à une atmosphère dominée par le CO_2, ce qui est loin d'être garanti.

Dans certaines études, afin de pallier l'absence de données spécifiques pour le système H_2O–CO_2, un facteur empirique d'environ 1,7 a parfois été appliqué aux coefficients d'élargissement par l'air (par exemple ceux de HITRAN) pour mieux représenter les perturbations induites par le dioxyde de carbone [38, 47, 212, 213]. Ce facteur, retrouvé dans plusieurs travaux expérimentaux, a également été utilisé par Fedorova *et al.* (2010) [214] dans l'étude de l'atmosphère martienne, pour estimer l'abondance de vapeur d'eau autour de 1,38 µm en corrigeant les coefficients d'élargissement par l'air afin d'approcher l'effet du CO_2. Dans ces approches, les décalages de raie par l'air étaient supposés identiques sous CO_2.

Dans cette section, nous comparons systématiquement les coefficients d'élargissement, les coefficients de décalage et les paramètres de dépendance en température pour les transitions de H_2O situées dans les fenêtres spectrales retenues pour l'instrument VenSpec-H. On précisera que, pour cette étude, la région spectrale autour de 2,4 µm (i.e. 4167 cm^{-1}) ne sera pas subdivisée et sera considérée dans son ensemble. Seules les transitions présentes simultanément dans les deux jeux de données (air et CO_2) sont retenues, de manière à permettre une comparaison directe raie par raie.

9.2.1 Élargissement par la pression

La Figure 9.2 illustre la comparaison entre les coefficients d'élargissement γ par air (HITRAN2020), par CO_2 (Ducreux *et al.*, 2025), ainsi que les valeurs obtenues en appliquant le facteur empirique $1.7 \times \gamma_{\text{air}}$. Les trois jeux de données sont représentés pour les régions spectrales sélectionnées.

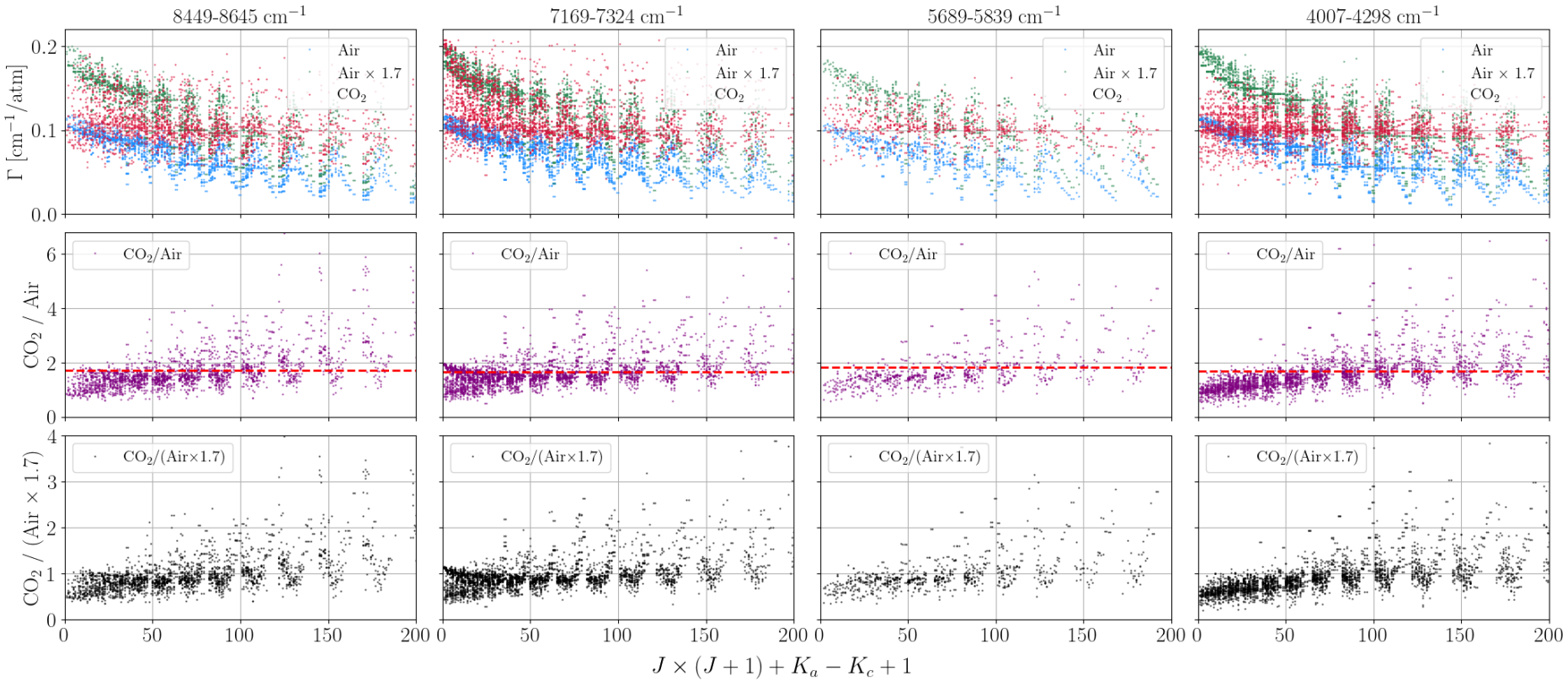


FIGURE 9.2 – Comparaison des coefficients d'élargissement à 296 K : γ_{air} (HITRAN2020), γ_{CO2} (Ducreux *et al.*, 2025), ainsi que de la correction empirique $1.7 \times \gamma_{\text{air}}$. Les ratios $\gamma_{\text{CO2}}/\gamma_{\text{air}}$ et $\gamma_{\text{CO2}}/\left(1.7 \times \gamma_{\text{air}}\right)$ sont également représentés pour l'ensemble des régions spectrales considérées.

Les résultats montrent que le rapport $\gamma_{CO2}/\gamma_{air}$ présente une valeur moyenne d'environ 1,7 sur l'ensemble des quatre régions sélectionnées, ce qui explique l'usage fréquent de ce facteur dans la littérature. Toutefois, l'examen détaillé des transitions révèle des écarts importants autour de cette valeur moyenne : pour les faibles valeurs de J, la correction $1,7 \times \gamma_{air}$ conduit généralement à une surestimation des élargissements par CO_2, tandis que pour les grandes valeurs de J, elle tend au contraire à les sous-estimer. Dans les cas extrêmes, le ratio $\gamma_{CO2}/\gamma_{air}$ varie entre 0,75 et plus de 20 selon les transitions.

De telles variations montrent que, même si le facteur de 1,7 constitue une approximation correcte en moyenne, son application uniforme à toutes les transitions peut introduire des erreurs significatives. Cela pourrait avoir un impact notable sur la modélisation des spectres atmosphériques et donc sur l'estimation de l'abondance de vapeur d'eau.

9.2.2 Décalage induit par la pression

Une comparaison similaire est effectuée pour les coefficients de décalage δ. La Figure 9.3 présente les décalages par air et par CO_2 ainsi que leur ratio pour les mêmes fenêtres spectrales.

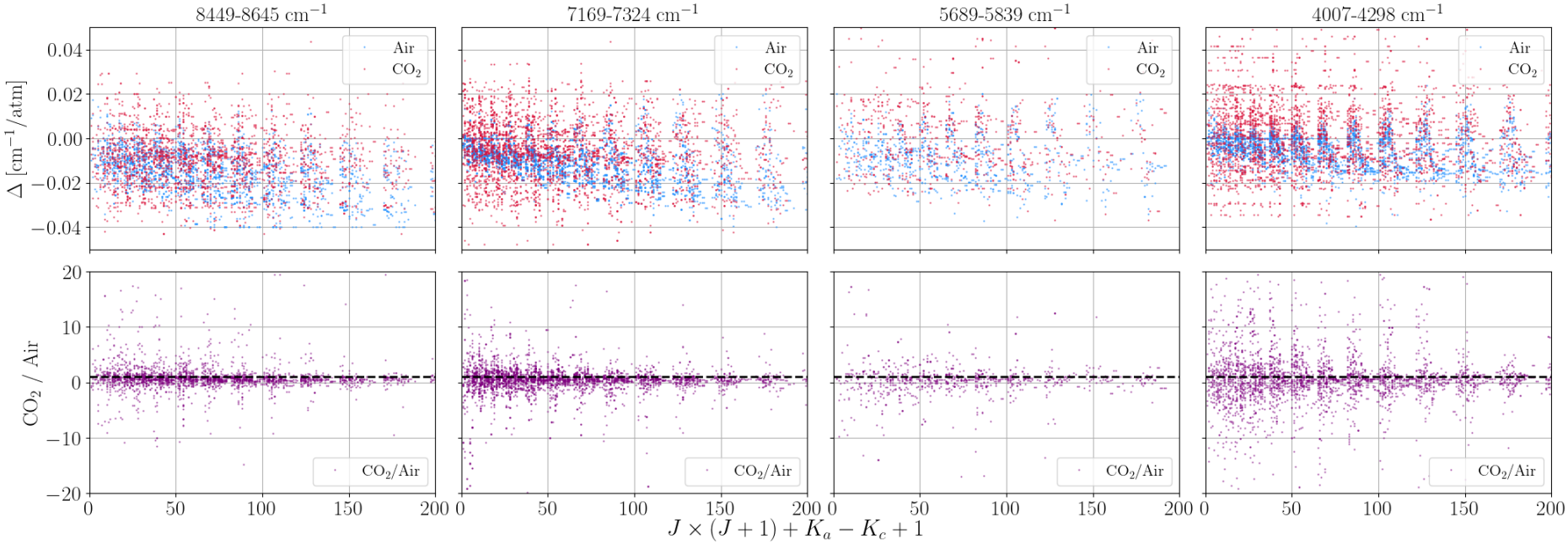


FIGURE 9.3 – Comparaison des coefficients de décalage induits par la pression à 296 K : δ_{air} (HITRAN2020), δ_{CO2} (Ducreux *et al.*, 2025), ainsi que le ratio $\delta_{\text{CO2}}/\delta_{\text{air}}$ pour l'ensemble des régions spectrales considérées.

Les écarts entre δ_{air} et δ_{CO2} peuvent atteindre jusqu'à 40 % pour certains niveaux de rotation faibles (J), et même présenter un changement de signe. Dans des conditions de forte pression, ces différences peuvent modifier la position effective des raies et donc la forme spectrale globale.

9.2.3 Paramètres de dépendance en température

Les paramètres de dépendance en température n sont également comparés sur la Figure 9.4. Ces paramètres interviennent dans la relation :

$$\gamma(T) = \gamma(T_0) \left(\frac{T_0}{T} \right)^n ,$$

et gouvernent donc la variation de l'élargissement dans l'atmosphère, depuis la surface chaude jusqu'aux couches supérieures beaucoup plus froides.

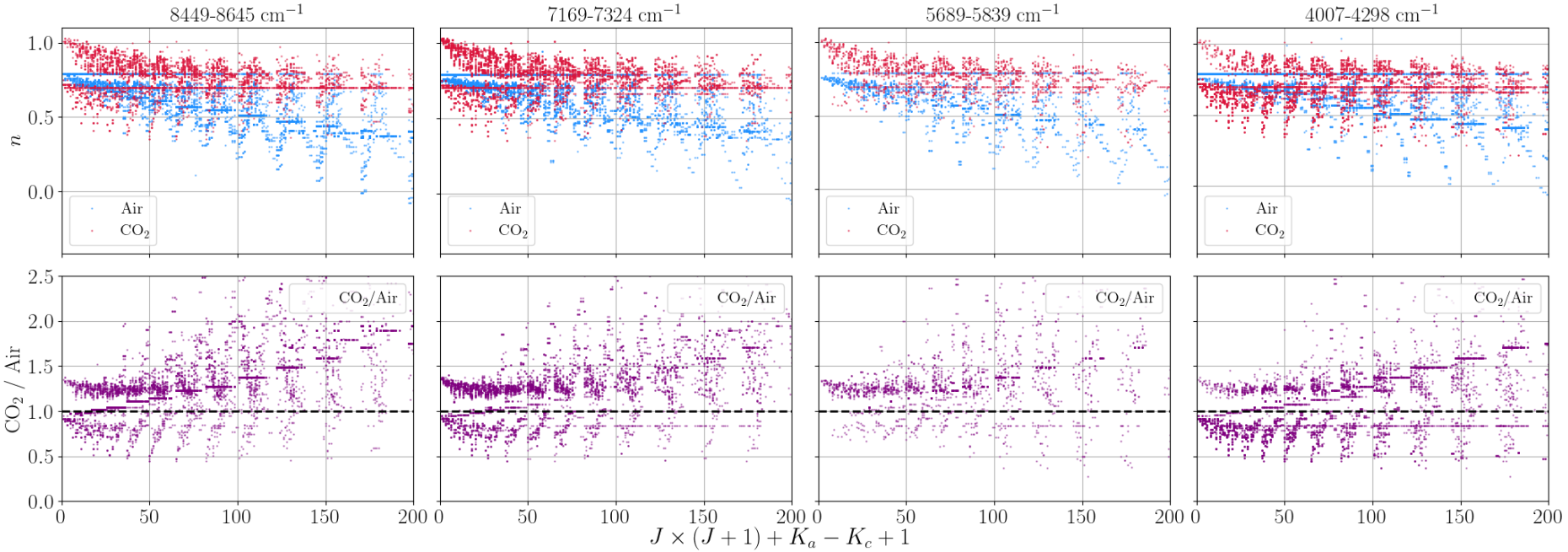


FIGURE 9.4 – Comparaison des paramètres de dépendance en température n entre HITRAN2020 (air) et Ducreux *et al.* (2025) pour l'ensemble des régions spectrales considérées.

Les valeurs de n obtenues pour l'air et pour le CO_2 montrent des écarts importants d'un perturbateur à l'autre. Le ratio n_{CO2}/n_{air} varie de 0,5 à plus de 3 selon les transitions, ce qui indique que la sensibilité des paramètres collisionnels à la température dépend fortement de l'environnement collisionnel. Lorsque la température s'écarte de la valeur de référence, comme c'est le cas dans une atmosphère planétaire, ces différences de n conduisent à une évolution distincte des paramètres collisionnels par air et par CO_2. De tels écarts peuvent avoir un impact notable sur la modélisation du profil spectral, en particulier dans les couches chaudes où les effets collisionnels sont les plus importants.

Dans l'ensemble, ces comparaisons démontrent que les listes de paramètres collisionnels par air et par CO_2 présentent des différences importantes et systématiques. Leur impact potentiel sur l'inversion des spectres atmosphériques, notamment sur l'estimation de l'abondance de vapeur d'eau, sera exploré dans les sections suivantes.

9.3 Sections efficaces

Lors du calcul d'un spectre atmosphérique, on détermine, pour une espèce moléculaire donnée et un nombre d'onde donné, le coefficient d'absorption $k^{\text{abs}}(\sigma)$. Or, ce dernier est dépendant de la pression et de la température de la couche atmosphérique considérée. Il y aura donc une multitude de couples pression–température à traiter pour une multitude de raies spectrales, chacune ayant des paramètres spectroscopiques uniques, ce qui engendre un besoin important en ressources (puissance et temps de calcul).

Afin d'optimiser les calculs dans l'atmosphère, des sections efficaces pré-calculées grâce à une grille de températures et de pressions recouvrant le domaine atmosphérique sont utilisées. Elles sont accessibles via des tables, appelées *look-up tables* (LUT), et sont déterminées une fois pour toutes en utilisant une librairie Python développée par J. Erwin, Pytran (https ://github.com/jterwin/pytran). Lors du calcul d'un spectre, les sections efficaces utiles, c'est-à-dire celles qui couvrent le profil de pression–température de la Référence Internationale pour l'Atmosphère de Vénus (de l'anglais Venus International Reference Atmosphere, VIRA [215]) sont interpolées par ASIMUT-ALVL en température et en pression à partir des LUT. Il n'est ainsi plus nécessaire de calculer toutes les sections efficaces pour toutes les températures et pressions à chaque itération de l'algorithme.

Dans notre cas, la pression est interpolée selon une méthode logarithmique, et la température de façon linéaire. On pourrait en principe envisager une interpolation en $1/T$, la température intervenant dans plusieurs termes de la spectroscopie moléculaire via le facteur $\beta = 1/kT$. Toutefois, dans la pratique, l'utilisation d'une interpolation linéaire en température s'avère généralement suffisante lorsque le maillage en tempé-

rature est suffisamment fin (typiquement de l'ordre de 5 à 10 K). Dans ces conditions, les variations des paramètres spectroscopiques restent faibles entre deux points du maillage et l'approximation linéaire reproduit correctement la dépendance réelle. Par ailleurs, une partie importante des contributions à l'intensité de bande correspond à des transitions impliquant des niveaux proches de l'état fondamental, pour lesquels la dépendance effective en température est relativement faible sur de tels intervalles.

9.4 Simulation d'un spectre atmosphérique

La première étape consiste en la simulation de spectres de l'atmosphère de Vénus dans les différentes fenêtres de transparence sélectionnées. À cette fin, on utilise, pour les raies de vapeur d'eau, les nouveaux paramètres collisionnels par CO_2 calculés grâce au modèle théorique semi-classique Complex Robert-Bonamy-Ma (CRBM) dans Ducreux *et al.*, 2025, et cela dans le but de se rapprocher, en principe, de ce qui serait observé par une sonde spatiale comme *EnVision*. Les paramètres collisionnels par l'air sont, eux, directement issus d'HITRAN2020 [13]. Les autres espèces chimiques ont été simulées en fonction de leur présence ou non dans la fenêtre spectrale concernée. L'exemple de la gamme spectrale entre 2,3 et 2,5 µm est présenté Figure 9.5 et montre les différentes contributions moléculaires qui composent le spectre finalement obtenu en noir. Les contributions individuelles des différentes espèces sont représentées de manière additive, c'est-à-dire que chaque spectre coloré correspond à la contribution calculée pour l'espèce considérée seule, toutes les autres espèces étant omises du calcul.

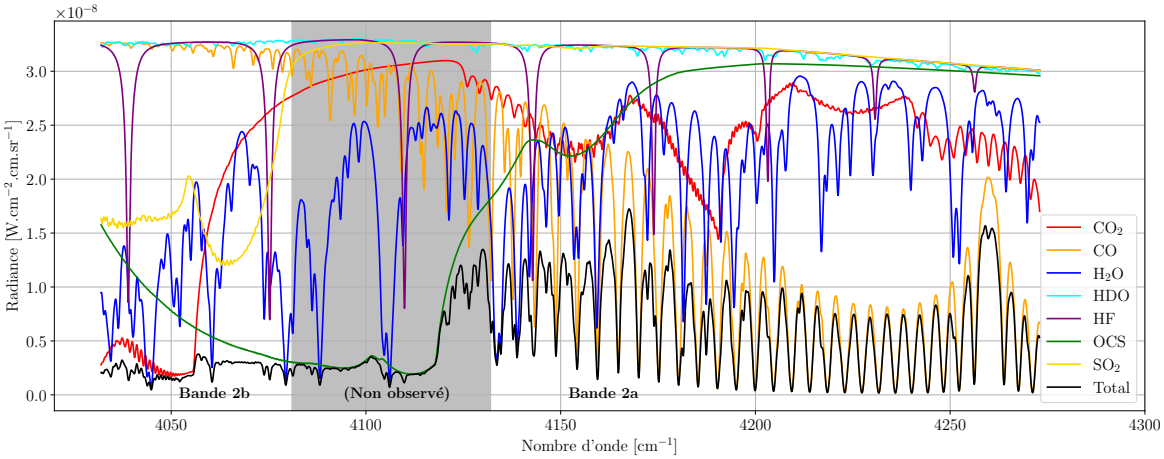


FIGURE 9.5 – Spectres atmosphériques simulés côté nuit montrant les contributions des différentes espèces moléculaires entre 2,33 et 2,50 µm. La zone grisée correspond à celle qui ne sera pas observée par VenSpec-H.

Dans les figures suivantes 9.6 à 9.10, on retrouve les spectres atmosphériques simulés dans les différentes régions spectrales sélectionnées. Pour comparaison, sont tracés en rouge ceux obtenus avec les paramètres collisionnels par CO_2, et en bleu ceux obtenus

avec les paramètres collisionnels par air. Les seuls changements appliqués se situent donc dans l'utilisation de différents coefficients d'élargissement, de décalage induit par la pression et de dépendance en température. Il en résulte des écarts en radiance simulée qui peuvent, pour la bande spectrale à 1,18 µm (Figure 9.6), atteindre plus de 25 %.

Il convient toutefois de noter que les comparaisons présentées ici correspondent à des comparaisons directes des spectres simulés, sans appliquer de recalage spectral sur l'axe en nombre d'onde. Dans une chaîne de traitement réelle de données observationnelles, une étape de recalage spectral est généralement effectuée afin d'aligner au mieux les positions des raies observées et simulées, ce qui pourrait réduire en partie les résidus liés aux décalages spectraux. Cependant, des tests préliminaires montrent que, même en conservant les coefficients de décalage induit par la pression correspondant au cas CO_2, des écarts significatifs persistent entre les spectres simulés. Ceci indique que les différences observées proviennent principalement des coefficients d'élargissement collisionnel plutôt que des seuls décalages de raie, de sorte qu'un recalage spectral ne permettrait pas de supprimer l'essentiel des écarts.

Ces différences de radiance pourraient alors avoir un impact lors des inversions spectrales et donc sur les estimations d'abondance de vapeur d'eau. À noter que l'écart relatif est calculé comme suit : (radiance air – radiance CO_2) / radiance CO_2. Les spectres côté nuit et côté jour ont été respectivement simulés avec des abondances en H_2O de 30 ppm et 3 ppm, suivant les données de VIRA [215], et un coefficient de 120 a été appliqué à l'abondance de HDO pour prendre en compte son rapport isotopique.

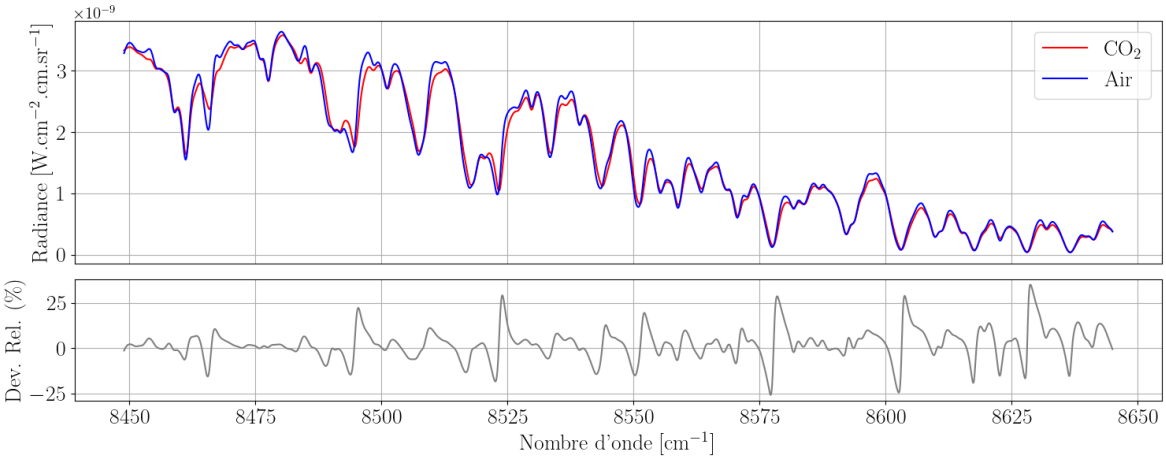


FIGURE 9.6 – Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme entre 1,16 et 1,18 µm, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O.

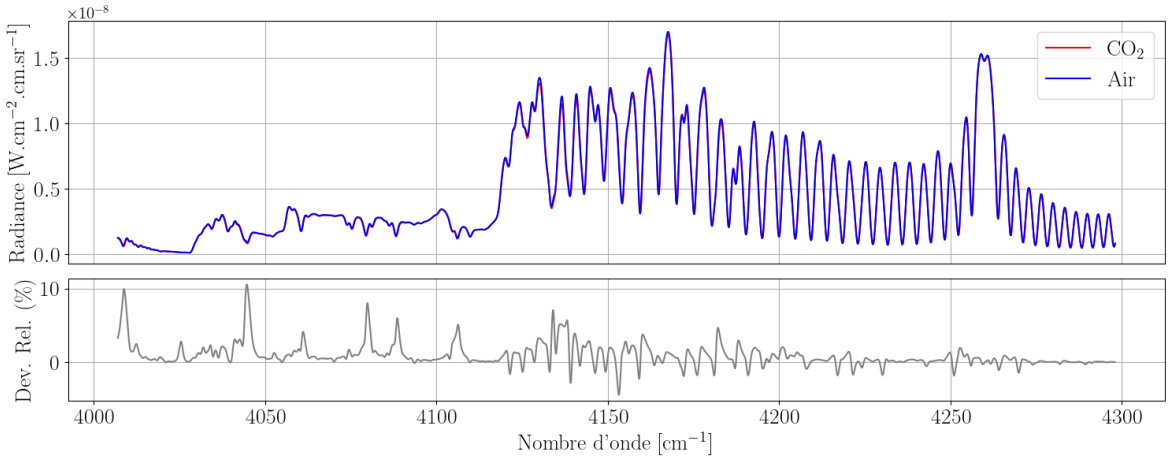


FIGURE 9.7 – Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 2,33 et 2,50 µm, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O.

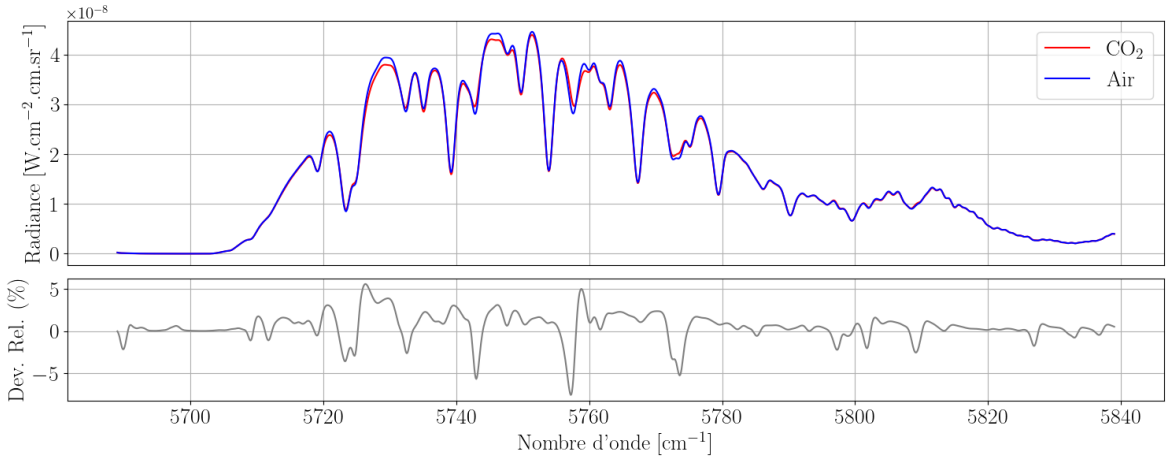


FIGURE 9.8 – Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 1,71 et 1,76 µm, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O.

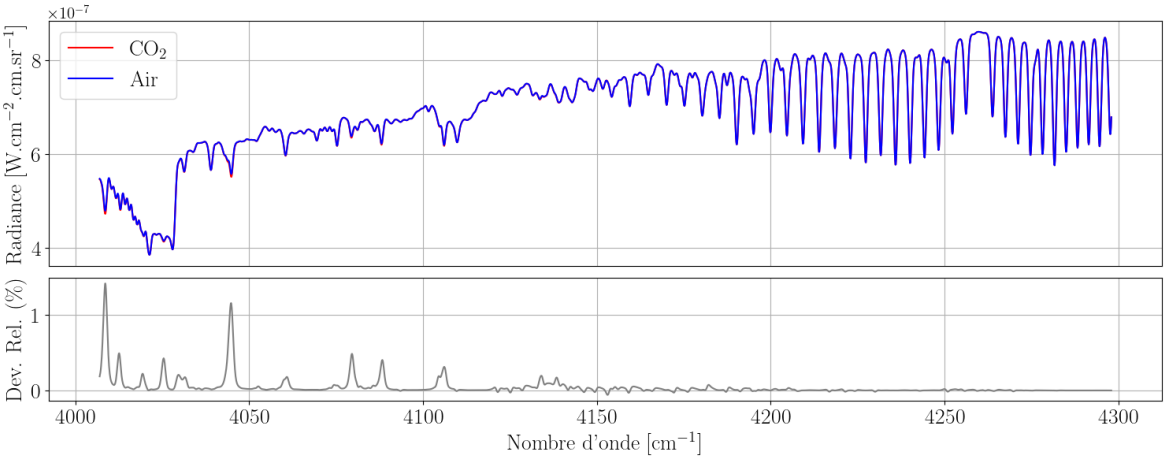


FIGURE 9.9 – Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O.

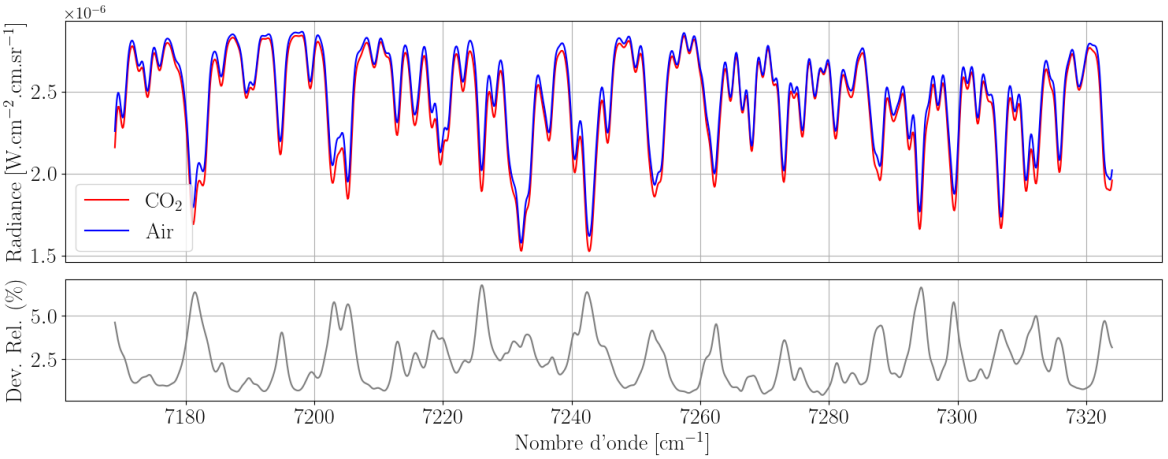


FIGURE 9.10 – Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O.

9.5 Méthode d'inversion spectrale

Une inversion spectrale consiste en l'ajustement d'un ou plusieurs paramètres, tels que la température ou l'abondance d'un composé atmosphérique, à partir d'un spectre atmosphérique observé. Dans notre cas, étant donné que l'on cherche à évaluer l'impact des paramètres collisionnels sur les inversions spectrales de vapeur d'eau, on laissera l'abondance de H_2O comme paramètre libre lors de l'ajustement.

À la place de véritables observations de l'atmosphère vénusienne, nous utilisons les spectres simulés précédemment grâce aux nouveaux paramètres collisionnels par CO_2 comme observations synthétiques. Ces dernières ayant été simulées, nous connaissons les valeurs d'abondance de H_2O à retrouver. Ainsi, nous pouvons comparer la valeur

d'abondance ajustée à celle utilisée en entrée pour la simulation des observations synthétiques et en déduire l'erreur commise lors de l'utilisation de certains paramètres collisionnels.

Dans la réalité, quel que soit l'instrument utilisé, les spectres atmosphériques sont toujours enregistrés avec un certain niveau de bruit, dont la source peut être multiple (détecteur, fond de ciel, optique, traitement, etc.). Afin de se rapprocher des conditions réelles d'observation, nous ajoutons aux observations synthétiques un bruit blanc gaussien aléatoire. Ce bruit permet de simuler l'incertitude instrumentale, même s'il s'agit d'une approximation idéalisée du bruit effectivement mesuré par un instrument réel, généralement plus complexe.

Un modèle plus détaillé des performances instrumentales et du bruit attendu pour l'instrument VenSpec-H est actuellement en cours de développement au sein de l'équipe instrumentale. Toutefois, les performances finales dépendront encore de certains choix de conception et de la qualité des composants, qui seront pleinement caractérisés lors de la réalisation du modèle d'ingénierie prévue vers 2027. Dans ce contexte, et en l'absence de valeurs instrumentales définitives publiquement disponibles à ce stade, l'utilisation d'un bruit blanc gaussien constitue une approximation raisonnable pour cette étude de sensibilité.

Ainsi, les observations bruitées sont données par

$$R_n(\sigma) = R_b(\sigma) + N(\sigma), \tag{9.5.1}$$

où $R_n(\sigma)$ est le spectre simulé bruité, $R_b(\sigma)$ le spectre simulé brut et $N(\sigma)$ le bruit gaussien aléatoire suivant la densité de probabilité $p(x)$ telle que

$$B = \frac{S}{\mathrm{SNR}}, \tag{9.5.2}$$

$$p(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\,B}\, e^{-\frac{(x-\mu)^2}{2B^2}}, \tag{9.5.3}$$

où B est le niveau de bruit déduit de la valeur du SNR attendue. La valeur moyenne μ de la distribution $p(x)$ a été fixée à zéro pour obtenir aléatoirement des valeurs un peu au-dessus ou un peu en dessous de la radiance du spectre simulé non bruité.

Ensuite, dans le but d'obtenir des résultats fiables, nous effectuons les inversions spectrales sur des échantillons statistiques de plusieurs observations synthétiques bruitées. Plus l'échantillon est important, plus l'incertitude statistique peut être diminuée. Un nombre de 1000 observations synthétiques bruitées a été choisi, car il s'agit d'un bon compromis entre précision du résultat et efficacité de calcul. Cela dépend grandement de la région spectrale étudiée, mais en général, il est possible de considérer qu'un échantillon de 1000 spectres peut être inversé en un temps de l'ordre d'un jour, pour

une incertitude statistique inférieure à l'incertitude liée au calcul de transfert radiatif.

