



Elaboration of collisional-radiative models applied to atmospheric entry into the Earth and Mars atmospheres

Julien Annaloro

► To cite this version:

Julien Annaloro. Elaboration of collisional-radiative models applied to atmospheric entry into the Earth and Mars atmospheres. Physique des plasmas [physics.plasm-ph]. Université de Rouen, 2013. Français. NNT: . tel-00915497

HAL Id: tel-00915497

<https://theses.hal.science/tel-00915497>

Submitted on 11 Dec 2013

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

CORIA UMR CNRS 6614

THÈSE

présentée par :

Julien ANNALORO

soutenue le : **20 septembre 2013**

pour obtenir le grade de :
Docteur de l'Université de Rouen

Discipline : **Physique**
Spécialité : **Énergétique**

Modèles collisionnels-radiatifs appliqués aux situations d'entrée atmosphérique martienne et terrestre

COMPOSITION DU JURY :

RAPPORTEURS :

Thierry MAGIN	Associate Professor	VKI (Belgique)
Ajmal Khan MOHAMED	Docteur habilité	ONERA Palaiseau

EXAMINATEURS :

Anne BOURDON	Directeur de recherches CNRS	EM2C UPR 288 Paris
Pascal ANDRÉ	Professeur des Universités	LAEPT Clermont-Ferrand
Pierre OMALY	Ingénieur de recherches	CNES Toulouse
Philippe TEULET	Professeur des Universités	LAPLACE UMR 5213 Toulouse
Ioan SCHNEIDER	Professeur des Universités	LOMC UMR 6294 Le Havre

MEMBRES INVITÉS :

Lionel MARRAFFA	Ingénieur de recherches	ESA/ESTEC Netherlands
Philippe TRAN	Ingénieur de recherches	EADS ASTRIUM Les Mureaux

DIRECTEUR DE THÈSE :

Arnaud BULTEL	Maître de Conférences habilité	CORIA UMR 6614 Rouen
---------------	--------------------------------	----------------------

RÉSUMÉ :

L'entrée hypersonique d'un objet dans la haute atmosphère d'une planète entraîne la création d'un plasma à la suite de la compression très intense du gaz incident à l'objet. Cette compression s'effectue dans une couche de choc présentant une grande richesse en déséquilibres dont la méconnaissance limite notre capacité à prédire avec précision les contributions convective, radiative et catalytique de la densité de flux d'énergie pariétale, pourtant cruciale pour l'optimisation du dimensionnement du système de protection thermique de l'objet. Les contributions précédentes dépendent fortement des densités de population des états excités qui échappent à un comportement de type boltzmannien et présentent une distribution dépendant des phénomènes élémentaires collisionnels et radiatifs.

Dans ces circonstances, le but de ces travaux était d'étudier, dans les situations d'entrée dans l'atmosphère de Mars et de la Terre, le comportement des états excités de mélanges complexes ($\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ et $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$, respectivement) basée sur le développement de modèles collisionnels-radiatifs (CR) électro-vibrationnels spécifiques. Deux modèles CR ont ainsi été développés : CoRaM-MARS pour l'atmosphère martienne (22 espèces, 10^6 processus élémentaires) et CoRaM-AIR pour l'atmosphère terrestre (13 espèces, 500000 processus élémentaires). Ces modèles, mis en oeuvre dans une approche lagrangienne à pression et température constantes dans des conditions thermodynamiques représentatives des situations d'entrée (notamment le cas FIRE II pour les entrées terrestres), ont montré que le rayonnement présente une influence très faible sur la cinétique des mélanges étudiés et que les écarts à la distribution de Boltzmann sont systématiques.

Le très grand nombre d'états à prendre en compte interdit une intégration directe des modèles CR précédents dans des codes aérodynamiques. Cependant, une réduction à l'azote de ces modèles a été réalisée. Le modèle CR ainsi constitué (CoRaM-N₂, 5 espèces, 150 états, 40000 processus élémentaires) a été intégré à un code eulérien traitant les écoulements monodimensionnels d'après-choc ou de tuyère divergente. L'accord avec des résultats expérimentaux acquis en tube à choc à fort nombre de Mach est très satisfaisant.

Pour des applications 2D ou 3D, des taux globaux ont par ailleurs été déterminés théoriquement pour (1) l'ionisation/recombinaison par impact électronique de l'azote, de l'oxygène, du carbone et de l'argon, (2) la dissociation/recombinaison de N₂, O₂ par impact de N, N₂, O, O₂ et (3) la dissociation/recombinaison de CO₂ par impact de lourd. La comparaison avec des résultats expérimentaux montre un accord en général très satisfaisant. Les taux directs et inverses étant calculés de manière indépendante, il est montré que leur rapport s'écarte de la constante d'équilibre globale correspondante à mesure que la température augmente.

ABSTRACT :

The hypersonic entry of a body into the upper layers of a planetary atmosphere leads to the formation of a plasma resulting from the intense compression of the incident gas. This compression takes place within a shock layer in non-equilibrium, the knowledge of which is partial. This prevents a precise assessment of the convective, radiative and catalytic parts of the parietal heat flux required for the sizing of the thermal protection system of the entering body. The latter contributions strongly depend on the excited states population density, the distribution of which departs from Boltzmann equilibrium.

In these circumstances, the purpose of this work was to study, for entry situations into Mars and Earth atmosphere, the excited states behaviour of complex mixtures ($\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ and $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$, respectively) based on the development of electro-vibrational specific collisional-radiative (CR) models. Two CR models have been developed : CoRaM-MARS for the Martian atmosphere (22 species, 10^6 elementary processes) and CoRaM-AIR for the Earth's atmosphere (13 species, 500 000 elementary processes). These models are implemented in a Lagrangian approach at constant pressure and temperature in representative thermodynamic conditions of entry situations (especially the FIRE II test case for Earth entries). We have shown that radiation plays a minor role in the kinetic mechanism of the studied mixtures, and that departures from the Boltzmann equilibrium are systematically observed.

The very large number of states to be considered prevents a direct implementation of these CR models in aerodynamic codes. However, their reduction dedicated to nitrogen has been performed. The CR model thus elaborated (CoRaM-N₂, 5 species, 150 states, 40000 elementary processes) has been integrated in an 1D Euler code dealing with post-shock or divergent nozzle flows. The agreement with high Mach number experimental results obtained in shock tube is very satisfactory.

For 2D or 3D applications, global rate coefficients have been determined theoretically for (1) the ionization / recombination by electron impact of nitrogen, oxygen, carbon and argon, (2) the dissociation / recombination of N₂, O₂ under N, N₂, O, O₂ impact and (3) the dissociation / recombination of CO₂ under heavy impact. Comparisons with experimental results globally show a very satisfactory agreement. The forward and backward global rates have been calculated independently. We show that their ratio departs from the corresponding global equilibrium constant as the temperature increases.

KEYWORDS : plasma, planetary atmospheric entry, state-to-state chemistry, collisional-radiative models, non equilibrium flows, global rate coefficients.

Table des matières

Nomenclature	xi
Introduction	2
I Physico-chimie des plasmas d'entrée atmosphérique	7
I.1 Les entrées atmosphériques	9
I.1.1 Mécanique de l'entrée atmosphérique	9
I.1.2 Thermodynamique de l'entrée atmosphérique	13
I.1.2.a Conversion écoulement hypersonique → écoulement hyperenthalpique	13
I.1.2.b Déséquilibre chimique	15
I.1.2.c Déséquilibre d'excitation	16
I.1.2.d Processus d'échange	18
I.1.2.e Déséquilibres thermiques	19
I.1.2.f Zone de transition	21
I.1.2.g Couche limite	22
I.1.2.h Paroi et catalyse	23
I.1.2.i Transfert thermique pariétal	23
I.2 Etudes des entrées atmosphériques en laboratoire	27
I.2.1 Les tubes à choc	27
I.2.2 Les souffleries haute enthalpie	28
I.2.2.a Jets d'arc	28
I.2.2.b Plasmatron	29
I.2.3 La modélisation	31
II Modèles collisionnels-radiatifs électroniques et vibrationnels spécifiques	35
II.1 CR pour les entrées terrestres - CoRaM-AIR	37
II.1.1 Espèces impliquées, base de données	37
II.1.2 Processus élémentaires collisionnels	39
II.1.2.a Excitation vibrationnelle et dissociation	39
II.1.2.b Excitation électronique moléculaire et ionisation	52
II.1.2.c Dissociation des niveaux électroniques excités	62
II.1.2.d Excitation électronique atomique et ionisation	65
II.1.2.e Transfert d'excitation	70

II.1.2.f	Echange neutre	71
II.1.2.g	Echange de charge	73
II.1.2.h	Recombinaison dissociative	73
II.1.2.i	Réassocation	73
II.1.2.j	Bilan détaillé	75
II.1.3	Processus élémentaires radiatifs	78
II.1.3.a	Emission spontanée	78
II.1.3.b	Recombinaisons radiative et diélectronique	80
II.2 CR pour les entrées martiennes - CoRaM-MARS		83
II.2.1	Espèces impliquées, base de données	83
II.2.2	Processus élémentaires collisionnels	85
II.2.2.a	Excitation vibrationnelle et dissociation	85
II.2.2.b	Excitation électronique moléculaire et ionisation	89
II.2.2.c	Dissociation des niveaux électroniques excités	94
II.2.2.d	Excitation électronique atomique et ionisation	96
II.2.2.e	Transfert d'excitation	96
II.2.2.f	Echange neutre	97
II.2.2.g	Echange de charge	97
II.2.2.h	Recombinaison dissociative	98
II.2.2.i	Réassocation	98
II.2.2.j	Bilan détaillé	99
II.2.3	Processus élémentaires radiatifs	100
II.2.3.a	Emission spontanée	100
II.2.3.b	Recombinaison diélectronique	100
II.3 Résultats de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS		101
II.3.1	Equilibre thermodynamique	101
II.3.1.a	Fonctions de partition	101
II.3.1.b	Comparaison avec le code NASA d'équilibre CEA	105
II.3.2	Résultats en déséquilibre thermodynamique pour CoRaM-AIR	107
II.3.2.a	Quel type de calcul (0D, 1D, 2D) peut-on réaliser ?	107
II.3.2.b	Résultats conditions FIRE II (A) : $p = 80 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$	108
II.3.2.c	Influence du rayonnement sur la cinétique chimique [conditions FIRE II (A)]	115
II.3.2.d	Résultats conditions FIRE II (B) : $p = 4 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$	119
II.3.2.e	Comparaison entre CoRaM-AIR et un ancien modèle CR électro-nique spécifique développé au CORIA	123
II.3.3	Résultats en déséquilibre thermodynamique pour CoRaM-MARS	125
II.3.3.a	Résultats conditions $p = 10 \text{ kPa}$, $T = 7000 \text{ K}$	125
II.3.3.b	Influence du rayonnement sur la cinétique chimique (conditions de la section II.3.3.a)	132
II.3.3.c	Influence du taux global de dissociation de CO_2	134
II.3.3.d	Résultats conditions $p = 80 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$	136
II.3.3.e	Résultats conditions $p = 4 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$	138
II.3.3.f	Résultats en situation de recombinaison	141
II.4 Synthèse sur les modèles CR CoRaM-AIR et CoRaM-MARS		143

III Intégration du modèle collisionnel-radiatif CoRaM-N₂ dans un code aérodynamique hypersonique	149
III.1 Présentation du modèle aérodynamique	151
III.1.1 Equations de bilan	151
III.1.2 Terme source CoRaM-N ₂	156
III.2 Relaxation stationnaire en tuyère divergente	159
III.2.1 Grandeurs aérodynamiques	160
III.2.2 Températures de l'écoulement	161
III.2.3 Densités de population	166
III.2.4 Facteurs d'échappement	169
III.3 Calcul d'écoulements stationnaires en passage de choc de type Rankine-Hugoniot	171
III.3.1 Résultats conditions FIRE II (A) : $z = 54 \text{ km}$, $u = 10,6 \text{ km s}^{-1}$	172
III.3.1.a Grandeurs aérodynamiques	172
III.3.1.b Températures cinétiques et d'excitations	173
III.3.1.c Densités de population	175
III.3.1.d Graphiques de Boltzmann	175
III.3.1.e Facteurs d'échappement	179
III.3.2 Résultats conditions FIRE II (B) : $z = 76 \text{ km}$, $u = 11,4 \text{ km s}^{-1}$	180
III.4 Comparaison entre résultats de CoRaM-N₂ et l'expérience en passage de choc stationnaire	183
III.4.1 Travaux de Appleton <i>et al.</i> [7]	183
III.4.2 Travaux de Cary [46] et Byron [41]	187
III.4.3 Travaux de Kewley and Hornung [92]	189
III.4.4 Travaux de Hanson and Baganoff [80]	191
IV Réduction du modèle collisionnel-radiatif : calcul de taux globaux de réaction	195
IV.1 Ionisation et recombinaison du Carbone, de l'Azote, de l'Oxygène et de l'Argon par impact électronique	197
IV.1.1 Modèle développé	197
IV.1.1.a Diagramme d'énergie	197
IV.1.1.b Processus élémentaires, sections efficaces et taux élémentaires . .	198
IV.1.1.c Équation d'évolution d'une espèce sur un niveau électronique . .	200
IV.1.1.d Procédure de détermination du taux global d'ionisation et de recombinaison	201
IV.1.2 Résultats	208
IV.1.2.a Influence des conditions initiales	208
IV.1.2.b Influence de la pression	208
IV.1.2.c Influence de la température	209
IV.1.2.d Influence de la distribution des états excités	212
IV.1.2.e Comparaison entre le rapport k_i/k_r et la constante d'équilibre de Saha d'une réaction globale	214

IV.1.3	Comparaison entre les taux globaux calculés et la littérature	216
IV.1.3.a	Carbone	216
IV.1.3.b	Azote	216
IV.1.3.c	Oxygène	216
IV.1.3.d	Argon	217
IV.1.4	Bilan et perspectives du chapitre IV.1	222
IV.2	Dissociation et recombinaison de N₂ et O₂ par impact moléculaire et atomique	223
IV.2.1	Modèle développé	223
IV.2.1.a	Diagramme d'énergie	223
IV.2.1.b	Processus élémentaires, sections efficaces et taux élémentaires . .	224
IV.2.1.c	Equation d'évolution d'une espèce sur un niveau vibrationnel . .	225
IV.2.1.d	Procédure de détermination du taux global de dissociation et recombinaison	226
IV.2.2	Résultats	230
IV.2.2.a	Influence de la température	231
IV.2.2.b	Influence du diagramme d'énergie vibrationnel	234
IV.2.2.c	Comparaison entre le rapport k_d/k_r et la constante d'équilibre de Gulberg & Waage d'une réaction globale	237
IV.2.3	Comparaison entre les taux globaux calculés et la littérature	238
IV.2.4	Bilan et perspectives du chapitre IV.2	248
IV.3	Dissociation et recombinaison du Dioxyde de Carbone par impact moléculaire et atomique	251
IV.3.1	Modèle développé	251
IV.3.1.a	Diagramme d'énergie	251
IV.3.1.b	Processus élémentaires, sections efficaces et taux élémentaires . .	253
IV.3.1.c	Equation d'évolution d'une espèce sur un niveau vibrationnel . .	255
IV.3.2	Résultats	256
IV.3.2.a	Analyse du déséquilibre vibrationnel	256
IV.3.2.b	Comparaison des taux globaux obtenus	258
IV.3.3	Bilan et perspectives du chapitre IV.3	261
Conclusions et perspectives	266	
A	Constantes spectroscopiques moléculaires utilisées pour CoRaM-AIR et CoRaM-MARS	273
B	<i>Elaboration of collisional-radiative models for flows related to planetary entries into Earth and Mars atmospheres</i>	281
C	<i>Global rate coefficients for ionization and recombination of carbon, nitrogen, oxygen, and argon</i>	299
Bibliographie	328	

Remerciements

Si le lecteur est actuellement en train de lire les remerciements, le mémoire a donc été accepté et la thèse soutenue : j'en suis forcément très heureux. Bien entendu, ce projet n'a pas été mené seul puisque de multiples personnes ont contribué plus ou moins directement à son bon déroulement. Je tiens donc à les remercier.

Je souhaite tout d'abord remercier les membres du jury.

- Merci à Thierry Magin et Ajmal Khan Mohamed d'avoir accepté de rapporter ce mémoire de thèse. Le temps que vous avez passé à étudier minutieusement ce dernier et vos commentaires ont permis de l'améliorer.
- Très honoré, je remercie Anne Bourdon d'avoir accepté de présider ce jury de thèse.
- Je remercie Pascal André et Philippe Teulet d'avoir consenti à examiner ce mémoire et de l'intérêt qu'ils y ont porté.
- Merci à Ioan Schneider pour son investissement sur la compréhension des processus élémentaires dans les plasmas d'entrée atmosphérique. Cette compréhension permet de choisir et mettre en œuvre les données les plus précises possibles dans nos codes de cinétique.
- Merci à Lionel Marraffa et Philippe Tran qui ont bien voulu participer à ce jury de thèse. J'espère vous avoir convaincu que ce travail n'était pas purement théorique et que des applications industrielles étaient possibles.
- Merci à Pierre Omaly d'avoir tout d'abord défendu ma candidature auprès du CNES me permettant d'effectuer cette thèse et ensuite pour la totale confiance que tu nous as accordée.