Cette procédure d'inversion spectrale a été entièrement automatisée de sorte qu'il faille donner en entrée l'observation synthétique à inverser, les caractéristiques instrumentales de la bande étudiée (résolution spectrale, SNR, dayside/nightside) et la liste des paramètres collisionnels pour les raies d'eau à utiliser (au travers des LUT). Après avoir effectué les 1000 inversions spectrales, nous obtenons 1000 valeurs de densité de colonne de H_2O retrouvée. La moyenne et l'écart-type sont obtenus en utilisant une distribution de Gauss telle que

$$G(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{(x-\mu)^2}{2\sigma^2}\right), \tag{9.5.4}$$

où µ est la moyenne et σ l'écart-type de la distribution.

Le χ^2 réduit, permettant d'évaluer la qualité de l'ajustement, est calculé comme suit :

$$\chi^2_{\text{red}} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{(y_i - F(x_i))^2}{\sigma^2_{y,i}}, \tag{9.5.5}$$

où y_i représente les valeurs spectrales observées, $F(x_i)$ les valeurs obtenues à partir de l'ajustement, $\sigma_{y,i}$ l'incertitude (ou le bruit) associée à chaque point, et N le nombre total de points spectraux.

Dans le cas présent, cette expression peut s'écrire sous la forme

$$\chi^2_{\text{red}} = \frac{1}{N} \sum_i \frac{(y_{\text{synth},i} - y_{\text{fit},i})^2}{\left(\frac{y_{\text{synth},i}}{\text{SNR}}\right)^2}, \tag{9.5.6}$$

où y_{synth} correspond au spectre d'observation synthétique, y_{fit} au spectre ajusté, et SNR au rapport signal sur bruit (*signal-to-noise ratio*).

Une valeur de $\chi^2_{\text{red}} = 0$ indique un ajustement parfait, tandis qu'une valeur proche de 1 correspond à un excellent ajustement. Des valeurs plus élevées de χ^2_{red} traduisent une moins bonne qualité de l'ajustement.

Enfin, les figures d'ajustement associées sont tracées et un fichier de résultats est créé, dans lequel on retrouve tous les paramètres d'entrée et les résultats statistiques des inversions.

9.6 Inversion en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2

Afin de vérifier la cohérence du modèle de transfert radiatif, nous utilisons la procédure d'inversion décrite dans la partie précédente avec, en entrée, les paramètres

collisionnels par CO_2, c'est-à-dire les mêmes que ceux qui ont servi à simuler les observations synthétiques. Le but est donc de vérifier si le code de transfert radiatif parvient à retrouver par ajustement la densité de colonne de H_2O de départ. Cet exercice sert également d'exemple pour comprendre comment analyser les résultats.

Nous obtenons finalement, en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, les ajustements suivants (Figures 9.11 à 9.20) pour les différentes régions spectrales sélectionnées. La résolution spectrale a été fixée à 0.5 cm^{-1}, ordre de grandeur typique pour l'instrument VenSpec-H, et le SNR à 100, afin de pouvoir observer l'effet du bruit sur les observations synthétiques. Pour les spectres côté nuit et côté jour, l'abondance de H_2O, en première approximation, a été fixée respectivement à 30 ppm et 3 ppm, soit les mêmes valeurs que celles utilisées pour simuler les observations synthétiques. Ces valeurs d'abondance en première approximation seront utilisées pour toutes les autres inversions spectrales qui suivront.

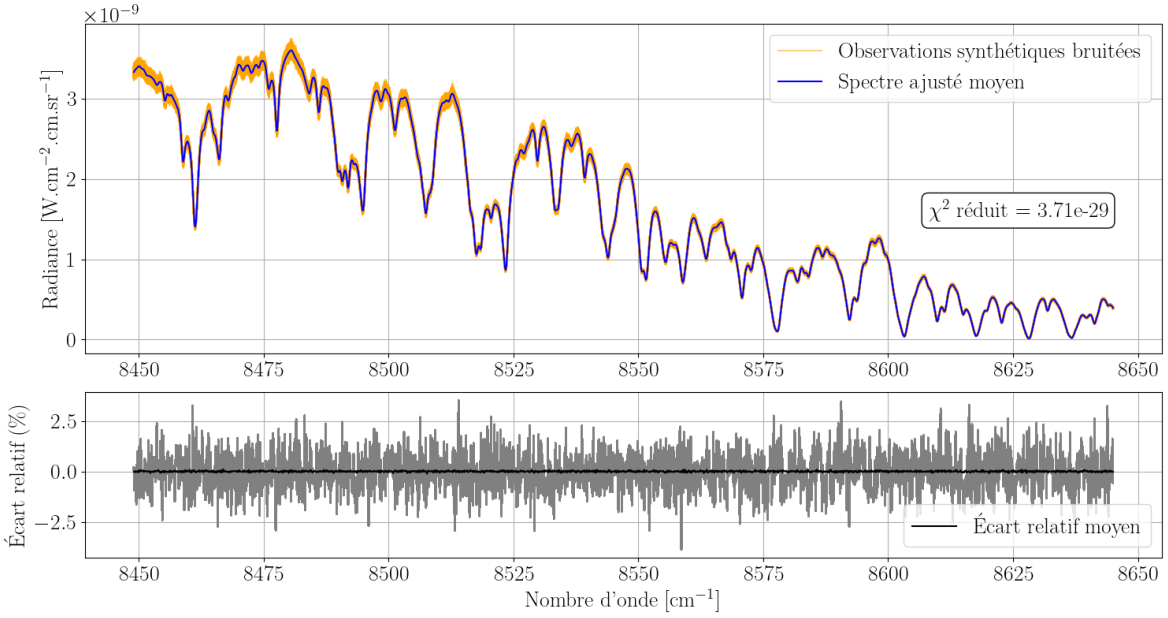


FIGURE 9.11 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

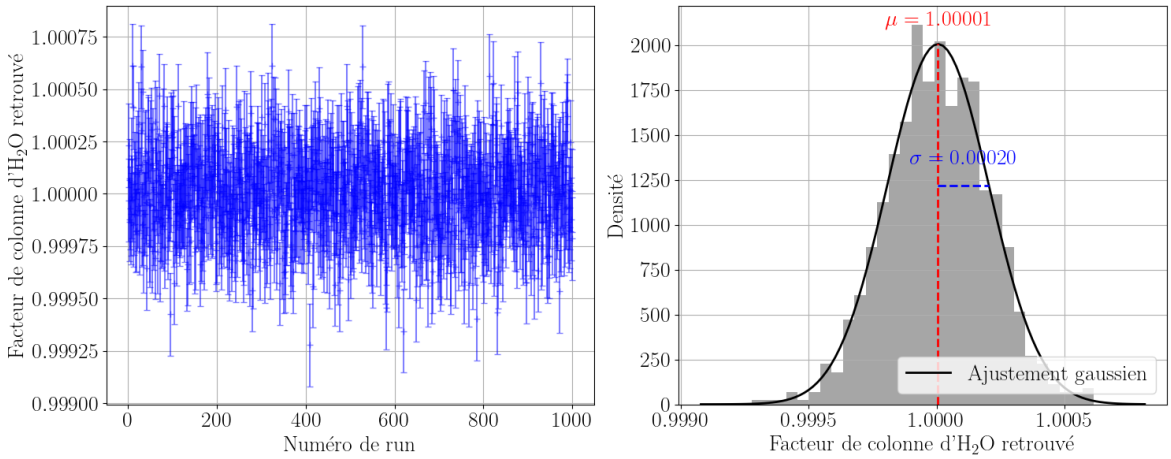


FIGURE 9.12 – Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

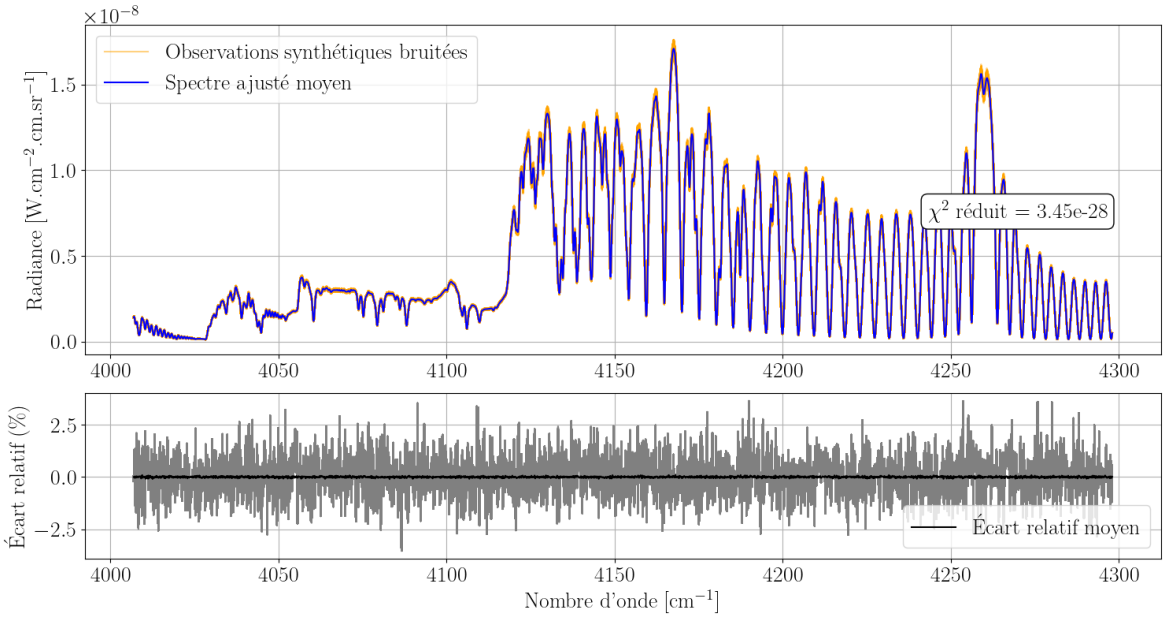


FIGURE 9.13 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

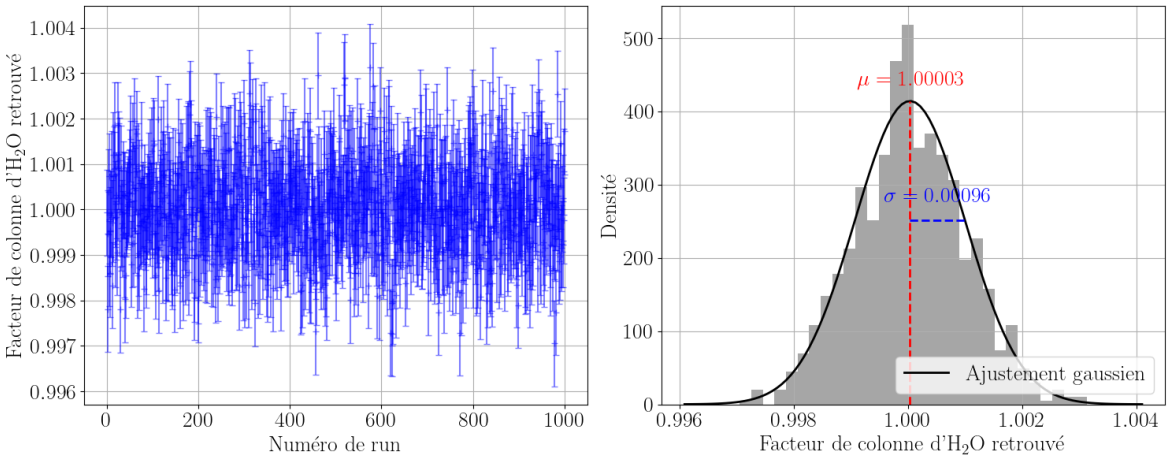


FIGURE 9.14 – Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

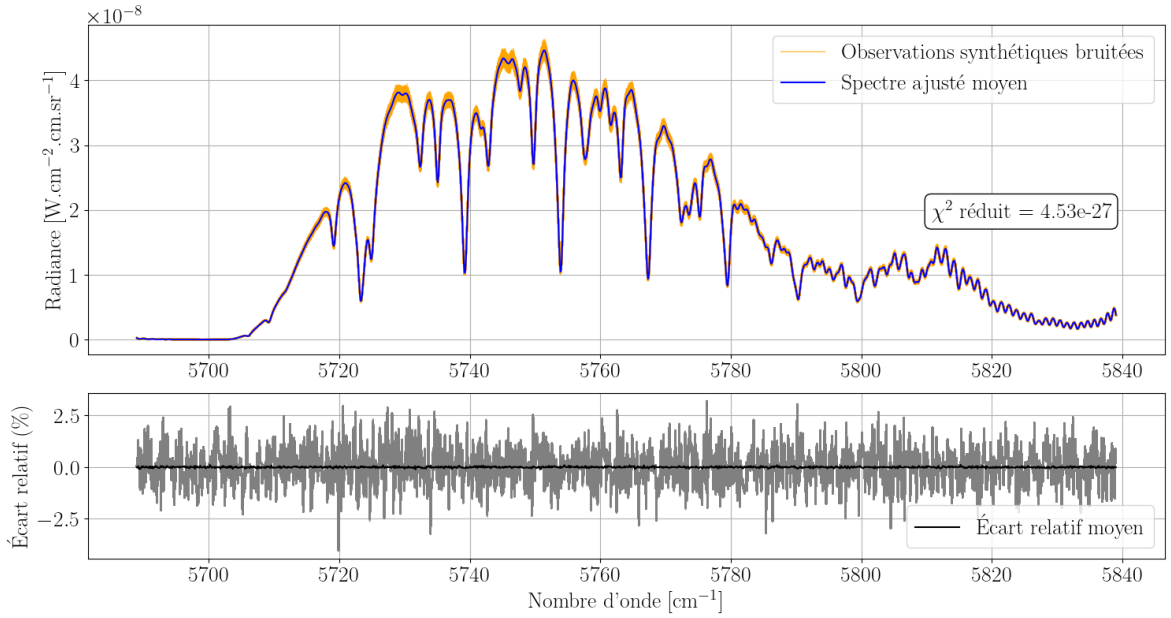


FIGURE 9.15 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

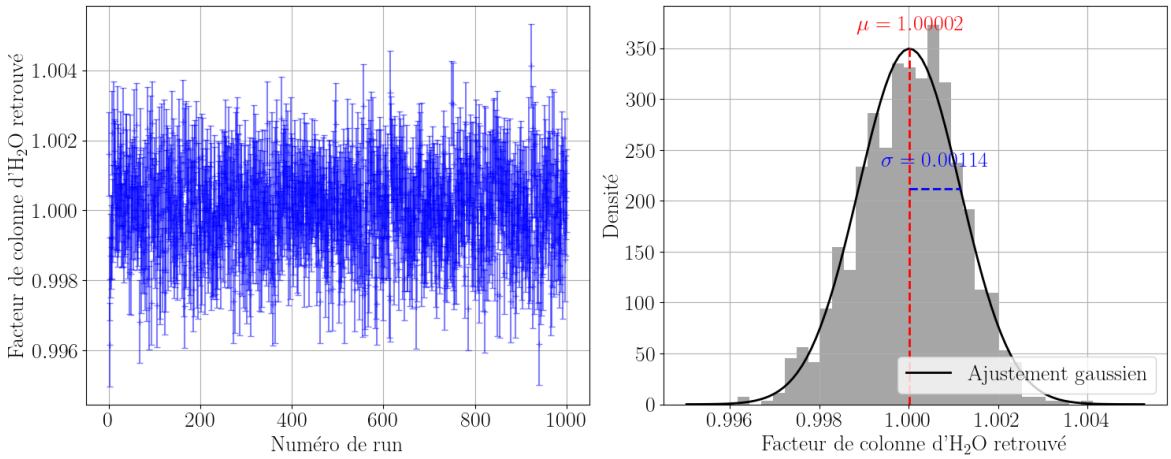


FIGURE 9.16 – Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

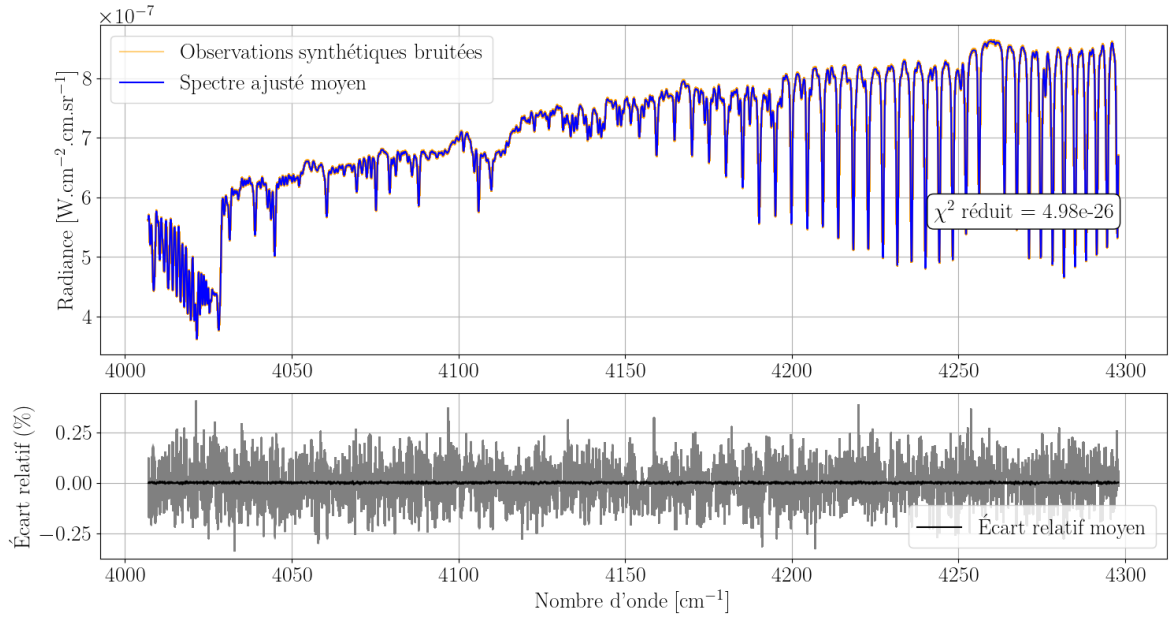


FIGURE 9.17 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

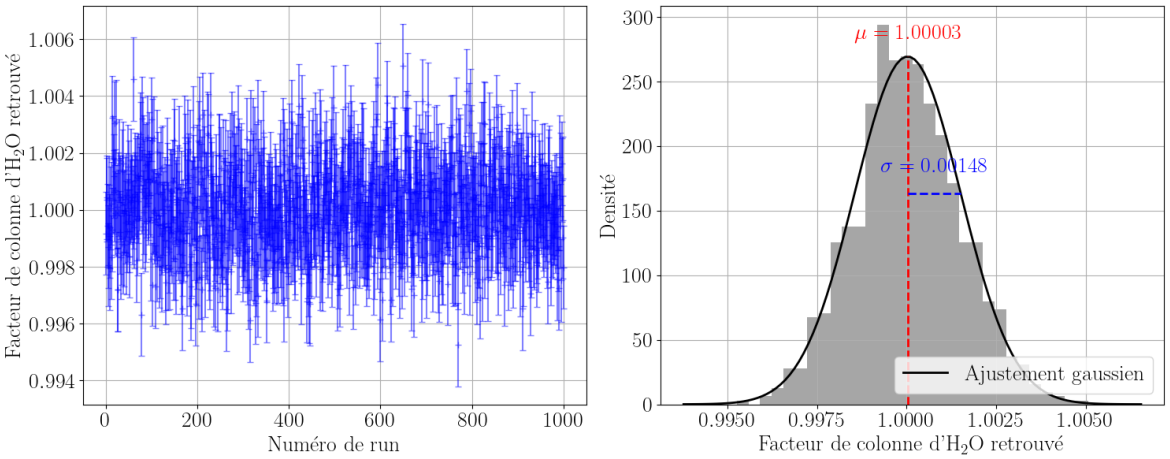


FIGURE 9.18 – Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

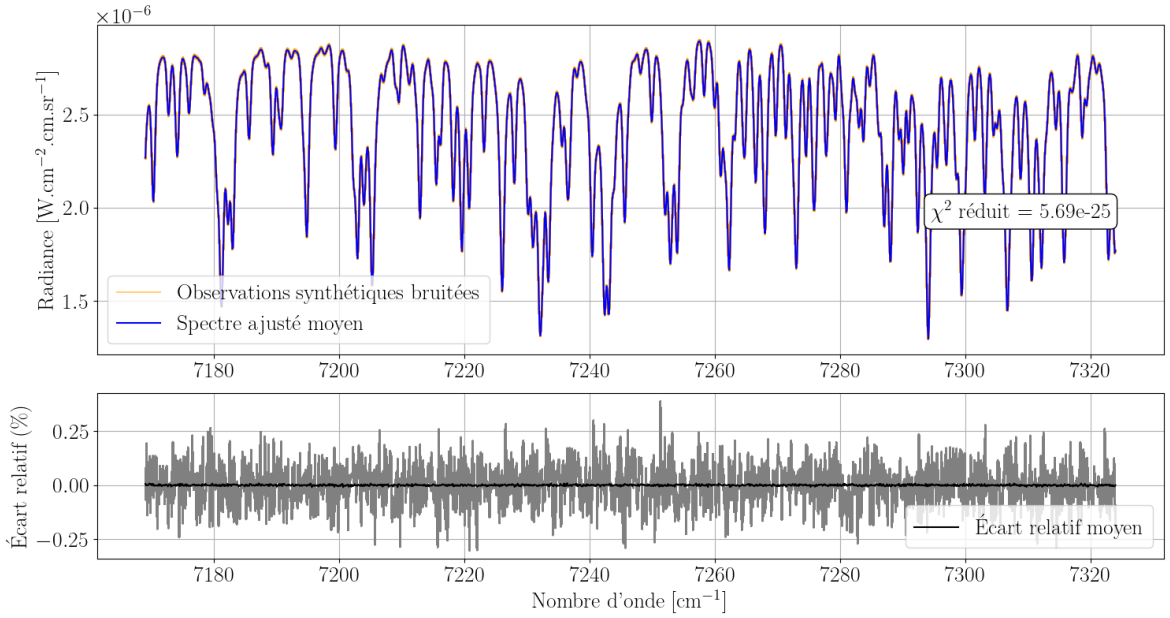


FIGURE 9.19 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

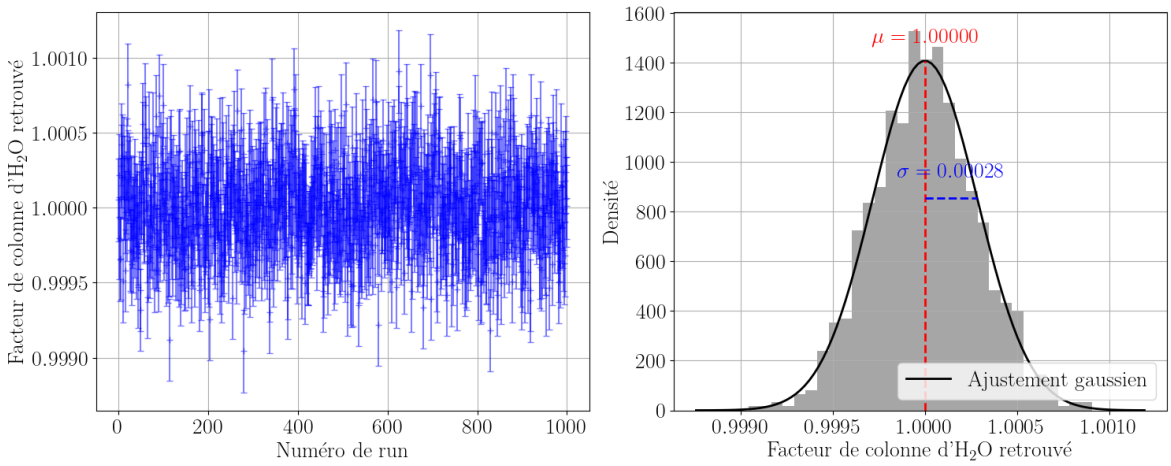


FIGURE 9.20 – Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

Si l'on s'attarde sur la valeur moyenne obtenue pour les distributions des Figures 9.12, 9.14, 9.16, 9.18 et 9.20, on remarque qu'ASIMUT-ALVL retourne finalement, pour les cinq fenêtres spectrales, un facteur de H_2O retrouvé de 1 aux incertitudes près. Cela signifie qu'un facteur 1 a été appliqué à la densité de colonne de H_2O mise en première estimation (*first guess* en anglais), et qu'aucun changement significatif dans la densité de colonne de H_2O n'a été nécessaire, malgré l'ajustement du paramètre.

On convertit alors ce facteur de H_2O retrouvé en biais sur l'estimation de l'abondance de vapeur d'eau, c'est-à-dire l'erreur commise, en pourcentage, sur l'abondance de vapeur d'eau lors de l'utilisation d'un certain jeu de paramètres collisionnels. Pour cela, on soustrait 1 au facteur et on multiplie par 100 pour obtenir le pourcentage. Cela mène aux valeurs de la Table 9.2, qui indiquent logiquement un biais sur l'abondance de H_2O nul, aux incertitudes près. Par ailleurs, le χ^2_{red} est très proche de zéro dans toutes les situations, ce qui signifie que l'observation synthétique a été quasi-parfaitement reproduite. Le code de transfert radiatif est donc parvenu à obtenir la bonne estimation de la quantité d'eau dans l'atmosphère sans erreur intrinsèque. Cela confirme la robustesse du modèle pour retrouver une valeur d'abondance en vapeur d'eau cohérente. Maintenant que ces vérifications ont été faites, nous pouvons employer des jeux de paramètres collisionnels différents sans avoir à craindre de contribution inhérente au modèle dans le biais réalisé.

Région spectrale (µm)	**Biais (%)**	**Incertitude (%)**	χ^2_{red}
1,16–1,18 (nuit)	0,001	0,020	0,0
2,33–2,50 (nuit)	0,003	0,096	0,0
1,71–1,76 (nuit)	0,002	0,114	0,0
2,33–2,50 (jour)	0,003	0,148	0,0
1,37–1,39 (jour)	0,000	0,028	0,0

TABLE 9.2 – Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2.

9.7 Inversion en utilisant les paramètres collisionnels par air

Les paramètres collisionnels par l'air étant parmi les plus utilisés dans les estimations d'abondance de vapeur d'eau dans l'atmosphère de Vénus, il est important de savoir quelle est leur influence sur les inversions spectrales. On peut citer par exemple Bézard et al. (2009) [64] dans "Water vapor abundance near the surface of Venus from Venus Express/VIRTIS observations" : « Les barres d'erreur [...] n'incluent pas les erreurs possibles ni l'éventuelle incomplétude des données spectroscopiques de H_2O utilisées ici (GEISA 97). Il est fortement souhaitable d'évaluer si les bases de données GEISA ou HITRAN sont suffisantes pour modéliser l'absorption de H_2O [...]. »

Nous répétons donc la procédure d'inversion spectrale précédente en utilisant, cette fois-ci, les paramètres collisionnels par l'air directement issus d'HITRAN2020 [13]. Les ajustements sont visibles Figures 9.21 à 9.25. Cette fois, nous ne traçons pas l'écart relatif entre observation synthétique et ajustement, mais nous ajoutons un grossissement sur les différents spectres pour permettre une meilleure lisibilité. Ici, la résolution spectrale a été fixée à 0.5 cm^{-1} et le SNR à 1000 pour simplifier la lecture (comme nous le verrons plus tard, le SNR n'a pas de grand impact sur les résultats des inversions spectrales, c'est pour cela que l'on choisit cette modification par rapport à la section précédente).

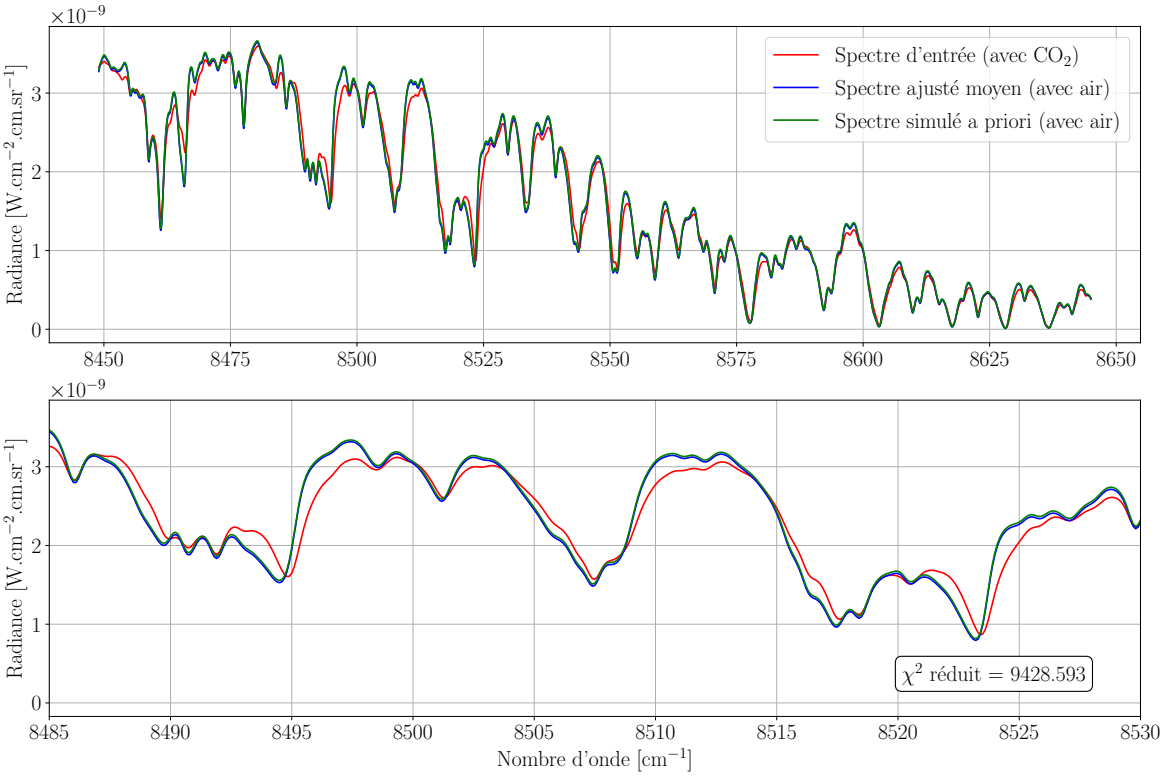


FIGURE 9.21 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

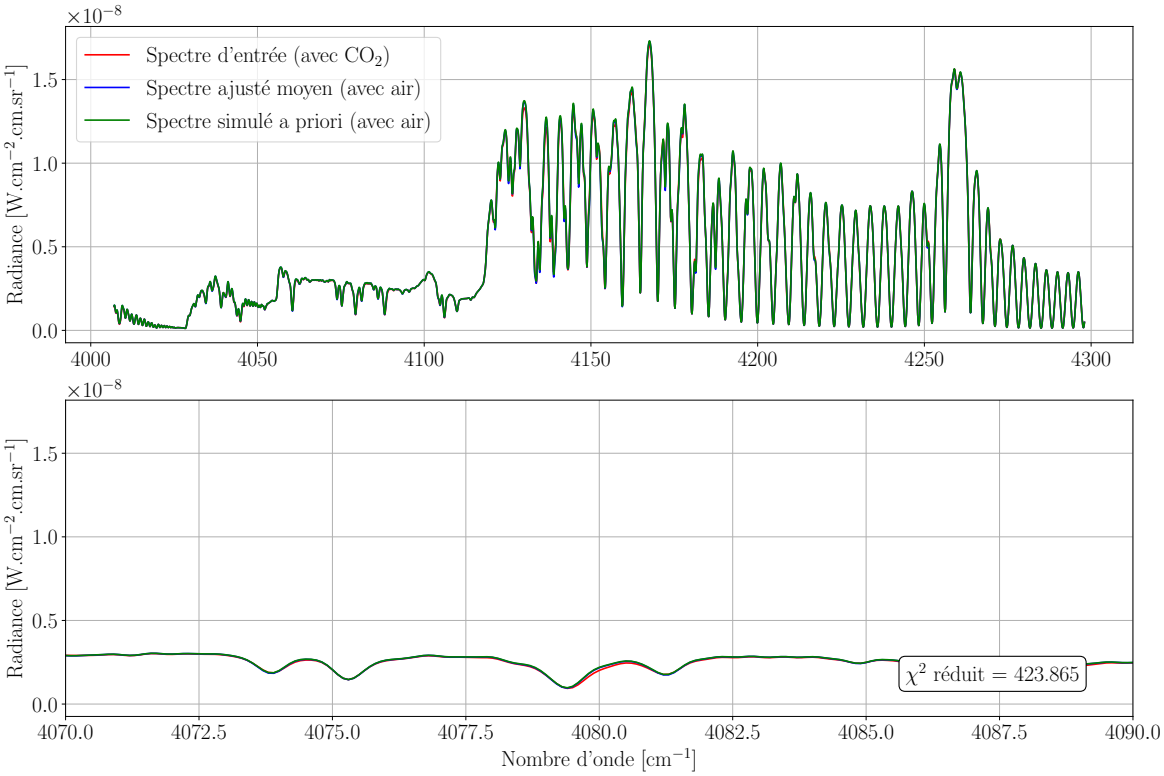


FIGURE 9.22 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

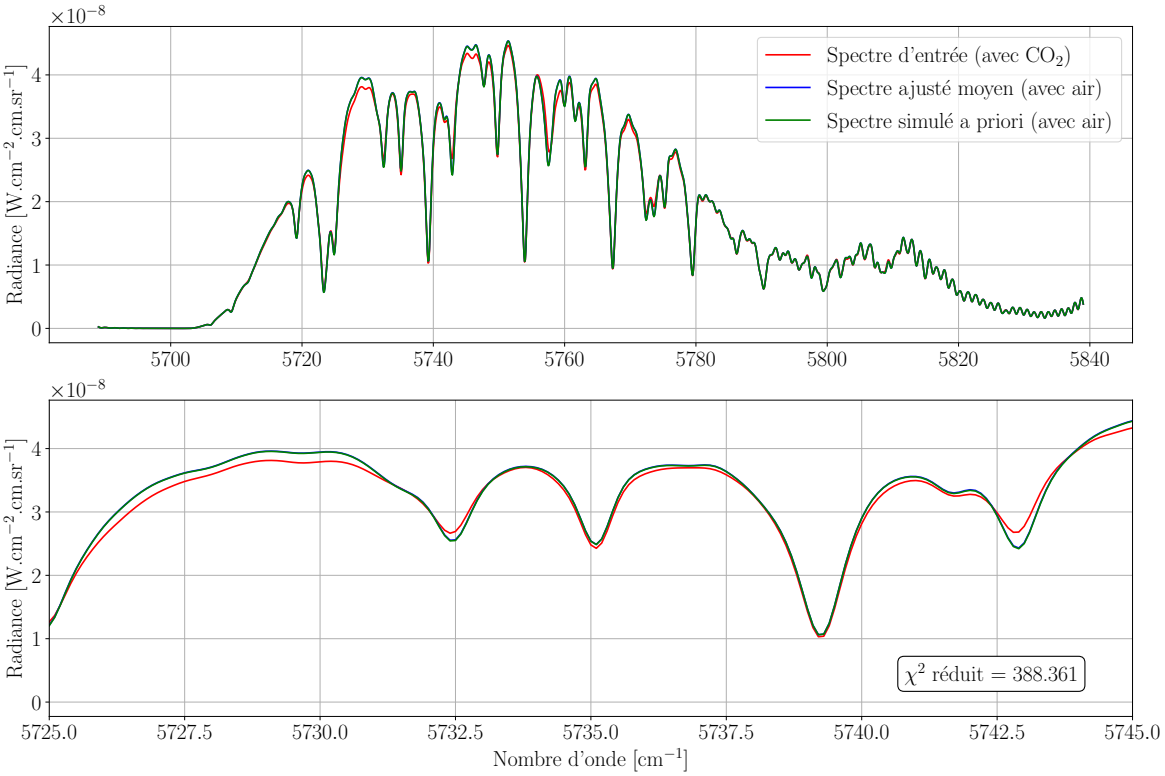


FIGURE 9.23 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

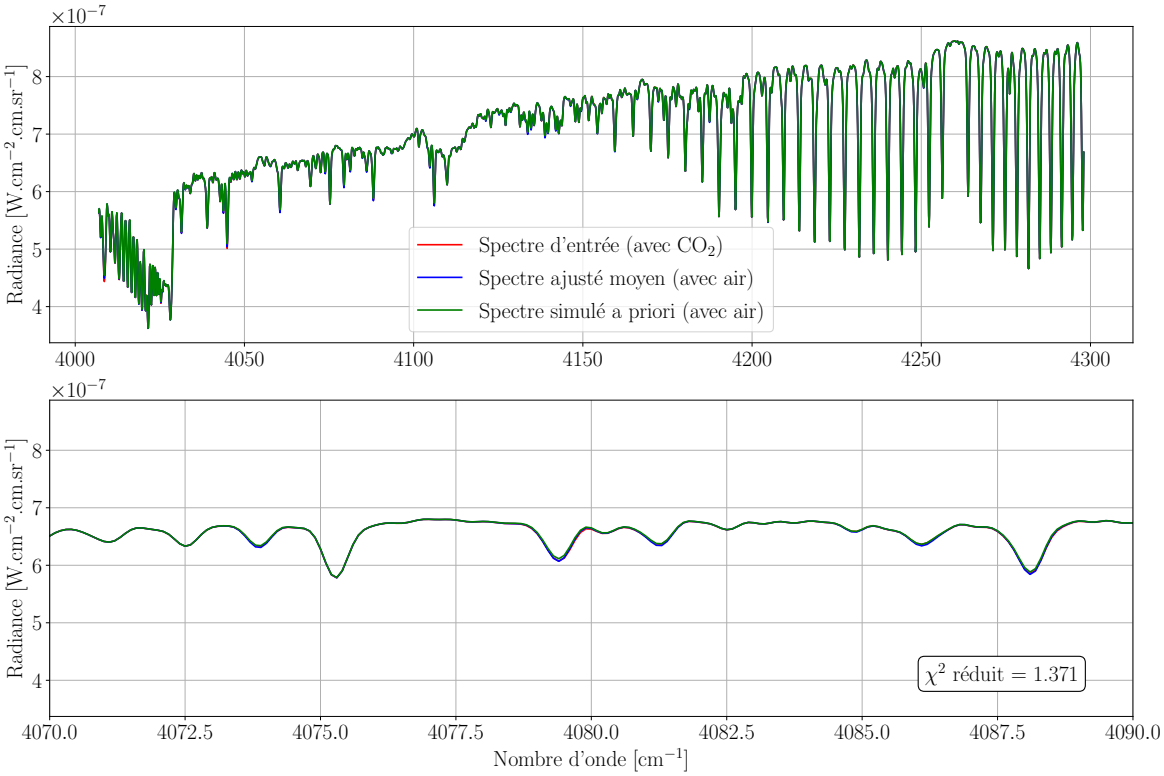


FIGURE 9.24 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

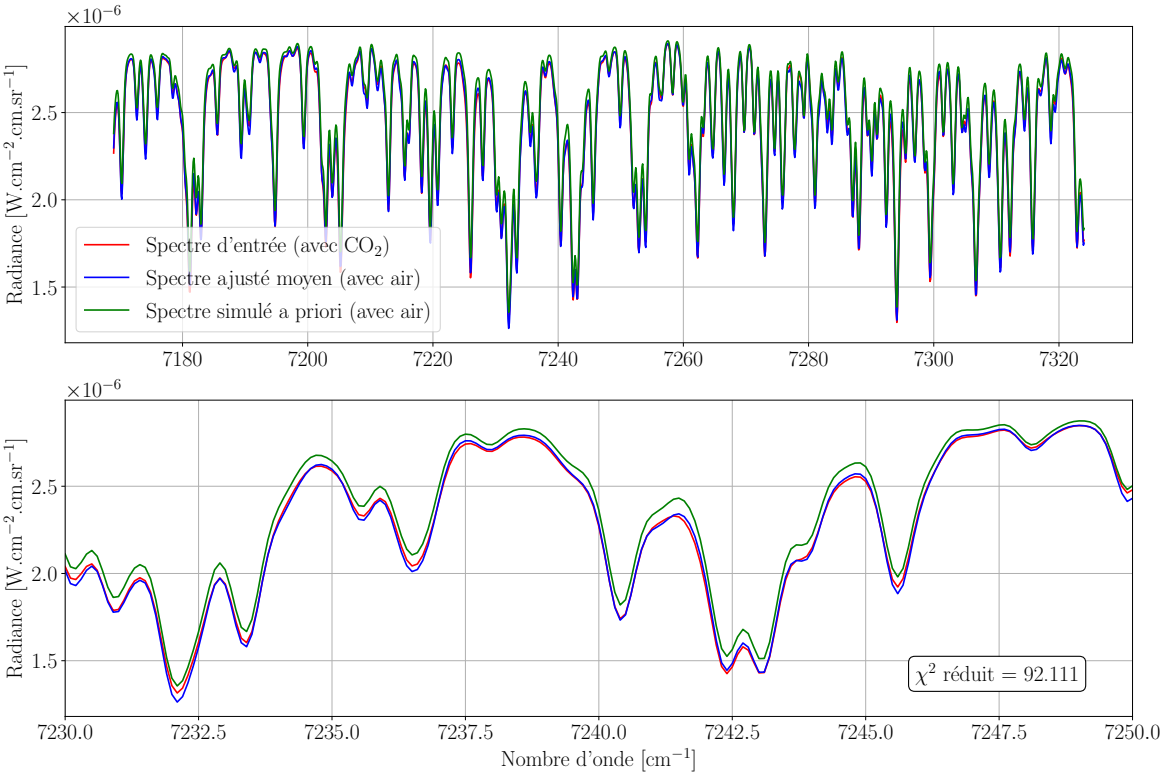


FIGURE 9.25 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

Concernant les résultats de ces inversions spectrales 9.3, deux cas se distinguent : les ajustements du côté nuit et ceux du côté jour. Pour les premiers, les régions spectrales sondent des altitudes situées sous la couche nuageuse, dans la troposphère, où les pressions et températures sont élevées. En revanche, pour les seconds, ce sont des couches atmosphériques situées au-delà des nuages qui sont sondées, là où pressions et températures sont bien plus faibles. Cette différence impacte alors grandement le processus d'inversion spectrale.

Région spectrale (µm)	**Biais (%)**	**Incertitude (%)**	χ^2_{red}
1,16–1,18 (nuit)	1,84	0,01	9429
2,33–2,50 (nuit)	4,66	0,01	388
1,71–1,76 (nuit)	0,66	0,01	424
2,33–2,50 (jour)	12,21	0,17	1
1,37–1,39 (jour)	39,12	0,04	92

TABLE 9.3 – Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par l'air.

En commençant par les trois ajustements côté nuit, on remarque des valeurs de χ^2_{red} importantes, surtout pour la région spectrale entre 1,16 et 1,18 µm, c'est-à-dire là où les conditions de pression et de température sont les plus extrêmes. Cela traduit une

difficulté, voire une impossibilité dans le cas de la région située autour de 1,18 µm, à ajuster les observations synthétiques en utilisant les paramètres collisionnels par l'air. Et en effet, sur le grossissement de la Figure 9.21, on remarque que le spectre moyen ajusté en bleu est resté très proche du spectre vert correspondant au spectre *a priori* simulé avec les paramètres collisionnels par l'air et cela malgré plusieurs itérations de l'ajustement. L'inversion montre que le modèle a tenté d'ajuster l'abondance de H_2O, mais qu'il a été limité par les valeurs *a priori*, empêchant ainsi une meilleure concordance avec les observations.

Ce résultat met en évidence le désaccord significatif entre les paramètres collisionnels de l'air et du CO_2, désaccord qui empêche le modèle de transfert radiatif de reproduire fidèlement le spectre simulé lorsque ces paramètres « approximatifs » sont utilisés. Aux températures et pressions élevées caractéristiques de ces couches atmosphériques, une description précise des paramètres collisionnels est essentielle ; dans le cas contraire, la qualité de l'ajustement se dégrade fortement. L'influence combinée des coefficients de décalage et des effets d'élargissement est particulièrement visible sur la Figure 9.21, où la raie située vers 8495 cm^{-1} apparaît nettement décalée. Ainsi, sous des conditions de haute pression, l'utilisation de paramètres collisionnels basés sur l'air limite considérablement la précision de la modélisation spectroscopique. Il n'est ici pas possible de donner une valeur quantitative pour le biais sur H_2O qui soit interprétable, car l'ajustement est médiocre.

Si l'on poursuit avec les inversions spectrales côté jour, cette fois, les ajustements sont très bons. On notera que la valeur du χ^2_{red} est à interpréter de façon relative, étant donné qu'elle dépend largement du SNR utilisé ; il faut donc comparer uniquement les χ^2_{red} issus de mêmes conditions d'inversion. Dans le cas présent, une valeur de 92 correspond à un bon ajustement. Comparé à la situation précédente, le modèle converge nettement mieux et n'est pas retenu par l'*a priori*, comme le montrent les Figures 9.24 et 9.25. Cette fois, le spectre ajusté moyen en bleu est très proche de l'observation synthétique en rouge. Aucune asymétrie n'est observée, ce qui est cohérent avec la plus faible contribution des coefficients d'élargissement et de décalage dans ces conditions.

L'utilisation de paramètres collisionnels de l'air pour reproduire les observations synthétiques bruitées — simulées avec des paramètres collisionnels du CO_2 — conduit à un biais sur l'abondance de H_2O d'environ 39 %. Cela montre que, dans des conditions de basse pression et de basse température, l'emploi de paramètres collisionnels basés sur l'air peut effectivement produire un bon ajustement spectral. Cependant, cet accord apparent est trompeur, car il s'accompagne d'une erreur significative sur l'abondance de H_2O déduite, qui se trouve fortement surestimée dans la mésosphère.

9.8 Inversion en utilisant les coefficients d'élargissement par air × 1,7

Nous venons de voir que l'utilisation des paramètres collisionnels par l'air lors d'inversions spectrales de H_2O pour l'atmosphère de Vénus menait soit à des difficultés importantes pour ajuster des observations synthétiques dans la troposphère, soit à une surestimation conséquente de l'abondance de H_2O pour la mésosphère. Afin de parvenir à une approximation plus correcte des paramètres collisionnels par CO_2, une autre méthode a été utilisée dans plusieurs études : l'ajout d'un facteur multiplicateur empirique sur les coefficients d'élargissement par l'air. On trouve plusieurs valeurs différentes dans la littérature, mais la plus commune est 1,7.

Notre but est donc de savoir si cette approximation apporte des améliorations dans les inversions spectrales pour les atmosphères riches en CO_2. Pour cela, nous construisons un nouveau jeu de données où l'on applique le facteur empirique aux coefficients d'élargissement, tout en conservant les décalages induits par la pression et les dépendances en température de l'air issus d'HITRAN2020. Le programme Pytran est utilisé afin de calculer la LUT correspondante. Nous répétons ensuite la procédure d'inversion spectrale automatique avec, pour résolution spectrale, 0,5 cm^{-1} et, pour le SNR, 1000.

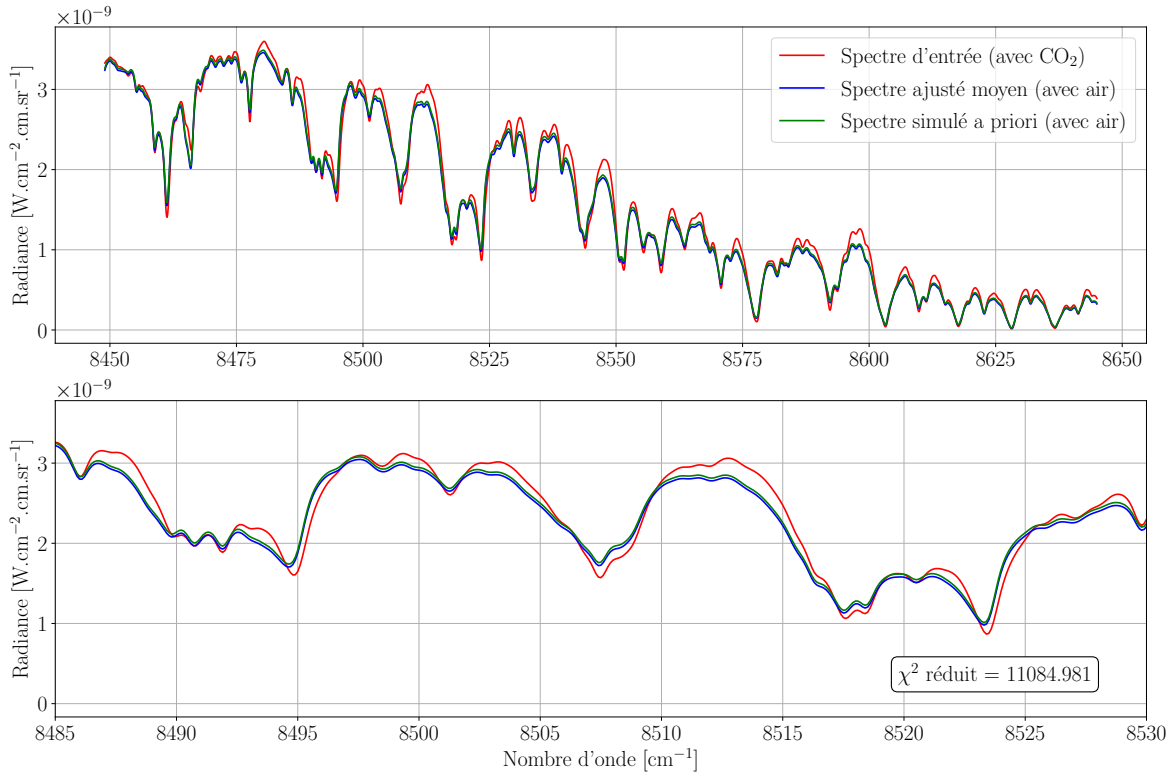


FIGURE 9.26 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

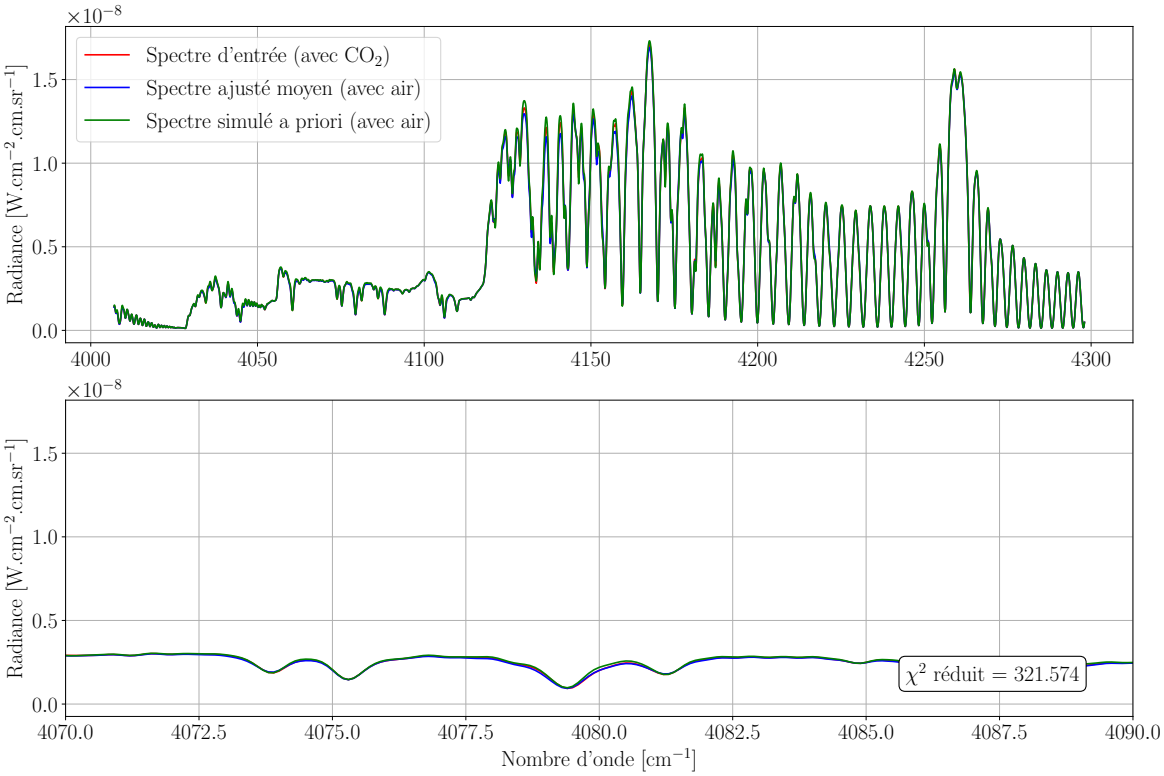


FIGURE 9.27 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

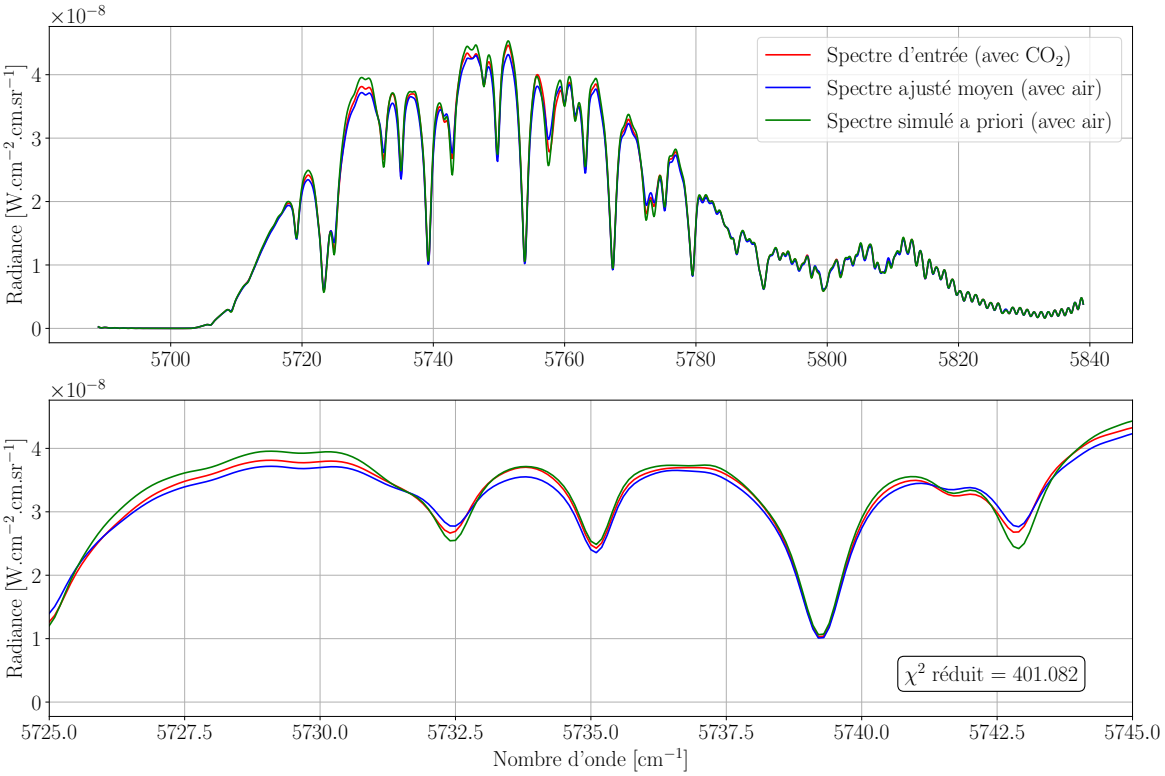


FIGURE 9.28 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

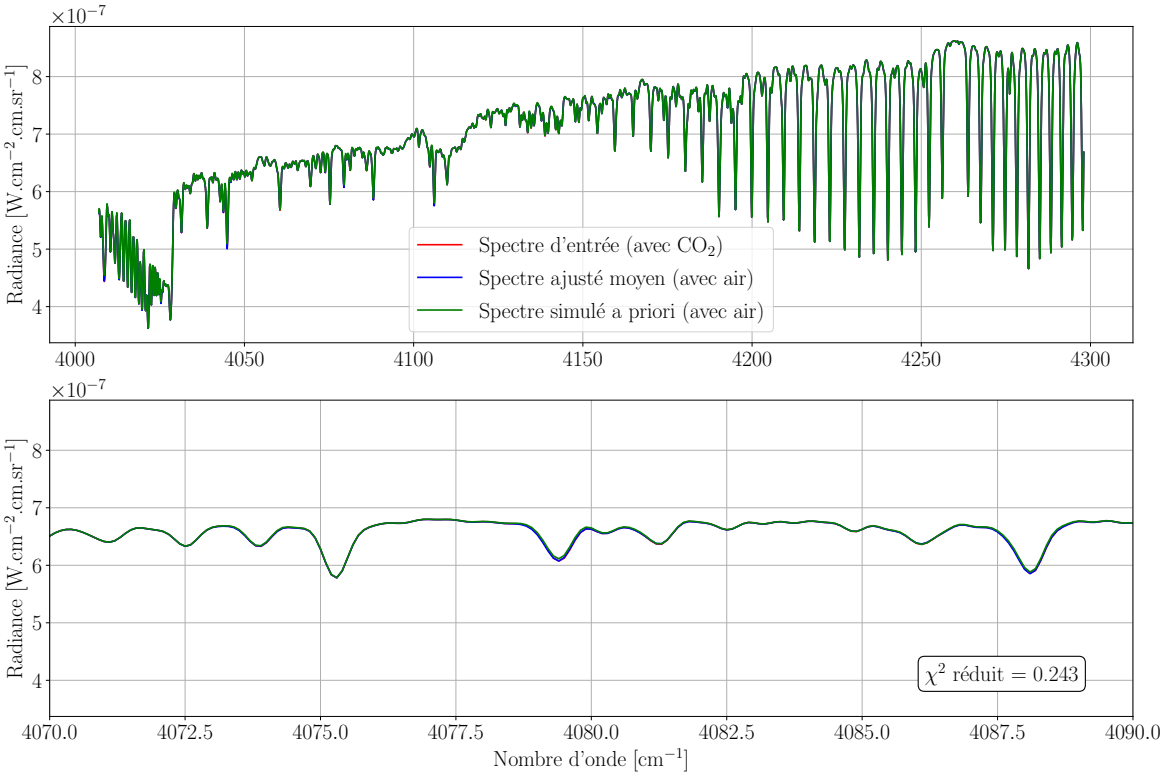


FIGURE 9.29 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

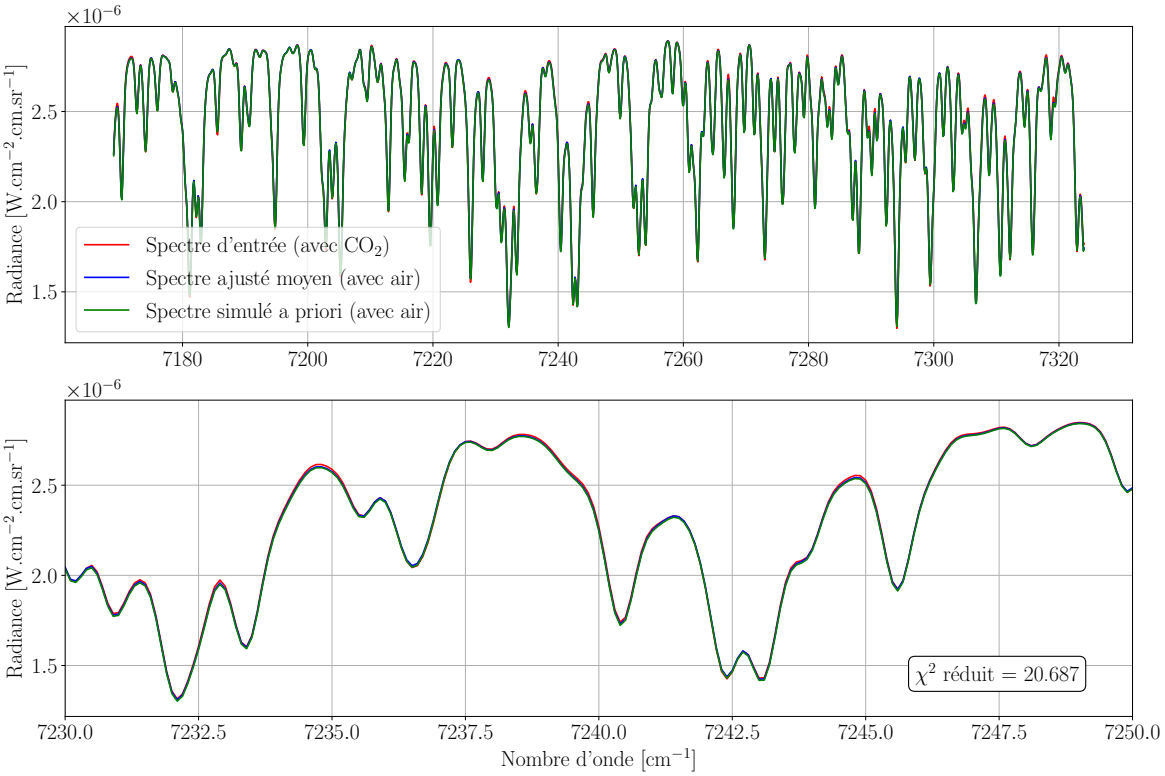


FIGURE 9.30 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

Comme précédemment, pour les régions spectrales qui sondent la troposphère, l'ajustement est largement contraint par l'*a priori*, ce qui donne des valeurs toujours élevées pour le χ^2_{red} dans la Table 9.4. Cela montre que l'utilisation du facteur empirique sur les coefficients d'élargissement n'est pas suffisante pour obtenir des ajustements corrects côté nuit, c'est-à-dire là où pressions et températures sont les plus importantes.

Région spectrale (µm)	**Biais (%)**	**Incertitude (%)**	χ^2_{red}
1,16–1,18 (nuit)	2,45	0,01	11085
2,33–2,50 (nuit)	0,88	0,01	401
1,71–1,76 (nuit)	3,10	0,01	322
2,33–2,50 (jour)	2,85	0,14	0,24
1,37–1,39 (jour)	2,66	0,03	21

TABLE 9.4 – Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7.

En revanche, du côté jour, on remarque que les ajustements sont meilleurs que dans le cas sans facteur multiplicatif. Les biais sont également largement améliorés, en passant de 12,21 % à 2,85 % et de 39,12 % à 2,66 % pour les régions spectrales autour

de 2,4 µm et 1,38 µm respectivement.

L'approximation apportée par ce facteur empirique améliore donc les estimations de H_2O dans les atmosphères riches en CO_2, sans toutefois régler complètement le problème des paramètres collisionnels. En effet, les difficultés d'ajustement se poursuivent dans la troposphère et, même si celles-ci sont réduites dans la mésosphère, on constate toujours une surestimation de l'abondance de vapeur d'eau. Il est donc possible d'utiliser ce facteur empirique, mais seulement lorsque les conditions de pression et de température sont faibles, c'est-à-dire là où les paramètres collisionnels contribuent le moins, et tout en sachant qu'il existe un biais faible mais présent.

9.9 Influence des coefficients de décalage induit par la pression

Afin d'isoler l'effet spécifique des décalages induits par la pression, une nouvelle LUT a été construite en combinant les coefficients d'élargissement et les paramètres de dépendance en température du CO_2 avec les coefficients de décalage de l'air. L'analyse des inversions présentées dans les Figures 9.31 à 9.35 montre que, dans les régions les plus profondes de l'atmosphère, l'ajustement reste difficile : les valeurs de χ^2_{red} y demeurent relativement élevées (Tableau 9.5). Les biais obtenus dans ces couches basses restent faibles, non pas en raison d'une inversion précise, mais parce qu'il est difficile pour l'algorithme de s'éloigner du spectre a priori dans un domaine où la sensibilité spectrale est fortement dominée par la pression.

À l'inverse, les spectres côté jour, qui sondent principalement des altitudes beaucoup plus élevées, présentent des biais quasi nuls et des χ^2_{red} très faibles, ce qui reflète la quasi-absence d'impact des coefficients de décalage à ces pressions très faibles.

Ainsi, les résultats du Tableau 9.5 indiquent que les coefficients de décalage induit par la pression n'ont qu'une influence limitée dans le cadre de ces inversions spectrales, leur effet se manifestant essentiellement dans les couches les plus profondes sans toutefois entraîner de biais significatifs.