J'ai eu la chance pendant cette thèse de discuter et d'échanger avec différents chercheurs de divers instituts.

- Je souhaite remercier particulièrement Vincenzo Laporta pour m'avoir communiqué les taux d'excitation vibrationnelle des fondamentaux électroniques de N₂, O₂, NO et CO et pour nos conversations quant à leur utilisation.
- De même, je remercie Philippe Rivière et Yacine Babou pour m'avoir transmis les coefficients d'Einstein des systèmes radiatifs de CO, C₂, CN et CO⁺. C'est toujours un plaisir pour nous, utilisateur, d'implanter de nouvelles données de base.

Cette thèse m'a aussi permis de travailler avec différents services du laboratoire que je tiens également à remercier.

- Merci à Valérie Thieury de l'équipe administrative pour sa disponibilité et sa gentillesse.
- Merci à Cédric Chambrelan et Guillaume Edouard de l'équipe informatique pour leur disponibilité et leur patience afin de trouver une solution à mes problèmes.
- Même si je n'ai pas eu l'occasion de travailler avec vous du fait d'une thèse numé-

rique, j'aimerais remercier le service métrologie et l'atelier pour votre bonne humeur quotidienne.

- Merci aux doctorants, post-doctorants et stagiaires du CORIA (je ne citerai personne par peur d'en oublier mais vous vous reconnaîtrez) pour ces moments conviviaux à la machine à café ou dans vos bureaux respectifs.

Je souhaite remercier bien évidemment mes parents et ma famille pour leur confiance, leur accompagnement et leurs encouragements tout au long de cette thèse. Je remercie tout particulièrement Emma Pešek d'avoir été à mes côtés, pour sa patience et son immense soutien. Je remercie également mes amis qui m'ont souvent permis de sortir la tête du guidon : les week-ends à Val de Saône et les entraînements de tennis m'ont fait le plus grand bien.

Pour finir, je remercie l'équipe plasma du CORIA. De manière générale, je souhaite vous remercier pour votre accueil et vos diverses actions qui montrent qu'une équipe de recherche peut aussi se souder autour de valeurs humaines.

- Merci à Noémie Brémare pour son aide pédagogique et pour m'avoir montré que les expériences ne sont pas faites pour tout le monde. Je souhaite la bienvenue à Bastien Peres au bureau 1B16 : tâche d'en prendre soin. Je te souhaite bon courage pour ta thèse.
- Je remercie Pascal Boubert pour sa disponibilité, pour toutes ses réponses à mes questions sur le rayonnement qui ont su m'éclairer et pour son optimisme à tout épreuve (scientifique et surtout culinaire).
- Merci à Vincent Morel tout d'abord pour son accueil dans le bureau 1B16 et de m'avoir permis d'être co-chef du bureau (même si tu ne l'as jamais accepté), ensuite pour son aide qu'elle soit scientifique ou non au même titre que nos multiples conversations.
- Pour clôturer ces remerciements, je souhaite bien entendu dire un grand merci à Arnaud Bultel. Merci pour son excellent encadrement tout au long de la thèse : ta grande disponibilité et ta patience m'ont permis tout d'abord de m'approprier mon sujet et ensuite de surtout remplir les objectifs (ambitieux) que nous nous étions fixés. Je te remercie donc pour ces 3 années qui, comme tu le dis si bien, ont constitué une véritable collaboration.

Nomenclature

Abréviations

$A, B\dots$: atomes
$AB, BC\dots$: molécules
$A^*, B^*\dots$: atomes excités
$AB^*, BC^*\dots$: molécules excitées
CoRaM	: modèle collisionnel-radiatif du CORIA
DV_e	: dissociation par processus V_e
DVT	: dissociation par processus VT
DVT_a	: dissociation par processus VT_a
DVT_m	: dissociation par processus VT_m
DVV	: dissociation par processus VV
V_e	: électron-vibration
VT	: vibration-translation
VT_a	: processus vibration-translation par impact atomique
VT_m	: processus vibration-translation par impact moléculaire
VV	: vibration-vibration

Caractères grecs

α	: angle (rad), puissance en T de la loi d'Arrhenius modifiée
α_i	: polarisabilité électronique dipolaire (m^3)
χ	: paramètre de Massey
δ	: symbole de Kronecker
ΔE	: différence d'énergie (J)
ϵ_0	: permittivité électrique du vide ($F\ m^{-1}$)
γ	: rapport des capacités thermiques
λ	: libre parcours moyen (m), longueur d'onde (m)
Λ	: facteur d'échappement
Λ_e	: nombre quantique de moment cinétique orbital
μ	: masse réduite (kg)
ν	: fréquence (Hz)
φ_{v,N_2}	: densité de flux d'énergie vibrationnelle de N_2 ($W\ m^{-2}$)
ρ	: masse volumique ($kg\ m^{-3}$), richesse
$\dot{\rho}$: terme source massique ($kg\ m^{-3}\ s^{-1}$)
σ	: section efficace (m^2), facteur de symétrie rotationnelle
τ_A	: temps caractéristique aérodynamique
τ_C	: temps caractéristique d'atteinte de l'équilibre chimique (s)

Caractères latins

A	: facteur constant dans la loi d'Arrhenius modifiée, section de tuyère (m^2)
A_{ji}	: coefficient d'Einstein de la transition $j \rightarrow i$ (s^{-1})
a_0	: rayon de la première orbite de Bohr (m)
b_i	: constante de Gladstone-Dale de l'espèce i ($\text{m}^3 \text{ kg}^{-1}$)
B	: température caractéristique dans la loi d'Arrhenius modifiée
B_e	: première constante spectroscopique rotationnelle (J)
c	: vitesse de la lumière (m s^{-1})
c_p	: capacité thermique massique ($\text{J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
C_P	: coefficient de portance
C_T	: coefficient de traînée
D_a	: nombre de Damkhöler
D_e	: énergie de dissociation moléculaire (J)
e	: charge totale d'énergie par unité de surface (J m^{-2}), charge de l'électron (C)
\mathcal{E}	: exponentielle intégrale
e^-	: électron
E_{dis}	: énergie de dissociation (J)
E_v	: énergie d'un niveau vibrationnel (J)
f	: décalage adimensionnel de franges d'interférences
f_{ij}	: force d'oscillateur d'absorption
g	: accélération de la pesanteur (m s^{-2})
g_e	: poids statistique électronique
g_r	: poids statistique rotationnel
G_n	: exponentielle intégrale généralisée d'ordre n
h	: constante de Planck (J s)
i	: niveau d'excitation
J	: nombre quantique de moment cinétique total, nombre quantique rotationnel
\vec{J}	: vecteur densité de flux de masse par diffusion
k	: taux de réaction directe, inverse ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$, $\text{m}^6 \text{ s}^{-1}$)
k_B	: constante de Boltzmann (J K^{-1})
k_{v,N_2}	: conductivité thermique vibrationnelle de N ₂ ($\text{W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$)
K^B	: constante d'équilibre de Boltzmann
K^S	: constante d'équilibre de Saha ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
K^{GW}	: constante d'équilibre de Guldberg & Waage ($\text{m}^3 \text{ s}^{-1}$)
Kn	: nombre de Knudsen
l	: nombre quantique de moment cinétique orbital
L	: longueur caractéristique (m), rayon d'action des forces intermoléculaires (m)
m	: masse (kg)
m_e	: masse de l'électron (kg)
M	: masse molaire (kg mol^{-1}), partenaire de collision
\mathcal{M}	: nombre de Mach
n	: indice de réfraction
n_e	: densité électronique (m^{-3})

Caractères latins, suite

p	: pression (Pa)
P_{em}	: nombre de Péclet massique
$P(v, v')$: probabilité de transition $v \rightarrow v'$
Q	: terme source de l'équation de bilan de l'énergie (W m^{-3})
R	: constante des gaz parfaits ($\text{J mol}^{-1} \text{K}^{-1}$)
r_e	: distance interatomique d'équilibre d'une molécule diatomique (m)
S	: section (m^2)
t	: temps (s)
T_A	: température cinétique des lourds (K)
T_e	: température électronique (K)
T_{exc}	: température d'excitation (K)
T_r	: température de rotation (K)
T_v, T_{vib}	: température de vibration (K)
\vec{u}	: vitesse fluide
v	: vitesse (m s^{-1}), nombre quantique vibrationnel
v_d	: vitesse de dissociation normalisée ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$)
v_{max}	: nombre quantique vibrationnel maximal
\bar{v}_e	: vitesse d'agitation thermique électronique (m s^{-1})
V	: volume plasma (m^3)
w	: nombre quantique vibrationnel
x	: abscisse (m), énergie adimensionnée
x_{lab}	: position mesurée en tube à choc dans le référentiel du laboratoire (m)
$X_2, Y_2\dots$: molécule diatomique symétrique
X_i	: espèce atomique ou moléculaire placée sur le niveau d'excitation i
X^+	: espèce ionique
y	: ordonnée (m), fraction massique, énergie adimensionnée
z	: altitude (m)
Z_{int}	: fonction de partition interne
Z_r	: fonction de partition rotationnelle
Z_{tr}	: fonction de partition de translation par unité de volume (m^{-3})
Z_v	: fonction de partition vibrationnelle

Introduction

Le 6 août 2012, la NASA annonce le succès de l'atterrissement à 5h24 UTC sur le sol de Mars du rover Curiosity. Cet atterrissage constitue le point d'orgue de l'événement astronautique de la décennie 2010. Après un voyage de huit mois et demi de plus de 550 millions de kilomètres à bord du vaisseau de la mission MSL (Mars Science Laboratory), le rover entre dans l'atmosphère de Mars, principalement composée des molécules CO_2 et N_2 , à une vitesse proche de 6 km s^{-1} . La pression au sol est de 650 Pa soit 160 fois inférieure à celle de la Terre. La densité atmosphérique est proche de $10^{-2} \text{ kg m}^{-3}$ au sol et décroît selon une évolution quasi exponentielle avec l'altitude. À $z = 100 \text{ km}$, la densité n'est plus que de $10^{-7} \text{ kg m}^{-3}$. Ces valeurs sont faibles par rapport à ce qui est observé sur Terre. Néanmoins, l'atmosphère de Mars est suffisamment dense pour que le gaz incident à la sonde subisse dans son voisinage un très fort freinage accompagné d'une très forte augmentation de sa masse volumique. L'augmentation résultante de la pression induit une force s'exerçant sur la sonde dont l'intensité est suffisante pour la freiner en retour durant sa chute libre. Utilisant ensuite des parachutes supersoniques ainsi qu'une grue munie de propulseurs et de filins au bout desquels il est suspendu, le rover atterrit en douceur selon une vitesse très faible de l'ordre de 1 m s^{-1} .

D'un point de vue énergétique, la sonde perd de l'énergie cinétique et de l'énergie potentielle du fait des échanges sous forme de travail qu'elle impose au gaz qu'elle comprime. Les échelles de temps caractéristiques de cette compression sont plus petites que celles requises pour atteindre l'équilibre de sorte que l'écoulement à proximité de la sonde s'en écarte. La compression engendre l'augmentation de l'enthalpie spécifique du gaz (donc de sa température lorsque l'équilibre thermique est atteint) et conduit à la formation d'espèces excitées et ionisées dont certaines peuvent émettre du rayonnement. Le fuselage de la sonde est ainsi soumis à une interaction avec un plasma énergétique qui peut entraîner sa destruction si des contre-mesures ne sont pas mises en place. Les ingénieurs du JPL (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, USA) ont utilisé un matériau ablatif à base de PICA (Phenolic Impregnated Carbon Ablator) mis au point par le NASA Ames Research Center (Moffett Field, CA, USA) pour constituer le système de protection thermique de Curiosity nécessaire à la phase d'entrée dans l'atmosphère martienne. L'atterrissement réussi du 6 août 2012 a illustré la maîtrise de cette technologie par les ingénieurs.

Cependant, ce succès ne doit pas mettre de côté les questions qui demeurent encore ouvertes concernant les entrées atmosphériques planétaires. Qu'il s'agisse des entrées martiennes ou terrestres et indépendamment des aspects aérodynamiques, un certain nombre de questions centrales n'ont en effet pas encore trouvé de réponse. Ces questions ont trait à la chimie :

1. évolution des densités d'espèces

- (a) pour une situation d'entrée donnée, quel est le chemin emprunté par les molécules du gaz incident pour se dissocier ? À quel degré de dissociation peut-on s'attendre ?
- (b) de même, comment l'ionisation du gaz se produit-elle ? À quel degré d'ionisation peut-on s'attendre ?

2. évolution des densités de population des états excités

- (a) quelle est l'influence des états vibrationnels des molécules incidentes sur la dissociation globale du gaz ?

- (b) quelle est l'influence des états vibrationnels sur les températures cinétiques des lourds et des électrons ?
- (c) comment l'excitation du plasma se produit-elle ?
- (d) les électrons jouent-ils un rôle important dans cette excitation ?
- (e) l'équilibre d'excitation est-il observé ?
- (f) de manière plus large, l'ETL (Equilibre Thermodynamique Local) est-il observé ?

3. états excités et rayonnement

- (a) quels sont les états excités émettant le plus de rayonnement ?
- (b) le rayonnement a-t-il une influence sur la chimie du plasma ?
- (c) à l'inverse, quelle est l'influence de la chimie du plasma sur son rayonnement ?

Répondre à ces questions nécessite de mettre au point un outil de **chimie détaillée** où les atomes et molécules sur leurs différents états excités sont considérés comme étant indépendants, un éventuel couplage ne pouvant résulter que des processus élémentaires pris en compte dans le mécanisme cinétique.

Les travaux exposés dans ce mémoire ont eu pour but de mettre au point cet outil pour les deux types majeurs d'entrées qui occupent en premier lieu les agences spatiales : la rentrée dans l'atmosphère de la Terre et l'entrée dans l'atmosphère de Mars. Les deux modèles collisionnels-radiatifs **CoRaM-AIR** et **CoRaM-MARS**¹ ont ainsi été respectivement mis au point. En raison (1) de l'ampleur du travail requis par la mise au point de ces modèles et (2) de la difficulté de leur couplage avec les aspects de dynamique des fluides, seule une partie des questions listées ci-dessus ont trouvé une réponse.

Dans la première partie de ce mémoire, nous revenons davantage dans le détail à la situation physique induite par les entrées atmosphériques planétaires. Cette partie descriptive souligne l'aspect pluridisciplinaire de cette situation et le rôle central de la cinétique chimique que nous venons d'aborder de manière très succincte. Elle permet de justifier de manière détaillée la suite du mémoire dont le plan s'articule autour des parties suivantes :

- partie II : Modèles collisionnels-radiatifs électroniques et vibrationnels spécifiques CoRaM-AIR et CoRaM-MARS,
- partie III : Intégration du modèle collisionnel-radiatif dans un code aérodynamique hypersonique,
- partie IV : Réduction du modèle collisionnel-radiatif : calcul de taux globaux de réaction.

1. Ces acronymes ont été choisis pour rappeler “collisional-radiative model” ainsi que le nom du laboratoire CORIA.

Première partie

Physico-chimie des plasmas d'entrée atmosphérique

Chapitre I.1

Les entrées atmosphériques

Chaque année, entre les mois de juillet et août, la Terre traverse l'orbite de la comète Swift-Tuttle. Le spectacle induit par cette traversée ravit en général les romantiques puisque de nombreuses étoiles filantes peuvent être observées. Des morceaux de tailles très diverses, séparés de la comète du fait de son interaction avec le vent solaire, sont capturés par le champ gravitationnel de la Terre et se précipitent alors dans son atmosphère. Ces débris cométaires subissent un échauffement très intense capable d'induire l'émission de rayonnement visible pendant un temps très bref. Les étoiles filantes ainsi formées sont appelées les « Perséides » en raison de leur radiant placé dans la constellation de Persée [95].

Ces entrées atmosphériques, aussi spectaculaires qu'elles paraissent, n'en constituent pas moins un phénomène banal et illustrent la protection assurée par l'atmosphère vis-à-vis des petits corps célestes susceptibles d'être capturés par la Terre. Bien qu'elles mettent en jeu un nombre important de phénomènes physiques, leur étude aurait pu ne présenter qu'un intérêt relatif et limité à l'atmosphère terrestre. Cependant, l'ère spatiale a au contraire définitivement changé cette perspective. En envisageant le débarquement de sondes sur d'autres planètes et des missions de retour sur Terre en particulier avec le programme Apollo, l'entrée atmosphérique est devenue une des clefs de la réussite des missions mises sur pied par les agences spatiales [22]. Cette réussite passe par la résolution d'un certain nombre de problèmes d'ingénierie qui ne peut faire l'économie de la compréhension détaillée des phénomènes physiques se produisant durant cette phase délicate : un grand nombre de travaux aussi bien expérimentaux que numériques ont ainsi été développés dans le but de mieux comprendre cette situation physique et de répondre aux attentes des ingénieurs.

Bien que les types d'entrée atmosphérique planétaire soient multiples, nous nous contenterons de décrire ici celles subies par des objets créés par l'Homme. Ces entrées sont en fait plus intéressantes que celles subies par des objets naturels parce qu'elles s'avèrent être le seul moyen efficace de ramener au sol sans dommage l'objet en question lorsqu'elles sont parfaitement contrôlées [71].