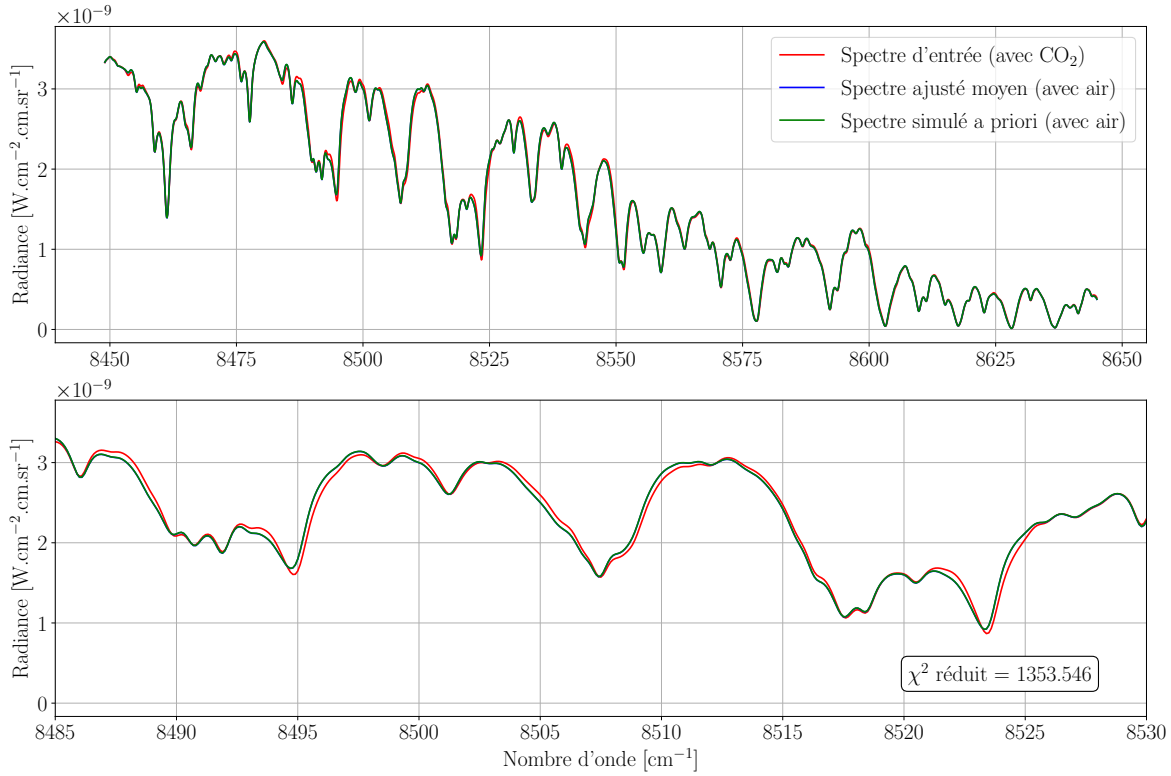


FIGURE 9.31 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

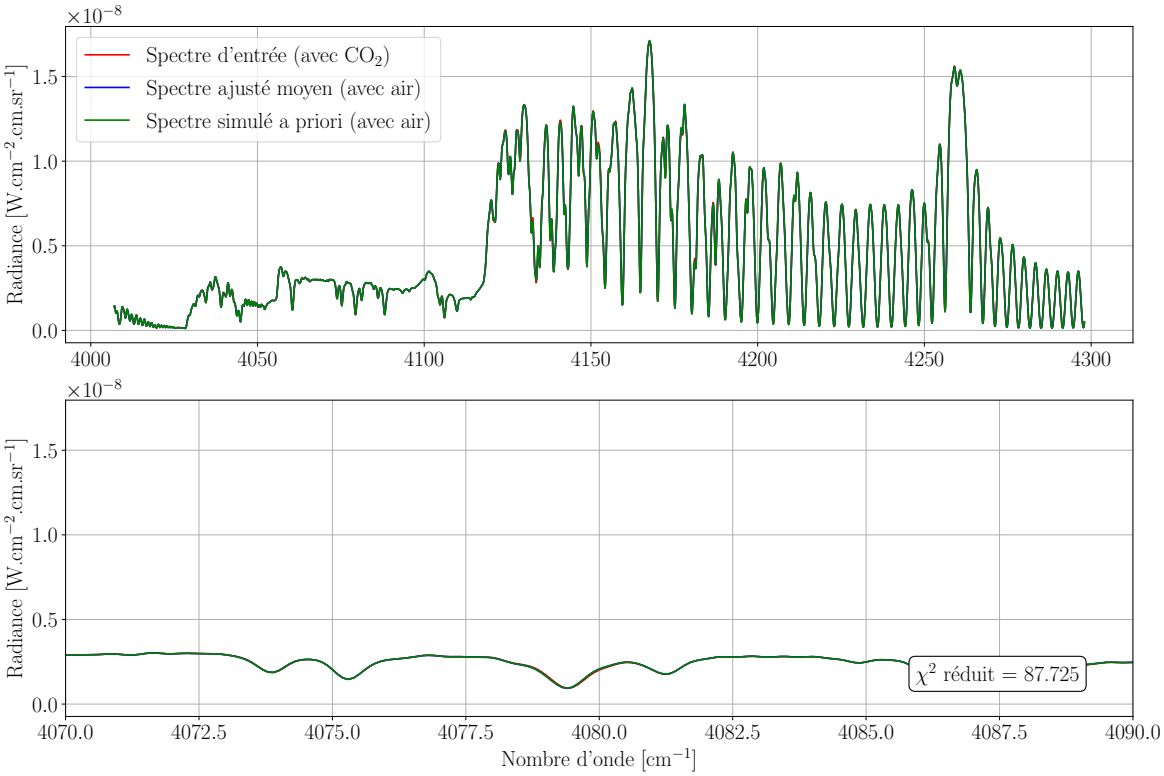


FIGURE 9.32 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

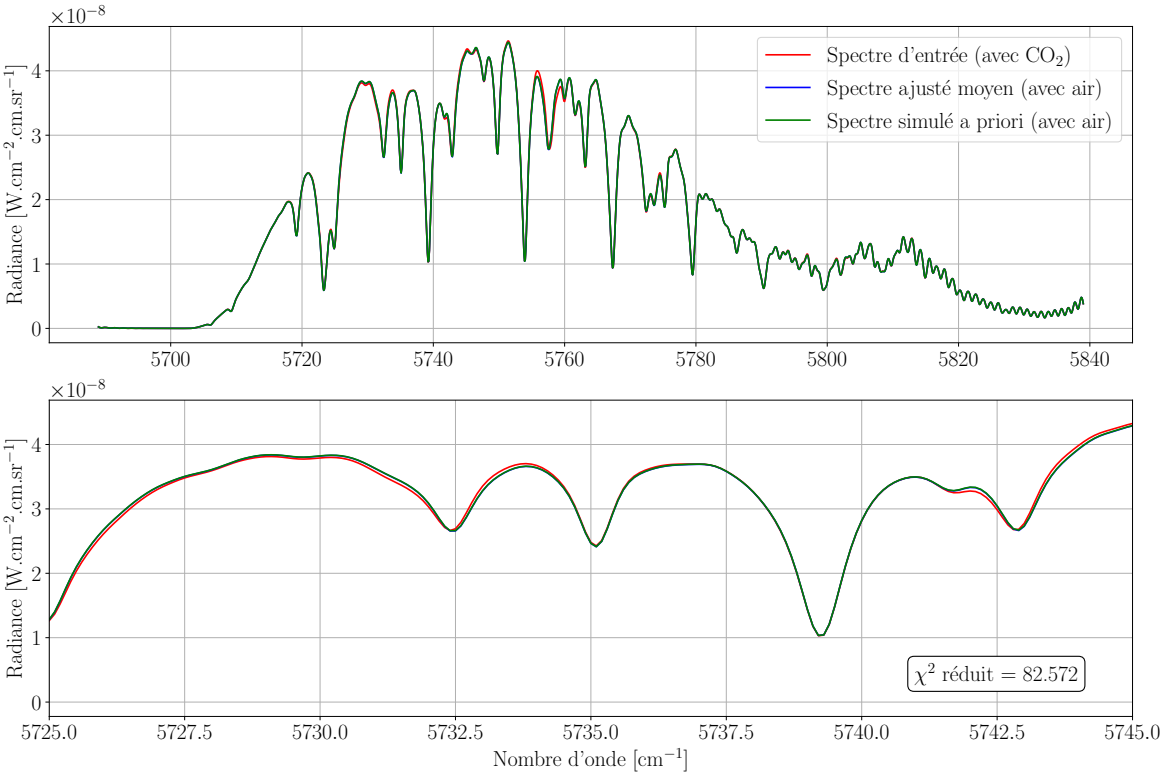


FIGURE 9.33 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

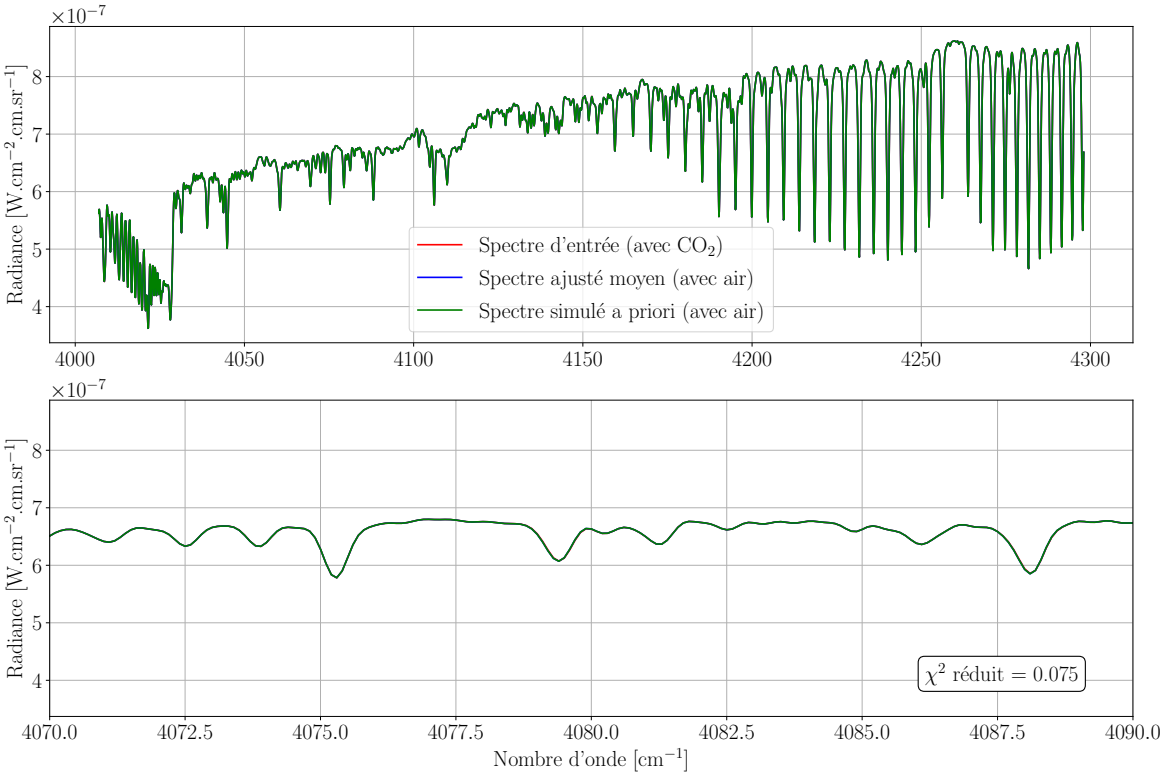


FIGURE 9.34 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

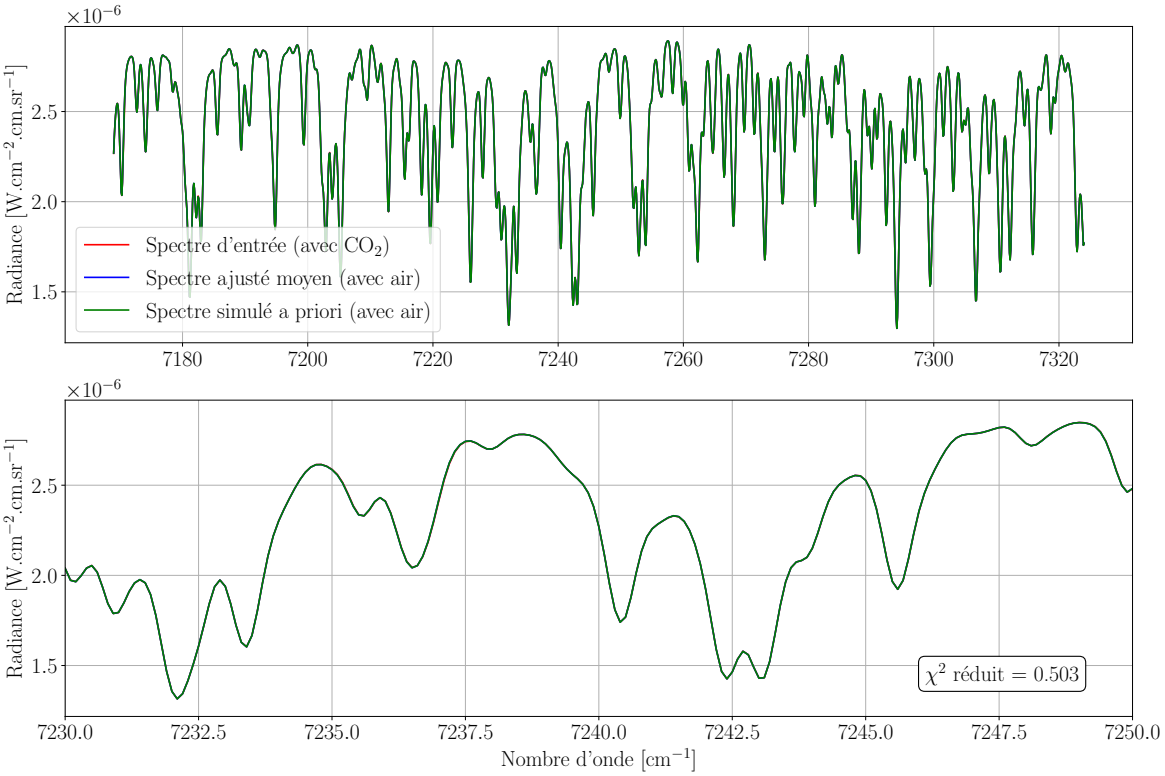


FIGURE 9.35 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

Région spectrale (µm)	**Biais (%)**	**Incertitude (%)**	χ^2_{red}
1,16–1,18 (nuit)	0,16	0,01	1354
2,33–2,50 (nuit)	0,01	0,01	88
1,71–1,76 (nuit)	0,37	0,01	83
2,33–2,50 (jour)	0,15	0,01	0,08
1,37–1,39 (jour)	0,02	0,01	0,50

TABLE 9.5 – Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air.

9.10 Influence du paramètre de dépendance en température

En pratique, le coefficient n décrivant la dépendance en température est généralement tabulé pour un environnement riche en air. Les inversions appliquées à l'atmosphère de Vénus utilisent donc le plus souvent ces valeurs par défaut, alors même que le perturbateur dominant est le CO_2. Afin d'évaluer l'impact de cette approximation, un jeu de données dédié a été construit : les coefficients d'élargissement et de décalage

proviennent du système collisionnel H_2O-CO_2, tandis que les coefficients de dépendance en température n sont ceux pour le système H_2O-Air. Les inversions ont ensuite été réalisées sur des spectres synthétiques générés à partir de l'ensemble complet des paramètres collisionnels du CO_2.

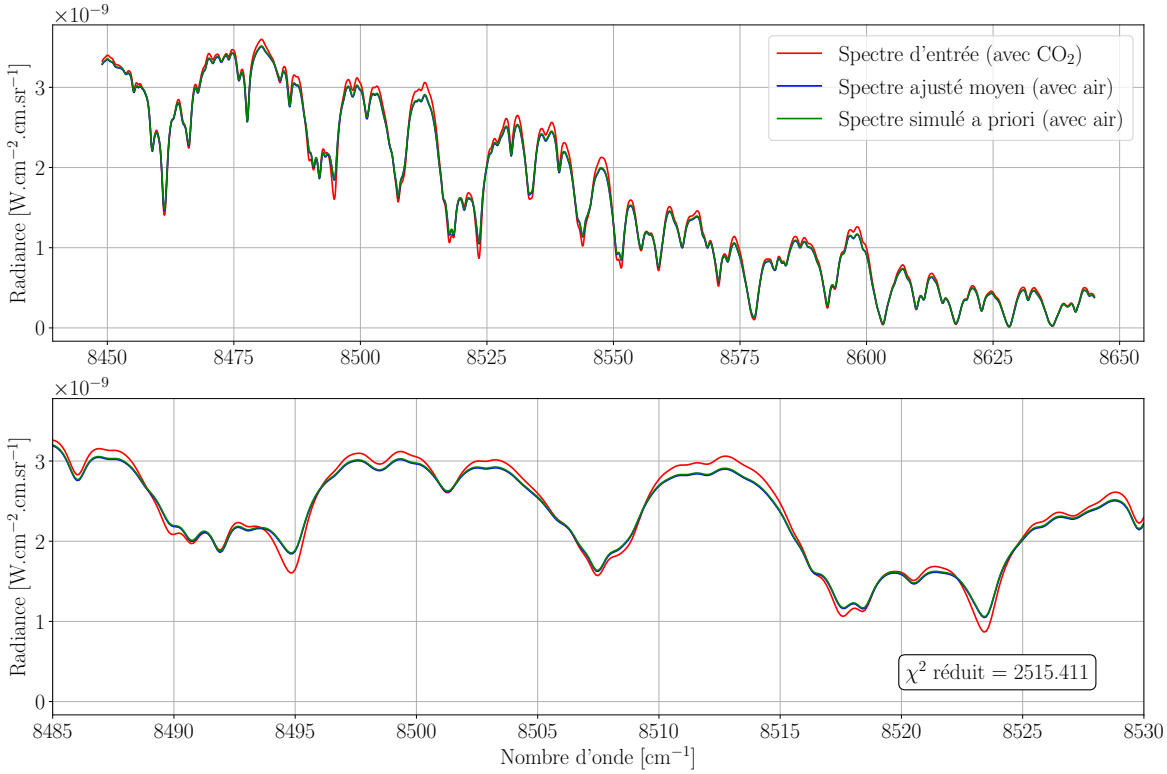


FIGURE 9.36 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

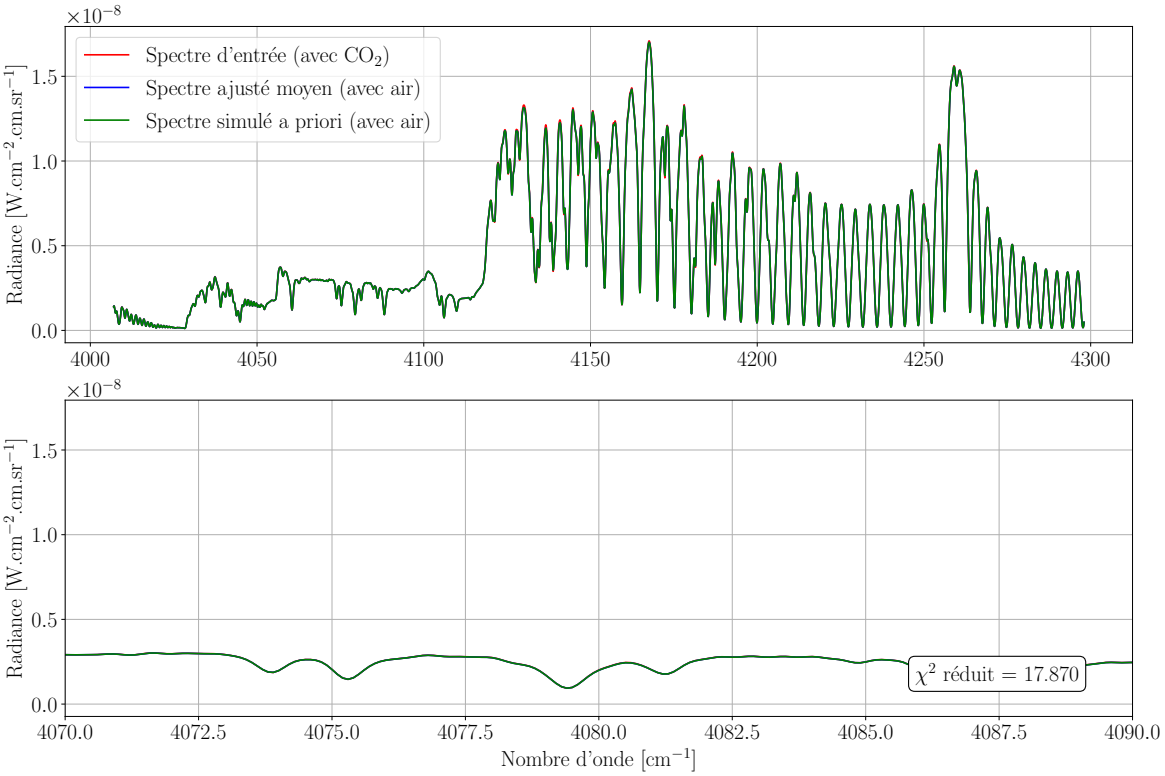


FIGURE 9.37 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

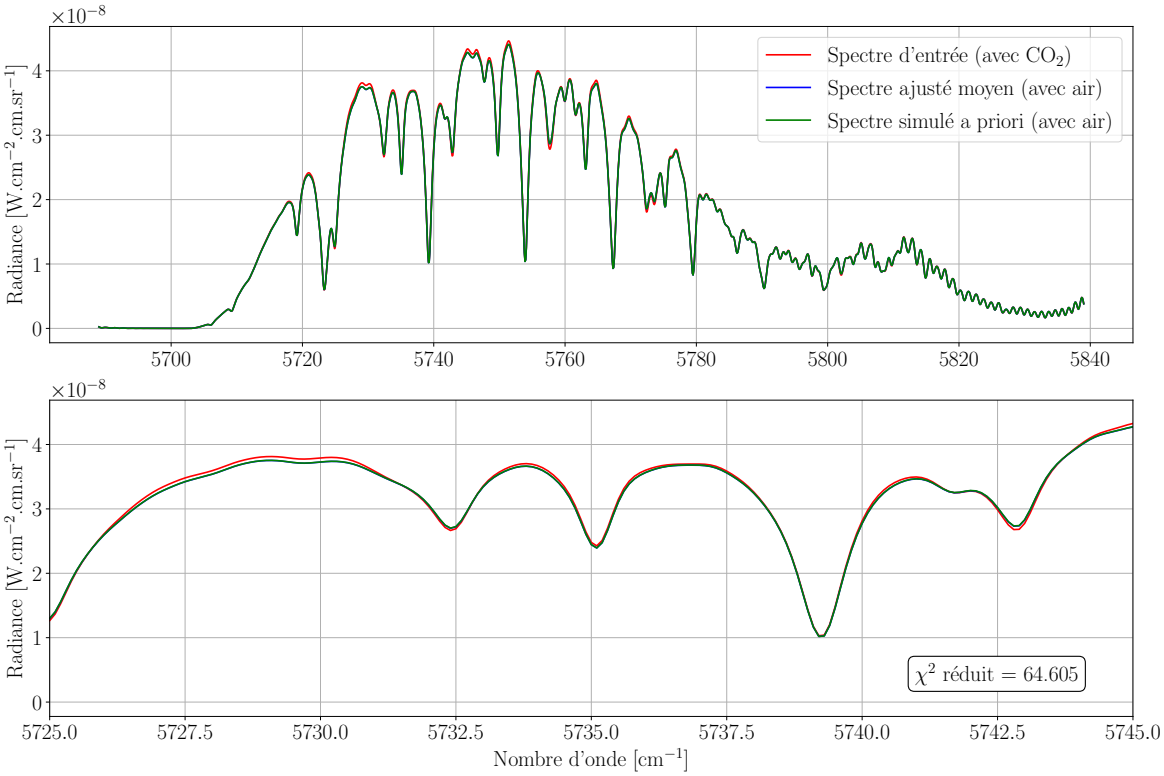


FIGURE 9.38 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

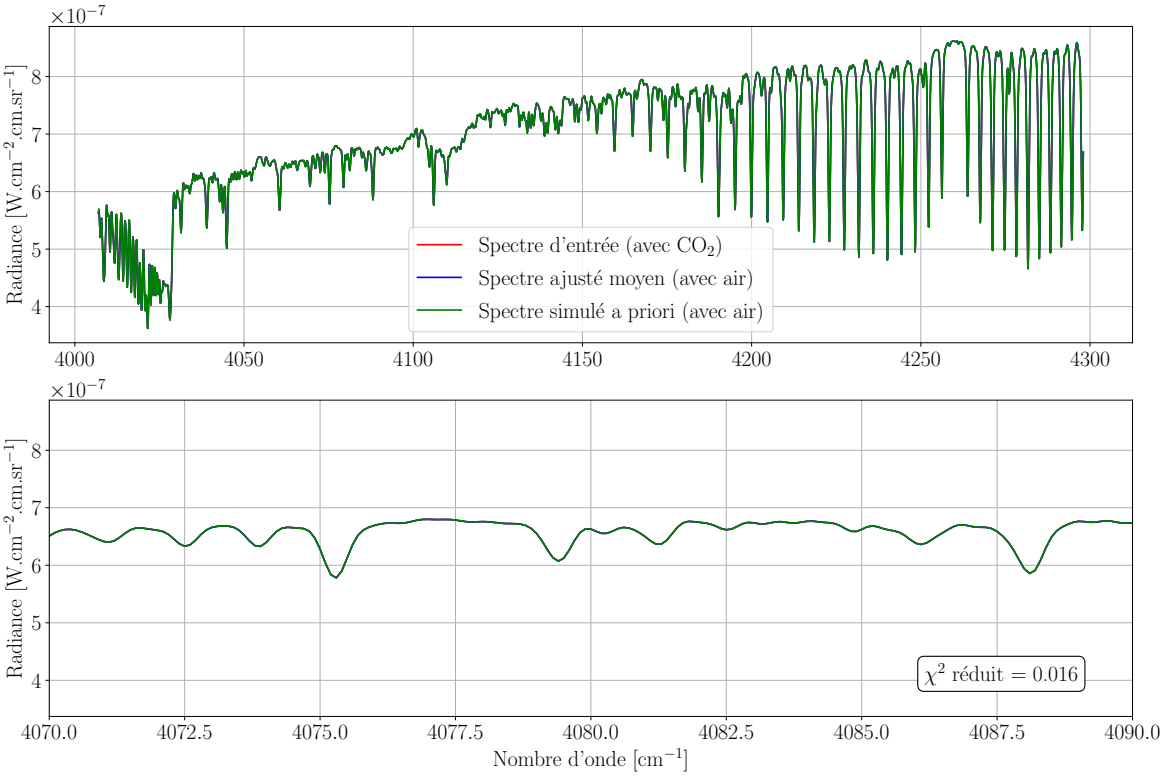


FIGURE 9.39 – Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

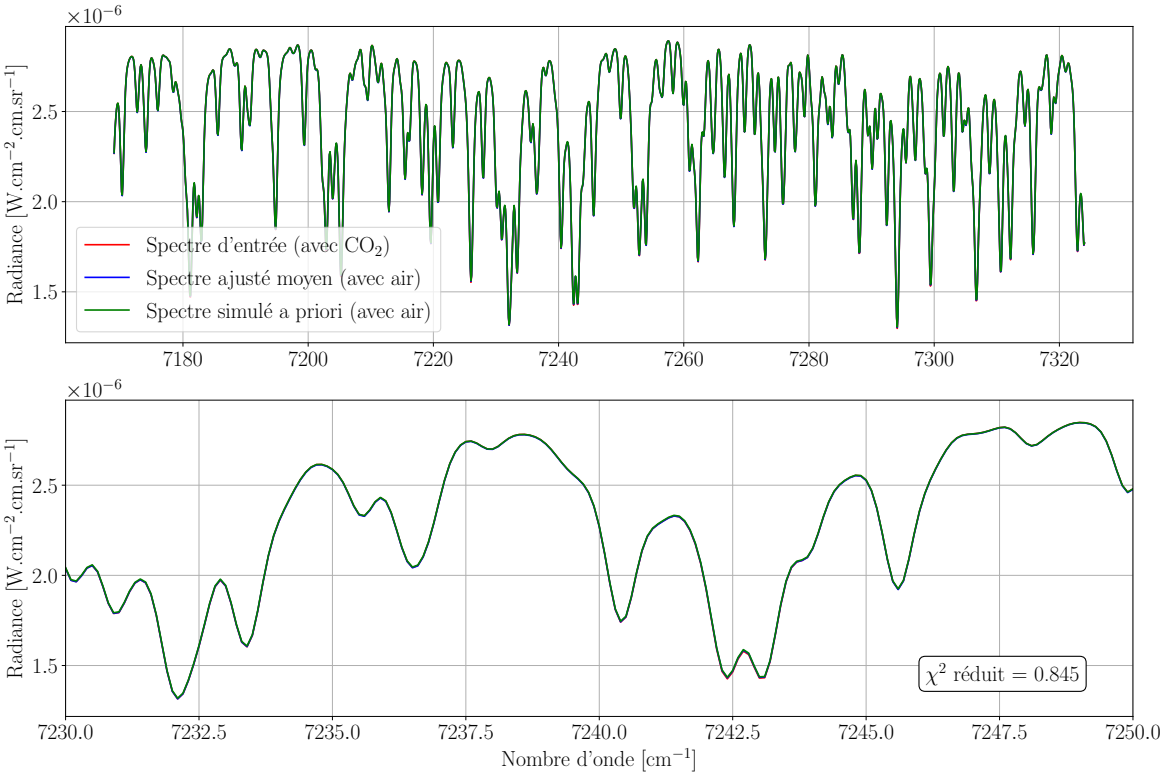


FIGURE 9.40 – Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées.

Région spectrale (µm)	**Biais (%)**	**Incertitude (%)**	χ^2_{red}
1,16–1,18 (nuit)	0,74	0,01	2515
2,33–2,50 (nuit)	0,19	0,01	18
1,71–1,76 (nuit)	0,22	0,01	65
2,33–2,50 (jour)	0,49	0,01	0,02
1,37–1,39 (jour)	1,34	0,01	0,85

TABLE 9.6 – Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air.

L'examen des inversions présentées dans les Figures 9.36 à 9.40, complété par les statistiques du Tableau 9.6, montre que l'utilisation de coefficients n provenant de l'air limite la qualité de l'ajustement dans les régions les plus profondes de l'atmosphère. Côté nuit, où les pressions sont les plus élevées, le spectre ajusté reste contraint par les valeurs *a priori*, ce qui se traduit par des valeurs de χ^2_{red} encore importantes, bien que cette difficulté soit nettement moins marquée que dans le cas où les coefficients d'élargissement étaient incorrects. Les biais obtenus y demeurent faibles, non pas en raison d'une bonne restitution, mais parce que l'ajustement peine à s'écarter du spectre a priori lorsque la sensibilité spectrale est dominée par les collisions.

À l'inverse, dans les régions sondées côté jour, principalement situées dans la mésosphère, les pressions sont faibles et les effets de la dépendance en température deviennent négligeables. Les inversions associées aux Figures 9.39 et 9.40 présentent ainsi des biais très faibles et des valeurs de χ^2_{red} proches de zéro, montrant que l'utilisation de coefficients n incorrects n'a pratiquement aucun impact sur les spectres de haute altitude. Cela s'explique en partie par le fait que les températures des couches sondées restent relativement proches de la température de référence T_0, ce qui réduit l'influence du facteur $(T_0/T)^n$. De plus, à ces altitudes la pression est faible et l'élargissement collisionnel joue un rôle beaucoup moins important dans la forme des raies spectrales. Par conséquent, même si la dépendance en température des coefficients d'élargissement est incorrecte, son impact sur le spectre simulé reste limité.

Ces résultats confirment que l'importance des coefficients de dépendance en température augmente à mesure que l'on sonde des couches plus profondes. Toutefois, leur influence reste globalement modérée par rapport à celle des coefficients d'élargissement, qui constituent le facteur dominant dans la précision des inversions spectrales de H_2O.

9.11 Influence de la résolution spectrale

Afin d'évaluer l'effet de la résolution spectrale sur les inversions de H_2O lorsque les paramètres collisionnels de l'air sont utilisés, celle-ci a été variée de 0,5 à 40 cm^{-1}. Pour les régions spectrales considérées (8449–8645 cm^{-1} et 7169–7324 cm^{-1}), cela correspond à un pouvoir de résolution $R = \nu/\Delta\nu$ compris entre environ 200 et 16 000, couvrant ainsi des configurations allant de faibles résolutions typiques des premiers instruments spatiaux à des résolutions intermédiaires proches de celles d'observations modernes. Ces deux domaines spectraux ont été choisis car ils sondent des portions très différentes de l'atmosphère vénusienne. Deux cas peuvent alors être distingués. La Figure 9.41 présente l'évolution du biais théorique sur l'abondance de H_2O en fonction de la résolution spectrale.

Le premier correspond aux spectres du côté nuit, qui sondent les couches atmosphériques profondes où la pression et la température sont relativement élevées, rendant l'influence des paramètres collisionnels particulièrement marquée. Comme discuté dans les sections précédentes, les ajustements dans ces régions tendent à rester proches du spectre *a priori*. Une dégradation de la résolution spectrale confère au modèle une flexibilité accrue, lui permettant de mieux reproduire les observations synthétiques. Cela se traduit par une augmentation des facteurs moyens de H_2O retrouvés, comme l'illustre la Figure 9.41 (panneau gauche). Il convient toutefois de noter que, dans ce cas, les ajustements ne convergent pas vers un spectre proche du spectre synthétique. Le facteur de colonne de H_2O retrouvé ne peut donc pas être interprété strictement comme un biais sur l'abondance réelle, mais plutôt comme un indicateur de la manière

dont l'inversion compense les erreurs introduites par les paramètres collisionnels.

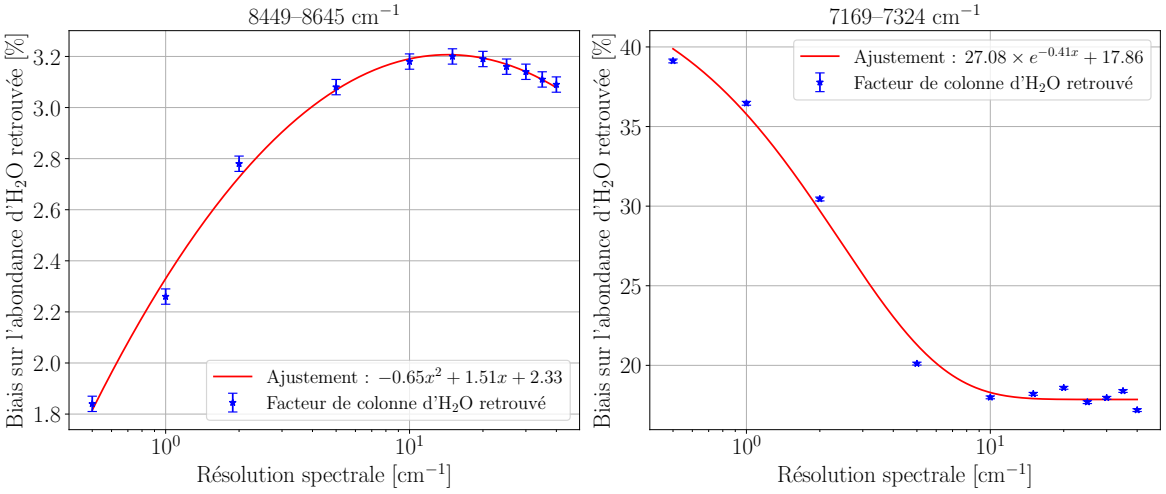


FIGURE 9.41 – Évolution du biais théorique sur l'abondance de H_2O en fonction de la résolution spectrale. À gauche : fenêtre à 1,18 µm explorant l'atmosphère profonde (haute pression et température), les points bleus représentent les données et la ligne rouge correspond à un ajustement polynômial du second degré $f(x) = ax^2 + bx + c$. À droite : fenêtre à 1.38 µm explorant l'atmosphère supérieure (basse pression et température), les points bleus représentent les données et la ligne rouge correspond à un ajustement exponentiel décroissant $f(x) = a\exp(-bx) + c$.

Le second cas concerne les spectres du côté jour, qui sondent les couches atmosphériques situées au-dessus des nuages, où la pression et la température sont nettement plus faibles. Dans ce régime, l'ajustement initial est déjà satisfaisant, et les inversions convergent vers des spectres très proches des spectres synthétiques. L'augmentation de la résolution spectrale (i.e. une dégradation) conduit alors à une diminution des facteurs moyens de H_2O retrouvés. Autrement dit, une résolution spectrale plus grossière tend à réduire la surestimation de l'abondance de H_2O obtenue avec des paramètres collisionnels de l'air. Dans ce cas, les facteurs retrouvés peuvent être interprétés comme un véritable biais sur l'abondance de vapeur d'eau. Cependant, comme le montre la Figure 9.41 (panneau droit), au-delà d'une résolution d'environ 10 cm^{-1}, cette surestimation ne diminue plus et atteint une valeur quasi constante d'environ 18 %.

Ces résultats démontrent que l'utilisation de paramètres spectroscopiques inadaptés peut engendrer des biais significatifs dans l'estimation de l'abondance de H_2O, même lorsque la résolution spectrale de l'instrument reste grossière. La précision des paramètres collisionnels demeure donc un facteur déterminant pour la fiabilité des inversions atmosphériques, quelles que soient les performances spectrales de l'instrument utilisé.

9.12 Influence du rapport signal sur bruit

Afin d'évaluer l'effet du rapport signal sur bruit (SNR) sur les inversions de H_2O utilisant les paramètres collisionnels de l'air, plusieurs valeurs représentatives ont été explorées. Des SNR de 10, 100, 1000 et 10000 ont été considérés, couvrant un éventail allant des faibles SNR caractéristiques des premiers instruments spatiaux jusqu'aux valeurs élevées atteignables dans certaines observations modernes réalisées depuis le sol.

Aucune dépendance systématique n'a été observée en utilisant un modèle simple de SNR. Comme l'illustre la Figure 9.42, son principal effet est d'augmenter l'incertitude associée aux récupérations, tandis que la valeur moyenne du facteur de H_2O obtenu demeure cohérente et compatible avec les barres d'erreur, quel que soit le SNR considéré.

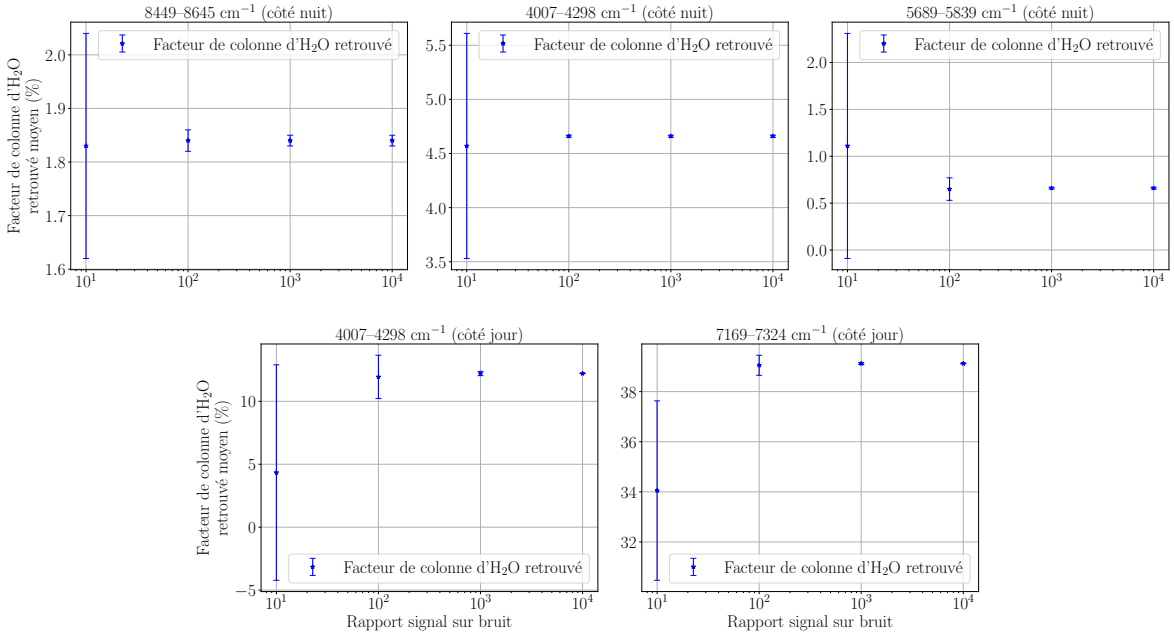


FIGURE 9.42 – Évolution du biais sur l'abondance de H_2O en fonction du rapport signal sur bruit, après des inversions spectrales utilisant les paramètres collisionnels par l'air.

9.13 Influence de la matrice de covariance S_a

Enfin, l'impact de la matrice de covariance *a priori* S_a a également été testé [210]. Cette matrice représente la variabilité attendue de H_2O et sert, lors du calcul du transfert radiatif, à quantifier l'incertitude initiale, c'est-à-dire à indiquer à quel point on est incertain sur les valeurs de l'abondance de H_2O dans l'atmosphère. Elle joue un rôle clé dans la méthode d'inversion, en permettant de combiner les informations *a priori* avec les données observées (ou simulées).

Les termes diagonaux de S_a représentent les variances des paramètres individuels, tandis que les termes non diagonaux représentent les corrélations entre paramètres. S_a détermine ainsi l'amplitude avec laquelle l'abondance de vapeur d'eau peut être ajustée : par défaut, une valeur $S_a = 1,1$ sur la diagonale correspond à une incertitude relative de 10 %, permettant, à chaque itération, de modifier l'abondance d'environ 10 % par rapport à l'*a priori*.

Des tests ont été réalisés pour trois valeurs de S_a : 1,05 (ajustement très contraint par l'*a priori*), 1,1 (valeur par défaut) et 1,99 (ajustement très libre avec une incertitude extrême). L'augmentation de cette valeur était supposée donner davantage de liberté au modèle, notamment dans les couches atmosphériques les plus profondes. Cependant, aucune variation notable n'a été observée (voir Figure 9.43), ce qui montre que les résultats restent stables vis-à-vis du choix de S_a dans notre cas.

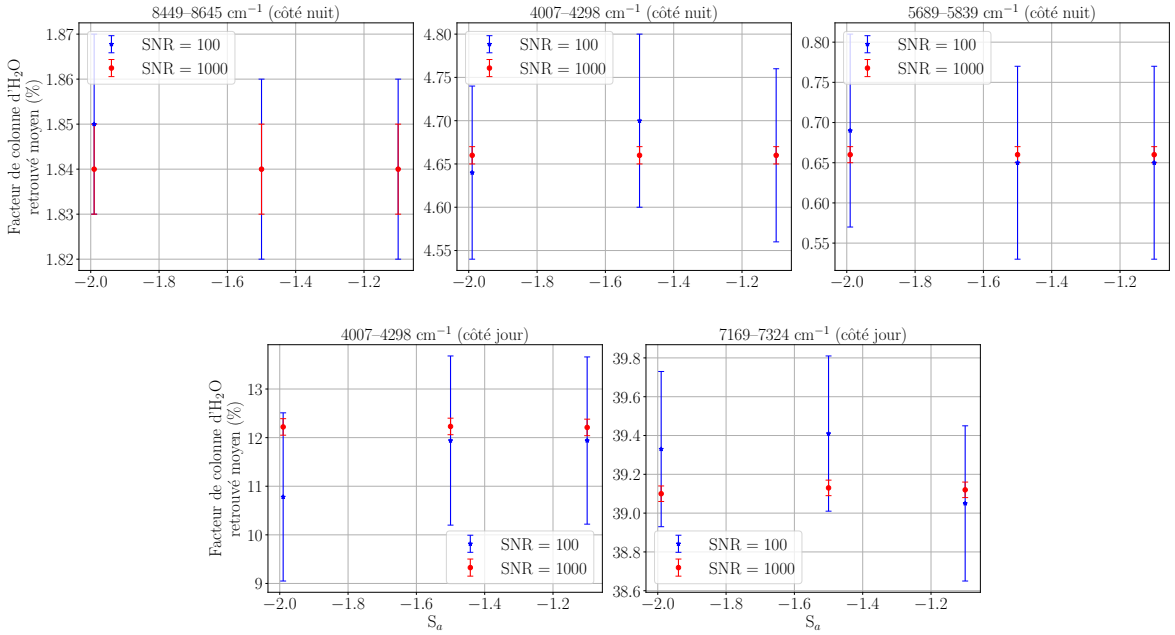


FIGURE 9.43 – Évolution du biais sur l'abondance de H_2O en fonction de la valeur de la matrice de covariance S_a, après des inversions spectrales utilisant les paramètres collisionnels par l'air. Deux valeurs de rapport signal sur bruit ont été utilisées.

Conclusion

Cette étude démontre que le choix des paramètres collisionnels joue un rôle crucial dans la récupération des abondances de H_2O à partir des spectres de Vénus. Dans les couches basses de l'atmosphère, où règnent des pressions et des températures élevées sous la couche nuageuse, l'utilisation de paramètres collisionnels par l'air entraîne des difficultés considérables pour ajuster les spectres. Les profils récupérés restent fortement contraints par l'*a priori*, rendant difficile l'évaluation de la précision des estimations de H_2O. Bien que cela ne produise pas un biais systématique clairement défini, la diffi-

culté d'ajustement indique que les abondances en eau inférées peuvent être fortement affectées.

À des altitudes plus élevées, au-dessus des nuages, où les pressions et températures sont beaucoup plus basses, les inversions spectrales utilisant les paramètres collisionnels par air convergent plus facilement. Cependant, ce succès apparent se fait au prix d'une surestimation de l'abondance en H_2O, pouvant atteindre environ 40 %, en accord avec [161] qui prédisait une surestimation des abondances. L'application d'un facteur de correction empirique de 1,7 aux coefficients d'élargissement par l'air réduit cette surestimation à environ 3 % dans la mésosphère, indiquant que ce facteur de mise à l'échelle constitue une approximation raisonnable dans des conditions limitées de pression et de température, c'est-à-dire là où les effets collisionnels jouent un rôle mineur. Néanmoins, même avec cette correction, des difficultés persistent dans l'atmosphère profonde, soulignant que le facteur empirique ne peut remplacer complètement des paramètres collisionnels dédiés au CO_2.

Parmi les paramètres collisionnels, les coefficients d'élargissement exercent l'influence la plus importante sur l'abondance récupérée de H_2O, suivis par la dépendance en température et les coefficients de décalage induit par la pression. Les caractéristiques instrumentales influencent également les performances d'inversions spectrales : une résolution spectrale plus élevée augmente la flexibilité pour ajuster les couches profondes de l'atmosphère, et dans la mésosphère, la surestimation atteint un plateau, montrant que certains biais persistent même à faible résolution. Le rapport signal sur bruit augmente principalement les barres d'incertitude, tandis que les variations de la matrice de covariance *a priori* n'ont aucun impact sur les valeurs moyennes récupérées.

Dans l'ensemble, ces résultats soulignent la nécessité d'utiliser des paramètres collisionnels dédiés au CO_2 pour obtenir des récupérations fiables de H_2O, en particulier sous les nuages dans les régions de haute pression et haute température de l'atmosphère de Vénus. Les erreurs dues à des paramètres inappropriés peuvent influencer la distribution verticale de l'eau, les rapports isotopiques D/H ou encore la caractérisation du continuum H_2O-CO_2.

Concernant l'isotopologue HDO, une analyse similaire n'a pas pu être menée dans le cadre de ce travail. En effet, aucune liste complète de paramètres collisionnels calculés pour HDO élargi par CO_2 n'est actuellement disponible, ce qui empêche d'appliquer la même méthodologie que celle développée ici pour H_2O. Néanmoins, les comparaisons existantes entre paramètres collisionnels par air et par CO_2 pour HDO suggèrent des rapports de l'ordre de ceux observés pour H_2O. On peut donc raisonnablement s'attendre à ce que l'utilisation de paramètres collisionnels par air introduise des biais de même ordre de grandeur dans les inversions spectrales de HDO, et par conséquent dans les estimations du rapport isotopique D/H. La quantification précise de cet effet nécessitera toutefois la disponibilité future de paramètres collisionnels dédiés au système

HDO-CO_2.

Il serait donc utile de réanalyser les mesures précédentes de Vénus en utilisant les paramètres collisionnels de CO_2 nouvellement dérivés. Si certaines estimations passées de H_2O ont été affectées par des biais liés à l'utilisation de paramètres collisionnels par l'air, ces biais ont pu être partiellement masqués dans les incertitudes rapportées ou produire des valeurs en dehors des marges d'erreur indiquées. Dans tous les cas, l'application de paramètres collisionnelles par CO_2 permettra d'obtenir des récupérations plus cohérentes physiquement et fiables, améliorant la précision sur les estimations d'abondance en eau et des propriétés atmosphériques associées. Une telle réanalyse pourrait affiner notre compréhension de la composition atmosphérique de Vénus et fournir une base plus solide pour les futures campagnes d'observation et les études de modélisation.

Chapitre 10

Analyse de spectres atmosphériques de Vénus

Introduction

Le travail présenté dans les chapitres précédents visait à améliorer les inversions spectrales appliquées à l'atmosphère de Vénus, notamment en vue des futures observations de la mission *EnVision*. Après avoir étudié les interactions spectroscopiques entre la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone et montré leur impact sur les inversions, ce dernier chapitre s'intéresse à la préparation concrète des futures observations atmosphériques de la mission, dans les fenêtres de transparence analysées précédemment. Bien que *EnVision* soit encore en phase de conception, il est nécessaire d'anticiper les conditions auxquelles ses instruments seront confrontés. Nous exploitons donc d'anciennes données vénusiennes afin d'estimer les niveaux de radiance attendus en orbite, informations essentielles pour le développement de l'instrument VenSpec-H actuellement en cours à l'Institut royal d'Aéronomie Spatiale de Belgique.

Ces estimations sont indispensables pour garantir l'acquisition de spectres atmosphériques exploitables, enregistrés avec un rapport signal sur bruit compatible avec les performances attendues pour chaque bande spectrale. Elles permettront également d'optimiser la configuration instrumentale en assurant un compromis adéquat entre le signal reçu et les différentes sources de bruit, en particulier le bruit thermique généré par le détecteur et le système optique.

Dans ce contexte, nous réanalysons les observations de la mission *Venus Express*, en appliquant la méthode proposée par Cardesin-Moinelo *et al.* (2020) [216], afin d'obtenir des niveaux de radiance de référence adaptés aux besoins de conception de VenSpec-H.

10.1 La sonde *Venus Express* et l'instrument VIRTIS

Comme présenté au Chapitre 6, *Venus Express* est la première mission de l'Agence Spatiale Européenne (ESA) dédiée à l'étude de Vénus. Lancée le 9 novembre 2005 depuis le cosmodrome de Baïkonour, la sonde est arrivée à destination le 11 avril 2006 et a été placée sur une orbite elliptique de période 24 h, avec un péricentre d'environ 250 km près du pôle Nord et un apocentre de près de 66000 km au-dessus de l'hémisphère Sud. Au cours de sa mission, *Venus Express* a fourni des résultats majeurs sur la dynamique générale de l'atmosphère, sa structure thermique, la variabilité du vortex polaire, la chimie de la haute atmosphère et l'interaction entre le vent solaire et l'ionosphère [184, 216, 217, 218]. La mission s'est poursuivie bien au-delà de sa durée nominale et a finalement pris fin le 16 décembre 2014, lorsque la sonde a cessé de fonctionner à la suite de l'épuisement de son carburant.

Le spectromètre imageur VIRTIS (*Visible and Infrared Thermal Imaging Spectrometer*), embarqué sur *Venus Express*, était destiné à cartographier Vénus depuis la surface jusqu'à la thermosphère. Il permettait d'étudier une large variété de phénomènes, tels que la météorologie de la mésosphère, la dynamique des nuages ou encore la cartographie de la surface via les fenêtres infrarouges, etc. [219].

L'instrument se compose de trois canaux intégrés dans un système compact [219] :

— VIRTIS-H : spectromètre haute résolution couvrant 2–5 µm ;

— VIRTIS-M-VIS : imageur spectral dans le visible (0,25–1,0 µm) ;

— VIRTIS-M-IR : imageur spectral dans l'infrarouge (1,0–5,1 µm), avec un échantillonnage spectral d'environ 10 nm.

VIRTIS-H acquiert des spectres haute résolution sur un point donné, tandis que les canaux VIRTIS-M produisent des images hyperspectrales en associant un spectre à chaque pixel.

Dans cette étude, seules les données issues du canal VIRTIS-M-IR sont exploitées. Ces données, calibrées en unités de radiance spectrale, présentent une incertitude inférieure à 10^{-3} W m^{-2} sr^{-1} µm^{-1} dans la gamme 1,0–5,1 µm [220, 216]. Le choix d'utiliser ce canal instrumental ne vise toutefois pas à réaliser des inversions spectrales ni à analyser des raies individuelles. Les données VIRTIS-M-IR sont utilisées ici uniquement afin d'obtenir des ordres de grandeur réalistes des niveaux de radiance attendus dans les différentes fenêtres spectrales de l'atmosphère de Vénus. Dans ce contexte, la résolution spectrale relativement modérée de VIRTIS-M-IR est suffisante. Si l'objectif avait été d'effectuer des inversions spectrales détaillées ou d'étudier finement l'influence des paramètres collisionnels sur la forme des raies, des observations à plus haute résolution

spectrale auraient été privilégiées, telles que celles obtenues avec le canal VIRTIS-H ou avec des instruments au sol comme iSHELL à l'IRTF.

10.2 Présentation des observations de VIRTIS-M-IR

Afin de comparer directement nos résultats à ceux de Cardesin-Moinelo *et al.* (2020) [216], nous ne considérons que les observations acquises entre les orbites 23 et 921, soit entre mai 2006 et octobre 2008, couvrant la mission nominale et la première extension. Les données sont librement disponibles dans les archives du Planetary Science Archive (PSA) de l'ESA (https ://archives.esac.esa.int/psa).

Les distributions latitudinale et longitudinale de ces observations sont représentées Figures 10.1 et 10.2. La couverture est dominée par les latitudes sud, en raison de la géométrie orbitale de la sonde.

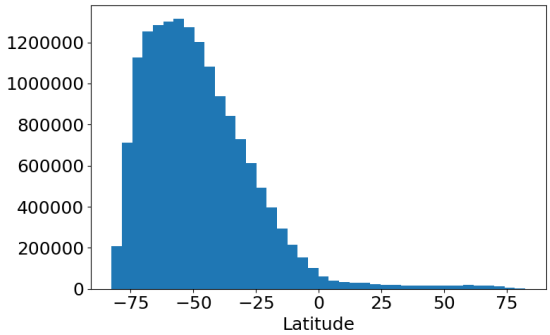


FIGURE 10.1 – Histogramme des latitudes sondées par VIRTIS-M obtenu à partir des données du PSA.

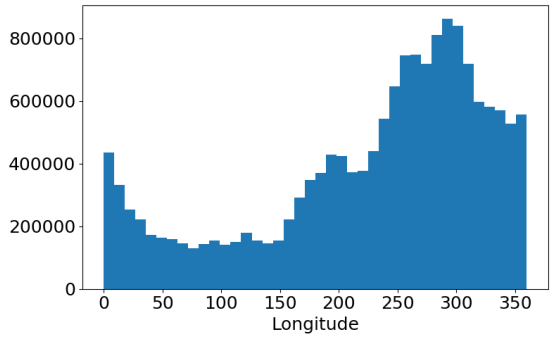


FIGURE 10.2 – Histogramme des longitudes sondées par VIRTIS-M obtenu à partir des données du PSA.

On retrouve également la distribution des observations en fonction du temps solaire local (LST) du côté nuit (entre 18 h et 6 h) sur la Figure 10.3, ainsi que la carte de densité d'observation côté nuit en échelle logarithmique sur la Figure 10.4.

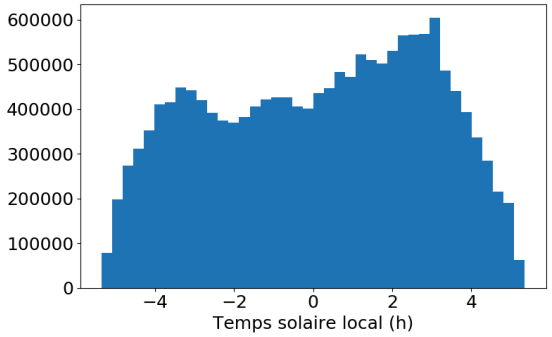


FIGURE 10.3 – Histogramme des heures locales sondées côté nuit par VIRTIS-M obtenu à partir des données du PSA.

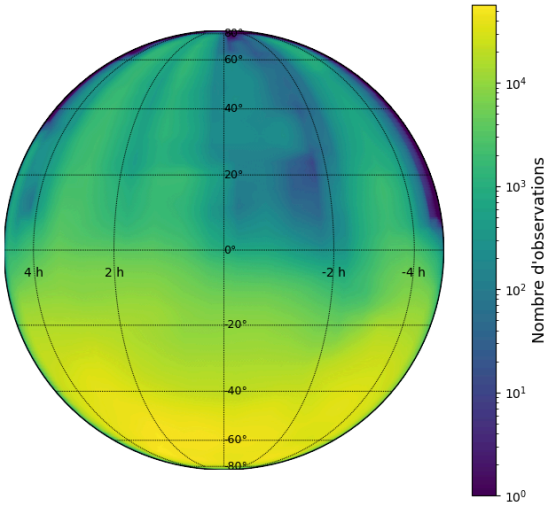


FIGURE 10.4 – Carte de distribution des observations réalisées côté nuit.

Chaque observation se présente sous forme d'un cube spectral, c'est-à-dire un empilement d'images à différentes longueurs d'onde. Un exemple d'images infrarouges côté nuit est présenté Figure 10.5.

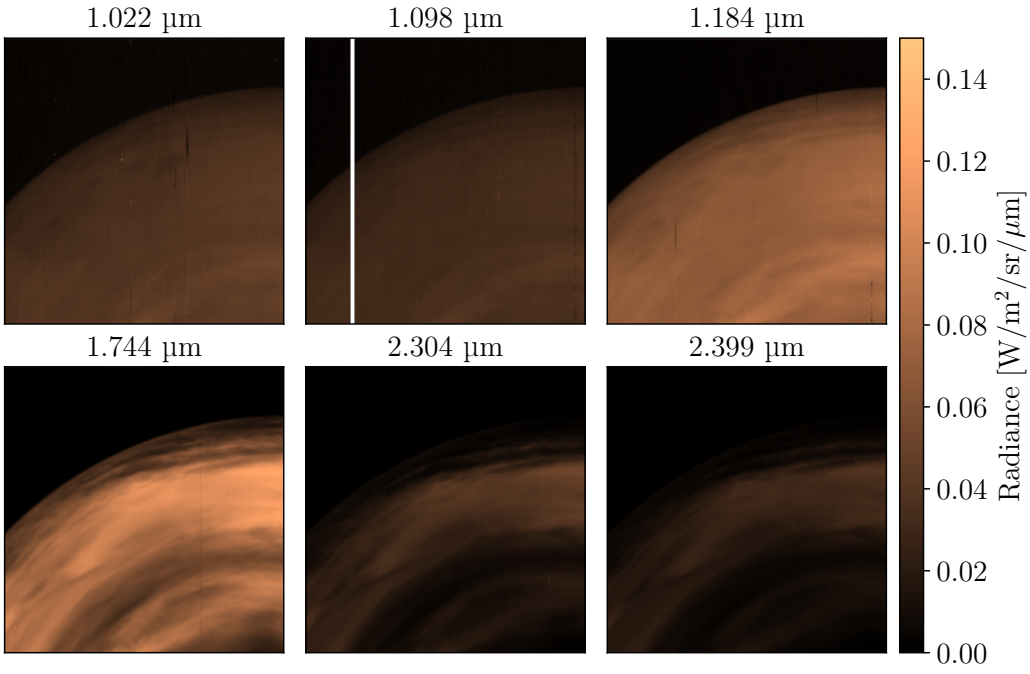


FIGURE 10.5 – Exemple d'observations infrarouges de l'hémisphère Sud de Vénus (4 décembre 2006) en fausses couleurs.

En sélectionnant un pixel (x, y), on construit un spectre dont chaque point correspond à la radiance à une longueur d'onde donnée (Figure 10.6).

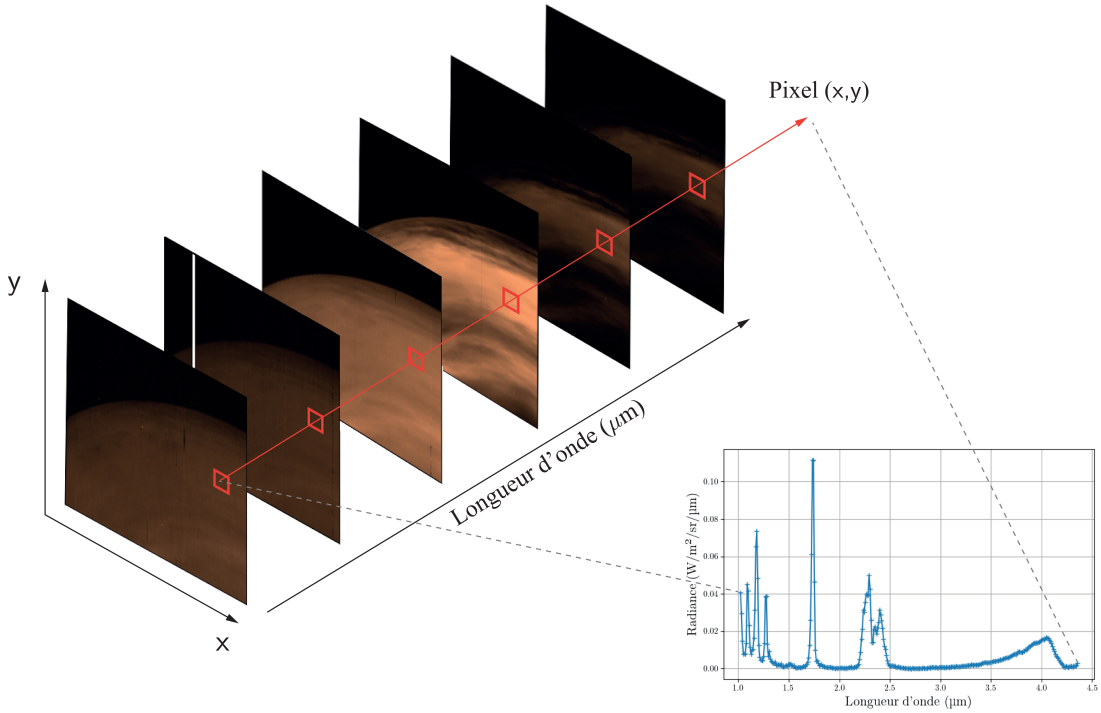


FIGURE 10.6 – Principe de construction d'un spectre à partir d'un cube spectral.

Les fichiers originaux au format PDS3 comportent un en-tête ASCII (métadonnées instrumentales et géométriques) suivi des données binaires calibrées en $\mathrm{W\,m^{-2}\,sr^{-1}\,\mu m^{-1}}$. Cependant, ce format n'est pas optimal pour le traitement massif : les données ont donc été converties en fichiers HDF5 regroupés dans une base unique, contenant radiances, longueurs d'onde, géométrie d'observation et temps d'exposition.

10.3 Filtrage des observations

Les observations ont été filtrées selon les critères de Cardesin-Moinelo *et al.* (2020) [216], résumés Table 10.1, portant sur l'angle d'incidence, l'angle d'émission (AE) et le temps d'exposition.

Une correction de l'assombrissement centre-bord (*limb darkening correction* en anglais) est appliquée via des coefficients empiriques dépendant de l'angle d'émission :

$$R_{\mathrm{corr}} = \frac{R}{a + b\cos(\mathrm{AE})}.$$

Seules les observations satisfaisant un temps d'exposition $t_{\mathrm{exp}} > 0,1$ s sont conservées, afin d'éviter les mesures contaminées par la lumière solaire du côté jour.

	1,74 µm	**2,25 µm**
Intervalle spectral	1,68–1,78 µm	2,18–2,30 µm
Angle d'incidence	$> 100°$	$> 100°$
Angle d'émission	$< 80°$	$< 80°$
Temps d'exposition	> 01 s	$> 0,1$ s
Correction centre-bord	$R/(0,34 + 0,66\cos(\mathrm{AE}))$	$R/(0,23 + 0,77\cos(\mathrm{AE}))$

TABLE 10.1 – Critères de filtrage appliqués aux observations de VIRTIS-M et correction centre-bord utilisés dans l'analyse de Cardesin *et al.* (2020) et dans ce travail.

10.4 Radiance moyenne

Les observations corrigées permettent de calculer la radiance moyenne pour quatre bandes de latitude représentatives :

$$[0°, 30°] \text{ (région équatoriale)}, \quad [30°, 60°] \text{ (moyennes latitudes)},$$
$$[60°, 75°] \text{ (région de l'anneau froid polaire)}, \quad [75°, 90°] \text{ (vortex polaire)}$$

Les spectres moyens obtenus (Figure 10.7) montrent, comme dans Cardesin-Moinelo *et al.* (2020) [216] en Figure 10.8, un maximum de radiance aux moyennes latitudes. Quelques différences apparaissent pour les autres latitudes, probablement liées à une mise à jour de la calibration instrumentale.

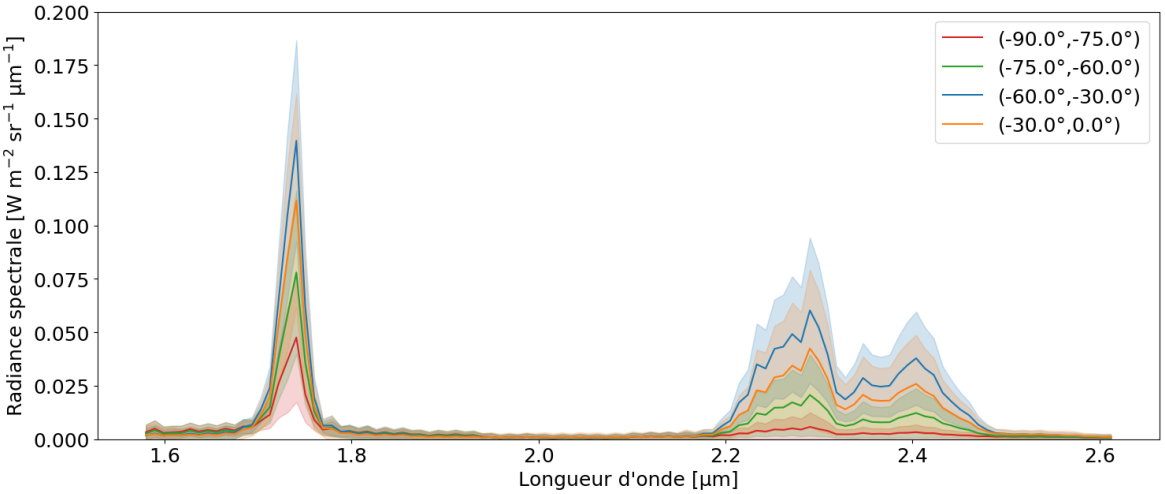


FIGURE 10.7 – Radiances moyennes observées dans quatre régions latitudinales représentatives, obtenues dans ce travail. Les zones colorées autour des courbes indiquent les incertitudes à 1σ sur la radiance spectrale.

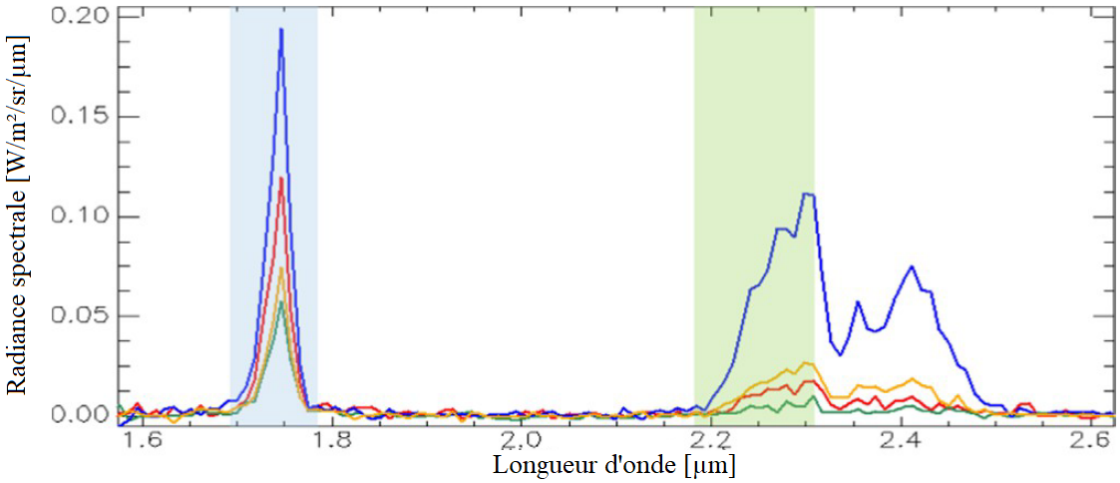


FIGURE 10.8 – Radiances moyennes observées dans quatre régions latitudinales selon Cardesin-Moinelo *et al.* (2020).

Ces valeurs permettent d'estimer les niveaux moyens de radiance attendus pour VenSpec-H selon les régions latitudinales.

10.5 Cartes de radiance intégrée

Les radiances intégrées ont été projetées sur des cartes latitude–LST afin de visualiser leur distribution globale (Figures 10.9 et 10.11). Il est alors possible d'identifier les zones où les radiances intégrées atteignent leurs maximums, celles-ci correspondant à la radiance totale obtenue en intégrant la radiance spectrale sur la fenêtre de longueurs d'onde associée à chaque bande.

Seul l'hémisphère sud a été représenté dans notre analyse : la couverture observationnelle y est nettement plus dense que dans l'hémisphère nord, où les données disponibles sont insuffisantes et auraient conduit à des cartes trop bruitées. Cette restriction est également justifiée par l'hypothèse d'une symétrie approximative de la radiance par rapport à l'équateur. En effet, l'inclinaison axiale de Vénus est extrêmement faible, ce qui implique l'absence de saisons marquées comparables à celles observées sur des planètes comme Mars ou la Terre. Dans ces conditions, la structure globale de l'atmosphère et de la couverture nuageuse devrait rester globalement similaire entre les deux hémisphères au cours de l'année vénusienne, ce qui rend raisonnable l'hypothèse d'une symétrie nord–sud à première approximation.