I.1.1 Mécanique de l'entrée atmosphérique

Cet objet que l'on appelle corps de rentrée présente une masse conséquente, de l'ordre de quelques centaines de kilogrammes dans le cas d'une sonde. Elle peut atteindre une

Année	Véhicule	Masse (kg)	Vitesse d'entrée (km s ⁻¹)	Densité de flux d'énergie (MW m ⁻²)	Charge totale d'énergie par unité de surface (MJ m ⁻²)
1976	Viking	992	4,7	0,3	11
1997	Mars Pathfinder	584	7,3	1,0	39
2004	Mars Exploration Rover	830	5,5	0,4	37
2008	Phoenix	600	5,7	0,6	32
2001	Mars Science Laboratory	2800	6,0	1,6	<60

TABLE I.1.1 – Vitesse d'entrée atmosphérique de sondes martiennes et autres caractéristiques au moment du maximum de la densité de flux pariétale.

centaine de tonnes en ordre de grandeur dans le cas de la navette spatiale américaine. Poser au sol sans dommage des objets présentant des masses aussi importantes nécessite une énergie totale considérable que l'objet ne peut emporter avec lui : durant la phase d'entrée atmosphérique, l'objet est donc en chute libre dans le sens où sa vitesse ne résulte pas d'un système de propulsion embarqué. Dans ces conditions, la perte d'énergie induite par l'interaction avec l'atmosphère est le seul moyen permettant de réduire la vitesse de l'objet à des niveaux suffisants compatibles avec son intégrité. De plus, la décélération moyenne subie par l'objet dépend de la durée de l'interaction, donc de la durée de l'entrée atmosphérique : si elle est augmentée, il est alors possible de réduire cette décélération moyenne et la rendre supportable pour des éléments fragiles comme des instruments scientifiques ou des passagers. L'entrée atmosphérique est donc avant tout un problème de mécanique. C'est en effet un problème complexe car les vitesses auxquelles les entrées ont lieu sont très élevées. La TABLE I.1.1 illustre pour quelques missions martiennes parmi toutes celles menées depuis les années 1960 les vitesses observées.

On peut noter que la vitesse d'entrée est voisine de $v = 5 \text{ km s}^{-1}$. L'atmosphère de Mars est constituée principalement de CO₂ (à 95 %) avec une température moyenne d'environ 160 K (inférieure à la température moyenne au sol de 80 K). En supposant que cette atmosphère présente un comportement de gaz parfait (ce qui est justifié par son faible niveau de pression), l'ordre de grandeur de la vitesse du son en altitude peut ainsi être estimé à environ $c = 200 \text{ m s}^{-1}$. On peut alors en déduire que le nombre de Mach auquel l'entrée atmosphérique se produit

$$\mathcal{M} = \frac{v}{c} \quad (\text{I.1.1})$$

est voisin de 25. Le nombre de Mach étant supérieur à 5, le déplacement du corps de rentrée est donc hypersonique. L'objet se déplaçant 25 fois plus vite qu'une surpression, le gaz incident au corps de rentrée s'accumule à son voisinage en formant une couche dite de choc séparée de l'écoulement incident par une quasi-discontinuité qu'on appelle un front de choc. Dans cette couche, un certain nombre de phénomènes, que nous étudions plus loin, vont avoir lieu.

La situation qui vient d'être décrite doit être comprise de manière dynamique, c'est-à-dire en considérant l'évolution de la pression extérieure en amont de la couche de choc

résultant des variations de l'altitude et de la vitesse du corps de rentrée. En effet, au début de la phase d'entrée atmosphérique, bien que la vitesse soit très élevée, l'interaction est quasiment inexiste en raison du très faible niveau de pression des hautes couches traversées par le corps de rentrée. En définissant le nombre de Knudsen Kn comme le rapport entre le libre parcours moyen moléculaire λ et la dimension caractéristique L de l'objet (par exemple la racine carrée de sa section droite S), on en déduit qu'alors

$$Kn = \frac{\lambda}{L} \gg 1 \quad (\text{I.1.2})$$

L'écoulement est dit moléculaire car le gaz incident et le corps de rentrée interagissent de manière faible. Les corrélations entre l'objet et le gaz s'effectue sur des échelles dimensionnelles très grandes à l'échelle du corps de rentrée. Dans ces conditions, on ne peut pas étudier l'interaction par des approches continues, basées en particulier sur les traditionnelles équations de l'aérodynamique (équations de continuité, de Navier-Stokes). Comme le libre parcours moyen est d'autant plus petit que la pression est grande, la réduction de l'altitude au cours de la phase d'entrée atmosphérique mène à une diminution du nombre de Knudsen, donc à une diminution de l'échelle de corrélation spatiale : l'objet interagit alors avec davantage de molécules, ce qui permet l'application des équations traditionnelles déjà mentionnées. Les grandeurs sont en effet devenues continues à l'intérieur de la couche de choc.

Cette couche, présente tout le long du corps de rentrée, est le résultat de l'influence de l'objet sur le gaz incident. Selon le principe d'action et de réaction, l'écoulement incident influence en retour le corps de rentrée par l'intermédiaire d'une force dont les composantes parallèle et perpendiculaire à la vitesse de déplacement de l'objet sont respectivement la traînée \vec{T} et la portance \vec{P} . L'action simultanée de ces composantes et du poids de l'objet (cf. FIGURE I.1.1) permet la décélération du corps de rentrée et l'atteinte du sol dans des conditions de sécurité maximale. Notant m la masse du corps de rentrée et utilisant la base de Frénet, les équations pilotant la vitesse v de l'objet durant son entrée atmosphérique sont les suivantes [126] :

$$\frac{dv}{dt} = g \sin \alpha - \frac{T}{m} \quad (\text{I.1.3})$$

$$\frac{v^2}{R} = g \cos \alpha - \frac{P}{m} \quad (\text{I.1.4})$$

où α est l'angle instantané entre le poids du corps et la normale à la trajectoire, et R le rayon de courbure de celle-ci. La densité de flux maximale de quantité de mouvement étant $\rho v^2 / 2$, où ρ est la masse volumique du gaz incident, on peut définir les coefficients de traînée et de portance C_T et C_P par :

$$C_T = \frac{T}{S \rho \frac{v^2}{2}} \quad (\text{I.1.5})$$

$$C_P = \frac{P}{S \rho \frac{v^2}{2}} \quad (\text{I.1.6})$$

Ces coefficients rendent compte du transfert de quantité de mouvement réellement subi par le corps de rentrée le long de la trajectoire et perpendiculairement à celle-ci par

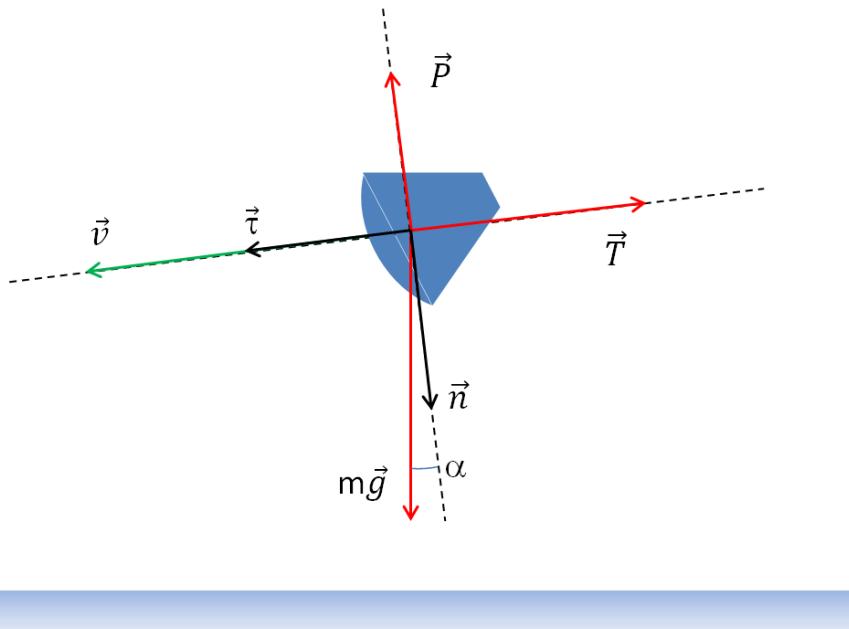


FIGURE I.1.1 – Dynamique d'un objet de masse m et de vitesse \vec{v} durant sa phase d'entrée atmosphérique. Les vecteurs de la base de Frénet sont notés $\vec{\tau}$ et \vec{n} . \vec{P} et \vec{T} sont la portance et la traînée.

rapport au transfert maximal possible du fait des conditions de l'écoulement incident à l'objet : ils sont donc nécessairement inférieurs à l'unité. Remarquant que l'angle α est proche de 0, on en déduit :

$$\frac{1}{g} \frac{dv}{dt} \approx -C_T \frac{S\rho v^2}{2mg} \quad (\text{I.1.7})$$

$$\frac{1}{g} \frac{v^2}{R} \approx 1 - C_P \frac{S\rho v^2}{2mg} \quad (\text{I.1.8})$$

Ces équations permettent de comprendre que deux types d'entrée atmosphérique peuvent être observés selon la relation d'ordre existante entre C_T et C_P . Dans le cas où $C_P \ll C_T$, le transfert de quantité de mouvement au corps de rentrée s'effectue préférentiellement le long de la trajectoire, ce dont témoigne l'intégration de l'équation (I.1.7) menant à :

$$v(t) \approx \frac{v(0)}{1 + \frac{Sv(0)}{2m} \int_0^t C_T(t)\rho(t)dt} \quad (\text{I.1.9})$$

où $v(0)$ figure la vitesse au moment où l'interaction avec l'atmosphère commence à avoir lieu. L'augmentation de masse volumique du gaz incident entraîne celle du dénominateur de l'équation (I.1.9) et la diminution de $v(t)$. L'intervention de la vitesse initiale $v(0)$ dans cette équation indique que le corps de rentrée possède à l'instant t la « mémoire » de ce qu'était sa vitesse au début de la pénétration de l'atmosphère, comme la vitesse instantanée d'un obus dépend elle-même de celle qu'il a à la sortie du canon. C'est pour cette raison que ce type d'entrée atmosphérique est qualifié de **ballistique**. Les vitesses observées dans ces cas de figure restent en général fortes pendant une bonne partie de la trajectoire car le corps de rentrée doit atteindre des couches atmosphériques suffisamment denses pour

décélérer. L'équation (I.1.9) rend correctement compte de ces caractéristiques : il faut en effet que ρ ait suffisamment augmenté pour que l'intégrale permette la réduction de $v(t)$.

Dans le cas complémentaire où $C_P \gg C_T$, l'équation (I.1.8) mène à :

$$v(t) \approx \sqrt{\frac{gR(t)}{1 + C_P \frac{S\rho(t)R(t)}{2m}}} \quad (\text{I.1.10})$$

Cette équation ne fait plus intervenir la vitesse initiale. Le cas de figure n'est donc plus celui d'une entrée balistique. De plus, comme la portance joue cette fois un rôle crucial, on parle d'**entrée planante**. Une autre vitesse caractéristique apparaît : c'est celle qu'aurait le corps de rentrée hors atmosphère. Lorsque ρ est nulle, on a en effet :

$$v(t) \approx \sqrt{gR} \quad (\text{I.1.11})$$

Comme l'entrée est planante, le rayon de courbure de la trajectoire est grand et voisin du rayon de la planète dans l'atmosphère de laquelle l'objet effectue son entrée. La vitesse caractéristique précédente est donc la vitesse de satellisation du corps de rentrée. Lorsque l'objet ne vient pas du voisinage de la planète sur laquelle il va se poser, sa vitesse est supérieure à cette vitesse de satellisation : il lui est alors impossible d'entrer en planant dans l'atmosphère de la planète, ce qui conduit cette entrée à être du type balistique.

Il est pratique de représenter la trajectoire du corps de rentrée dans le plan vitesse - altitude : on peut alors aisément observer les différences induites par les types d'entrée mis en évidence précédemment. Des exemples de trajectoire sont ainsi donnés sur la FIGURE I.1.2 pour des rentrées terrestres [4]. La décélération (liée au produit $v dv/dz$) est plus forte pour les entrées balistiques que pour les entrées planantes à altitude plus faible. Les entrées balistiques peuvent être observées lorsque la vitesse initiale correspond à la vitesse de satellisation ($v \approx 8 \text{ km s}^{-1}$) ou à la vitesse de libération ($v_E = \sqrt{2}v \approx 11 \text{ km s}^{-1}$).

I.1.2 Thermodynamique de l'entrée atmosphérique

Les coefficients de portance et de traînée introduits précédemment dépendent des propriétés de la couche de choc. Rappelons que la formation de cette couche résulte des vitesses hypersoniques du gaz relatif à la paroi. Que se passe-t-il au passage du front de choc ? Le gaz s'accumulant à proximité de la paroi du corps de rentrée, sa masse volumique est donc plus grande qu'en amont : le milieu y étant plus dense, sa vitesse est par conséquent fortement réduite. Cette réduction mène à une augmentation très importante de l'enthalpie volumique derrière le front de choc en vertu de la conservation de l'énergie : on peut ainsi affirmer que l'écoulement hypersonique est converti en écoulement hyperenthalpique.

I.1.2.a Conversion écoulement hypersonique → écoulement hyperenthalpique

Cette conversion se produit durant une durée extrêmement faible si l'on se place dans un référentiel lié à l'écoulement. En supposant une vitesse en amont voisine de 5 km s^{-1} , les quelques millimètres correspondant au front de choc sont traversés par le gaz

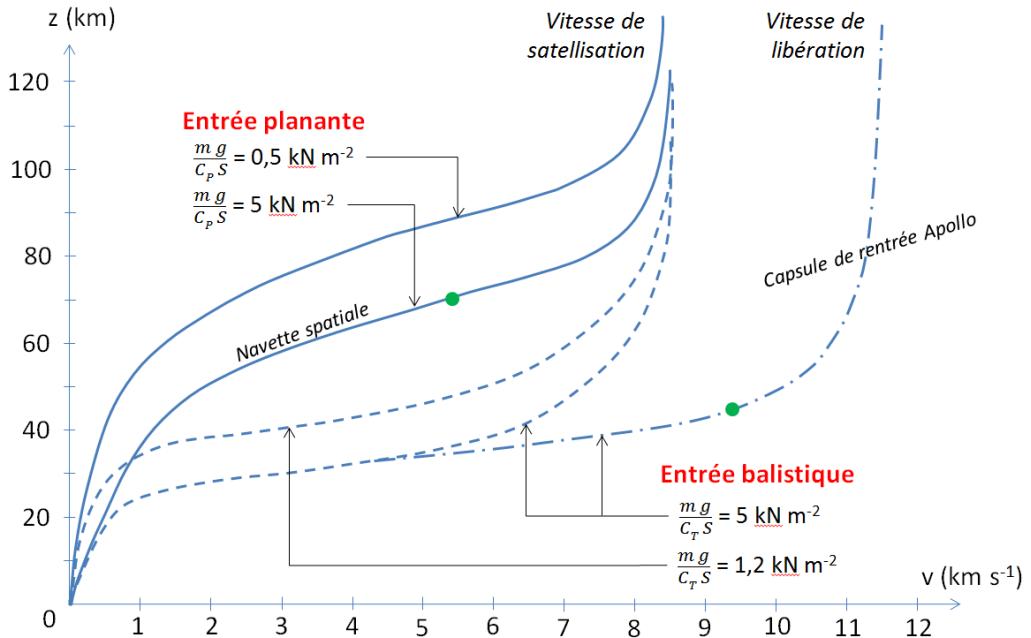


FIGURE I.1.2 – Trajectoire d'un corps de rentrée atmosphérique terrestre pour différentes valeurs du rapport $mg/(C_{P,T}S)$ d'après [4]. En traits continus figurent les entrées planantes ($C_P \gg C_T$) et en traits discontinus les entrées balistiques ($C_P \ll C_T$). Sont indiquées les trajectoires relatives à la navette spatiale et à la capsule de rentrée du programme Apollo. En vert sont indiquées les conditions correspondant au pic de chauffage du corps de rentrée.

incident pendant quelques 10^{-7} s. Cette durée caractéristique est suffisamment courte pour permettre la mise en équilibre du mode de translation par collisions élastiques : la translation étant alors à l'équilibre de Maxwell-Boltzmann, la température de translation en rapport est alors bien supérieure à la température amont du gaz. Ceci est une première conséquence de la conversion écoulement hypersonique \rightarrow écoulement hyperenthalpique que nous venons d'aborder. La conservation de l'énergie permet de déduire que le gaz est à une température de translation de :

$$T_t = \frac{v^2}{2c_p} \quad (\text{I.1.12})$$

immédiatement après la traversée du front de choc dans le cas où aucun autre processus ne se produit. Cette température est par conséquent la température maximale potentiellement observable dans la couche de choc, mais qui n'est jamais atteinte en raison des processus chimiques décrits dans la suite. Dans l'équation (I.1.12), c_p est la capacité thermique massique de translation à pression constante du gaz avant conversion. Sa valeur étant $3R/(2M)$ où R est la constante des gaz parfaits et M la masse molaire du gaz avant conversion, les 5 km s^{-1} pris jusque-là comme référence pour v induisent une valeur de T_t voisine de 30000 K dans le cas d'une rentrée terrestre. Ce niveau de température est évidemment totalement incompatible avec la composition chimique du gaz incident. Rappelons que les températures amont sont très faibles (de l'ordre de quelques centaines de K) et la composition chimique voisine de celle de l'équilibre dans ces conditions. Enfin, précisons que la masse volumique et la température ayant augmenté au passage du front de choc, la pression (en supposant l'équilibre) a donc également augmenté. La FIGURE

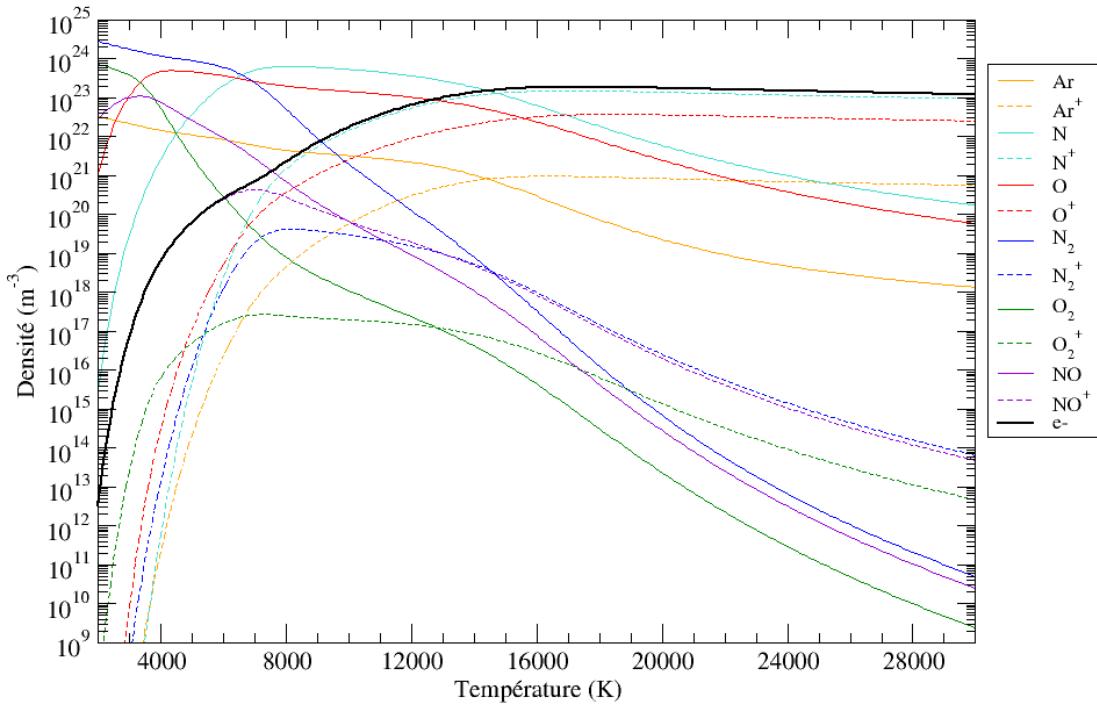


FIGURE I.1.3 – Variation de la composition de l'air à pression constante (10^5 Pa) en fonction de la température.

I.1.3 illustre la variation de la composition de l'air (supposé constitué uniquement des espèces N_2 , O_2 et Ar) à l'équilibre thermodynamique à 10^5 Pa en fonction de la température. Ce niveau de pression peut être atteint sans difficulté dans la couche de choc. On constate qu'à 30000 K, la dissociation des molécules N_2 et O_2 est complète et que le gaz est essentiellement composé d'ions et d'électrons : la cinétique chimique qui se déclenche du fait de cet écart à l'équilibre va donc avoir tendance à ioniser le gaz incident. Une seconde conversion va donc également avoir lieu : celle menant du gaz au plasma [76].

I.1.2.b Déséquilibre chimique

Le chemin emprunté par le gaz vers l'ionisation dépend de l'écart initial à l'équilibre et, comme lors de toute évolution irréversible, des temps caractéristiques internes de relaxation. La cinétique chimique dont nous parlons présente un temps caractéristique noté τ_C dont la comparaison avec le temps caractéristique aérodynamique τ_A peut mener, de manière générale, à des conclusions intéressantes. Ce temps τ_A correspond au temps moyen nécessaire à une particule fluide pour parcourir la couche de choc. Le rapport :

$$Da = \frac{\tau_A}{\tau_C} \quad (\text{I.1.13})$$

est le premier nombre de Damkhöler : ce nombre sans dimension traduit l'extension spatiale de la zone de déséquilibre chimique où le milieu se relaxe chimiquement. Si $Da \ll 1$,

la chimie est tellement lente par rapport à l'écoulement que l'on peut négliger son action : on dit alors que le milieu est gelé. Dans le cas symétrique $Da \gg 1$, l'écoulement s'adapte aussitôt à la moindre modification des conditions locales auxquelles il est soumis : l'équilibre chimique est ainsi partout observé, ce qui fait dire de la chimie qu'elle est infiniment rapide. Dans le cas du gaz en cours d'évolution derrière le front de choc dans des conditions initiales de température de translation très élevée, le nombre de Damkhöler est trop fort pour que l'écoulement soit gelé et trop faible pour que l'équilibre soit réalisé. Les valeurs de Da sont ainsi intermédiaires, ce qui induit une extension spatiale de la zone de déséquilibre chimique pouvant être de l'ordre de grandeur de l'épaisseur de la couche de choc [58].

L'évolution chimique du gaz après le front de choc coûte de l'énergie. Qu'il s'agisse de la dissociation de molécules telles que N_2 ou O_2 pour les rentrées terrestres ou encore CO_2 dans le cas des entrées martiennes, l'énergie requise nécessite plusieurs eV. Elle est prélevée sur la translation au cours de collisions inélastiques et ce transfert énergétique conduit à une diminution de la température de translation à mesure que l'écoulement s'éloigne du front de choc. Les sections efficaces de dissociation directe sont faibles et l'énergie thermique à disposition somme toute réduite : dans ces conditions, la dissociation va avoir lieu à la suite de processus progressifs d'excitation des modes de stockage internes. L'excitation électronique ne joue aucun rôle ici car les énergies en rapport sont du même ordre de grandeur que celles nécessaires à la dissociation. En revanche, les excitations rotationnelle et vibrationnelle jouent un rôle important et doivent être analysées de près.

I.1.2.c Déséquilibre d'excitation

Même si les sections efficaces de collision inélastique par impact d'atome ou de molécule excitant la rotation sont faibles, la grande proximité énergétique des niveaux de rotation ($\Delta\epsilon_r \approx 0,01$ eV) induit une excitation rotationnelle en général très rapide : le temps de relaxation en rapport est plus long que celui relatif à l'atteinte de l'équilibre de translation, mais n'est pas très éloigné. On peut ainsi définir une température de rotation T_r rendant compte du couplage par collisions des niveaux de rotation et dont la valeur est voisine de la température de translation T_t . T_r étant élevée, on pourrait penser que la dissociation par effet inertiel puisse se produire. C'est oublier que la température de rotation a en fait un sens sur la plus grande partie de la distribution rotationnelle à l'exception des niveaux proches de la limite de dissociation où l'excitation et la désexcitation de ces niveaux est beaucoup plus lente que pour les niveaux moins excités [44]. Ces niveaux excités restent donc assez longtemps dans les conditions amont, c'est-à-dire faiblement peuplés : la dissociation, qu'on peut considérer en première approximation comme le peuplement de niveaux de rotation non liés, donc d'énergie supérieure à l'énergie de dissociation, est alors très faible. Ceci explique que, bien souvent, les températures de rotation et de translation sont supposées égales derrière le front de choc où la dissociation par effet inertiel est bloquée. La température de translation T_t de l'équation (I.1.12) peut alors être calculée en remplaçant c_p par la capacité thermique massique de rotation-translation à pression constante. Reprenant les conditions $v = 5 \text{ km s}^{-1}$ pour une rentrée terrestre, la température de translation potentiellement observable immédiatement après la traversée du front de choc n'est plus que de 17000 K. Ceci reste un niveau suffisant pour conduire au déclenchement de la chimie analysée plus loin.

Le seul processus permettant la dissociation est finalement l'excitation vibrationnelle. Là aussi, l'excitation a lieu progressivement d'un niveau au voisin jusqu'au peuplement du dernier niveau lié : la dissociation peut ainsi être considérée comme le résultat du peuplement du niveau de vibration non lié dont l'énergie excède la limite de dissociation. L'efficacité du peuplement vibrationnel est faible en raison tout d'abord de la différence d'énergie caractéristique plus élevée ($\Delta\epsilon_v \approx 0,1$ eV) que pour la rotation. D'autre part, la nature du partenaire de collision permettant l'excitation influence fortement cette efficacité.

L'excitation vibrationnelle peut tout d'abord se produire au cours d'un processus vibration-translation (*VT*) où un surcroît d'énergie de vibration est donné à la molécule suite à une diminution de l'énergie cinétique du partenaire de collision selon le processus :



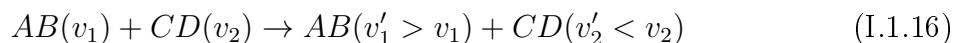
où v et v' figurent le nombre quantique vibrationnel avant et après collision et P le partenaire de collision dont l'énergie cinétique passe de ϵ à ϵ' .

Dans ce cas de figure, l'excitation vibrationnelle peut se comprendre en première approximation comme le transfert de quantité de mouvement entre la particule projectile (atome ou molécule) incidente et l'un des atomes de la molécule cible. Pour que ce transfert se produise, les conditions doivent être proches de la résonance entre le temps de collision défini comme le rapport L/v (où L est le rayon d'action des forces inter-particulaires voisin de quelques 10^{-10} m et v la vitesse relative moyenne) et l'inverse de la fréquence de vibration ν de la molécule (de l'ordre de quelques 10^{13} Hz). Le rapport :

$$\chi = \frac{2\pi^2 \nu L}{v} \quad (\text{I.1.15})$$

définit le paramètre de Massey permettant d'estimer l'écart à la résonance, donc l'efficacité de l'excitation vibrationnelle durant un processus *VT* [110]. Aux températures de translation considérées, la distribution en vitesse des atomes et des molécules concerne des vitesses faibles ($v \approx$ quelques 10^3 m s $^{-1}$) : le paramètre de Massey est alors très grand devant l'unité, ce qui signifie que, durant la collision, la molécule oscille un grand nombre de fois. L'excitation vibrationnelle étant loin de la résonance, le transfert d'énergie est peu efficace : ceci conduit à une relaxation assez lente de la distribution vibrationnelle, donc à un certain retard à la dissociation. Ces processus conditionnent en partie les valeurs du temps caractéristique chimique τ_C mentionné précédemment et expliquent en partie le déséquilibre post-choc.

Cette lenteur est cependant atténuée par un second processus plus rapide. L'excitation vibrationnelle peut également avoir lieu au cours d'un processus vibration-vibration (*VV*) où deux molécules en collision s'échangent de l'énergie de vibration selon :



Ce processus est efficace si les durées de vibration des molécules *AB* et *CD* sont assez voisines. Cette efficacité est ainsi renforcée si *AB* et *CD* sont identiques. L'anharmonicité des molécules impliquées relativise d'autre part l'importance de ce processus. En effet, les molécules ayant un écart énergétique entre deux niveaux vibrationnels successifs d'autant

plus petit que le nombre quantique v est élevé, l'efficacité du processus (I.1.16) est grandement réduite si v_1 et v_2 ne sont pas voisins dans le cas de la collision entre deux molécules identiques. D'autre part, cette anharmonicité augmente de manière importante l'efficacité des collisions de type (I.1.14) en particulier pour les niveaux de nombre quantique vibrationnel v élevé.

En vertu des règles de sélection vibrationnelle, les deux processus (I.1.14) et (I.1.16) correspondent en général à des transitions où les nombres quantiques v varient d'une unité. Les processus multi-quanta doivent être pris en compte si l'énergie disponible est forte ou les densités élevées. Dans le cas de N₂, ces processus jouent un rôle majeur lorsque la température dépasse 25000 K [115].

I.1.2.d Processus d'échange

Les processus VV étant plus rapides que les processus VT , la distribution vibrationnelle peut tendre rapidement vers une distribution de Boltzmann, mais avec une température, dite de vibration, par conséquent différente de la température de translation. Le paramètre de Massey étant différent d'une molécule à l'autre, chaque espèce moléculaire peut être à une température de vibration qui lui est propre. Au fur et à mesure de l'excitation vibrationnelle et de la dissociation des molécules, des processus de réassocation sont observés. Ces processus d'échange du type :



ont alors lieu et permettent la dissociation de molécules dont l'énergie de dissociation peut éventuellement être élevée. Par exemple, les rentrées terrestres impliquent l'un des processus de Zel'dovich [28] :



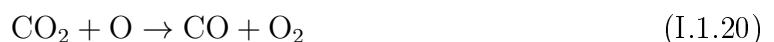
lorsque le degré de dissociation de O₂ a atteint des niveaux suffisants. La dissociation de l'azote moléculaire est ainsi réalisée alors qu'elle nécessite une énergie de 9,9 eV. Ce type de processus aide au brassage des atomes sous des formes moléculaires différentes et constitue un complément à la dissociation assurée par l'excitation vibrationnelle. On constate ainsi dans cet exemple qu'est produite la molécule NO. Elle l'est encore dans le second processus de Zel'dovich



qui assure quant à lui la dissociation de O₂ [29]. On justifie ainsi la présence de NO à l'équilibre lorsque la température est moyennement élevée (cf. FIGURE I.1.3).

De la même manière que N₂ et O₂ sont préférentiellement dissociées par excitation vibrationnelle, la molécule NO l'est elle aussi. On peut ainsi atteindre un degré de dissociation assez élevé, préparant le milieu pour l'ionisation.

Dans le cas des entrées martiennes, les processus sont très similaires. CO₂ est dissocié par excitation vibrationnelle en donnant CO et O. Lorsque le degré de dissociation est suffisant, ce processus est alors renforcé par des réactions du type [124] :



entraînant le processus suivant :



de production de carbone atomique que ne permet pas la dissociation directe de CO_2 .

I.1.2.e Déséquilibres thermiques

Les processus d'échange qui viennent d'être abordés peuvent conduire à la production d'atomes éventuellement électroniquement excités, occupant notamment des états métastables. Notons au passage que les atomes principaux impliqués dans les entrées atmosphériques terrestres et martiennes (C, N et O) présentent chacun des états métastables situés entre 1 et 4 eV. Ces énergies importantes sont autant d'énergie en moins que la translation doit fournir lorsque les processus d'ionisation associative suivants ont lieu [62] :



ce qui rend ce type de processus majoritaire dans l'ionisation du milieu. Si les électrons sont produits en quantité importante et si leur température est suffisante, des processus d'ionisation par impact électronique peuvent alors se produire :



ce qui peut conduire à un degré d'ionisation éventuellement élevé. Dans les processus (I.1.22) et (I.1.23), les états excités ont été notés “*”.

Les électrons, totalement absents du milieu immédiatement après le front de choc, vont ainsi être produits plus loin. Selon les conditions d'entrée, le degré d'ionisation peut varier sur une plage assez large et peut atteindre 10 % [81]. La faible masse des électrons favorise les processus inélastiques où ils sont impliqués. Il est donc important d'estimer précisément leur température (notée T_e) dans l'hypothèse où leur distribution est celle de Maxwell-Boltzmann. Cette température T_e dépend des différentes interactions possibles que peuvent subir les électrons. Les collisions élastiques électrons-lourds sont peu efficaces : la température électronique sera donc différente de la température de translation. Parmi tous les autres processus possibles, celui relatif à l'interaction avec la vibration des molécules encore présentes va jouer un grand rôle. Nous avons introduit le paramètre de Massey par l'intermédiaire de l'équation (I.1.15) : ce paramètre rend compte du couplage entre la translation et la vibration. Concernant les collisions avec les atomes et/ou les molécules, nous avons indiqué que ce paramètre est élevé : la molécule subit un grand nombre de vibrations pendant l'interaction avec le partenaire de collision. Lorsqu'il s'agit d'une collision avec un électron, la faible masse de celui-ci permet une durée d'interaction réduite car sa vitesse est plus élevée : le couplage entre la vibration des molécules et la translation des électrons est alors meilleur, ce qui conduit au couplage partiel entre T_v et T_e [134].

Immédiatement après le front de choc, le milieu est ainsi dans une situation complexe dont nous pouvons résumer ainsi les principales propriétés en nous aidant des FIGURES I.1.4 et I.1.5 résultant de calculs réalisés suite à la rentrée atmosphérique de la sonde

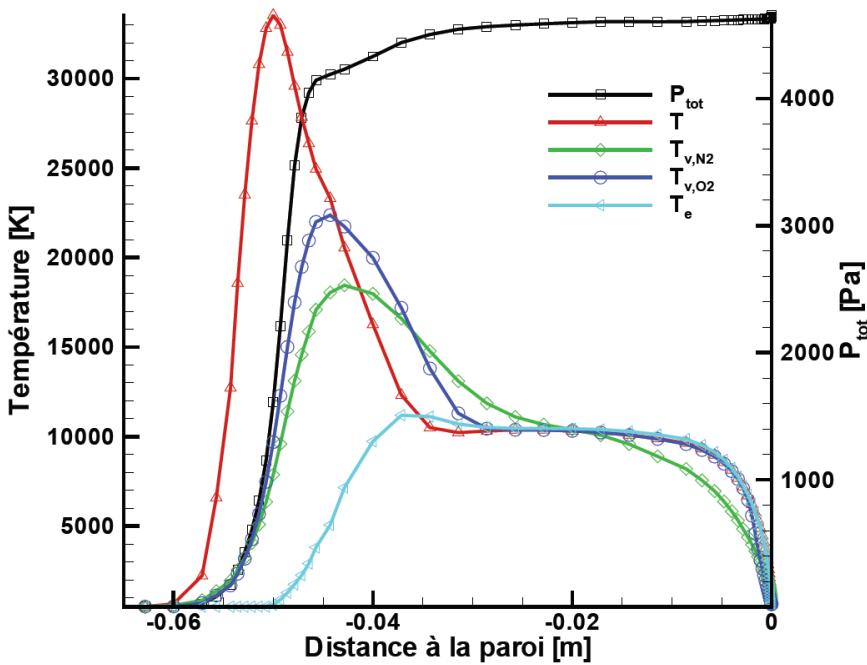


FIGURE I.1.4 – Distribution des températures et de la pression dans la couche de choc calculées dans le cas de la rentrée balistique de la sonde FIRE II de la NASA ($v = 11,4 \text{ km s}^{-1}$, $z = 76 \text{ km}$, $p = 2 \text{ Pa}$) [103].