Pour chacune des deux bandes spectrales considérées, ces cartes sont comparées aux résultats publiés par Cardesin-Moinelo *et al.* (2020), présentés Figures 10.10 et 10.12.

Dans les deux cas, la structure générale observée reste proche de celle rapportée par Cardesin-Moinelo *et al.* [216], avec un maximum de radiance aux moyennes latitudes et une diminution vers les régions équatoriales et polaires. On note toutefois,

dans notre traitement, une structure particulière au niveau des moyennes latitudes qui n'apparaît pas avec la même intensité dans les cartes de Cardesin-Moinelo *et al.* [216]. Cette différence pourrait, une fois encore, être liée aux mises à jour de la calibration instrumentale.

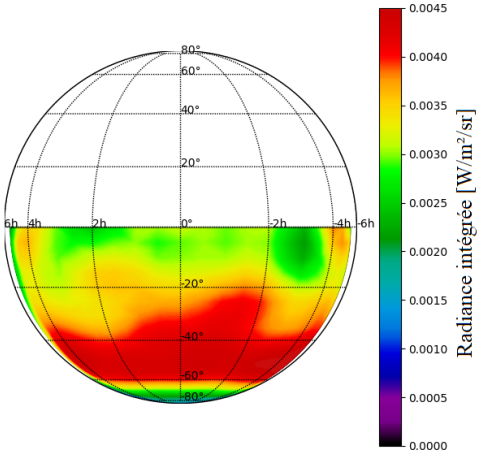


FIGURE 10.9 – Carte de la radiance intégrée autour de 1,74 µm.

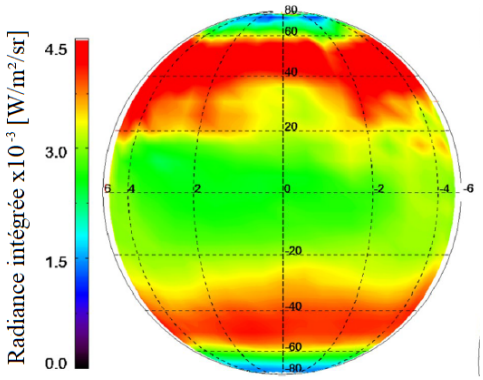


FIGURE 10.10 – Carte de la radiance intégrée autour de 1,74 µm selon Cardesin-Moinelo *et al.*

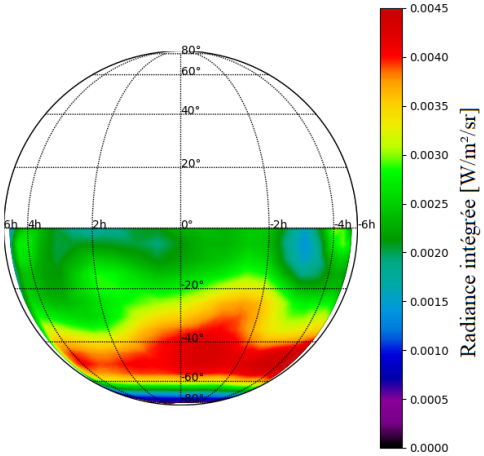


FIGURE 10.11 – Carte de la radiance intégrée autour de 2,25 µm.

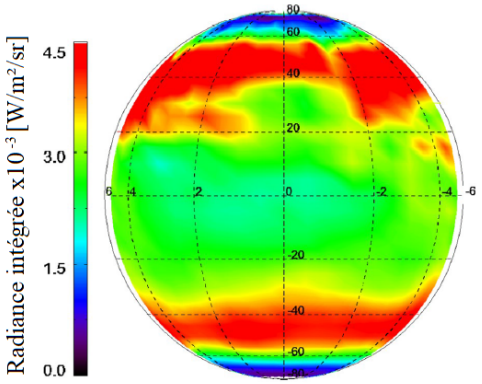


FIGURE 10.12 – Carte de la radiance intégrée autour de 2,25 µm selon Cardesin-Moinelo *et al.*

10.6 Distributions de radiance

Les distributions de radiance entre –75° et 0° sont analysées sous forme de fonction de densité de probabilité (PDF) et de fonction de distribution cumulative (CDF), afin de caractériser statistiquement la variabilité du signal dans la bande considérée. Avant cette analyse, les radiances sont pondérées par un facteur cos(latitude). Cette étape permet de tenir compte de la surface représentée par chaque bande de latitude sur

la sphère : à mesure que l'on se rapproche des pôles, une même largeur angulaire correspond à une surface plus faible.

Sans cette pondération, les hautes latitudes seraient surreprésentées dans l'analyse statistique. L'application du facteur cos(latitude) permet ainsi d'obtenir des distributions plus représentatives de la variabilité globale des radiances dans la région étudiée et directement exploitables pour l'évaluation de la sensibilité instrumentale.

Les Figures 10.13–10.14 permettent d'évaluer les niveaux de radiance détectables par VenSpec-H pour les longueurs d'onde situées dans les fenêtres d'absorption du côté nuit de Vénus. Ces distributions constituent une information essentielle pour définir les temps d'intégration, estimer le rapport signal sur bruit attendu et optimiser la gestion des pixels sur le détecteur.

À titre d'exemple, à 1,74 µm, la CDF montre qu'il est nécessaire d'atteindre une sensibilité d'au moins 0,053 $W.m^{-2}.\mu m^{-1}.sr^{-1}$ pour capter 90 % des radiances présentes dans cette plage latitudinale. Ce seuil définit une limite minimale de performance instrumentale si l'on souhaite couvrir la quasi-totalité des situations rencontrées sur la nuit vénusienne.

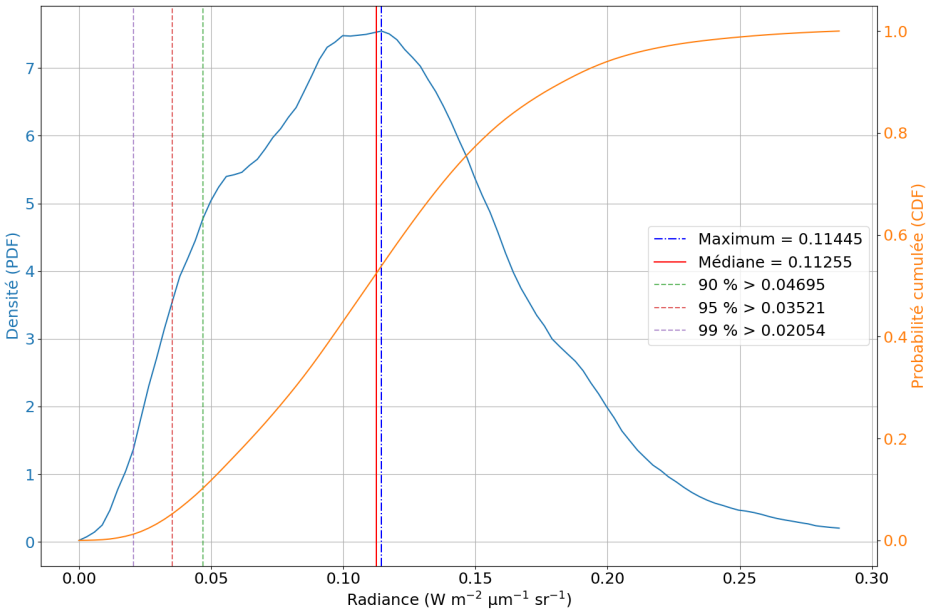


FIGURE 10.13 – Fonction de densité (PDF) et de distribution cumulative (CDF) des radiances corrigées à 1,74 µm entre −75° et 0°.

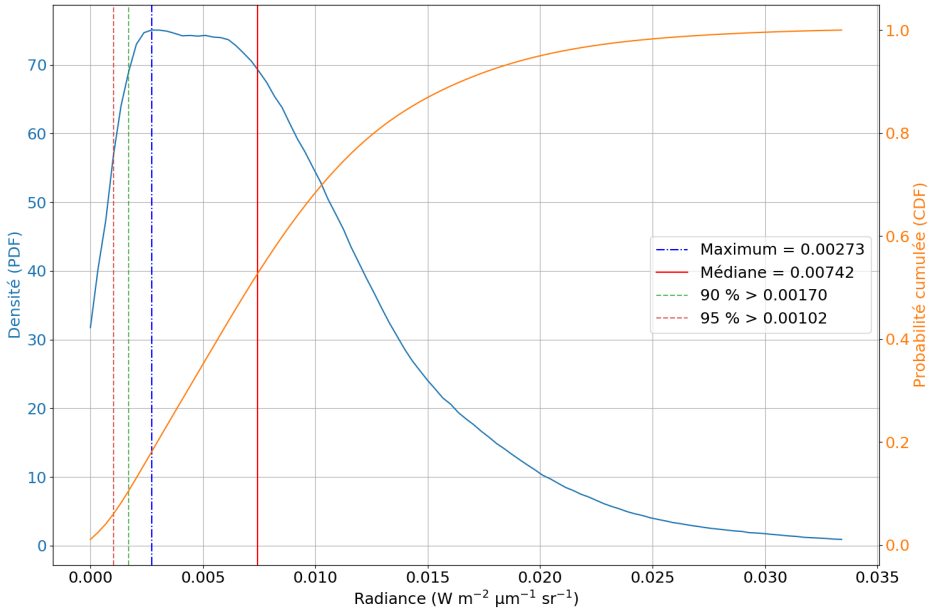


FIGURE 10.14 – Fonction de densité (PDF) et de distribution cumulative (CDF) des radiances corrigées à 2,46 µm entre −75° et 0°.

10.7 Rapport de bande autour de 2,4 µm

Comme mentionné précédemment, la fenêtre spectrale 2,2–2,5 µm sera séparée en deux sous-bandes dans VenSpec-H afin de tenir compte des différences importantes de radiance. Les Figures 10.15 et 10.16 montrent clairement que la bande centrée à 2,38 µm présente des radiances systématiquement plus élevées que la bande centrée à 2,46 µm.

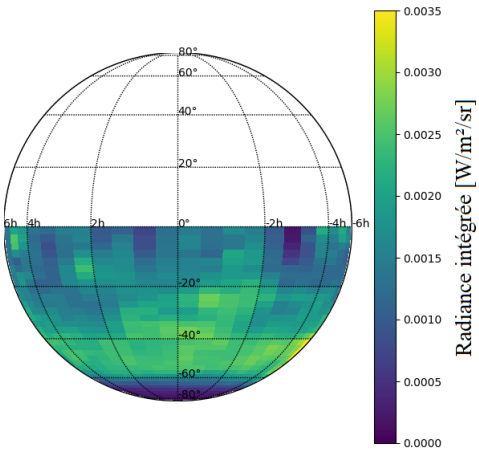


FIGURE 10.15 – Carte de la radiance intégrée dans la bande centrée à 2,38 µm.

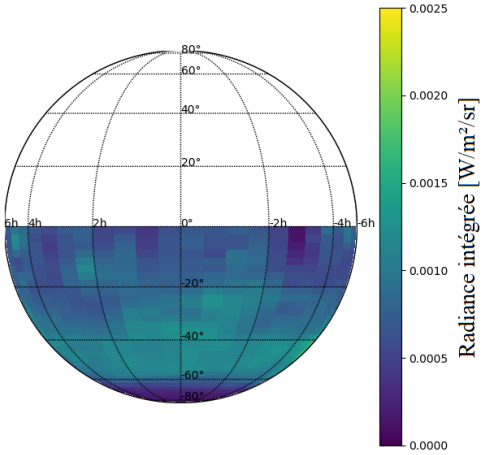


FIGURE 10.16 – Carte de la radiance intégrée dans la bande centrée à 2,46 µm.

La Figure 10.17 présente le rapport entre ces deux bandes. Celui-ci atteint typique-

ment une valeur d'environ 2,1 en dehors des régions polaires, ce qui traduit un écart radiatif significatif entre les deux domaines spectraux. Cette différence est déterminante pour le dimensionnement de VenSpec-H, puisqu'elle conditionne l'allocation des pixels sur le détecteur afin d'éviter la saturation dans la bande la plus lumineuse tout en conservant une sensibilité suffisante dans la bande la plus faible.

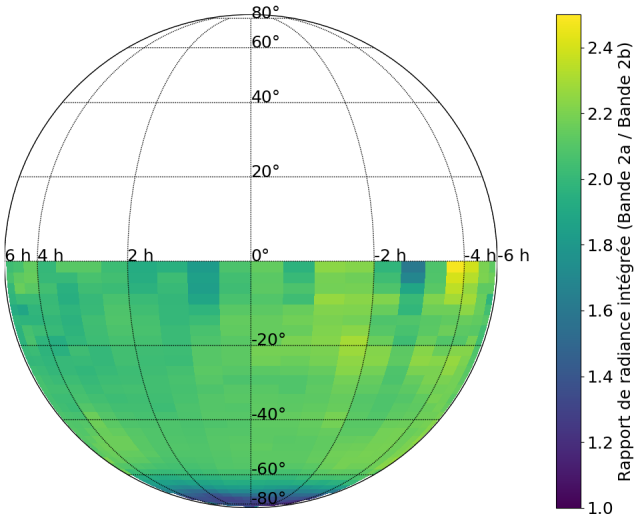


FIGURE 10.17 – Rapport de radiance entre les bandes centrées à 2,38 µm et 2,46 µm.

Conclusion

La réanalyse des observations de VIRTIS-M a fourni des estimations mises à jour des radiances infrarouges de Vénus dans les fenêtres spectrales à 1,74 µm et 2,4 µm, ainsi que leurs distributions statistiques. Les cartes de radiance confirment les structures globales déjà identifiées par Cardesin-Moinelo et al. (2020) [216], avec un maximum aux moyennes latitudes et une diminution vers l'équateur et les pôles, tout en montrant quelques différences probablement liées aux mises à jour de la calibration instrumentale sur les données. Les distributions obtenues permettent d'évaluer directement les niveaux de radiance que VenSpec-H devra être capable de mesurer. Elles indiquent également que la bande centrée à 2,38 µm est en moyenne environ 2,1 fois plus lumineuse que celle centrée à 2,46 µm. L'ensemble de ces éléments constitue des valeurs de référence essentielles pour optimiser la conception de VenSpec-H, notamment le dimensionnement du détecteur.

Conclusion générale et perspectives

Ce travail de thèse avait pour objectif de mieux caractériser la spectroscopie moléculaire des atmosphères riches en CO_2, en particulier celle de Vénus, en fournissant des paramètres collisionnels adaptés aux mélanges H_2O-CO_2 et HDO-CO_2. Cette problématique revêt une importance majeure : les modèles de transfert radiatif appliqués à Vénus et à Mars nécessitent l'utilisation de paramètres collisionnels adaptés au milieu dominant. L'emploi de paramètres non représentatifs des collisions dominées par le CO_2 peut entraîner des biais importants dans l'interprétation des observations infrarouges, notamment dans l'estimation de l'abondance de vapeur d'eau ou du rapport isotopique D/H.

La première partie de ce manuscrit a été consacrée à l'acquisition expérimentale des paramètres collisionnels de H_2O et de HDO élargis par CO_2. Des spectres haute résolution ont été enregistrés dans plusieurs régions spectrales clés (2,7 µm, 2,34 µm, 1,18 µm), à l'aide d'un spectromètre FTIR en laboratoire. L'extraction des paramètres collisionnels a été réalisée principalement à l'aide des profils de Voigt et qSDV. Ce dernier, qui tient compte de la dépendance en vitesse des paramètres collisionnels, conduit systématiquement à de meilleurs résidus d'ajustement et permet ainsi de reproduire plus fidèlement la forme de raie expérimentale. Les mesures expérimentales ont permis d'ajuster un potentiel intermoléculaire dédié au système H_2O/CO_2. Ce potentiel a ensuite été utilisé pour réaliser des calculs semi-classiques CRBM, lesquels montrent une très bonne adéquation avec les valeurs mesurées. Cette cohérence renforce la confiance dans la capacité du modèle à être étendu à d'autres régions spectrales dépourvues de mesures, ou à des transitions dont l'enregistrement expérimental serait difficile voire impossible. Ces résultats constituent une avancée importante dans la caractérisation du système collisionnel H_2O-CO_2 et fournissent le cadre nécessaire pour étendre ce travail au système HDO-CO_2.

La seconde partie a porté sur l'évaluation de l'impact de ces nouveaux paramètres collisionnels dans les inversions spectrales de vapeur d'eau dans l'atmosphère de Vénus, à l'aide du code de transfert radiatif ASIMUT-ALVL. Les simulations montrent sans ambiguïté que l'utilisation de paramètres collisionnels par l'air peut entraîner des écarts significatifs dans les abondances récupérées. Dans les couches profondes de l'atmosphère, où dominent les collisions et où les pressions sont élevées, l'ajustement

des spectres devient difficile, ce qui empêche une interprétation fiable. À des altitudes plus élevées, au-dessus des nuages, les inversions convergent plus facilement mais au prix d'une surestimation pouvant atteindre jusqu'à environ 40 % de l'abondance de H_2O lorsque les paramètres collisionnels par l'air sont utilisés. L'application d'un facteur empirique correctif (1,7 sur les coefficients d'élargissement par air) permet certes d'atténuer partiellement cette surestimation, la ramenant à environ 3 % dans la mésosphère, mais ne règle en rien les difficultés rencontrées dans les couches profondes. Ces résultats montrent clairement que l'utilisation de paramètres collisionnels adaptés au CO_2 est indispensable pour décrire correctement les spectres infrarouges vénusiens.

Dans le cadre de la préparation scientifique de la mission EnVision, une réanalyse des observations VIRTIS-M de Venus Express dans les fenêtres de transparence infrarouges 1,74 µm et 2,4 µm a été menée afin d'estimer les niveaux de radiance que devra mesurer l'instrument VenSpec-H. Les cartes obtenues, en plus de confirmer les tendances globales déjà observées, apportent des valeurs de référence essentielles au dimensionnement du détecteur. Elles révèlent notamment que la bande centrée à 2,38 µm est en moyenne environ 2,1 fois plus lumineuse que celle centrée à 2,46 µm, une différence critique pour la répartition des pixels et la prévention de la saturation.

Désormais, l'ensemble des outils nécessaires à la construction d'une liste étendue et cohérente de paramètres collisionnels de H_2O et de HDO élargis par CO_2 est disponible : mesures expérimentales, potentiel intermoléculaire ajusté et capacité de calcul semi-classique CRBM. Dans la continuité de ce travail, il faudra à l'avenir tenir compte du temps de calcul nécessaire pour générer une liste couvrant un très grand nombre de transitions, incluant non seulement les coefficients d'élargissement et de déplacement, mais aussi leurs dépendances en vitesse afin d'utiliser des profils de raie plus complets, les coefficients de dépendance en température selon la double loi de puissance, ainsi que les bandes chaudes. Une fois cette étape accomplie, ces nouveaux paramètres pourront être intégrés dans les bases spectroscopiques de référence telles que HITRAN ou GEISA. Il serait également pertinent de réanalyser les anciennes observations infrarouges de Vénus à l'aide de ces nouveaux paramètres, afin d'évaluer directement l'impact qu'ils auront sur les abondances de vapeur d'eau retrouvée.

Les difficultés rencontrées lors de l'inversion des spectres provenant des couches profondes de l'atmosphère suggèrent toutefois que plusieurs aspects méthodologiques mériteraient d'être approfondis. Il pourrait notamment être intéressant d'explorer l'ajustement simultané de plusieurs paramètres correctifs appliqués au profil a priori afin d'améliorer la qualité des ajustements et la robustesse des abondances récupérées. Dans le même esprit, une étude systématique de la précision requise pour les paramètres collisionnels dans ces conditions extrêmes de pression et de température permettrait de mieux identifier le niveau d'exactitude nécessaire pour garantir des inversions fiables.

Enfin, dans les conditions thermodynamiques des basses couches de l'atmosphère

de Vénus, il est probable que la description du profil spectral ne puisse pas toujours se limiter à des profils de Voigt, même en disposant de paramètres collisionnels spécifiques au CO_2. Des phénomènes additionnels, tels que les interférences entre raies (*line mixing*) ou les effets liés à la durée finie des collisions dans les ailes de raies, pourraient modifier de manière significative les propriétés d'absorption. L'évaluation de l'influence de ces effets constitue ainsi une perspective naturelle pour approfondir la modélisation spectroscopique des atmosphères planétaires riches en CO_2. Enfin, l'analyse des spectres de HDO élargi par CO_2, déjà bien avancée, devra être finalisée afin de disposer d'un ensemble complet et cohérent de paramètres collisionnels pour les isotopologues de l'eau dans ces environnements.

Annexes

Liste des activités scientifiques

1. VenSpec-H Consortium Meeting. Prague, République Tchèque, 27–30 octobre 2025.

2. Europlanet Science Congress – Division for Planetary Sciences 2025. Helsinki, Finlande, 7–12 septembre 2025.

3. Atelier GDR EMIE : Spectroscopies d'intérêt astrophysique et observations à l'Observatoire de Haute-Provence. Saint-Michel-l'Observatoire, France, 20–23 mai 2025.

4. Journées de Spectroscopie Moléculaire 2025. Grenoble, France, 10–12 mars 2025.

5. The 27th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Bologne, Italie, 2–6 septembre 2024.

6. Europlanet Science Congress 2024. Berlin, Allemagne, 8–13 septembre 2024.

7. The 17th Biennial HITRAN Conference united with 16th ASA conference. Cambridge, Massachusetts, États-Unis, 24–26 juin 2024.

8. Les Plénières du Groupe de Recherche EMIE (Édifices Moléculaires Isolés et Environnés). Biarritz, France, 10–14 juin 2024.

9. Le Tour de France EMIE 2024 des laboratoires d'Astrophysique. Toulouse, Orsay, Caen, Rennes, Grenoble, Marseille, Lille, France, 13–18 mai 2024 et 27–31 mai 2024.

10. The Doctoral School METAMORPHOSE Scientific Day. Mons, Belgique, 21 mai 2024.

11. The Institute of Life, Earth and Environment Research Day. Namur, Belgique, 29 mars 2024.

12. The 26th International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy. Dijon, France, 28 août – 1 septembre 2023.

Liste des communications scientifique

Conférences internationales

1. É. Ducreux, B. Grouiez, B. Vispoel, R.R. Gamache, M. Lepère, L. Régalia, S. Robert. New CO_2-collisional parameters for H_2O : their impact on water vapor retrievals in Venus' atmosphere. **Oral** lors du "VenSpec-H Consortium Meeting", Prague, République Tchèque, 27–30 octobre 2025.

2. É. Ducreux, B. Grouiez, B. Vispoel, R.R. Gamache, M. Lepère, L. Régalia, S. Robert. New CO_2-collisional parameters for H_2O : their impact on water vapor retrievals in Venus' atmosphere. **Oral** lors du "Europlanet Science Congress – Division for Planetary Sciences 2025", Helsinki, Finlande, 7–12 septembre 2025.

3. J. Erwin, S. Robert, É. Ducreux, I. Garate Lopez, J. Reyes Guerrero, A. Cardesin, N. Mueller. Venus nightside radiances data analysis and model comparison in view of upcoming Venus missions. **Poster** lors du "Europlanet Science Congress – Division for Planetary Sciences 2025", Helsinki, Finlande, 7–12 septembre 2025.

4. S. Robert, J. Erwin, E. Neefs, R. De Cock, A.C. Vandaele, S. Berkenbosch, L. Jacobs, P. Bogaert, B. Beeckman, I. Thomas, B. Ristic, A. Brassine, C. Smits, N. Pereira, F. Vanhellemont, É. Ducreux, J. Dias, D. Bolsée, P. Tackley, P. Machado, M. Ferus, M. Min, L.M. Lara, O. Barraud, E. Marcq, G. Alemanno. VenSpec-H spectrometer on the ESA EnVision mission : Instrument's status. **Poster** lors du "Europlanet Science Congress – Division for Planetary Sciences 2025", Helsinki, Finlande, 7–12 septembre 2025.

5. É. Ducreux, L. Régalia, B. Grouiez, M. Lepère, B. Vispoel, R.R. Gamache, S. Robert. Investigating the impact of using CO_2-collisional parameters in atmospheric water vapor retrievals. **Poster** lors du "Europlanet Science Congress 2024", Berlin, Allemagne, 8–13 septembre 2024.

6. S. Robert, J. Erwin, N. Mueller, E. Marcq, É. Ducreux, I. Thomas, R. De Cock, E. Neefs, G. Alemanno, J. Helbert, A.C. Vandaele. Assessing near-surface radiance levels based on VIRTIS spectra to prepare VenSpec-H science. **Poster** en co-auteur lors du "Europlanet Science Congress 2024", Berlin, Allemagne, 8–13 septembre 2024.

7. É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepère, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia. H_2O broadened by CO_2 line shape parameters measurements for CO_2-rich atmospheres. **Poster** lors du "27th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy", Bologne, Italie, 2–6 septembre 2024.

8. É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepère, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia. New H_2O broadened by CO_2 collisional parameters : from lab to atmospheric retrievals. **Oral** lors de la "17th Biennial HITRAN Conference united with 16th ASA conference", Cambridge, Massachusetts, États-Unis d'Amérique, 24–26 juin 2024.

9. É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, R.R. Gamache, M. Lepère, B. Vispoel, L. Régalia. New measurements of H_2O broadened by CO_2 line-shape parameters using quadratic speed-dependent Voigt profile. **Poster** lors du "26th Colloquium on High-Resolution Molecular Spectroscopy", Dijon, France, 28 août – 1 septembre 2023.

Conférences nationales

10. É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepère, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia. New experimental and calculated line lists for H_2O-CO_2 collision system : the impact on atmospheric water vapor retrievals. **Oral** lors des "Journées de Spectroscopie Moléculaire 2025", Grenoble, France, 10–12 mars 2025.

11. É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepère, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia. Laboratory measurements of the H_2O-CO_2 collision system : beyond-Voigt profiles. **Oral** lors des Plénières du Groupe de Recherche EMIE (Édifices Moléculaires Isolés et Environnés), Biarritz, France, 10–14 juin 2024.

12. É. Ducreux, T. Nguyen Trung, N. Solem, F. Baterdouk, A. Bourgeteau, A. Hacquard, A.M. Nair, C. Rossi, C. Sai Jureddy. Tour EMIE de France 2024 of Laboratory Astrophysics. **Poster** lors des Plénières du Groupe de Recherche EMIE (Édifices Moléculaires Isolés et Environnés), Biarritz, France, 10–14 juin 2024.

13. É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepère, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia. Beyond the Voigt line profile for H_2O-CO_2 collision system. **Poster** lors du "10th meeting of the doctoral school METAMORPHOSE", Mons, Belgique, 21 mai 2024.

14. N. Dricot, O. Browet, J. Clément, É. Ducreux, L. Régalia, S. Robert, B. Vispoel, M. Lepère. Laboratory measurements for space applications. **Poster** en co-auteur lors du "Research day de l'Institute of Life, Earth and Environment (ILEE)", Namur, Belgique, 29 mars 2024.

15. É. Ducreux, T. Cavalié, M. Gurwell. Mapping CO in Saturn's atmosphere before and during the last Great Storm. **Poster** lors des "Journées de la Société Française d'Astronomie et d'Astrophysique 2022", Besançon, France, 7–10 juin 2022.

Séminaires

16. É. Ducreux, M. Lepère, S. Robert, L. Régalia. Étude de la vapeur d'eau et de ses isotopologues deutérés dans les atmosphères riches en CO_2. **Oral** lors d'un séminaire à l'Université de Namur, Namur, Belgique, 23 février 2026.

17. É. Ducreux, B. Grouiez, B. Vispoel, R.R. Gamache, M. Lepère, S. Robert, L. Régalia. Study of water vapor in CO_2-rich atmospheres. **Poster** lors de l'"Atelier spectroscopie d'intérêt astrophysique et observations à l'Observatoire de Haute-Provence", Saint-Michel-l'Observatoire, France, 20–23 mai 2025.

18. É. Ducreux, M. Lepère, S. Robert, L. Régalia. Étude de la vapeur d'eau et de ses isotopologues deutérés dans les atmosphères riches en CO_2. **Oral** lors du Séminaire au Laboratoire Lasers et Spectroscopie à l'UNamur, Namur, Belgique, 6 février 2024.

19. É. Ducreux, M. Lepère, S. Robert, L. Régalia. Étude de la vapeur d'eau et de ses isotopologues deutérés dans les atmosphères riches en CO_2. **Oral** lors du Séminaire au Groupe de Spectrométrie Moléculaire et Atmosphérique, Reims, France, 22 janvier 2024.

Liste des publications

1. É. Ducreux, B. Grouiez, S. Robert, M. Lepère, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia. Measurements of H_2O broadened by CO_2 line-shape parameters : Beyond the Voigt profile. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 323, 109026 (2024).

https ://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2024.109026

2. É. Ducreux, B. Vispoel, B. Grouiez, R.R. Gamache, M. Lepère, S. Robert, L. Régalia. Measurements and calculations of H_2O broadened by CO_2 collisional parameters for planetary atmospheres. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., 345, 109576 (2025).

https ://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2025.109576

3. É. Ducreux, J. Erwin, B. Vispoel, R.R. Gamache, L. Régalia, M. Lepère, S. Robert. On the impact of using new CO_2-collisional parameters for H_2O retrievals in CO_2-rich atmospheres. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., *En préparation.*

4. É. Ducreux, B. Grouiez, B. Vispoel, R.R. Gamache, M. Lepère, S. Robert, L. Régalia. Measurements of HDO broadened by CO_2 collisional parameters for planetary atmospheres. J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf., *En préparation.*

Bibliographie

[1] Isaac Newton. *Opticks or, a Treatise of the reflexions, refractions, inflexions and colours of light . Also two treatises of the species and magnitude of curvilinear figures*. 1704.

[2] Isaac Newton. *« Une lettre de M. Isaac Newton, professeur de mathématiques à l'université de Cambridge, contenant sa nouvelle théorie sur la lumière et les couleurs », Philosophical Transactions of the Royal Society, 80, 19 février 1671/72, p. 3075*. 1666.

[3] William Herschel. « Investigation of the Powers of the Prismatic Colours to Heat and Illuminate Objects ; With Remarks, That Prove the Different Refrangibility of Radiant Heat. To Which is Added, an Inquiry into the Method of Viewing the Sun Advantageously, with Telescopes of Large Apertures and High Magnifying Powers. By William Herschel, LL. D. F. R. S. » In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 90 (1800), p. 255-283. ISSN : 0261-0523.

[4] J. W. Ritter. « Versuche über das Sonnenlicht ». In : *Annalen der Physik* 12.12 (1803), p. 409-415. ISSN : 1521-3889. DOI : 10.1002/andp.18030121205.

[5] Thomas Young. « The Bakerian Lecture. On the Theory of Light and Colours. [Abstract] ». In : *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 1 (1802), p. 63-67. ISSN : 0365-5695.

[6] William Hyde Wollaston. « A Method of Examining Refractive and Dispersive Powers, by Prismatic Reflection ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 92 (1802), p. 365-380. ISSN : 0261-0523.

[7] Joseph Fraunhofer. « Bestimmung des Brechungs- und des Farbenzerstreungs-Vermögens verschiedener Glasarten, in Bezug auf die Vervollkommnung achromatischer Fernröhre ». In : *Annalen der Physik* 56.7 (1817), p. 264-313. ISSN : 00033804, 15213889. DOI : 10.1002/andp.18170560706.

[8] Joseph Fraunhofer. « Kurzer Bericht von den Resultaten neuerer Versuche über die Gesetze des Lichtes, und die Theorie derselben ». In : *Annalen der Physik* 74.8 (1823), p. 337-378. ISSN : 1521-3889. DOI : 10.1002/andp.18230740802.

[9] M. M. G. Kirchhof et R. Bunsen. *Analyse chimique fondée sur les observations du spectre*. 1861.

[10] G. Camille Flammarion. « Le Centenaire de Sir Norman Lockyer et la Decouverte de l'Helium. » In : *L'Astronomie* 50 (jan. 1936), p. 476-478. ISSN : 0004-6302.

[11] N. Bohr. « I. On the constitution of atoms and molecules ». In : *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* 26.151 (juill. 1913), p. 1-25. ISSN : 1941-5982. DOI : 10.1080/14786441308634955.

[12] Émile Biémont. *Spectroscopie moléculaire*. De Boeck Supérieur, 2008. ISBN : 978-2-8041-5065-5.

[13] I. E. Gordon et al. « The HITRAN2020 molecular spectroscopic database ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 277 (jan. 2022), p. 107949. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2021.107949.

[14] T. Delahaye et al. « The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 380 (juill. 2021), p. 111510. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1016/j.jms.2021.111510.

[15] Robert R. Gamache et Brice Vispoel. « On the temperature dependence of half-widths and line shifts for molecular transitions in the microwave and infrared regions ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 217 (2018), p. 440-452. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2018.05.019.

[16] David Jacquemart. « Développement d'une procédure d'ajustement simultané par transformation de Fourier : Détermination des paramètres de raies de l'acétylène dans les régions à 5 μm et 13.6 μm ». Thèse de doct. Paris, France : Université Paris VI, mai 2002.

[17] R. H. Dicke. « The Effect of Collisions upon the Doppler Width of Spectral Lines ». In : *Physical Review* 89.2 (jan. 1953), p. 472-473. DOI : 10.1103/PhysRev.89.472.

[18] Sergei G. Rautian et Igor I. Sobel'man. « The effect of collisions on the Doppler broasdening of spectral lines ». In : *Soviet Physics Uspekhi* 9.5 (mai 1967), p. 701. ISSN : 0038-5670. DOI : 10.1070/PU1967v009n05ABEH003212.

[19] Louis Galatry. « Simultaneous Effect of Doppler and Foreign Gas Broadening on Spectral Lines ». In : *Physical Review* 122.4 (mai 1961), p. 1218-1223. DOI : 10.1103/PhysRev.122.1218.

[20] D. Cope et R. J. Lovett. « A general expression for the Voigt profile ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 37.4 (avr. 1987), p. 377-389. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/0022-4073(87)90006-9.