FIRE II ayant eu lieu au milieu des années 1960 par la NASA dans le cadre des missions Apollo¹ :

- la température de translation augmente très vite avant de diminuer en raison de l'énergie prélevée par les processus d'excitation des modes internes,
- la rotation est bien couplée à la translation,
- les températures de vibration sont mal couplées et dépendent du type de molécule considérée,
- la température électronique est mal couplée à la température de translation et davantage à la température de vibration,
- la dissociation des molécules est assurée par l'excitation vibrationnelle et les processus d'échange,
- la production d'électrons libres est assurée par ionisation associative.

On constate sur la FIGURE I.1.4 une zone de très net déséquilibre où les températures

1. La sonde FIRE II (Flight Investigation of Reentry Environment) est lancée le 22 mai 1965 de Cap Canaveral. Parvenue à une altitude de 300 km, un moteur embarqué lui permet d'atteindre une vitesse de 11 km s^{-1} compatible avec une entrée balistique du type Apollo. Durant la phase de rentrée, des radiomètres totaux (200 - 400 nm de bande passante), un radiomètre spectral (300 - 600 nm de bande passante, 4 nm de résolution spectrale) et 12 calorimètres mesurent les flux sur la face avant de la sonde et sur l'arrière-corps [47]. Aucune mesure n'est réalisée dans le VUV en raison de l'optique de collection. En dépit d'une possible contamination de la couche de choc par des espèces résultant de l'ablation du système de protection thermique, les mesures réalisées restent à ce jour une référence très étudiée : les codes permettant par exemple la détermination des profils apparaissant sur les FIGURES I.1.4 et I.1.5 sont partiellement validés par comparaison avec les résultats obtenus par FIRE II.

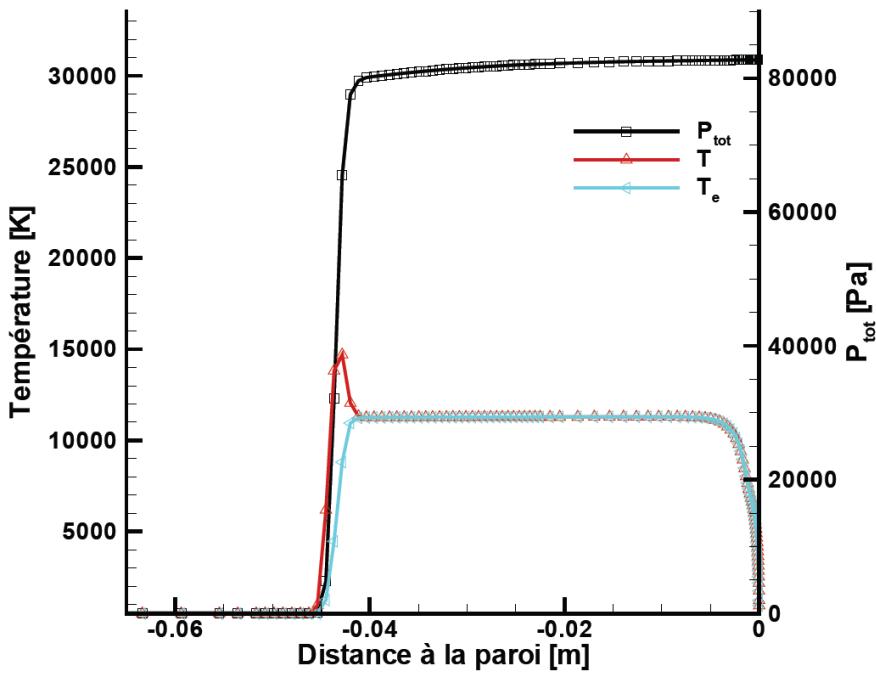


FIGURE I.1.5 – Mêmes distributions que la FIGURE I.1.4 mais 9 s plus tard ($v = 10,6 \text{ km s}^{-1}$, $z = 54 \text{ km}$, $p = 50 \text{ Pa}$). La paroi de la sonde est placée en 0 et l'écoulement a lieu de la gauche vers la droite [103].

sont différentes. En particulier, la température électronique présente un retard important résultant des mauvais couplages décrits précédemment. La FIGURE I.1.5 illustre les profils obtenus lorsque l'altitude de la sonde a suffisamment diminué pour interagir avec des couches atmosphériques plus denses : on constate que la pression dans la couche de choc a fortement augmenté (d'un rapport 20). L'augmentation de la fréquence de collision qui s'ensuit réduit la longueur de la zone de déséquilibre conformément à l'augmentation du nombre de Damkhöler (I.1.13). Ainsi, la zone de fort déséquilibre n'occupe pas la totalité de l'épaisseur de la couche de choc. Selon la vitesse à laquelle l'entrée atmosphérique a lieu et selon la pression extérieure instantanée, une zone de transition en quasi équilibre peut être observée au-delà.

I.1.2.f Zone de transition

Cette zone de transition est caractérisée par une pression et une température uniformes. L'équilibre chimique y est à peu près observé ainsi que l'équilibre thermique. Cependant, l'équilibre radiatif ne l'est pas, ce qui conduit cette zone à émettre du rayonnement en proportion éventuellement importante selon la nature des espèces produites. Cette émission est trop faible pour induire des déséquilibres d'excitation notables. Dans le cas des rentrées terrestres, le rayonnement émis est peu énergétique : les espèces émettant du rayonnement sont en effet peu émissives notamment parce qu'elles ne présentent pas de moment dipolaire permanent [72] comme N_2 et O_2 , ou bien parce que les atomes produits présentent une polarisabilité électronique faible [133]. Il n'en va pas de même pour le cas des entrées atmosphériques martiennes où des espèces comme CO , C_2 et CN sont produites, espèces qui présentent des émissivités importantes. De ce point de vue,

il est intéressant de noter que les contributions UV et VUV peuvent être importantes, notamment de la part de CO qui constitue souvent l'espèce moléculaire majoritaire. De plus, derrière l'objet subissant l'entrée atmosphérique, la recombinaison du milieu peut conduire à la formation de CO₂ dont l'émission infrarouge est forte aux niveaux de température concernés.

I.1.2.g Couche limite

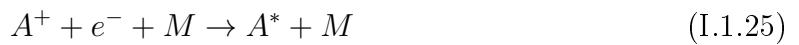
La zone de transition précède, dans le sens de l'écoulement, la dernière zone en interaction directe avec la paroi de l'objet : la couche limite. Les FIGURES I.1.4 et I.1.5 montrent que la zone de transition (donc à la frontière de la couche limite) est caractérisée par des niveaux de températures élevés, ici de l'ordre de 10000 K. Ces niveaux sont observés dès le début de l'entrée atmosphérique alors même que la paroi de l'objet est encore froide du fait de son inertie thermique et de la présence initiale de l'objet hors atmosphère. La couche de choc donne donc de l'énergie à la paroi selon une densité de flux orientée vers l'objet, ce qui traduit la diminution de température observée sur ces FIGURES à quelques millimètres de la paroi en 0. Ces transferts thermiques vont conduire à l'élévation de la température de la paroi.

La FIGURE I.1.4 permet de comprendre que le transfert est complexe en raison du déséquilibre possible entre les modes de stockage de l'énergie. En effet, la température de vibration de N₂ étant différente de celle des autres espèces, le gradient à la paroi y est différent, ce qui conduit à un transfert différent de l'énergie de vibration. Ce transfert peut très grossièrement être estimé par la densité de flux écrite sous la forme d'une loi de Fourier [84] :

$$\varphi_{v,N_2} = -k_{v,N_2} \frac{\partial T_{v,N_2}}{\partial y} \quad (\text{I.1.24})$$

en notant k_{v,N_2} la conductivité thermique vibrationnelle de N₂ et T_{v,N_2} la température de vibration de N₂. Dans l'équation (I.1.24), la coordonnée y (nulle à la paroi) figure la distance à la paroi. On peut écrire une loi équivalente pour les autres modes de stockage interne, ainsi que pour la translation. La conductivité thermique vibrationnelle est une fonction duale de la température de translation et de la température de vibration : la première dépendance permet de rendre compte de la façon dont le transport se produit et la seconde dépendance permet de rendre compte du type d'énergie transportée. Ainsi, le déséquilibre possible de la couche limite a une influence importante sur le transfert à la paroi.

La couche limite n'est pas seulement thermique au sens habituel des transferts thermiques au sein d'un fluide avec les particularités liées au déséquilibre qui viennent d'être abordées : c'est également une couche limite réactive dans la mesure où l'équilibre chimique n'y est pas nécessairement observé. Des espèces absentes du gaz dans des conditions d'équilibre à la température de la paroi peuvent ainsi y être présentes et jouer un rôle. La paroi est alors l'objet d'une densité de flux d'espèces susceptibles d'y réagir. Les réactions de surface qui en découlent peuvent jouer un grand rôle. La couche limite est en effet une zone où, globalement, la recombinaison est observée, tant en ce qui concerne les ions :



que les molécules :



Dans les processus I.1.25 et I.1.26, M figure un partenaire de collision (e^- si le degré d'ionisation est suffisamment élevé, atome ou molécule dans le cas contraire) permettant l'évacuation de l'énergie d'ionisation ou de dissociation. L'atome A et la molécule AB après recombinaison sont souvent excités sur des états métastables, ce que symbolise la notation “ * ” : le mauvais couplage par collision avec le fondamental conduit ces états à une densité de population importante, ce qui augmente d'autant le stockage d'énergie d'excitation. Si la fréquence de collision n'est pas suffisamment élevée, les durées de vie de ces espèces dans ces états sont grandes : la paroi se retrouve ainsi sous le feu d'atomes et de molécules pouvant être excitées.

I.1.2.h Paroi et catalyse

Lors de leur interaction avec la paroi, les espèces en question sont temporairement piégées dans des sites libres selon des phénomènes d'adsorption : une dynamique de surface se développe alors où un transfert supplémentaire d'énergie va avoir lieu. Deux conséquences importantes peuvent en effet en résulter :

- les atomes, bien que piégés par la surface, n'en sont pas moins partiellement libres : leur dynamique les amène à des collisions mutuelles ou avec des atomes en provenance de la phase gazeuse où la présence de la paroi [c'est l'équivalent du troisième corps M des processus (I.1.25) et (I.1.26)] leur permet d'évacuer l'énergie de dissociation. En fonction de la température de surface donc de la mobilité des atomes ainsi piégés, le taux de recouvrement est plus ou moins élevé, ce qui conduit aux deux processus de Eley-Rideal (faible température, faible mobilité, taux de recouvrement élevé, interaction préférentielle entre atomes adsorbés et incidents à la paroi) et de Langmuir-Hinshelwood (température élevée, forte mobilité, taux de recouvrement faible, interaction préférentielle entre atomes adsorbés) [14],
- les atomes et molécules adsorbés interagissent suffisamment longtemps avec la paroi pour y transférer tout ou partie de leur énergie d'excitation [59]. La densité de flux pariétale n'est donc pas simplement limitée au transfert d'énergie de translation ou de vibration mais résulte également de la diffusion d'espèces excitées et/ou atomiques et des phénomènes de catalyse qui en résultent.

I.1.2.i Transfert thermique pariétal

La densité de flux pariétale qui résulte des propriétés de la couche limite est élevée. A ce transfert d'énergie doit être ajoutée la contribution radiative résultant du rayonnement transmis jusqu'à la paroi. La densité de flux totale est de l'ordre de 100 kW m^{-2} dans le cas d'une rentrée terrestre. A titre d'illustration, la FIGURE I.1.6 montre la répartition de la densité de flux mesurée le long de la ligne de courant centrale lors d'un vol classique de la navette spatiale [167]. Près du nez de la navette, donc autour de $x = 0$, on constate que la densité de flux peut atteindre 200 kW m^{-2} .

Cette FIGURE illustre également l'influence que peut avoir la catalyse sur la densité de flux. Des calculs couplant aérodynamique, transferts thermiques et chimie pariétale

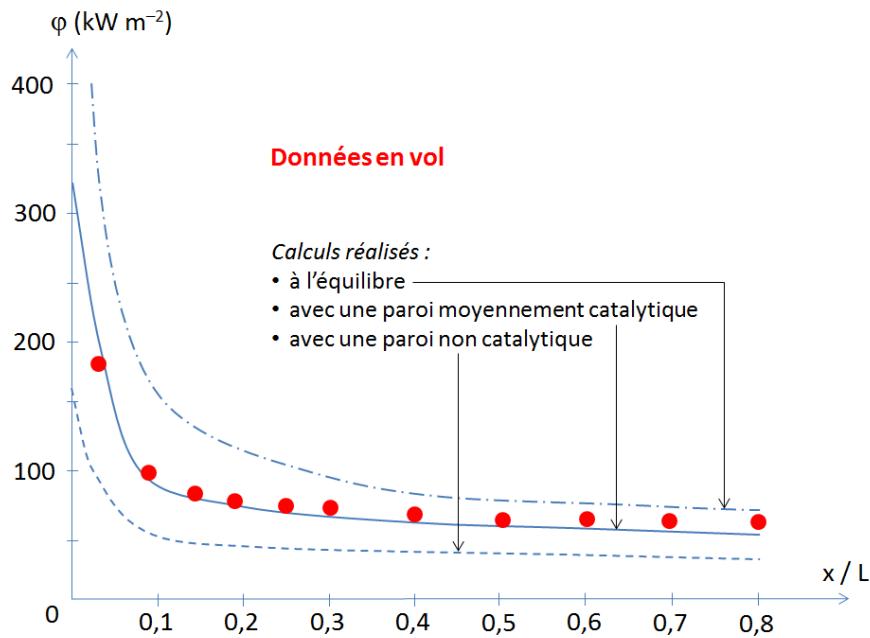


FIGURE I.1.6 – Répartition longitudinale de la densité de flux d'énergie sur la paroi de la navette spatiale mesurée en vol (points rouges) lorsque $z = 71$ km et $v = 6,7 \text{ km s}^{-1}$ [167]. La longueur de la navette est notée L et la distance par rapport au nez est notée x . En traits continus sont représentées les répartitions calculées pour différentes hypothèses portant sur la catalycité de la paroi.

sont développés afin de reproduire les données de vol. La catalycité de la paroi peut être arbitrairement choisie entre deux cas extrêmes où elle est soit nulle (il n'y a alors plus aucune réaction de surface) ou totale (les réactions de surface sont alors infiniment rapides, ce qui revient à supposer l'équilibre à la paroi). On constate que selon le comportement de la paroi, celle-ci peut être soumise à une densité de flux variable dans un rapport deux : la chimie pariétale joue donc un rôle crucial. La comparaison avec les points expérimentaux montre que la situation réelle est intermédiaire.

Soumise à de tels transferts, la paroi atteindrait rapidement au cours de la phase d'entrée atmosphérique une température voisine de la température à la frontière de la couche limite, c'est-à-dire celle de la zone de transition, autrement dit environ 10000 K par exemple dans les conditions de la FIGURE I.1.5. Aucun matériau ne possède un point de fusion supérieur à 4100 K (qui est celui du graphite) : quoi qu'il arrive, la paroi va donc être détériorée suite à l'interaction avec le plasma de la couche de choc. Cependant, des stratégies peuvent être adoptées permettant une détérioration réduite de l'objet. Ces stratégies reposent sur l'emploi d'un “bouclier thermique” protégeant les parties vitales de l'engin et constitué d'un matériau combinant trois propriétés : un point de fusion élevé, une diffusivité thermique faible et une résistance à l'oxydation élevée. Des matériaux réfractaires sont ainsi d'excellents candidats et la plupart font intervenir du carbone compte tenu de son point de fusion élevé. La technologie de ces matériaux a évidemment connu un progrès très net depuis les premiers temps des pionniers au tournant des années 1960 et reste encore en évolution. De manière générale, pour ce qui concerne les navettes spatiales, les boucliers thermiques sont constitués d'une structure carbone-

carbone dont la face exposée est traitée par des procédés de diffusion pour constituer un revêtement de SiC. Davantage de résistance à l'oxydation est ensuite obtenue par traitement au tétraéthyl-orthosilicate pour obtenir une couche de SiO_2 avant qu'un joint de surface comblant les porosités et les microfissures ne soit appliqué [184].

Ces options technologiques ne sont évidemment pas adaptées à toutes les situations. Par exemple, dans le cas des entrées joviennes, les vitesses sont telles (la vitesse de satellisation est voisine de 42 km s^{-1}) que les densités de flux sont multipliées par un facteur 1000 : des calculs réalisés pour la préparation de la descente d'une sonde lâchée par Galileo destinée à mesurer la composition chimique de l'atmosphère de Jupiter ont montré que la densité de flux atteignait 200 MW m^{-2} [129]. Cette très forte augmentation résulte essentiellement dans ce cas précis non seulement des effets convectifs, mais également des effets radiatifs. Pour protéger autant que possible le corps de rentrée, une solution consiste à retourner la détérioration du bouclier thermique au profit de la protection des éléments internes du corps de rentrée. Un matériau ablatif est utilisé : il est la plupart du temps composé de composites renforcés liés par des résines organiques. Lors du chauffage induit par l'interaction avec le plasma lors de la phase d'entrée, la résine subit une pyrolyse en volume produisant des composés gazeux prioritairement hydrocarbonés qui se dirigent vers l'interface. Au cours de leur transfert, ces gaz se trouvent progressivement chauffés, ce qui atténue l'échauffement du matériau. Ayant atteint l'interface, ces gaz pénètrent la couche limite, y subissent des réactions chimiques la plupart du temps endothermiques, ce qui conduit à une atténuation de la densité de flux nette à la paroi. En surface, la destruction de la résine couplée aux réactions chimiques conduit à la désagrégation du matériau dont la surface subit alors un recul plus ou moins rapide [108]. La température à laquelle la pyrolyse se produit ne doit pas être trop élevée afin que l'effet de la trempe soit efficace. Ces matériaux ablatifs sont à base de fibres de silice disposés en nids d'abeille remplis de résine époxy.

Dans le cas de Mars dont la TABLE I.1.1 donne une vue globale des principales missions, les entrées sont du type balistique. Les densités de flux d'énergie subies par le bouclier sont du même ordre de grandeur que celles relatives à une rentrée atmosphérique d'une navette spatiale, alors que les couches atmosphériques martiennes sont moins denses que celles de la Terre [156]. Ceci résulte en partie de l'accroissement des échanges radiatifs induits par les espèces impliquées telles que CO, C₂ et CN. Dans ces cas de figure, les ingénieurs ont opté pour l'utilisation d'un bouclier thermique ablatif.

Durant la phase de rentrée, la densité de flux d'énergie varie en raison de l'évolution de la vitesse du corps de rentrée et de la densité des couches atmosphériques traversées. La FIGURE I.1.2 indique pour les trajectoires de la navette spatiale et de la capsule de rentrée Apollo les conditions correspondant à la densité de flux maximale (les ingénieurs parlent de pic de chauffage). Les durées pendant lesquelles les entrées atmosphériques se produisent dépendant du type d'entrée (balistique ou planante), les caractéristiques du bouclier ne doivent pas simplement porter sur la capacité à résister à un pic de chauffage, mais aussi à la durée pendant laquelle l'interaction plasma-bouclier se produit. Ainsi, la charge totale d'énergie par unité de surface obtenue par l'intégrale [57] :

$$e = \int_0^\infty \varphi dt \quad (\text{I.1.27})$$

permet d'estimer la quantité de matériau nécessaire à la construction du bouclier. La TABLE I.1.1 donne la valeur de cette charge totale d'énergie par unité de surface pour quelques missions martiennes. Les ordres de grandeur observés (10^7 J m^{-2}) permettent d'en déduire que l'épaisseur de la couche qui peut être ablatée est de l'ordre du centimètre, la masse volumique du matériau étant de l'ordre de 10^3 kg m^{-3} et la capacité thermique massique de l'ordre de $10^2 \text{ J kg}^{-1} \text{ K}^{-1}$ [102].

L'aperçu très succinct que nous venons de réaliser concernant les entrées atmosphériques permet de comprendre que la problématique induite par la formation d'un plasma au voisinage de la paroi du corps de rentrée se situe à la croisée de plusieurs domaines scientifiques :

- l'aérodynamique,
- la cinétique chimique,
- le rayonnement,
- les transferts thermiques.

Une maîtrise complète de la phase d'entrée atmosphérique, cruciale pour le succès de la mission, passe par celle de ces différents domaines et de leur interaction mutuelle. Pour y parvenir, des études préparatoires en laboratoire sont menées. Nous nous proposons de les présenter.

Chapitre I.2

Etudes des entrées atmosphériques en laboratoire

Il est évidemment difficile de munir des corps de rentrée de détecteurs permettant de suivre l'évolution des propriétés du plasma pendant la phase d'entrée atmosphérique. Ce type de mesure a tout de même été réalisé dans le passé : nous avons mentionné précédemment les mesures faites sur la sonde FIRE II dans le cadre du programme Apollo. Aujourd'hui encore, les mesures réalisées à l'époque demeurent une référence. Ce type de mesure sera à nouveau réalisé dans le futur : il est en effet prévu dans le cadre de la prochaine mission ExoMars.

Pour néanmoins posséder des données en nombre suffisant dans des conditions différentes, rapidement la nécessité de disposer de moyens d'étude alternatifs s'est imposée. En laboratoire, deux types de dispositifs permettent de produire des milieux plasmas ayant des propriétés semblables à celles obtenues pendant une phase d'entrée atmosphérique.

I.2.1 Les tubes à choc

Depuis l'invention du tube à choc par le physicien français Paul Vieille (1854 - 1934) [125], on sait recréer en laboratoire des ondes de choc. Dans les installations modernes, ces ondes de choc sont produites par rupture d'un diaphragme séparant deux zones dont l'une (en amont) est soumise à une augmentation importante de pression alors que l'autre (en aval) est remplie du gaz à basse pression au travers de laquelle on souhaite étudier la propagation de l'onde. L'augmentation de pression obtenue en amont peut être réalisée par différents moyens comme le passage d'un courant intense au moyen d'un arc électrique, par explosion d'un mélange combustible à base d'hydrogène et d'oxygène ou encore par déplacement rapide d'un piston [160]. La FIGURE I.2.1 donne le schéma général d'un tube à choc muni d'un piston. L'onde de choc produite peut être étudiée pour elle-même, ce qui permet d'estimer les caractéristiques du passage du front de choc dans la situation d'entrée atmosphérique, ou bien l'interaction de l'onde de choc avec un modèle ou une maquette peut être étudiée. Le tube à choc est alors utilisé en configuration soufflerie et permet l'étude des aspects aérodynamiques.

L'ordre de grandeur des temps d'étude permis par ces ondes de choc produites dans ces tubes est de $10\ \mu\text{s}$. Il est donc possible d'étudier l'immédiat voisinage de l'onde de choc se propageant ou bien d'étudier son interaction aérodynamique avec un objet. Par

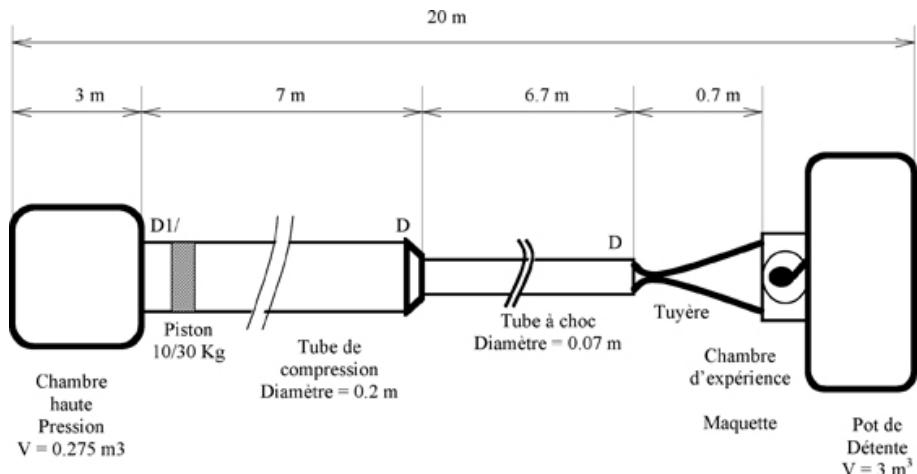


FIGURE I.2.1 – Schéma du tube à choc TCM 2 de l'IUSTI à Marseille utilisé ici en configuration soufflerie. Dans la chambre d'expériences est disposée une maquette autour de laquelle l'onde de choc se propage.

rapport à la situation subie par un corps de rentrée, les études en tube à choc ne peuvent donc donner des informations que sur le front de choc détaché de la paroi de l'objet, c'est-à-dire sur les premiers centimètres jusqu'à la zone de transition (cf. FIGURE I.1.4). Pour étudier les échanges d'énergie entre le plasma et l'objet en particulier au travers de la couche limite, il est nécessaire d'utiliser des dispositifs dont les temps caractéristiques d'étude sont nettement plus grands, au moins de l'ordre de la minute. Les souffleries haute enthalpie présentent ces propriétés.

I.2.2 Les souffleries haute enthalpie

L'interaction avec un matériau de bouclier thermique est réalisée en laboratoire avec ce genre de soufflerie utilisant l'un ou l'autre des deux types suivants de production d'écoulement de plasma : les jets d'arc et les plasmatrons.

I.2.2.a Jets d'arc

Le gaz à partir duquel le plasma est produit passe entre deux électrodes (cf. FIGURE I.2.2) entre lesquelles un arc électrique est réalisé. L'effet Joule se produisant dans l'espace inter-électrodes est alors suffisant pour augmenter l'enthalpie massique du gaz (d'où le terme de soufflerie haute enthalpie), l'exciter, le dissocier et l'ioniser partiellement. Le plasma ainsi produit est ensuite détendu à travers une tuyère vers une chambre basse pression où il peut ensuite être étudié. Les temps caractéristiques de recombinaison de ces plasmas sont de l'ordre de $100 \mu\text{s}$: les vitesses d'injection étant de l'ordre de 100 m s^{-1} , des jets de plasma dont la longueur est de l'ordre de 1 m peuvent être obtenus [39].

Indépendamment de l'efficacité énergétique de ce type de production qui ne dépasse pas 50 % (la moitié de la puissance électrique injectée sert à refroidir les électrodes), l'emploi de ce type de source présente des limitations. Tout d'abord, les vitesses obtenues après détente peuvent être trop élevées (l'écoulement étant alors supersonique) par rapport aux ordres de grandeur obtenus en frontière de couche limite dans une situation réelle.

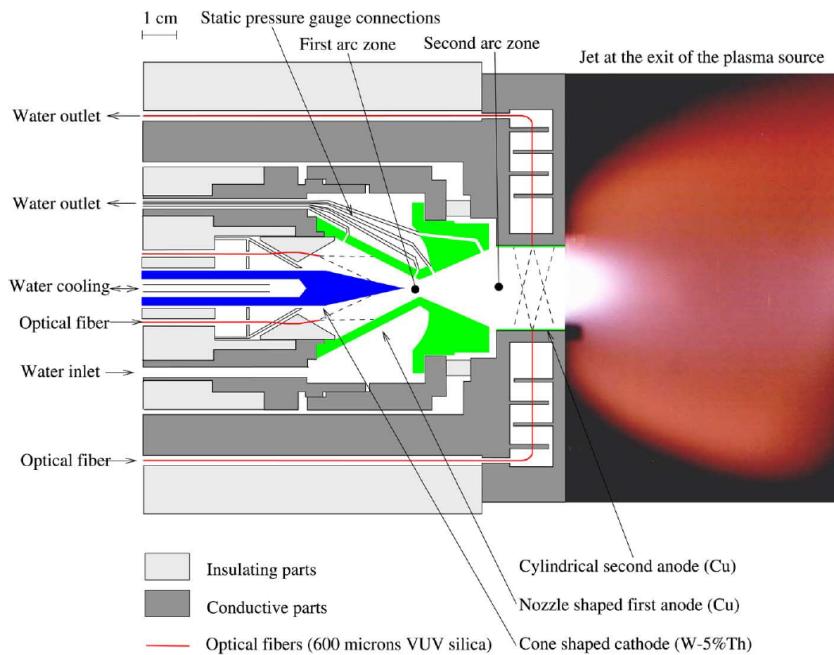


FIGURE I.2.2 – Schéma d'un arc-jet utilisé au CORIA pour N₂ et allure du plasma produit en sortie de générateur. Le gaz est injecté le long de la cathode figurée en bleu : l'arc est produit entre la pointe de la cathode et le col de l'anode ayant une forme de tuyère (figurée en vert).

Rappelons en effet que l'écoulement après le front de choc en interaction avec la paroi est subsonique. La vitesse élevée obtenue en sortie avec un arc-jet contribue d'autre part à l'obtention d'un milieu souvent à trop faible pression par rapport à la situation de référence en raison de la conversion énergie thermique → énergie cinétique résultant du passage dans la tuyère. Enfin, dans le cas de l'utilisation d'un mélange faisant intervenir des espèces oxydantes, la proximité d'électrodes (en général cuivre et tungstène) n'est pas sans entraîner leur détérioration ainsi que la pollution du plasma par des atomes et des ions métalliques. Pour pallier ces difficultés, le jet d'arc peut être produit avec une espèce neutre en aval duquel sont injectées les espèces oxydantes. Cette solution ne peut évidemment pas être retenue dans le cas où l'espèce principale est oxydante comme dans le cas de CO₂. On préfère alors utiliser un plasmatron.

I.2.2.b Plasmatron

Le plasma est produit sans électrodes par l'intermédiaire d'un solénoïde placé coaxialement à l'extérieur du tube d'injection. Ce solénoïde est parcouru par un courant alternatif de forte intensité et dont la fréquence est voisine du mégaHertz. Par induction électromagnétique, les courants induits dans le gaz (plus intenses à proximité de la périphérie du tube) génèrent par effet Joule une augmentation importante de l'enthalpie du gaz injecté conduisant à la transition gaz → plasma. L'efficacité énergétique de ce procédé est voisine de 50 % : la moitié de la puissance injectée est émise sous forme de rayonnement, le solénoïde jouant le rôle d'une antenne.

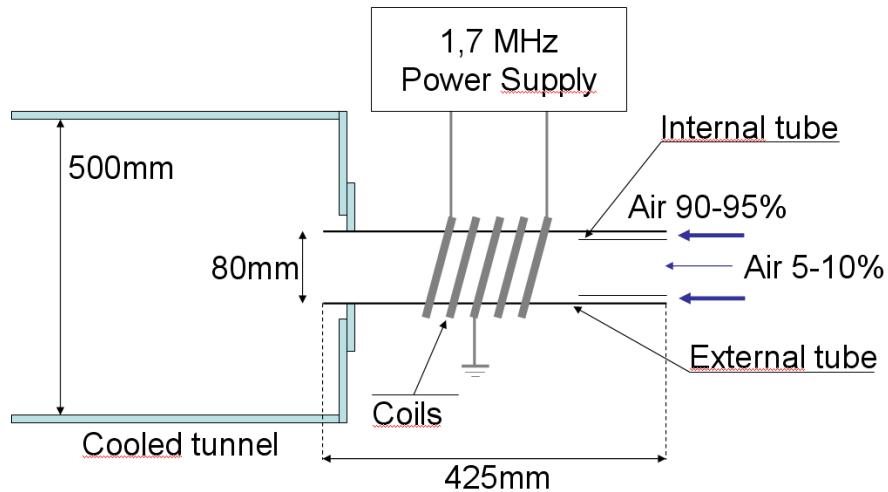


FIGURE I.2.3 – Schéma du plasmatron du CORIA dans le cas de la production d'un plasma d'air [30].

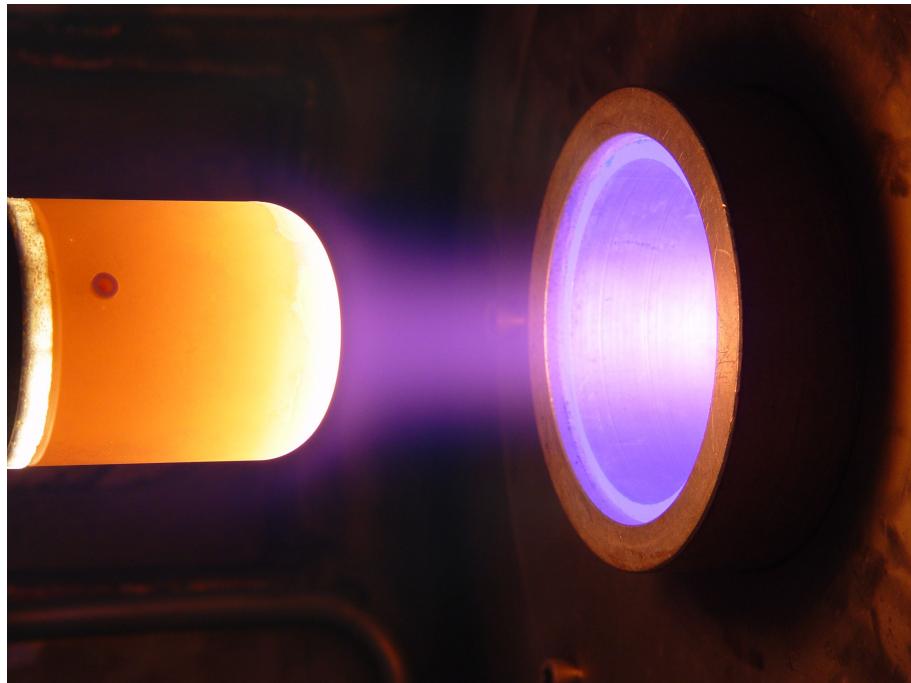


FIGURE I.2.4 – Interaction échantillon de SiC - plasma en cours d'étude. Dans les deux cas, l'écoulement de plasma s'effectue de la droite vers la gauche. La sortie du tube externe n'est pas munie d'une tuyère destinée à accélérer l'écoulement car les vitesses d'injection sont dans le cas présent proches des vitesses à la frontière de la couche limite [30].