[21] Paul R. Berman. « Speed-dependent collisional width and shift parameters in spectral profiles ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 12.9 (sept. 1972), p. 1331-1342. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/0022-4073(72)90189-6.

[22] Herbert M. Pickett. « Effects of velocity averaging on the shapes of absorption lines ». In : *The Journal of Chemical Physics* 73.12 (déc. 1980), p. 6090-6094. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.440145.

[23] François Rohart, Heinrich Mäder et Hans-Werner Nicolaisen. « Speed dependence of rotational relaxation induced by foreign gas collisions : Studies on CH3F by millimeter wave coherent transients ». In : *The Journal of Chemical Physics* 101.8 (oct. 1994), p. 6475-6486. ISSN : 0021-9606. DOI : 10.1063/1.468342.

[24] F. Rohart et al. « Self and Polar Foreign Gas Line Broadening and Frequency Shifting of CH3F : Effect of the Speed Dependence Observed by Millimeter-Wave Coherent Transients ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 185.2 (oct. 1997), p. 222-233. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1006/jmsp.1997.7395.

[25] F. Rohart et al. « Galatry versus speed-dependent Voigt profiles for millimeter lines of O3 in collision with N2 and O_2 ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy.* Special issue dedicated to the pioneering work of Drs. Edward A. Cohen and Herbert M. Pickett on spectroscopy relevant to the Earth's atmosphere and astrophysics 251.1 (sept. 2008), p. 282-292. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1016/j.jms.2008.03.005.

[26] N. H. Ngo et al. « Pressure effects on water vapour lines : beyond the Voigt profile ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 370.1968 (juin 2012), p. 2495-2508. DOI : 10.1098/rsta.2011.0272.

[27] N. H. Ngo et al. « An isolated line-shape model to go beyond the Voigt profile in spectroscopic databases and radiative transfer codes ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 129 (nov. 2013), p. 89-100. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2013.05.034.

[28] Benoit Lance et al. « On the Speed-Dependent Hard Collision Lineshape Models : Application to C2H2 Perturbed by Xe ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 185.2 (oct. 1997), p. 262-271. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1006/jmsp.1997.7385.

[29] Jonathan Tennyson et al. « Recommended isolated-line profile for representing high-resolution spectroscopic transitions (IUPAC Technical Report) ». In : *Pure and Applied Chemistry* 86.12 (déc. 2014), p. 1931-1943. ISSN : 1365-3075. DOI : 10.1515/pac-2014-0208.

[30] R.V. Kochanov et al. « HITRAN Application Programming Interface (HAPI) : A comprehensive approach to working with spectroscopic data ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 177 (2016), p. 15-30. ISSN : 0022-4073. DOI : https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2016.03.005.

[31] EM Adkins. « MATS : multi-spectrum analysis tool for spectroscopy ». In : *NIST online* (2020).

[32] Robert R. Gamache et al. « Measurements of H $_2$ O-O $_2$ line shape parameters and the determination of the intermolecular potential for modified complex Robert-Bonamy calculations ». In : *Molecular Physics* (nov. 2023), e2281592. ISSN : 0026-8976, 1362-3028. DOI : 10.1080/00268976.2023.2281592.

[33] John U. White. « Long Optical Paths of Large Aperture ». In : *JOSA* 32.5 (mai 1942), p. 285-288. DOI : 10.1364/JOSA.32.000285.

[34] Frank Hase, Thomas Blumenstock et Clare Paton-Walsh. « Analysis of the instrumental line shape of high-resolution Fourier transform IR spectrometers with gas cell measurements and new retrieval software ». In : *Applied Optics* 38.15 (mai 1999), p. 3417-3422. ISSN : 2155-3165. DOI : 10.1364/AO.38.003417.

[35] J. -J. Plateaux et al. « Multispectrum fitting technique for data recorded by Fourier transform spectrometer : application to N2O and CH3D ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 68.5 (mars 2001), p. 507-520. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/S0022-4073(00)00040-6.

[36] O. M. Lyulin. « Determination of spectral line parameters from several absorption spectra with the multispectrum fitting computer code ». In : *Atmospheric and Oceanic Optics* 28.6 (nov. 2015), p. 487-495. ISSN : 2070-0393. DOI : 10.1134/S102485601506010X.

[37] R. R. Gamache et al. « CO_2-Broadening of Water-Vapor Lines ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 170.1 (mars 1995), p. 131-151. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1006/jmsp.1995.1060.

[38] L. R. Brown, C. M. Humphrey et R. R. Gamache. « CO_2-broadened water in the pure rotation and $u2$ fundamental regions ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 246.1 (nov. 2007), p. 1-21. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1016/j.jms.2007.07.010.

[39] H. Sagawa et al. « Pressure broadening coefficients of H_2O induced by CO_2 for Venus atmosphere ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110 (2009), p. 2027-2036. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2009.05.003.

[40] N. N. Lavrentieva, B. A. Voronin et A. A. Fedorova. « H216O line list for the study of atmospheres of Venus and Mars ». In : *Optics and Spectroscopy* 118.1 (jan. 2015), p. 11-18. ISSN : 1562-6911. DOI : 10.1134/S0030400X15010178.

[41] Robert R. Gamache, Michaella Farese et Candice L. Renaud. « A spectral line list for water isotopologues in the 1100–4100cm-1 region for application to CO_2-rich planetary atmospheres ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy*. New Visions of Spectroscopic Databases, Volume I 326 (août 2016), p. 144-150. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1016/j.jms.2015.09.001.

[42] Y.G. Borkov et al. « Measurements of the broadening and shift parameters of the water vapor spectral lines in the 10,100–10,800 cm-1 region induced by pressure of carbon dioxide ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 344 (2018), p. 39-45. ISSN : 0022-2852. DOI : 10.1016/j.jms.2017.10.010.

[43] L. Régalia et al. « Laboratory measurements and calculations of line shape parameters of the H_2O–CO_2 collision system ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 231 (juill. 2019), p. 126-135. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2019.04.012.

[44] T. Yang et al. « CO_2-broadened coefficients of water vapor molecule in 1.1 μm band ». In : *Acta Physica Sinica* 71 (2022), p. 203301-203307. DOI : 10.7498/aps.71.20220700.

[45] V. M. Deichuli et al. « Broadening and Shift Coefficients of Water Absorption Lines Induced by Carbon Dioxide Pressure near 2.7 *mu*m ». In : *Atmospheric and Oceanic Optics* 35.6 (déc. 2022), p. 634-638. ISSN : 1024-8560, 2070-0393. DOI : 10.1134/S1024856022060070.

[46] V. M. Deichuli et al. « Water vapor absorption line parameters in the 6760–7430 cm–1 region for application to CO_2-rich planetary atmosphere ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 293 (déc. 2022), p. 108386. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2022.108386.

[47] T. M. Petrova et al. « Measurements and calculations of CO_2-broadening and shift coefficients of water vapor transitions in the 5150–5550 cm-1 spectral region ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 311 (déc. 2023), p. 108757. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2023.108757.

[48] É. Ducreux et al. « Measurements of H_2O broadened by CO_2 line-shape parameters : Beyond the Voigt profile ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 323 (sept. 2024), p. 109026. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2024.109026.

[49] É. Ducreux et al. « Measurements and calculations of H_2O broadened by CO_2 collisional parameters for planetary atmospheres ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 345 (nov. 2025), p. 109576. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2025.109576.

[50] T. M. Petrova et al. « Water vapor line broadening and shift coefficients induced by carbon dioxide in the 8600–9000 cm^{-1} spectral region ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 345 (2025), p. 109577. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2025.109577.

[51] Robert R. Gamache et al. « Vibrational dependence, temperature dependence, and prediction of line shape parameters for the H_2O–H_2 collision system ». In : *Icarus* 326 (2019), p. 186-196. DOI : 10.1016/j.icarus.2019.02.011.

[52] Brice Vispoel, Júlio H. Cavalcanti et Robert R. Gamache. « Modified complex Robert–Bonamy calculations of line shape parameters and their temperature dependence for water vapor in collision with N_2 ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 228 (2019), p. 79-89. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2019.02.023.

[53] Daniel Robert et Jean Bonamy. « Short range force effects in semiclassical molecular line broadening calculations ». In : *Journal de Physique* 40.10 (1979), p. 923-943. DOI : 10.1051/jphys:019790040010092300.

[54] Qianli Ma, Richard H. Tipping et Christian Boulet. « Modification of the Robert-Bonamy formalism in calculating Lorentzian half-widths and shifts ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 103.2 (2007), p. 588-596. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2006.08.001.

[55] Robert R. Gamache et al. « Semiclassical calculations of half-widths and line shifts for transitions in the 30012←00001 and 30013←00001 bands of CO_2, I : collisions with N_2 ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 113 (2012), p. 976-990. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2012.02.014.

[56] Brice Vispoel et Robert R. Gamache. « Modified Complex Robert–Bonamy calculations of line shape parameters for the CO_2–H_2O collision system ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 316 (2024), p. 108896. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2024.108896.

[57] Julien Lamouroux, Robert R. Gamache et David W. Schwenke. « Determination of the reduced matrix elements using accurate *ab initio* wavefunctions : formalism and its application to the vibrational ground state (000) of $H_2{}^{16}O$ ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 148 (2014), p. 49-57. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2014.06.011.

[58] Iouli E. Gordon et al. « Current updates of the water-vapor line list in HITRAN : a new "Diet" for air-broadened half-widths ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 108 (2007), p. 389-402. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2007.06.009.

[59] V.M. Devi et al. « Line parameters for CO_2- and self-broadening in the $u3$ band of HD16O ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 203 (2017), p. 158-174. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2017.02.020.

[60] R.R. Gamache, A.L. Laraia et J. Lamouroux. « Half-widths, their temperature dependence, and line shifts for the HDO-CO_2 collision system for applications to CO_2-rich planetary atmospheres ». In : *Icarus* 213.2 (2011), p. 720-730. ISSN : 1090-2643. DOI : 10.1016/j.icarus.2011.03.021.

[61] V.M. Devi et al. « Line parameters for CO_2- and self-broadening in the $u1$ band of HD16O ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 203 (2017), p. 133-157. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2017.01.032.

[62] V.M. Devi et al. « Line parameters for CO_2 broadening in the $u2$ band of HD16O ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 187 (2017), p. 472-488. ISSN : 0022-4073. DOI : 10.1016/j.jqsrt.2016.10.004.

[63] L. Régalia et al. « Absorption of deuterated water vapor in the 1.98 μm spectral region ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 276 (2021), p. 107915. ISSN : 0022-4073. DOI : https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2021.107915.

[64] Bruno Bézard et al. « Water vapor abundance near the surface of Venus from Venus Express/VIRTIS observations ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 114.E5 (2009). ISSN : 2156-2202. DOI : 10.1029/2008JE003251.

[65] V. Cottini et al. « Water vapor near the cloud tops of Venus from Venus Express/VIRTIS dayside data ». In : *Icarus*. Advances in Venus Science 217.2 (fév. 2012), p. 561-569. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2011.06.018.

[66] Mark A. Gurwell et al. « SWAS observations of water vapor in the Venus mesosphere ». In : *Icarus* 188.2 (juin 2007), p. 288-304. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2006.12.004.

[67] V. Cottini et al. « Water vapor near Venus cloud tops from VIRTIS-H/Venus express observations 2006–2011 ». In : *Planetary and Space Science*. SI :Exploration of Venus 113-114 (août 2015), p. 219-225. ISSN : 0032-0633. DOI : 10.1016/j.pss.2015.03.012.

[68] F. Daerden et al. « Explaining NOMAD D/H Observations by Cloud-Induced Fractionation of Water Vapor on Mars ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 127.2 (2022), e2021JE007079. ISSN : 2169-9100. DOI : 10.1029/2021JE007079.

[69] Anna Fedorova et al. « Water vapor in the middle atmosphere of Mars during the 2007 global dust storm ». In : *Icarus* 300 (jan. 2018), p. 440-457. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2017.09.025.

[70] T. Fouchet et al. « Martian water vapor : Mars Express PFS/LW observations ». In : *Icarus* 190.1 (sept. 2007), p. 32-49. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2007.03.003.

[71] R. Melchiorri et al. « OMEGA/Mars Express : South Pole Region, water vapor daily variability ». In : *Icarus* 201.1 (mai 2009), p. 102-112. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2008.12.018.

[72] Philip R. Christensen. « Water at the Poles and in Permafrost Regions of Mars ». In : *Elements* 2.3 (juin 2006), p. 151-155. ISSN : 1811-5209. DOI : 10.2113/gselements.2.3.151.

[73] Mohammad Nazari-Sharabian et al. « Water on Mars—A Literature Review ». In : *Galaxies* 8.2 (juin 2020), p. 40. ISSN : 2075-4434. DOI : 10.3390/galaxies8020040.

[74] Luca Ruiz Lozano et al. « Evaluation of the Capability of ExoMars-TGO NOMAD Infrared Nadir Channel for Water Ice Clouds Detection on Mars ». In : *Remote Sensing* 14.17 (jan. 2022), p. 4143. ISSN : 2072-4292. DOI : 10.3390/rs14174143.

[75] S. Aoki et al. « Global Vertical Distribution of Water Vapor on Mars : Results From 3.5 Years of ExoMars-TGO/NOMAD Science Operations ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 127.9 (2022), e2022JE007231. ISSN : 2169-9100. DOI : 10.1029/2022JE007231.

[76] ROBERT P. SHARP et MICHAEL C. MALIN. « Channels on Mars ». In : *GSA Bulletin* 86.5 (mai 1975), p. 593-609. ISSN : 0016-7606. DOI : 10.1130/0016-7606(1975)86<593:COM>2.0.CO;2.

[77] CHRISTOPHER P. Mckay. « THE SEARCH FOR LIFE ON MARS ». In : *Origins of life and evolution of the biosphere* 27.1 (juin 1997), p. 263-289. ISSN : 1573-0875. DOI : 10.1023/A:1006500116990.

[78] L. V. Ksanfomality. « Water Flows and Pools on Mars ». In : *Solar System Research* 37.5 (sept. 2003), p. 397-413. ISSN : 1608-3423. DOI : 10.1023/A:1026074929624.

[79] Shuai Li et al. « Direct evidence of surface exposed water ice in the lunar polar regions ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 115.36 (sept. 2018), p. 8907-8912. DOI : 10.1073/pnas.1802345115.

[80] W. C. Feldman et al. « Evidence for water ice near the lunar poles ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 106.E10 (2001), p. 23231-23251. ISSN : 2156-2202. DOI : 10.1029/2000JE001444.

[81] Mahesh Anand. « Lunar Water : A Brief Review ». In : *Earth, Moon, and Planets* 107.1 (déc. 2010), p. 65-73. ISSN : 1573-0794. DOI : 10.1007/s11038-010-9377-9.

[82] P. D. Spudis et al. « Evidence for water ice on the Moon : Results for anomalous polar craters from the LRO Mini-RF imaging radar ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 118.10 (2013), p. 2016-2029. ISSN : 2169-9100. DOI : 10.1002/jgre.20156.

[83] David A. Paige, Stephen E. Wood et Ashwin R. Vasavada. « The Thermal Stability of Water Ice at the Poles of Mercury ». In : *Science* 258.5082 (oct. 1992), p. 643-646. DOI : 10.1126/science.258.5082.643.

[84] David J. Lawrence et al. « Evidence for Water Ice Near Mercury's North Pole from MESSENGER Neutron Spectrometer Measurements ». In : *Science* 339.6117 (jan. 2013), p. 292-296. DOI : 10.1126/science.1229953.

[85] Ariel N. Deutsch, Gregory A. Neumann et James W. Head. « New evidence for surface water ice in small-scale cold traps and in three large craters at the north polar region of Mercury from the Mercury Laser Altimeter ». In : *Geophysical Research Letters* 44.18 (2017), p. 9233-9241. ISSN : 1944-8007. DOI : 10.1002/2017GL074723.

[86] Conel M. O'D. Alexander, Kevin D. McKeegan et Kathrin Altwegg. « Water Reservoirs in Small Planetary Bodies : Meteorites, Asteroids, and Comets ». In : *Space Science Reviews* 214.1 (jan. 2018), p. 36. ISSN : 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-018-0474-9.

[87] A. Lecacheux et al. « Observations of water in comets with Odin ». In : *Astronomy & Astrophysics* 402.3 (mai 2003), p. L55-L58. ISSN : 0004-6361, 1432-0746. DOI : 10.1051/0004-6361:20030338.

[88] Alan D. Howard et al. « Present and past glaciation on Pluto ». In : *Icarus*. Special Issue : The Pluto System 287 (mai 2017), p. 287-300. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2016.07.006.

[89] J. R. Szalay et al. « Oxygen production from dissociation of Europa's water-ice surface ». In : *Nature Astronomy* 8.5 (mai 2024), p. 567-576. ISSN : 2397-3366. DOI : 10.1038/s41550-024-02206-x.

[90] Robert T. Pappalardo et al. « Science Overview of the Europa Clipper Mission ». In : *Space Science Reviews* 220.4 (mai 2024), p. 40. ISSN : 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-024-01070-5.

[91] G. L. Villanueva et al. « JWST molecular mapping and characterization of Enceladus' water plume feeding its torus ». In : *Nature Astronomy* 7.9 (sept. 2023), p. 1056-1062. ISSN : 2397-3366. DOI : 10.1038/s41550-023-02009-6.

[92] Tim Van Hoolst et al. « Geophysical Characterization of the Interiors of Ganymede, Callisto and Europa by ESA's JUpiter ICy moons Explorer ». In : *Space Science Reviews* 220.5 (juill. 2024), p. 54. ISSN : 1572-9672. DOI : 10.1007/s11214-024-01085-y.

[93] Christopher F. Chyba et Cynthia B. Phillips. « Possible ecosystems and the search for life on Europa ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America* 98.3 (2001), p. 801-804. DOI : 10.1073/pnas.98.3.801.

[94] Christopher F. Chyba et Cynthia B. Phillips. « Europa as an Abode of Life ». In : *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 32.1 (2002), p. 47-67. DOI : 10.1023/A:1013958519734.

[95] Michael J. Russell, Alison E. Murray et Kevin P. Hand. « The Possible Emergence of Life and Differentiation of a Shallow Biosphere on Irradiated Icy Worlds : The Example of Europa ». In : *Astrobiology* 17.12 (2017), p. 1265-1273. DOI : 10.1089/ast.2016.1600.

[96] Planck Collaboration. « Planck 2018 results. VI. Cosmological parameters ». In : *Astronomy & Astrophysics* 641 (2020), A6. DOI : 10.1051/0004-6361/201833910.

[97] E. M. Burbidge et al. « Synthesis of the Elements in Stars ». In : *Reviews of Modern Physics* 29 (1957), p. 547-650. DOI : 10.1103/RevModPhys.29.547.

[98] G. Wallerstein et et al. « Synthesis of the elements in stars : forty years of progress ». In : *Reviews of Modern Physics* 69 (1997), p. 995-1084. DOI : 10.1103/RevModPhys.69.995.

[99] M. Asplund et al. « The Chemical Composition of the Sun ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 47 (2009), p. 481-522. DOI : 10.1146/annurev.astro.46.060407.145222.

[100] K. Lodders. « Solar Elemental Abundances ». In : *Space Science Reviews* 217 (2021), p. 44. DOI : 10.1007/s11214-021-00848-z.

[101] K. R. Sembach et B. D. Savage. « Interstellar abundances from absorption-line observations with the Hubble Space Telescope ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 34 (1996), p. 279-329. DOI : 10.1146/annurev.astro.34.1.279.

[102] Katharina Lodders. « Solar System Abundances and Condensation Temperatures of the Elements ». In : *The Astrophysical Journal* 591 (2003), p. 1220-1247. DOI : 10.1086/375492.

[103] Herbert Palme et Hugh St. C. O'Neill. « Cosmochemical Estimates of Mantle Composition ». In : *Treatise on Geochemistry*. 2e éd. Elsevier, 2014, p. 1-39. DOI : 10.1016/B978-0-08-095975-7.00201-1.

[104] Lawrence Grossman. « Condensation in the primitive solar nebula ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 36 (1972), p. 597-619. DOI : 10.1016/0016-7037(72)90078-6.

[105] E. F. van Dishoeck. « Chemistry in the Interstellar Medium : From Molecules to Planets ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 51 (2013), p. 1-48. DOI : 10.1146/annurev-astro-082812-141003.

[106] L. J. Allamandola et al. « Evolution of interstellar ices ». In : *Space Science Reviews* 90 (1999), p. 219-232. DOI : 10.1007/978-94-011-4211-3_20.

[107] A. C. A. Boogert, P. A. Gerakines et D. C. B. Whittet. « Observations of the Icy Universe ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 53 (2015), p. 541-581. DOI : 10.1146/annurev-astro-082214-122348.

[108] S. R. Taylor. « The Origin and Evolution of the Solar System ». In : *Treatise on Geochemistry (Second Edition)*. Elsevier, 2014, p. 1-39. DOI : 10.1016/B978-0-08-095975-7.01202-9.

[109] R. Gomes et al. « Origin of the cataclysmic Late Heavy Bombardment period of the terrestrial planets ». In : *Nature* 435 (2005), p. 466-469. DOI : 10.1038/nature03676.

[110] K. J. Walsh et al. « A low mass for Mars from Jupiter's early gas-driven migration ». In : *Nature* 475 (2011), p. 206-209. DOI : 10.1038/nature10201.

[111] Cecilia Ceccarelli et al. « Deuterium Fractionation : The Ariadne's Thread from the Precollapse Phase to Meteorites and Comets Today ». In : *Protostars and Planets VI*. Sous la dir. d'Henrik Beuther et al. Tucson : University of Arizona Press, 2014, p. 859-882. DOI : 10.2458/azu_uapress_9780816531240-ch037.

[112] C. M. O'D. Alexander et al. « The Provenances of Asteroids, and Their Contributions to the Volatile Inventories of the Terrestrial Planets ». In : *Science* 337.6095 (2012), p. 721-723. DOI : 10.1126/science.1223474.

[113] Lydia J. Hallis. « D/H Ratios of the Inner Solar System ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 375.2094 (2017), p. 20150390. DOI : 10.1098/rsta.2015.0390.

[114] Johannes Geiss et George Gloeckler. « Abundances of Deuterium and Helium-3 in the Protosolar Cloud ». In : *Space Science Reviews* 84 (1998), p. 239-250. DOI : 10.1023/A:1005039822524.

[115] E. Lellouch et al. « The Deuterium Abundance in Jupiter and Saturn from ISO-SWS Observations ». In : *Astronomy & Astrophysics* 370 (2001), p. 610-622. DOI : 10.1051/0004-6361:20010259.

[116] T. M. Donahue et al. « Venus Was Wet : A Measurement of the Ratio of Deuterium to Hydrogen ». In : *Science* 216.4546 (1982), p. 630-633. DOI : 10.1126/science.216.4546.630.

[117] Chris R. Webster et al. « Isotope Ratios of H, C, and O in CO_2 and H_2O of the Martian Atmosphere ». In : *Science* 341.6143 (2013), p. 260-263. DOI : 10.1126/science.1237961.

[118] James Mortimer et al. « D/H fractionation during sublimation of water ice at low temperatures into a vacuum ». In : *Planetary and Space Science* 158 (2018), p. 25-33. DOI : 10.1016/j.pss.2018.05.010.

[119] J. C. M. De Hoog et al. « Hydrogen-isotope systematics in degassing basaltic–andesitic magma ». In : *Geochimica et Cosmochimica Acta* 73 (2009), p. 3543-3561. DOI : 10.1016/j.chemgeo.2009.06.010.

[120] Paul Hartogh et al. « Ocean-like Water in the Jupiter-family Comet 103P/-Hartley 2 ». In : *Nature* 478 (2011), p. 218-220. DOI : 10.1038/nature10519.

[121] K. Altwegg et al. « 67P/Churyumov–Gerasimenko, a Jupiter Family Comet with a High D/H Ratio ». In : *Science* 347.6220 (2015), p. 1261952. DOI : 10.1126/science.1261952.

[122] Kathrin Altwegg, Hans Balsiger et Stephen A. Fuselier. « Cometary Chemistry and the Origin of Icy Solar System Bodies : The View After Rosetta ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 57.Volume 57, 2019 (2019), p. 113-155. ISSN : 1545-4282. DOI : https://doi.org/10.1146/annurev-astro-091918-104409.

[123] Caroline V. Morley et al. « Measuring the D/H Ratios of Exoplanets and Brown Dwarfs ». In : *The Astrophysical Journal Letters* 882.2 (2019), p. L29. DOI : 10.3847/2041-8213/ab3c65.

[124] *Venus III*.

[125] Mirco Bussmann et al. « The possibility of a giant impact on Venus ». In : *Astronomy & Astrophysics* 702 (2025), A106. DOI : 10.1051/0004-6361/202555802.

[126] Alexandre C. M. Correia et Jacques Laskar. « The four final rotation states of Venus ». In : *Nature* 411.6839 (juin 2001), p. 767-770. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/35081000.

[127] Paolo A. Sossi et al. « Redox state of Earth's magma ocean and its Venus-like early atmosphere ». In : *Science Advances* 6.48 (nov. 2020), eabd1387. DOI : 10.1126/sciadv.abd1387.

[128] L. V. Zasova et al. « Structure of the Venusian atmosphere from surface up to 100 km ». In : *Cosmic Research* 44.4 (juill. 2006), p. 364-383. ISSN : 1608-3075. DOI : 10.1134/S0010952506040095.

[129] Shiv K. Sharma et al. « Remote-Raman spectroscopic study of minerals under supercritical CO_2 relevant to Venus exploration ». In : *Spectrochimica Acta Part A : Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Raman Spectroscopy Applied to the Earth Sciences 80.1 (oct. 2011), p. 75-81. ISSN : 1386-1425. DOI : 10.1016/j.saa.2011.01.033.

[130] G. Schubert et al. « Structure and circulation of the Venus atmosphere ». In : *Journal of Geophysical Research : Space Physics* 85.A13 (1980), p. 8007-8025. ISSN : 2156-2202. DOI : 10.1029/JA085iA13p08007.

[131] Masaru Yamamoto et Masaaki Takahashi. « Superrotation Maintained by Meridional Circulation and Waves in a Venus-Like AGCM ». In : (déc. 2006). DOI : 10.1175/JAS3859.1.

[132] Takeshi Imamura, Jonathan Mitchell, Sébastien Lebonnois et al. « Superrotation in Planetary Atmospheres ». In : *Space Science Reviews* 216 (2020), p. 87. DOI : 10.1007/s11214-020-00703-9.

[133] A. T. Young. « Are the clouds of venus sulfuric acid ? » In : *Icarus* 18.4 (avr. 1973), p. 564-582. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/0019-1035(73)90059-6.

[134] S. Chamberlain et al. « Ground-Based Near-Infrared Observations of Water Vapor in the Venus Troposphere ». In : *Icarus* 222 (2013), p. 364-378. DOI : 10.1016/j.icarus.2012.11.014.

[135] S. Chamberlain et al. « SOIR/VEx observations of water vapor at the terminator in the Venus mesosphere ». In : *Icarus* 346 (2020), p. 113819. ISSN : 0019-1035. DOI : https://doi.org/10.1016/j.icarus.2020.113819.

[136] Th. Encrenaz et al. « First detection of HDO in the atmosphere of Venus at radio wavelengths – an estimate of the H_2O vertical distribution ». In : *Astronomy and Astrophysics* 246 (1991), p. L63-L66. DOI : 10.1051/0004-6361:19911470.

[137] Th. Encrenaz et al. « The Thermal Profile and Water Abundance in the Venus Mesosphere from H_2O and HDO Millimeter Observations ». In : *Icarus* 117.1 (1995), p. 162-172. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1006/icar.1995.1149.

[138] Brad J. Sandor et R. Todd Clancy. « Water vapor variations in the Venus mesosphere from microwave spectra ». In : *Icarus* 177.1 (2005), p. 129-143. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2005.03.020.

[139] Jean-Loup Bertaux et al. « SPICAV on Venus Express : Three spectrometers to study the global structure and composition of the Venus atmosphere ». In : *Planetary and Space Science*. The Planet Venus and the Venus Express Mission, Part 2 55.12 (oct. 2007), p. 1673-1700. ISSN : 0032-0633. DOI : 10.1016/j.pss.2007.01.016.

[140] A. Fedorova et al. « HDO and H_2O vertical distributions and isotopic ratio in the Venus mesosphere by Solar Occultation at Infrared spectrometer on board Venus Express ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 113.5 (2008). ISSN : 0148-0227. DOI : 10.1029/2008JE003146.

[141] T. Encrenaz et al. « HDO and SO_2 thermal mapping on Venus : evidence for strong SO_2 variability ». In : *Astronomy & Astrophysics* 543 (2012), A153. DOI : 10.1051/0004-6361/201219419.

[142] Thérèse Encrenaz et al. « HDO and SO2 thermal mapping on Venus ». In : *Astronomy & Astrophysics* 703 (2025), A219. DOI : 10.1051/0004-6361/202556250.

[143] P. Drossart et al. « Search for Spatial Variations of the H_2O Abundance in the Lower Atmosphere of Venus from NIMS-Galileo ». In : *Planetary and Space Science* 41 (1993), p. 495-504. DOI : 10.1016/0032-0633(93)90032-W.

[144] C. de Bergh. « Isotopic ratios in planetary atmospheres ». In : *Advances in Space Research* 15.3 (1995), p. 427-440. ISSN : 0273-1177. DOI : 10.1016/S0273-1177(99)80114-8.

[145] V. S. Meadows et D. Crisp. « Ground-Based Near-Infrared Observations of the Venus Nightside : The Thermal Structure and Water Abundance near the Surface ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 101 (1996), p. 4595-4622. DOI : 10.1029/95JE03567.

[146] R. Haus et G. Arnold. « Radiative Transfer in the Atmosphere of Venus and Application to Surface Emissivity Retrieval from VIRTIS/VEX Measurements ». In : *Planetary and Space Science* 58 (2010), p. 1578-1598. DOI : 10.1016/j.pss.2010.08.001.

[147] Bruno Bézard et al. « The 1.10- and 1.18-*mu*m nightside windows of Venus observed by SPICAV-IR aboard Venus Express ». In : *Icarus* 216.1 (nov. 2011), p. 173-183. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/j.icarus.2011.08.025.

[148] A. Fedorova et al. « The CO_2 Continuum Absorption in the 1.10- and 1.18-μm Windows on Venus from Maxwell Montes Transits by SPICAV IR Onboard Venus Express ». In : *Planetary and Space Science* 113–114 (2015), p. 66-77. DOI : 10.1016/j.pss.2014.08.010.

[149] G. Arney et al. « Spatially Resolved Measurements of H_2O, HCl, CO, OCS, SO_2, Cloud Opacity, and Acid Concentration in the Venus Near-Infrared Spectral Windows ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 119 (2014), p. 1860-1891. DOI : 10.1002/2014JE004662.

[150] R. W. Carlson et al. « Galileo Infrared Imaging Spectroscopy Measurements at Venus ». In : *Science* 253 (1991), p. 1541-1548. DOI : 10.1126/science.253.5027.1541.

[151] Bruno Bézard et al. « The deep atmosphere of Venus revealed by high-resolution nightside spectra ». In : *Nature* 345.6275 (juin 1990), p. 508-511. ISSN : 1476-4687. DOI : 10.1038/345508a0.

[152] James B. Pollack et al. « Near-Infrared Light from Venus' Nightside : A Spectroscopic Analysis ». In : *Icarus* 103.1 (1993), p. 1-42. ISSN : 0019-1035. DOI : https://doi.org/10.1006/icar.1993.1055.

[153] N. Iwagami et al. « Hemispheric Distributions of HCl Above and Below the Venus' Clouds by Ground-Based 1.7-μm Spectroscopy ». In : *Planetary and Space Science* 56 (2008), p. 1424-1434. DOI : 10.1016/j.pss.2008.05.009.

[154] J. F. Bell et al. « Spectroscopic Observations of Bright and Dark Emission Features on the Night Side of Venus ». In : *Science* 252 (1991), p. 1293-1296. DOI : 10.1126/science.252.5010.1293.

[155] E. Marcq et al. « Remote Sensing of Venus' Lower Atmosphere from Ground-Based IR Spectroscopy : Latitudinal and Vertical Distribution of Minor Species ». In : *Planetary and Space Science* 54 (2006), p. 1360-1370. DOI : 10.1016/j.pss.2006.04.024.

[156] E. Marcq et al. « A Latitudinal Survey of CO, OCS, H_2O, and SO_2 in the Lower Atmosphere of Venus : Spectroscopic Studies Using VIRTIS-H ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 113 (2008), E00B07. DOI : 10.1029/2008JE003074.

[157] C. C. C. Tsang et al. « Correlations Between Cloud Thickness and Sub-Cloud Water Abundance on Venus ». In : *Geophysical Research Letters* 37 (2010), p. L02202. DOI : 10.1029/2009GL041770.

[158] J. K. Barstow et al. « Models of the Global Cloud Structure on Venus Derived from Venus Express Observations ». In : *Icarus* 217 (2012), p. 542-560. DOI : 10.1016/j.icarus.2011.05.018.

[159] R. Haus, D. Kappel et G. Arnold. « Lower Atmosphere Minor Gas Abundances as Retrieved from Venus Express VIRTIS-M-IR Data at 2.3 μm ». In : *Planetary and Space Science* 105 (2015), p. 159-174. DOI : 10.1016/j.pss.2014.11.020.

[160] E. Marcq et al. « Minor Species in Venus' Night Side Troposphere as Observed by VIRTIS-H/Venus Express ». In : *Icarus* 405 (2023), p. 115714. DOI : 10.1016/j.icarus.2023.115714.

[161] Jeremy Bailey. « A comparison of water vapor line parameters for modeling the Venus deep atmosphere ». In : *Icarus* 201 (2009), p. 444-453. DOI : 10.1016/j.icarus.2009.01.013.

[162] L. S. Rothman et al. « The HITRAN molecular spectroscopic database : edition of 2000 including updates through 2001 ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 82.1–4 (2003), p. 5-44. DOI : 10.1016/S0022-4073(03)00146-8.