La FIGURE I.2.3 illustre le plasmatron utilisé par le CORIA et la FIGURE I.2.4 montre l'aspect d'un échantillon de SiC en cours de test placé au cœur de l'écoulement de plasma. On y voit très clairement l'écoulement contourner l'échantillon porté à haute température.

Dans les deux cas de souffleries décrites ici, les moyens de diagnostic restent essentiellement spectroscopiques, même si des sondes peuvent être employées pour mesurer les

densités de flux pariétal [52] ou la température des échantillons. La spectroscopie d'émission peut être utilisée ainsi que l'absorption, la fluorescence ou la diffusion [30]. L'ensemble de ces techniques mises en œuvre dans une même configuration permet de décrire l'écoulement de plasma, notamment du point de vue des densités de population des états excités. Ces données sont cruciales car elles déterminent les écarts à l'équilibre du milieu.

En couplage avec ces études expérimentales, des études en modélisation spécifiquement dévolues à l'étude des états excités peuvent être menées.

I.2.3 La modélisation

L'étude de ces états excités ne peut évidemment pas être dissociée de celle du reste de la chimie du plasma. Durant les années 1970, 1980 et 1990, des schémas cinétiques globaux ont été mis au point. Ces schémas sont qualifiés de globaux car ils traitent les espèces globalement, sans entrer dans le détail du comportement individuel des états excités, notamment des états métastables dont nous avons souligné l'importance. Ces schémas un peu anciens ont été utilisés pour le dimensionnement des boucliers thermiques car ils sont facilement implantables dans des codes aérodynamiques de type Navier-Stokes. Les plus connus sont dus à Dunn and Kang [64], Gupta *et al.* [79] et Park [147]. Bien qu'ils continuent à être utilisés de nos jours, ces modèles font à présent l'objet d'un réexamen complet en raison de l'attention portée désormais aux états excités, mais également en raison des choix qui ont présidé à leur mise au point. Ces schémas sont en effet basés sur un scénario pensé a priori concernant les phénomènes ayant lieu lors de la traversée d'un front de choc, les validations de ces schémas résultant d'expériences réalisées en tube à choc. En termes cinétiques, le passage d'un front de choc et la recombinaison près d'une paroi ne sont pas symétriques de sorte qu'un schéma global décrivant de manière réaliste (donc validé par ces expériences en tube à choc) une situation de dissociation/ionisation ne décrit pas nécessairement avec autant d'efficacité une situation de recombinaison. L'étude "détaillée" de la chimie, en permettant l'analyse de la dynamique des états excités, permet de pallier ces limitations.

Les travaux de thèse relatés dans ce mémoire ont donc spécifiquement porté sur l'étude de la dynamique des états excités impliquée dans les plasmas d'entrée atmosphérique. Cette étude est basée sur le bilan d'une espèce atomique ou moléculaire notée X placée sur un niveau d'énergie excitée i . Dans le cas général, ce bilan résulte de l'influence des phénomènes de transport ainsi que des phénomènes collisionnels et radiatifs, ce que traduit l'équation :

$$\frac{\partial \rho_{X_i}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_{X_i} \vec{u} + \vec{J}_{X_i}) = \dot{\rho}_{X_{i,C}} + \dot{\rho}_{X_{i,R}} \quad (\text{I.2.1})$$

où ρ_{X_i} est la masse volumique de l'espèce X placée sur le niveau d'énergie excitée i . Dans cette équation où \vec{u} figure la vitesse, la densité de flux de X_i par diffusion est notée \vec{J}_{X_i} et les deux derniers termes du membre de droite prennent en compte respectivement l'influence des collisions et du rayonnement. L'influence relative des termes de transport et des termes collisionnels et radiatifs dépend en général du niveau d'excitation considéré et de la vitesse de l'écoulement : le nombre de Damkhöler [cf. équation (I.1.13)] est en effet variable selon le niveau d'excitation i à u fixée. Dans le cas où la vitesse est faible donc lorsque le temps caractéristique aérodynamique τ_A est grand face au temps caractéristique

chimique τ_C , les échanges radiatifs peuvent être suffisamment intenses pour empêcher l'équilibre du plasma bien que Da soit grand devant l'unité. Dans ce cas, il est nécessaire de résoudre l'équation (I.2.1) en conservant les termes collisionnels et radiatifs. Selon la valeur de u et selon l'état d'excitation i considéré, les termes de transport peuvent être ou non conservés.

Assez peu de travaux ont jusque-là porté sur la dynamique des états excités. Nous pouvons identifier **4** centres d'activité sur ce thème :

1. **Russie** : le principal institut où de telles études sont développées est l'*Institute for Problems in Mechanics* (IPM) avec l'équipe de S.T. Surzhikov,
2. **Etats-Unis** : le principal institut concerné est le *NASA Ames Research Center* avec l'équipe de R.L. Jaffe,
3. **Italie** : l'institut concerné est l'*université de Bari* avec l'équipe de M. Capitelli,
4. **France** : les laboratoires concernés sont *EM2C de l'Ecole Centrale de Paris* (A. Bourdon et C.O. Laux) et le *CORIA*.

Les travaux les plus avancés ont été jusque-là réalisés à l'université de Bari dans l'équipe de M. Capitelli où le passage d'un choc dans les mélanges H₂-He a été modélisé :

- dans l'hypothèse de Rankine-Hugoniot,
- en prenant en compte explicitement les états vibrationnels de H₂ et les états excités électroniques des molécules et des atomes,
- en intégrant les échanges radiatifs et
- en couplant le tout avec l'équation de Boltzmann, les électrons n'étant pas maxwelliens

dans le cadre des entrées dans l'atmosphère de Jupiter [56]. Ce travail, très impressionnant, s'apparente davantage à une simulation qu'à une modélisation. Les études portant sur les autres types d'entrée comme celle dans l'atmosphère de la Terre ou de Mars ne peuvent actuellement atteindre un tel degré de perfectionnement en raison du nombre de données élémentaires requises. H₂ et He ont en effet la vertu d'être des espèces se prêtant particulièrement bien à l'utilisation de méthodes de calcul quantiques non approchées et par conséquent de faire partie des espèces les plus étudiées jusque-là. Les données relatives aux espèces concernées par les entrées martiennes ou terrestres sont encore très fragmentaires. Néanmoins, l'évolution des travaux de recherche dans les quatre centres d'activité listés précédemment montre clairement que l'orientation choisie est la même, à savoir le passage progressif d'une phase de modélisation à une phase de simulation.

Le CORIA participe à cette évolution. Dans ce contexte, le but des travaux de thèse relatés dans ce mémoire a été de construire de manière exhaustive les termes collisionnels et radiatifs $\dot{\rho}_{X_{i,C}}$ et $\dot{\rho}_{X_{i,R}}$ de l'équation de bilan (I.2.1) dans le cas des deux situations de référence que constituent les entrées atmosphériques terrestre et martienne. L'élaboration de deux **modèles collisionnels-radiatifs (CR)** a donc été menée :

- **CoRaM-AIR** concerne les entrées atmosphériques terrestres et
- **CoRaM-MARS** concerne les entrées atmosphériques martiennes.

L'élaboration de ces modèles CR, relatée dans la partie II, a nécessité une étude bibliographique minutieuse et un certain nombre de déterminations annexes afin de rendre compatibles ces données avec le parti pris que nous avons adopté. La dissociation est en effet fortement dépendante de la dynamique propre de l'excitation vibrationnelle : nous avons donc choisi d'être "**vibrationnel spécifique**" sur les états fondamentaux électroniques des principales molécules impliquées, autrement dit de transporter de manière indépendante les molécules placées sur ces niveaux vibrationnels [on peut donc avoir $i \equiv X, v$ dans l'équation (I.2.1), où X figure l'état fondamental électronique]. Peu de données sont disponibles de ce point de vue dans la littérature : un traitement spécifique a donc été mis en place afin d'estimer les données élémentaires requises. Cette partie II décrit également les résultats mis en évidence dans plusieurs cas de situations d'entrée où l'équation de bilan (I.2.1) peut être simplifiée du point de vue du transport. La question de l'influence du rayonnement sur la cinétique est souvent posée. Dans cette partie II, cette question est abordée.

La simplification du transport dans l'équation de bilan (I.2.1) nécessaire pour l'implémentation des modèles CR CoRaM-AIR et CoRaM-MARS réalisée dans la partie II nécessite des conditions particulières pour les distributions de température et de pression derrière le front de choc. Souhaitant étudier une situation moins restrictive où la cinétique est couplée à l'aérodynamique de manière générale, nous avons choisi de réduire le modèle CR CoRaM-AIR à ses espèces azotées et de tester l'ensemble dans des conditions hypersoniques très variables du point de vue nombre de Mach. Ce schéma cinétique simplifié constitue un troisième modèle collisionnel-radiatif mis au point dans ces travaux de thèse et a été baptisé **CoRaM-N₂**. L'étude de son couplage avec l'aérodynamique dans des écoulements hypersoniques de tube à choc fait l'objet de la partie III.

Enfin, afin d'alimenter en données récentes les schémas cinétiques utilisés dans les codes aérodynamiques, nous avons déterminé les taux globaux relatifs aux processus suivants :

- l'ionisation et la recombinaison du Carbone, de l'Azote, de l'Oxygène et de l'Argon par impact électronique et
- la dissociation et la recombinaison de N₂, O₂ et CO₂ par impact atomique et moléculaire.

Ces déterminations font l'objet de la partie IV.

Les travaux ainsi présentés ouvrent un certain nombre de perspectives. Après une conclusion rappelant les principaux enseignements tirés de ces travaux, ces perspectives sont présentées en fin de mémoire.

Deuxième partie

Modèles collisionnels-radiatifs électroniques et vibrationnels spécifiques

Chapitre II.1

CR pour les entrées terrestres - CoRaM-AIR

II.1.1 Espèces impliquées, base de données

Le modèle pour l'air que nous avons élaboré au cours de cette thèse (**CoRaM-AIR**) est essentiellement basé sur le précédent modèle (électronique spécifique) développé par Bultel *et al.* en 2006 [38]. Il s'en distingue par :

- l'implantation des niveaux vibrationnels sur les états fondamentaux électroniques des molécules neutres qui le rend ainsi *électronique et vibrationnel* spécifiques,
- l'implantation de l'Argon dont la cinétique a été étudiée par Bultel *et al.* en 2002 [40].

CoRaM-AIR prend donc en compte douze espèces chimiques auxquelles s'ajoutent les électrons : N₂, O₂, NO, N, O, Ar, N₂⁺, O₂⁺, NO⁺, N⁺, O⁺, Ar⁺ et e⁻. Les calculs d'équilibre effectués dans les conditions de pression et de température d'entrée atmosphérique montrent en effet que ces espèces sont en densités importantes. La TABLE II.1.1 liste les différents niveaux électroniques et vibrationnels pris en compte. L'annexe A en donne les caractéristiques. Au total, le modèle intègre 829 niveaux électroniques et 169 niveaux vibrationnels différents.

Pour chaque molécule, un nombre maximal d'états (47 au total) a été rétenu conformément aux critères suivants :

- les données spectroscopiques sont connues avec une précision suffisante,
- les données cinétiques en rapport sont disponibles ou peuvent être raisonnablement estimées,
- l'énergie d'excitation électronique est modérée et compatible avec les niveaux d'énergie des plasmas de rentrée concernés. Les niveaux très excités sont en effet peu peuplés et contribuent donc faiblement à la cinétique du mélange. De plus, la réabsorption du rayonnement émis à partir de ces niveaux est très importante du fait des énergies des photons impliqués (VUV-UV).

Concernant les atomes, tous les niveaux électroniques (758 au total) proviennent de la base de données du NIST [177]. Aucun niveau auto-ionisant n'a été pris en compte dans

Type	Espèces	Etats
Molécules	N ₂	$X^1\Sigma_g^+(v=0\rightarrow67)$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u^-$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $w^1\Delta_u$, $G^3\Delta_g$, $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$
	O ₂	$X^3\Sigma_g^-(v=0\rightarrow46)$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Sigma_u^-$, $f^1\Sigma_u^+$
	NO	$X^2\Pi(v=0\rightarrow53)$, $a^4\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$, $b^4\Sigma^-$, $C^2\Pi$, $D^2\Sigma^+$, $B'^2\Delta$, $E^2\Sigma^+$, $F^2\Delta$
	N ₂ ⁺	$X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$, $a^4\Sigma_u^+$, $D^2\Pi_g$, $C^2\Sigma_u^+$
Ions moléculaires	O ₂ ⁺	$X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$
	NO ⁺	$X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $W^3\Delta$, $b'^3\Sigma^-$, $A'^1\Sigma^+$, $W^1\Delta$, $A^1\Pi$
	Atomes	$^4S_{3/2}^o$, $^2D_{5/2}^o$, $^2D_{3/2}^o$, $^2P_{1/2}^o$... (total de 252 niveaux)
Ions atomiques	O	3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 ... (total de 127 niveaux)
	Ar	1S_0 , $^2[3/2]_2^o$, $^2[3/2]_1^o$, $^2[1/2]_0^o$... (total de 379 niveaux)
	N ⁺	3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 ... (total de 9 niveaux)
Ions atomiques	O ⁺	$^4S_{3/2}^o$, $^2D_{5/2}^o$, $^2D_{3/2}^o$, $^2P_{3/2}^o$... (total de 8 niveaux)
	Ar ⁺	$^2P_{3/2}^o$, $^2P_{1/2}^o$, $^2S_{1/2}$, $^4D_{7/2}$... (total de 7 niveaux)

TABLE II.1.1 – Liste des espèces et de leurs différents états pris en compte dans le modèle CR **CoRaM-Air**.

cette étude. De plus, les abaissements de potentiel d’ionisation des atomes ne sont pas considérés du fait des faibles valeurs de densité et de température électroniques observées. Griem [77] propose une expression de l’abaissement du potentiel d’ionisation tel que :

$$\Delta E_{ion} = 2 \left(\frac{e^2}{4 \pi \epsilon_0} \right)^{3/2} \sqrt{\frac{\pi n_e}{k_B T_e}} \quad (\text{II.1.1})$$

où :

- e est la charge élémentaire de l’électron ($e = 1,602 \cdot 10^{-19}$ C),
- ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,8542 \cdot 10^{-12}$ F m⁻¹),
- k_B la constante de Boltzmann ($k_B = 1,3806 \cdot 10^{-23}$ J K⁻¹),
- n_e et T_e respectivement la densité et la température électroniques.

Pour un plasma d’air à l’équilibre à la pression $p = 10^4$ Pa et à la température $T = T_e = 20000$ K, la densité électronique¹ est de $n_e = 1,8 \cdot 10^{22}$ m⁻³. Ainsi, par l’intermédiaire de l’expression (II.1.1), l’abaissement de potentiel pour ce plasma est égal à :

$$\Delta E_{ion} = 2,087 \cdot 10^{-11} \sqrt{\frac{n_e}{T_e}} = 0,0198 \text{ eV} \quad (\text{II.1.2})$$

Ce phénomène est donc totalement négligeable dans cette étude.

Les niveaux de température dans le domaine des rentrées atmosphériques restant modérés, seuls les premiers niveaux d’excitation électronique ont été considérés pour les ions (24 au total) dans la limite d’une douzaine d’électrons-volts de leur niveau fondamental.

Toutes les espèces présentées ici peuvent interagir par l’intermédiaire de processus élémentaires. Ces processus de natures très diverses sont présentés dans la section qui suit. **Les taux en rapport sont systématiquement exprimés en m³ s⁻¹ et la température T en K.**

1. Valeurs obtenues par le calcul d’équilibre développé en section II.1.2.j

II.1.2 Processus élémentaires collisionnels

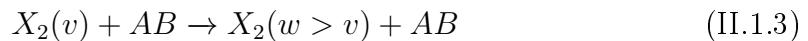
Nous discutons chaque processus élémentaire collisionnel implanté dans CoRaM-AIR. Pour chaque processus, un taux élémentaire est associé et présenté dans cette section. Si le partenaire de collision est un lourd, le taux concerné dépendra de T_A . Dans le cas d'une collision avec les électrons, il dépendra de T_e .

Rappelons que le modèle collisionnel-radiatif est *vibrationnel* spécifique uniquement sur les niveaux fondamentaux électroniques des molécules. Différents processus élémentaires vibrationnels sont pris en compte.

II.1.2.a Excitation vibrationnelle et dissociation

- **Processus VT_m**

Le processus VT_m correspond à une simple excitation vibrationnelle d'une molécule X_2 sur un niveau v par impact moléculaire. Ainsi, le partenaire de collision que nous noterons AB , transfère une partie de son énergie cinétique à la molécule X_2 en l'excitant vibrationnellement :



Généralement, il est admis que les collisions de type VT_m sont moyennement efficaces, ce qui conduit à faire l'hypothèse que ce processus est mono-quantum ($w = v + 1$). Cette hypothèse est bien sûr de moins en moins justifiée à mesure que la température augmente.