[163] Lawrence P. Giver, Charles Jr. Chackerian et Prasad Varanasi. « Visible and near-infrared $H_2^{16}O$ line intensity corrections for HITRAN-96 ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 66.1 (2000), p. 101-105. DOI : 10.1016/S0022-4073(99)00223-X.

[164] D. Belmiloud et al. « New studies of the visible and near-infrared absorption by water vapour and some problems with the HITRAN database ». In : *Geophysical Research Letters* 27 (2000), p. 3703-3706.

[165] K. M. Smith et al. « Absorption by water vapour in the 1 to 2 μm region ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 83 (2004), p. 735-749.

[166] S. E. B. Casanova et al. « Consistency of near-infrared water vapor line intensities using high-resolution solar spectra ». In : *Journal of Geophysical Research* 111 (2006). DOI : 10.1029/2005JD006583.

[167] T. Delahaye et al. « The 2020 edition of the GEISA spectroscopic database ». In : *Journal of Molecular Spectroscopy* 380 (2021), p. 111510. doi : 10.1016/j.jms.2021.111510.

[168] L. S. Rothman et al. « HITEMP, the high-temperature molecular spectroscopic database ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 111.15 (2010), p. 2139-2150. doi : 10.1016/j.jqsrt.2010.05.001.

[169] L. S. Rothman et al. « The HITRAN 2008 molecular spectroscopic database ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 110.9–10 (2009), p. 533-572. doi : 10.1016/j.jqsrt.2009.02.013.

[170] Robert J. Hargreaves et al. « Updating the carbon dioxide line list in HITEMP ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 333 (2025), p. 109324. doi : 10.1016/j.jqsrt.2024.109324.

[171] H. Partridge et D. W. Schwenke. « The determination of an accurate isotope dependent potential energy surface for water ». In : *Journal of Chemical Physics* 106 (1997), p. 4618-4639.

[172] R. J. Barber et al. « A high-accuracy computed water line list ». In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 368 (2006), p. 1087-1094.

[173] S. V. Shirin et al. « Spectroscopically determined potential energy surface of $H_2^{16}O$ up to 25000 cm^{-1} ». In : *Journal of Chemical Physics* 118 (2003), p. 2124-2129.

[174] D. W. Schwenke et H. Partridge. « Improved dipole moment function for water : Convergence testing ». In : *Journal of Chemical Physics* 113 (2000), p. 6592-6597.

[175] V. S. Avduevsky et al. « Soft Landing of Venera 7 on the Venus Surface and Preliminary Results of Investigations of the Venus Atmosphere ». In : *Journal of the Atmospheric Sciences* 28.2 (1971), p. 263-269. doi : 10.1175/1520-0469(1971)028<0263:SLOVOT>2.0.CO;2.

[176] M. V. Keldysh. « Venus exploration with the Venera 9 and Venera 10 spacecraft ». In : *Icarus* 30.4 (avr. 1977), p. 605-625. issn : 0019-1035. doi : 10.1016/0019-1035(77)90085-9.

[177] C. P. Florensky et al. « The surface of Venus as revealed by Soviet Venera 9 and 10 ». In : *GSA Bulletin* 88.11 (1977), p. 1537-1545. doi : 10.1130/0016-7606(1977)88<1537:TSOVAR>2.0.CO;2.

[178] V. I. Moroz. « Summary of preliminary results of the Venera 13 and Venera 14 missions ». In : *Venus*. Sous la dir. de D. M. Hunten et al. University of Arizona Press, 1983, p. 45-68.

[179] M. Ya. Marov et al. « Preliminary results on the Venus atmosphere from the Venera 8 descent module ». In : *Icarus* 20.4 (déc. 1973), p. 407-421. ISSN : 0019-1035. DOI : 10.1016/0019-1035(73)90014-6.

[180] Lawrence Colin. « The Pioneer Venus Program ». In : *Journal of Geophysical Research : Space Physics* 85.A13 (1980), p. 7575-7598. DOI : 10.1029/JA085iA13p07575.

[181] D. L. Bindschadler. « Magellan : A new view of Venus' geology and geophysics ». In : *Reviews of Geophysics* 33.S1 (1995), p. 459-467. ISSN : 1944-9208. DOI : 10.1029/95RG00281.

[182] Jeffrey J. Plaut. « Results from the Magellan mission to Venus ». In : *Eos, Transactions American Geophysical Union* 73.2 (1992), p. 22-22. ISSN : 2324-9250. DOI : 10.1029/91EO40017.

[183] R. S. Saunders et al. « Magellan mission summary ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 97.E8 (1992), p. 13067-13090. DOI : 10.1029/92JE01397.

[184] H. Svedhem et al. « Venus Express—The first European mission to Venus ». In : *Planetary and Space Science*. The Planet Venus and the Venus Express Mission, Part 2 55.12 (oct. 2007), p. 1636-1652. ISSN : 0032-0633. DOI : 10.1016/j.pss.2007.01.013.

[185] H. Svedhem et al. « Venus Express mission ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 114.E5 (2009). ISSN : 2156-2202. DOI : 10.1029/2008JE003290.

[186] Giuseppe Piccioni, Pierre Drossart, Agustin Sanchez-Lavega et al. « South-polar features on Venus similar to those near the north pole ». In : *Nature* 450 (2007), p. 637-640. DOI : 10.1038/nature05997.

[187] David Luz et al. « Venus's Southern Polar Vortex Reveals Precessing Circulation ». In : *Science* 332.6030 (2011), p. 577-580. DOI : 10.1126/science.1201629.

[188] Silvia Tellmann et al. « Structure of the Venus neutral atmosphere as observed by the Radio Science experiment VeRa on Venus Express ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 114 (2009), E00B36. DOI : 10.1029/2008JE003204.

[189] Emmanuel Marcq et al. « Variations of sulphur dioxide at the cloud top of Venus's dynamic atmosphere ». In : *Nature Geoscience* 6 (2013), p. 25-28. DOI : 10.1038/ngeo1650.

[190] Denis A. Belyaev et al. « Vertical profiling of SO2 and SO above Venus clouds by SPICAV/SOIR solar occultations ». In : *Icarus* 217 (2012), p. 740-751. DOI : 10.1016/j.icarus.2012.03.019.

[191] Ann C. Vandaele et al. « Carbon monoxide vertical profiles and variability in the Venus mesosphere from SPICAV/SOIR observations ». In : *Icarus* 272 (2016), p. 48-56. doi : 10.1016/j.icarus.2016.02.033.

[192] Nils Mueller et al. « Venus surface thermal emission at 1 micron in VIRTIS imaging observations ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 113 (2008), E00B17. doi : 10.1029/2008JE003118.

[193] Suzanne E. Smrekar et al. « Recent Hotspot Volcanism on Venus from VIRTIS Emissivity Data ». In : *Science* 328.5978 (2010), p. 605-608. doi : 10.1126/science.1186785.

[194] M. Nakamura et al. « Overview of Venus orbiter, Akatsuki ». In : *Earth, Planets and Space* 63.5 (mai 2011), p. 443-457. issn : 1880-5981. doi : 10.5047/eps.2011.02.009.

[195] Masato Nakamura et al. « AKATSUKI returns to Venus ». In : *Earth, Planets and Space* 68.1 (mai 2016), p. 75. issn : 1880-5981. doi : 10.1186/s40623-016-0457-6.

[196] Sue Smrekar et al. « VERITAS (Venus Emissivity, Radio Science, InSAR, Topography, and Spectroscopy) : A Discovery Mission ». In : *2022 IEEE Aerospace Conference (AERO)*. Mars 2022, p. 1-20. doi : 10.1109/AERO53065.2022.9843269.

[197] James B. Garvin et al. « Revealing the Mysteries of Venus : The DAVINCI Mission ». In : *The Planetary Science Journal* 3.5 (mai 2022), p. 117. issn : 2632-3338. doi : 10.3847/PSJ/ac63c2.

[198] Anne Grete Straume-Lindner et al. « The EnVision Mission to Venus ». In : *44th COSPAR Scientific Assembly*. T. 44. Juill. 2022, p. 340.

[199] J. Helbert et al. « The VenSpec suite on the ESA EnVision mission to Venus ». In : *Infrared Remote Sensing and Instrumentation XXVII*. T. 11128. Proceedings of SPIE. 2019, p. 1112804. doi : 10.1117/12.2529248.

[200] Lord Rayleigh. « On the Light from the Sky, Its Polarization and Colour ». In : *Philosophical Magazine* 41 (1871), p. 107-120.

[201] Arthur Schuster. « Radiation through a Foggy Atmosphere ». In : *Astrophysical Journal* 21 (1905), p. 1-22.

[202] S. Chandrasekhar. *Radiative Transfer*. Dover Publications, 1960.

[203] Andrew T Young. « Rayleigh scattering ». In : *Phys. Today* 35.1 (1982), p. 42-48.

[204] David J. Lockwood. « Rayleigh and Mie Scattering ». In : *Encyclopedia of Color Science and Technology*. Sous la dir. de Renzo Shamey. Cham : Springer International Publishing, 2023, p. 1361-1372. isbn : 978-3-030-89862-5.

[205] Jerald W. Caruthers. « On Rayleigh and Mie scattering ». In : *Proceedings of Meetings on Acoustics* 14.1 (nov. 2011), p. 070001. issn : 1939-800X. doi : 10.1121/1.3664646.

[206] Robert Delmas et Gerard Megie. *Physique et chimie de l'atmosphere : 2e edition*. Belin, 2015.

[207] J. T. Kiehl et Kevin E. Trenberth. « Earth's Annual Global Mean Energy Budget ». In : (fév. 1997). issn : 1520-0477.

[208] A C Vandaele, M Kruglanski et M De Mazière. *Modeling and retrieval of atmospheric spectra using Asimut*. 2006.

[209] Robert J. D. Spurr. « VLIDORT : A linearized pseudo-spherical vector discrete ordinate radiative transfer code for forward model and retrieval studies in multilayer multiple scattering media ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 102.2 (nov. 2006), p. 316-342. issn : 0022-4073. doi : 10.1016/j.jqsrt.2006.05.005.

[210] Clive D. Rodgers. *Inverse Methods For Atmospheric Sounding : Theory And Practice*. World Scientific, juill. 2000. isbn : 978-981-4498-68-5.

[211] Marcel Snels et al. « Carbon dioxide absorption at high densities in the 1.18*mu*m nightside transparency window of Venus ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 133 (jan. 2014), p. 464-471. issn : 0022-4073. doi : 10.1016/j.jqsrt.2013.09.009.

[212] H. Fleurbaey et al. « Characterization of the H_2O+CO_2 continuum within the infrared transparency windows ». In : *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer* 282 (mai 2022), p. 108119. issn : 0022-4073. doi : 10.1016/j.jqsrt.2022.108119.

[213] Jason Jorge, Robin Wordsworth et Danica Adams. « Greenhouse Warming Potential of a Suite of Gas Species on Early Mars Evaluated Using a Radiative-Convective Climate Model ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 129.11 (2024), e2024JE008443. issn : 2169-9100. doi : 10.1029/2024JE008443.

[214] A. A. Fedorova et al. « Viking observation of water vapor on Mars : Revision from up-to-date spectroscopy and atmospheric models ». In : *Icarus* 208.1 (2010), p. 156-164. doi : 10.1016/j.icarus.2010.01.018.

[215] A. J. Kliore, V. I. Moroz et G. M. Keating, éd. *The Venus International Reference Atmosphere*. T. 5. Advances in Space Research. Pergamon Press, 1985, p. 1-305.

[216] A. Cardesín-Moinelo et al. « Global maps of Venus nightside mean infrared thermal emissions obtained by VIRTIS on Venus Express ». In : *Icarus* 343 (2020), p. 113683. doi : 10.1016/j.icarus.2020.113683.

[217] D. V. Titov et al. « Venus Express : Scientific goals, instrumentation, and scenario of the mission ». In : *Cosmic Research* 44 (2006), p. 334-348. doi : 10.1134/S0010952506040071.

[218] D. V. Titov et al. « Venus Express : Highlights of the nominal mission ». In : *Solar System Research* 43.3 (2009), p. 185-209. doi : 10.1134/S0038094609030010.

[219] P. Drossart et al. « Scientific goals for the observation of Venus by VIRTIS on ESA/Venus Express mission ». In : *Planetary and Space Science* 55.12 (2007), p. 1653-1672. doi : 10.1016/j.pss.2007.01.003.

[220] Alejandro Cardesín Moinelo et al. « Calibration of Hyperspectral Imaging Data : VIRTIS-M Onboard Venus Express ». In : *IEEE Transactions on Geoscience and Remote Sensing* 48.11 (2010), p. 3941-3950. doi : 10.1109/TGRS.2010.2064325.

Table des figures

1.1 Représentation du spectre solaire et de ses raies d'absorption observé par Joseph Fraunhofer en 1815. 23
1.2 Représentation du spectre électromagnétique en fonction de l'énergie du processus physique mis en jeu. 25
1.3 Représentation des niveaux d'énergie électronique, vibrationnelle et rotationnelle. 27
1.4 Représentation des charges de la molécule de H_2O et de CO_2. 31
1.5 Représentation des modes de vibration du CO_2. 32
1.6 Schéma géométrique de la molécule de H_2O. 33
1.7 Éléments de symétrie du groupe C_{2v} pour la molécule d'eau. 33
1.8 Modes de vibration fondamentaux de la molécule d'eau. 34

2.1 Comparaison des profils normalisés de Gauss, Lorentz et Voigt. 45
2.2 Comparaison des profils de raie Voigt, Rautian, qSDVP et qSDRP calculés pour un jeu de paramètres représentatif d'une raie expérimentale à 3178.119 cm^{-1}. Les panneaux montrent la vue globale du profil ainsi que deux agrandissements successifs mettant en évidence les différences entre modèles. 54

3.1 Schéma simplifié d'un interféromètre de Michelson. 56
3.2 Photographie de l'IFS 125HR Bruker et de la cellule type White de 2 m, au GSMA, à Reims (France), annotée avec ses principaux composants. 61
3.3 Exemple de l'effet de résidus de vapeur d'eau dans le spectromètre sur des raies de H_2O élargies par O_2. Spectre issu de R. R. Gamache *et al.* (2023) [32]. 62
3.4 Schéma 3D de l'ancienne configuration du spectromètre infrarouge par transformée de Fourier du GSMA, Reims. Le parcours du rayonnement infrarouge est tracé en rouge. 63

3.5 Exemple d'organisation optique d'une cellule type White, issu d'un manuscrit sur la construction d'une cellule de 50 m (J.-P. Lux et A. Jenouvrier). La numérotation de 1 à 8 indique le chemin du faisceau au fil des réflexions successives. 64
3.6 Comparaison entre la fonction d'appareil théorique (sinus cardinal apodisé par le diaphragme, vert discontinu) et la fonction d'appareil « réelle » obtenue avec LINEFIT (rouge continu) pour une raie de H_2O à 4080 cm^{-1}. 65
3.7 Modulation du signal reçu en fonction de la différence de marche pour une raie de H_2O à 4080 cm^{-1}. 66
3.8 Phase du signal reçu en fonction de la différence de marche pour une raie de H_2O à 4080 cm^{-1}. 66
3.9 Exemple de raies de H_2O élargies par le CO_2 dans la région spectrale à 2.7 µm. Celle de gauche sera considérée comme ayant une absorption trop faible ; celle du centre comme ayant une absorption raisonnable pour la détermination des paramètres de raie ; et celle de droite comme ayant une absorption trop importante, proche de la saturation. 67

4.1 Exemple de spectre «cuve vide» dans la région spectrale autour de 2,34 µm. 71
4.2 Exemple de spectre de H_2O dans la région spectrale autour de 2,34 µm. 72
4.3 Spectres de raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés. 74
4.4 Spectres de raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés. 75
4.5 Spectres de raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés. 75
4.6 Exemple de résidus d'ajustement obtenus avant (à gauche) et après (à droite) la correction de la pression partielle de H_2O, pour une raie dans la région spectrale à 2,7 µm. 77
4.7 Comparaison des résidus d'ajustement (%), obtenus grâce à différents profils, pour cinq raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. 78
4.8 Comparaison des résidus d'ajustement (%), obtenus grâce à différents profils, pour cinq raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. 79

4.9 Comparaison des résidus d'ajustement (%), obtenus grâce à différents profils, pour cinq raies de H_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. 79
4.10 Comparaison des paramètres d'élargissement par CO_2 et de leur dépendance en vitesse, déterminés dans cette étude à l'aide d'un profil qSDV, avec ceux mesurés par Deichuli *et al.* (2022a) dans la région spectrale à 2,7 µm. Diagrammes de corrélation associés. 81
4.11 Comparaison des paramètres d'élargissement par CO_2 et de leur dépendance en vitesse, déterminés dans cette étude à l'aide d'un profil qSDV, avec ceux mesurés par Deichuli *et al.* (2022a) dans la région spectrale à 2,34 µm. Diagrammes de corrélation associés. 82
4.12 Comparaison des paramètres d'élargissement par CO_2 et de leur dépendance en vitesse, déterminés dans cette étude à l'aide d'un profil qSDV, avec ceux mesurés par Petrova *et al.* (2025) dans la région spectrale à 1,18 µm. Diagrammes de corrélation associés. 83
4.13 Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de H_2O dans la région 2,7 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt). 88
4.14 Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de H_2O dans la région 2,34 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt). 89
4.15 Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de H_2O dans la région 1,18 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt). 90

5.1 Schéma du montage expérimental utilisé pour la préparation du mélange H_2O/D_2O et la production d'un échantillon gazeux contenant du HDO. 95
5.2 Spectres de raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés. 98
5.3 Spectres de raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés. 98
5.4 Spectres de raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. Les fenêtres centrale et inférieure sont des agrandissements successifs sur les spectres divisés. 99
5.5 Comparaison des résidus d'ajustement (%) pour cinq raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm, obtenus avec différents profils de raie (Voigt et qSDV). 101

5.6 Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés dans ce travail et calculés à partir de [59] pour des transitions de HDO dans la région 2,7 µm. Les panneaux du bas montrent les diagrammes de corrélation correspondants (profil de Voigt). 102
5.7 Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour cinq raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. 103
5.8 Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de HDO dans la région 2,34 µm (profil de Voigt). 104
5.9 Comparaison entre largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés et calculés pour des transitions de HDO dans la région 2,34 µm, ainsi que les diagrammes de corrélation associés (profil de Voigt). 105
5.10 Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de HDO élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. 106
5.11 Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de HDO dans la région 1,18 µm (profil de Voigt). 106
5.12 Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de D_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. 107
5.13 Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de D_2O dans la région 2,7 µm (profil de Voigt). 108
5.14 Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de D_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. 109
5.15 Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de D_2O dans la région 2,34 µm (profil de Voigt). 109
5.16 Exemples de résidus d'ajustement (%) obtenus avec un profil de Voigt pour des raies de D_2O élargies par différentes pressions de CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. 110
5.17 Largeurs (γ_0) et décalages (δ_0) par CO_2 mesurés pour des transitions de D_2O dans la région 1,18 µm (profil de Voigt). 110

6.1 Abondances des différents éléments dans l'Univers, en fonction du numéro atomique Z 120
6.2 Schématisation de la formation du système solaire avec l'estimation de l'échelle de temps 123

6.3 Comparaison des rapports isotopiques D/H pour différents corps du système solaire. En orange et rouge, respectivement, Vénus et Mars présentent un enrichissement isotopique marqué par rapport à la Terre. . . 126

7.1 Image dans l'UV du côté jour de Vénus réalisée en 2016 par la sonde japonaise Akatsuki. © JAXA 130
7.2 Image dans l'IR du côté nuit de Vénus réalisée en 2016 par la sonde japonaise Akatsuki. © JAXA 130
7.3 Profil vertical de température en fonction de l'altitude dans l'atmosphère de Vénus, issu du modèle VIRA [128], pour une latitude de 50° et une heure solaire locale de 12 h. 132
7.4 Diagramme de phase du CO_2. Le profil pression–température de l'atmosphère de Vénus (points bleus) est également représenté, avec l'altitude indiquée tous les 10 km. On constate que ce profil traverse le domaine supercritique tout en restant relativement éloigné du point critique du CO_2. 133
7.5 Schéma de la structure de l'atmosphère de Vénus. 134
7.6 Première photographie en couleurs de la surface de Vénus prise en 1981 par *Venera 13*. © Académie des sciences de Russie / Ted Stryk 139
7.7 Cratères d'impact à la surface de Vénus en imagerie radar grâce à la sonde *Magellan*. © NASA 140
7.8 Large canal de lave dans la région de Lada Terra, mis en évidence par *Magellan* en imagerie radar. © NASA 140
7.9 Cartographie radar d'une moitié de la surface de Vénus obtenue par la mission *Magellan*. © NASA 140
7.10 Vue d'artiste de la sonde spatiale EnVision. © ESA 142

8.1 Spectres de corps noir pour différentes températures. 149
8.2 Spectre synthétique illustrant l'effet de la concentration d'un gaz absorbant sur la transmission. Les raies les plus intenses saturent rapidement lorsque la quantité d'absorbant augmente, tandis que les raies plus faibles restent sensibles à la concentration. 156
8.3 Bilan radiatif moyen de Vénus inspiré d'une image de Kiehl *et al.* (1997) [207].158

9.1 Moyenne de spectres enregistrés par l'instrument VIRTIS-M à bord de la sonde Venus Express, où l'on peut observer les fenêtres de transparence du côté nuit de Vénus autour de 1,18 µm, 1,74 µm et 2,4 µm. 165

9.2 Comparaison des coefficients d'élargissement à 296 K : γ_{air} (HITRAN2020), γ_{CO2} (Ducreux *et al.*, 2025), ainsi que de la correction empirique $1.7\times\gamma_{air}$. Les ratios $\gamma_{CO2}/\gamma_{air}$ et $\gamma_{CO2}/\left(1.7\times\gamma_{air}\right)$ sont également représentés pour l'ensemble des régions spectrales considérées. 167
9.3 Comparaison des coefficients de décalage induits par la pression à 296 K : δ_{air} (HITRAN2020), δ_{CO2} (Ducreux *et al.*, 2025), ainsi que le ratio $\delta_{CO2}/\delta_{air}$ pour l'ensemble des régions spectrales considérées. 169
9.4 Comparaison des paramètres de dépendance en température n entre HITRAN2020 (air) et Ducreux *et al.* (2025) pour l'ensemble des régions spectrales considérées. 171
9.5 Spectres atmosphériques simulés côté nuit montrant les contributions des différentes espèces moléculaires entre 2,33 et 2,50 µm. La zone grisée correspond à celle qui ne sera pas observée par VenSpec-H. 173
9.6 Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme entre 1,16 et 1,18 µm, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O. 174
9.7 Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 2,33 et 2,50 µm, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O. 175
9.8 Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 1,71 et 1,76 µm, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O. 175
9.9 Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O. 176
9.10 Comparaison des spectres atmosphériques simulés dans la gamme spectrale entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, en modifiant les paramètres collisionnels des raies de H_2O. 176
9.11 Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 179
9.12 Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 180
9.13 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 180

9.14 Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 181
9.15 Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 181
9.16 Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 182
9.17 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 182
9.18 Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 183
9.19 Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 183
9.20 Distribution statistique des facteurs de H_2O retrouvés entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2 pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 184
9.21 Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 186
9.22 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 187
9.23 Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 188
9.24 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 189

9.25 Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 190
9.26 Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. . . . 192
9.27 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. . . . 193
9.28 Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. . . . 194
9.29 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. . . . 195
9.30 Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. . . . 196
9.31 Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 198
9.32 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 199
9.33 Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 200
9.34 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 201

9.35 Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, mais avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 202
9.36 Inversion spectrale de H_2O entre 1,16 et 1,18 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 203
9.37 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 204
9.38 Inversion spectrale de H_2O entre 1,71 et 1,76 µm, côté nuit, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 205
9.39 Inversion spectrale de H_2O entre 2,33 et 2,50 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 206
9.40 Inversion spectrale de H_2O entre 1,37 et 1,39 µm, côté jour, obtenue en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air, pour un échantillon statistique de 1000 observations synthétiques bruitées. 207
9.41 Évolution du biais théorique sur l'abondance de H_2O en fonction de la résolution spectrale. À gauche : fenêtre à 1,18 µm explorant l'atmosphère profonde (haute pression et température), les points bleus représentent les données et la ligne rouge correspond à un ajustement polynômial du second degré $f(x) = ax^2 + bx + c$. À droite : fenêtre à 1.38 µm explorant l'atmosphère supérieure (basse pression et température), les points bleus représentent les données et la ligne rouge correspond à un ajustement exponentiel décroissant $f(x) = a\exp(-bx) + c$. 209
9.42 Évolution du biais sur l'abondance de H_2O en fonction du rapport signal sur bruit, après des inversions spectrales utilisant les paramètres collisionnels par l'air. 210
9.43 Évolution du biais sur l'abondance de H_2O en fonction de la valeur de la matrice de covariance S_a, après des inversions spectrales utilisant les paramètres collisionnels par l'air. Deux valeurs de rapport signal sur bruit ont été utilisées. 211

10.1 Histogramme des latitudes sondées par VIRTIS-M obtenu à partir des données du PSA. 217
10.2 Histogramme des longitudes sondées par VIRTIS-M obtenu à partir des données du PSA. 217
10.3 Histogramme des heures locales sondées côté nuit par VIRTIS-M obtenu à partir des données du PSA. 218
10.4 Carte de distribution des observations réalisées côté nuit. 218
10.5 Exemple d'observations infrarouges de l'hémisphère Sud de Vénus (4 décembre 2006) en fausses couleurs. 218
10.6 Principe de construction d'un spectre à partir d'un cube spectral. . . . 219
10.7 Radiances moyennes observées dans quatre régions latitudinales représentatives, obtenues dans ce travail. Les zones colorées autour des courbes indiquent les incertitudes à 1σ sur la radiance spectrale. 220
10.8 Radiances moyennes observées dans quatre régions latitudinales selon Cardesin-Moinelo *et al.* (2020). 221
10.9 Carte de la radiance intégrée autour de 1,74 µm. 222
10.10 Carte de la radiance intégrée autour de 1,74 µm selon Cardesin-Moinelo *et al.* 222
10.11 Carte de la radiance intégrée autour de 2,25 µm. 222
10.12 Carte de la radiance intégrée autour de 2,25 µm selon Cardesin-Moinelo *et al.* 222
10.13 Fonction de densité (PDF) et de distribution cumulative (CDF) des radiances corrigées à 1,74 µm entre $-75°$ et $0°$. 223
10.14 Fonction de densité (PDF) et de distribution cumulative (CDF) des radiances corrigées à 2,46 µm entre $-75°$ et $0°$. 224
10.15 Carte de la radiance intégrée dans la bande centrée à 2,38 µm. 224
10.16 Carte de la radiance intégrée dans la bande centrée à 2,46 µm. 224
10.17 Rapport de radiance entre les bandes centrées à 2,38 µm et 2,46 µm. . . 225

Liste des tableaux

1.1 Table des caractères du groupe C_{2v} avec indication des mouvements et fonctions associés. 34

4.1 Résumé des principales études portant sur les paramètres collisionnels du système H_2O-CO_2. En couleur, les études réalisées par notre équipe. (SDV = Speed-Dependent Voigt) 70

4.2 Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de H_2O-CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. 73

4.3 Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de H_2O-CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. 73

4.4 Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de H_2O-CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. 73

4.5 Conditions expérimentales des spectres de H_2O élargie par CO_2 enregistrés dans les régions spectrales 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm. À 2,7 µm, la différence de marche a été modifiée en fonction de l'élargissement dû à la pression de CO_2, afin de gagner du temps lors des mesures. Pour toutes les mesures effectuées avec la nouvelle configuration, la différence de marche maximale a été conservée identique pour tous les spectres, afin de permettre la correction de la fonction d'appareil. 73

4.6 Nombre de transitions de $H_2^{16}O$ élargies par CO_2 ajustées dans chaque bande vibrationnelle à l'aide d'un profil Voigt. Ces transitions constituent la base expérimentale utilisée pour la construction et la validation du potentiel intermoléculaire H_2O-CO_2. 84

4.7 Constantes atome–atome finales du potentiel de Lennard–Jones pour le système collisionnel H_2O-CO_2. Le paramètre ε/k représente la profondeur du puits de potentiel (en kelvins) et σ la distance caractéristique de l'interaction (en Å). 85

4.8 Écarts entre les mesures et les calculs CRBM pour les paramètres d'élargissement et de déplacement de H_2O par CO_2 dans les trois régions spectrales étudiées. L'APD est la déviation moyenne en pourcentage, la déviation absolue moyenne (AAPD) est calculée comme la moyenne de la valeur absolue de la déviation relative, et SD est l'écart-type. 90
4.9 Statistiques de la dépendance vibrationnelle des coefficients d'élargissement de H_2O élargies par CO_2. Sont indiqués le nombre de comparaisons, la déviation moyenne en pourcentage (APD), la déviation absolue moyenne (AAPD) et l'écart-type moyen (SD), tous en pourcentage. . . 91

5.1 Résumé des principales études portant sur les paramètres collisionnels du système HDO-CO_2. (SDV = Speed-Dependent Voigt) 94
5.2 Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de HDO-CO_2 dans la région spectrale à 2,7 µm. 96
5.3 Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de HDO-CO_2 dans la région spectrale à 2,34 µm. 96
5.4 Conditions expérimentales du spectromètre lors des mesures de spectres de HDO-CO_2 dans la région spectrale à 1,18 µm. 96
5.5 Conditions expérimentales des spectres de HDO élargie par CO_2 enregistrés dans les régions spectrales 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm. 97
5.6 Pressions partielles en Torr des différents isotopologues de la vapeur d'eau constituant les mélanges deutérés dans les régions spectrales 2,7 µm, 2,34 µm et 1,18 µm. Les valeurs sont comparées entre celles obtenues par la méthode des rapports de mélange (estimée) et celles déterminées par ajustement direct des spectres élargis par CO_2 (ajustée). PT est la pression totale du mélange isotopique. PP est la pression partielle. 100

7.1 Données de base sur Vénus, avec la Terre et Mars pour comparaison. Les données proviennent majoritairement de VENUS III [124]. 131
7.2 Composition atmosphérique de Vénus (fractions molaires) et de la Terre pour comparaison. ppm = parties par million, ppb = parties par milliard. Les données proviennent majoritairement de VENUS III [124]. Les espèces O, OH et H sont des espèces atomiques ou radicalaires présentes principalement dans la haute atmosphère et dont les abondances peuvent varier fortement selon l'altitude et les conditions photochimiques. . . . 132
7.3 Synthèse non exhaustive des observations de vapeur d'eau (H_2O) dans la mésosphère de Vénus. Les abréviations des instruments sont données pour la lisibilité. 135

7.4 Synthèse non exhaustive des observations de vapeur d'eau (H_2O) dans la troposphère de Vénus. Les abréviations des instruments sont données pour la lisibilité. 136

9.1 Détails des différentes bandes d'observation prévues pour l'instrument VenSpec-H. RS indique la résolution spectrale en cm^{-1}. Les valeurs de SNR présentées ici sont celles estimées lors de la phase A du développement de l'instrument. 164
9.2 Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2. 185
9.3 Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par l'air. 190
9.4 Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par l'air, dont les coefficients d'élargissement sont multipliés par le facteur empirique 1,7. 196
9.5 Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les coefficients de décalage induit par la pression de l'air. 202
9.6 Résultats des inversions spectrales de H_2O en utilisant les paramètres collisionnels par CO_2, avec les paramètres de dépendance en température n de l'air. 207

10.1 Critères de filtrage appliqués aux observations de VIRTIS-M et correction centre-bord utilisés dans l'analyse de Cardesin *et al.* (2020) et dans ce travail. 220

Étude de la vapeur d'eau et de ses isotopologues deutérés dans les atmosphères riches en CO_2

Dans les atmosphères riches en CO_2 comme celle de Vénus, l'étude de la vapeur d'eau exige l'utilisation de paramètres collisionnels de H_2O par le CO_2. Toutefois, en raison du manque de données, les modèles utilisent encore des paramètres collisionnels par l'air pour estimer l'abondance de vapeur d'eau dans les atmosphères planétaires riches en CO_2. Dans cette thèse, de nouvelles mesures expérimentales en laboratoire des paramètres collisionnels de H_2O, HDO et D_2O par CO_2 ont été réalisées. Elles ont ensuite servi de base à des calculs théoriques dédiés. Leur impact a été évalué au moyen de simulations de transfert radiatif appliquées à l'atmosphère de Vénus, dans des conditions proches des futures observations de la mission européenne EnVision. Les résultats montrent clairement que l'utilisation de paramètres collisionnels par l'air à la place de paramètres par CO_2 peut conduire à une surestimation de près de 40 % de l'abondance de vapeur d'eau dans la mésosphère et à des difficultés d'inversion dans la troposphère. Ces travaux fournissent ainsi des éléments essentiels pour améliorer l'analyse spectrale des atmosphères riches en CO_2.

Mots-clés : Spectroscopie infrarouge ; Vapeur d'eau ; Dioxyde de carbone ; Atmosphères planétaires ; Transfert radiatif

Study of water vapor and its deuterated isotopologues in CO_2-rich atmospheres

In CO_2-rich atmospheres such as that of Venus, studying water vapor requires the use of CO_2-collisional parameters for H_2O. However, due to the lack of available data, atmospheric models still rely on air-collisional parameters to estimate the abundance of water vapor in the CO_2-rich planetary atmospheres. In this thesis, new laboratory measurements of the CO_2-collisional parameters for H_2O, HDO, and D_2O have been performed. These measurements were then used as input for dedicated theoretical calculations. Their impact was assessed through radiative transfer simulations applied to Venusian conditions representative of the forthcoming European EnVision mission. The results clearly show that using air-collisional parameters instead of the CO_2-collisional parameters can lead to an overestimation of up to 40% of the water-vapor abundance in the mesosphere and retrieval difficulties in the troposphere. These findings therefore provide essential elements for improving the spectral analysis of CO_2-rich atmospheres.

Keywords : Infrared spectroscopy ; Water vapor ; Carbon dioxide ; Planetary atmospheres ; Radiative transfer