Il est habituel dans la littérature de présenter des processus vibrationnels superélastiques inverses à (II.1.3) ; nous adoptons ici la même approche. Ceci est équivalent sachant que les taux des processus inélastiques et superélastiques sont liés par un bilan détaillé (cf. section II.1.2.j page 75).

Le modèle CR prend en particulier en compte le processus de désexcitation vibrationnelle suivant :



Les taux élémentaires utilisés pour cette réaction sont issus des modèles **QCT** - *Quasi-Classical Calculations* développés par Billing *et al.* [23, 24]. Ces taux sont en très bon accord avec l'expérience. Ils ont par la suite été extrapolés par Armenise *et al.* [8] selon l'expression :

$$k_{v \rightarrow v-1} = v k_{1 \rightarrow 0} \exp [\delta_{VT}(v - 1)] \quad (\text{II.1.5})$$

où

$$k_{1 \rightarrow 0} = 10^{-6} \exp \left(-3,24093 - 140,69597 \frac{1}{T^{0,2}} \right)$$

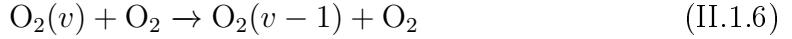
et

$$\delta_{VT} = 0,26679 - 6,99237 \cdot 10^{-5} T + 4,70073 \cdot 10^{-9} T^2$$

Ces taux vibrationnels ont été utilisés pour des températures inférieures à 8000 K. Au delà de cette température, le terme δ_{VT} diverge notamment quand le niveau vibrationnel v est élevé. Ainsi, quand $T > 8000$ K, nous avons décidé de geler le terme δ_{VT} tel que :

$$\delta_{VT}(T > 8000 \text{ K}) = \delta_{VT}(T = 8000 \text{ K})$$

D'autre part, les taux élémentaires de la réaction du type



proviennent une nouvelle fois des travaux de Billing *et al.* [23, 25], extrapolés et interpolés ensuite par Capitelli *et al.* [42] selon l'expression :

$$k_{v \rightarrow v-1} = v a \exp[b(v-1)] \quad (\text{II.1.7})$$

avec

$$a = 10^{-6} T \left[1,8 \cdot 10^{12} \exp\left(\frac{122}{T^{1/3}}\right) \left(1 - \exp\left(-\frac{2273,7}{T}\right) \right) \right]^{-1}$$

et

$$b = \frac{2,99}{\sqrt{T}}$$

Nous avons aussi considéré les réactions :



et



Pour les processus (II.1.8) et (II.1.9), les taux élémentaires de désexcitation entre le premier niveau vibrationnel excité et le niveau fondamental proviennent de l'article de Starik *et al.* [168] tels que :

$$k_{1 \rightarrow 0} = 10^{-6} T^n \exp(a + bT^{-1/3} + cT^{-2/3} + dT^{1/3}) \quad (\text{II.1.10})$$

où :

$n = 1$; $a = -28,02$; $b = -132,0$; $c = d = 0$ pour le processus (II.1.8),

$n = 1$; $a = -6,62$; $b = -505,8$; $c = 1150,5$; $d = -0,32$ pour le processus (II.1.9).

Les taux élémentaires $k_{v \rightarrow v-1}$ des réactions (II.1.8) et (II.1.9) peuvent être obtenus à partir du taux $k_{1 \rightarrow 0}$ par l'équation :

$$k_{v \rightarrow v-1} \approx k_{1 \rightarrow 0} Z^v \exp(v \delta_{VT}) \quad (\text{II.1.11})$$

On trouvera dans l'ouvrage de Capitelli *et al.* [44] page 107, les expressions des paramètres Z^v et δ_{VT} permettant le calcul de $k_{v \rightarrow v-1}$ par (II.1.11).

Enfin, nous avons considéré la réaction :



dont on trouvera dans l'article de Chiroux de Gavelle de Roany *et al.* [54] le calcul du taux élémentaire sous la forme :

$$k_{v \rightarrow v-1} = P_{ij}^0 \frac{v}{1 - x_e} F_{ij}^{v,v-1}(\lambda_{ij}^{v,v-1}) \quad (\text{II.1.13})$$

où x_e correspond à l'anharmonicité de la molécule considérée et le paramètre P_{ij}^0 et la fonction $F_{ij}^{v,v-1}(\lambda_{ij}^{v,v-1})$ sont relatifs à la collision NO-NO.

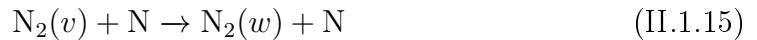
- **Processus VT_a**

Le processus VT_a correspond à une simple excitation vibrationnelle d'une molécule X_2 sur un niveau v , mais par impact atomique. Ainsi, le partenaire de collision que nous noterons A , transfère une partie de son énergie cinétique à la molécule X_2 en l'excitant vibrationnellement :



L'excitation vibrationnelle par impact atomique est plus efficace que par impact moléculaire. L'atome compte en effet moins de modes internes de stockage qu'une molécule et a donc une plus forte probabilité de transférer son énergie cinétique. Ainsi, un processus multi-quanta est plus probable pour le processus VT_a . Du point de vue de la cinétique, les processus VT_a et VT_m permettent à la distribution vibrationnelle de la molécule de tendre vers une distribution de type Boltzmann, à la température du partenaire de collision.

Les réactions suivantes ont donc été considérées :



et



où les taux élémentaires proviennent directement de calculs **QCT** issus des travaux de Esposito *et al.* Les interpolations sous forme analytique peuvent ainsi être obtenues dans l'article [66] pour l'Azote et l'article [67] pour l'Oxygène.

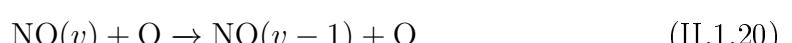
De plus, la réaction :



est prise en compte. L'expression des taux élémentaires pour cette réaction provient des travaux de Capitelli *et al.* [42], basé sur les données de Billing [23] :

$$k_{v \rightarrow v-1} = 5 \cdot 10^{-18} v \exp\left(\frac{1,58}{\sqrt{T}}(v-1)\right) \exp\left(-\frac{128}{\sqrt{T}}\right) \quad (\text{II.1.18})$$

Enfin, les réactions suivantes ont été considérées :



et



où le taux élémentaire entre le premier niveau excité et le niveau fondamental est donné dans l'article de Starik *et al.* [168] :

$$k_{1 \rightarrow 0} = 10^{-6} T \exp(-28,87 - 111,0 T^{-1/3}) \quad (\text{II.1.22})$$

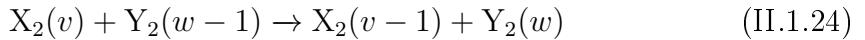
pour la réaction (II.1.19),

$$k_{1 \rightarrow 0} = 10^{-6} T \exp(-26,30 - 84,54 T^{-1/3} + 101,5 T^{-2/3} - 0,09345 T^{1/3}) \quad (\text{II.1.23})$$

pour les réactions (II.1.20) et (II.1.21). Pour obtenir le taux élémentaire $k_{v,v-1}$ des réactions (II.1.19), (II.1.20) et (II.1.21), l'équation (II.1.11) page 40 a été utilisée.

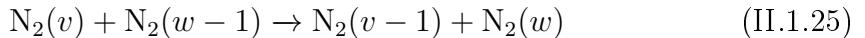
• Processus VV

Soient deux molécules X_2 et Y_2 sur les niveaux vibrationnels respectifs v et $w-1$. Elles peuvent transférer leur énergie de vibration selon le processus VV :



Généralement, seul un quantum d'énergie est perdu par X_2 et gagné par Y_2 . Les processus VV sont plutôt efficaces à basse température lorsque v et w sont faibles et permettent à la distribution vibrationnelle de tendre vers une distribution de Boltzmann.

Le modèle prend en compte la réaction suivante :



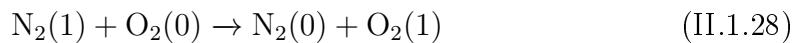
où l'expression du taux élémentaire est donné par Armenise *et al.* [8] :

$$k_{v \rightarrow v-1}^{w-1 \rightarrow w} = 2,5 \cdot 10^{-20} v w \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \exp(-\delta_{VV} |(v-1) - (w-1)|) \times (1,5 - 0,5 \exp(-\delta_{VV} |(v-1) - (w-1)|)) \quad (\text{II.1.26})$$

avec

$$\delta_{VV} = \frac{6,8}{\sqrt{T}} \quad (\text{II.1.27})$$

Les réactions suivantes ont aussi été considérées :



et



dont les taux élémentaires $k_{1 \rightarrow 0}^{0 \rightarrow 1}$ sont dûs à Starik *et al.* [168] et se présentent sous la forme :

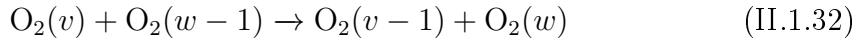
$$k_{1 \rightarrow 0}^{0 \rightarrow 1} = 10^{-6} T \exp(-27,54 - 200,84 T^{-1/3} + 556,32 T^{-2/3}) \quad (\text{II.1.30})$$

pour le processus (II.1.28) et

$$k_{1 \rightarrow 0}^{0 \rightarrow 1} = 10^{-6} T \exp(-37,38 + 18,63 T^{-1/3} - 309,29 T^{-2/3}) \quad (\text{II.1.31})$$

pour le processus (II.1.29).

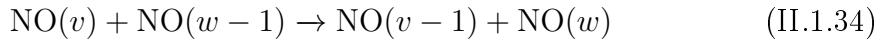
Concernant l'Oxygène, nous avons considéré la réaction :



La forme analytique du taux élémentaire associé à cette réaction est issus des travaux de Capitelli *et al.* [42], résultant d'une interpolation et d'une extrapolation des valeurs obtenues par Billing et Kolesnick [25] :

$$k_{v \rightarrow v-1}^{w-1 \rightarrow w} = 2,8 \cdot 10^{-24} v w T^{3/2} \exp\left[\frac{2,4}{\sqrt{T}}((v-1)-(w-1))\right] \quad (\text{II.1.33})$$

Enfin, le processus VV faisant intervenir deux molécules de NO :



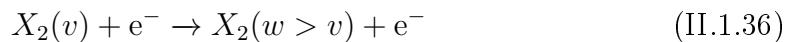
a été implanté. On trouvera dans l'article de Chiroux de Gavelle de Roany *et al.* [54] l'expression des taux élémentaires sous la forme :

$$k_{v \rightarrow v-1}^{w-1 \rightarrow w} = Z_{ij} (S_{v \rightarrow v-1}^{w-1 \rightarrow w} + L_{v \rightarrow v-1}^{w-1 \rightarrow w}) \exp\left(-\frac{\Delta E}{2 k_B T}\right) \quad (\text{II.1.35})$$

où Z_{ij} , $S_{v \rightarrow v-1}^{w-1 \rightarrow w}$ et $L_{v \rightarrow v-1}^{w-1 \rightarrow w}$ sont des paramètres relatifs à la réaction étudiée. ΔE correspond au seuil de la réaction.

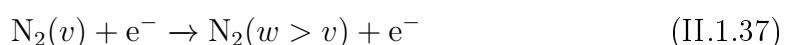
• Processus V_e

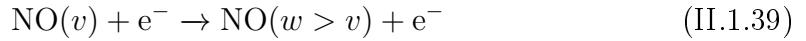
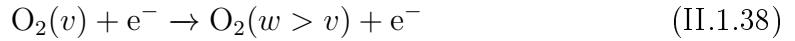
Le processus V_e correspond à l'excitation vibrationnelle d'une molécule X_2 sur un niveau v où le partenaire de collision est un électron :



L'électron est le partenaire de collision le plus efficace concernant l'excitation vibrationnelle d'une molécule du fait de sa faible masse. C'est d'ailleurs pour cela qu'un très bon couplage est souvent observé expérimentalement ou dans des codes de cinétique entre la température électronique et la température de vibration. L'hypothèse multi-quanta est donc parfaitement justifiée.

Les réactions faisant intervenir N_2 , O_2 et NO telles que :



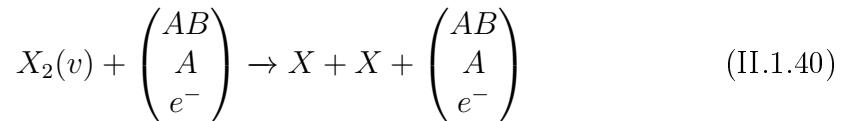


ont donc été implantées. Les taux élémentaires utilisés dans ce travail sont issus de récents résultats obtenus par Laporta *et al.* [104, 106, 107] par une approche quantique basée sur le modèle du potentiel complexe local et sur l'approche de la matrice R.

Les taux élémentaires nous ont été aimablement communiqués par V. Laporta. Les données ont été interpolées sous forme de taux Arrhénius modifiés et ont été implantées dans le modèle. Elles ne sont pas reproduites ici en raison du nombre important de transitions considérées.

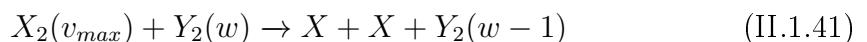
- **Processus de dissociation DVT_m , DVT_a , DVV et DV_e**

Une molécule X_2 sur un niveau v peut être dissociée selon le processus :



On parlera de processus DVT_m si le partenaire de collision est une molécule AB , DVT_a si le partenaire de collision est un atome A et DV_e si le partenaire est un électron e^- . En fonction des processus et des données de base, la dissociation peut s'effectuer soit par tous les niveaux vibrationnels (transition multi-quanta), soit par le dernier niveau vibrationnel (transition mono-quantum).

Par transfert d'excitation, il est par ailleurs possible de dissocier la molécule X_2 selon le processus :



La dissociation ainsi réalisée s'effectue donc uniquement par le dernier niveau vibrationnel v_{max} et sera notée DVV .

En ce qui concerne les réactions :



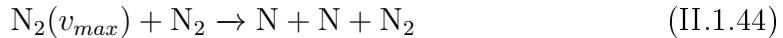
et



les taux élémentaires de dissociation ont été directement calculés par Esposito *et al.* [66, 67] par la méthode **QCT** et ont été utilisés dans ce travail.

Pour les autres réactions faisant intervenir une molécule ou un atome, nous avons fait l'hypothèse que la dissociation correspond à une simple excitation vibrationnelle sur un niveau virtuel $v_{max}+1$ où l'énergie $E_{v_{max}+1}$ est égale à la limite de dissociation de la molécule, communément notée D_e .

Si par exemple nous considérons la réaction,

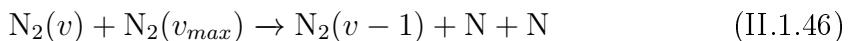


le taux élémentaire de dissociation est donc calculé à partir du taux élémentaire (II.1.5) page 39 tel que :

$$k_{v_{max} \rightarrow D} \equiv k_{v_{max} \rightarrow v_{max}+1} = (v_{max} + 1) k_{1 \rightarrow 0} \exp [\delta_{VT} v_{max}] \exp \left(-\frac{D_e - E_{v_{max}}}{k_B T} \right) \quad (\text{II.1.45})$$

par application du principe du bilan détaillé.

Si en revanche nous considérons la réaction :



le taux élémentaire de dissociation associé à cette réaction est calculé à partir du taux élémentaire (II.1.26) page 42 tel que :

$$\begin{aligned} k_{v \rightarrow v-1}^{v_{max} \rightarrow D} &\equiv k_{v \rightarrow v-1}^{v_{max} \rightarrow v_{max}+1} \\ &= 2,5 \cdot 10^{-20} v (v_{max} + 1) \left(\frac{T}{300} \right)^{3/2} \exp (-\delta_{VV} |(v-1) - v_{max}|) \quad (\text{II.1.47}) \\ &\times (1,5 - 0,5 \exp (-\delta_{VV} |(v-1) - v_{max}|)) \end{aligned}$$

Enfin, pour le processus de dissociation DV_e à partir d'un niveau vibrationnel v quelconque, nous avons fait l'hypothèse que le taux élémentaire de dissociation $k_{v \rightarrow D}$ est égal au taux d'excitation vibrationnel $k_{v \rightarrow v_{max}}$ déterminé par Laporta *et al.* L'écart énergétique entre le dernier niveau vibrationnel et la limite de dissociation étant en effet très faible, les taux $k_{v \rightarrow v_{max}}$ et $k_{v \rightarrow D}$ sont donc très proches.

- Procédure de redistribution vibrationnelle à partir d'un taux de réaction électronique spécifique**

Tous les taux élémentaires précédents implantés dans le modèle collisionnel-radiatif CoRaM-AIR sont *vibrationnels* spécifiques, en ce sens que chaque taux élémentaire est associé à un niveau vibrationnel v précis et non à un groupe de niveau. Les taux sont calculés par différentes approches : classique, semi-classique ou quantique. Un travail bibliographique important a du être réalisé afin de les rassembler.

A l'heure actuelle, les taux élémentaires vibrationnels ne sont pas ou peu connus pour un nombre non négligeable de processus faisant intervenir les états fondamentaux électroniques. Une solution a donc du être trouvée afin d'obtenir des taux élémentaires vibrationnels pour tous les processus où les données sont inexistantes et où les niveaux fondamentaux électroniques des molécules interviennent. La solution la plus intéressante a consisté à redistribuer vibrationnellement un taux global pour en déduire des taux élémentaires *vibrationnels* spécifiques. Voici la procédure que nous avons adoptée.

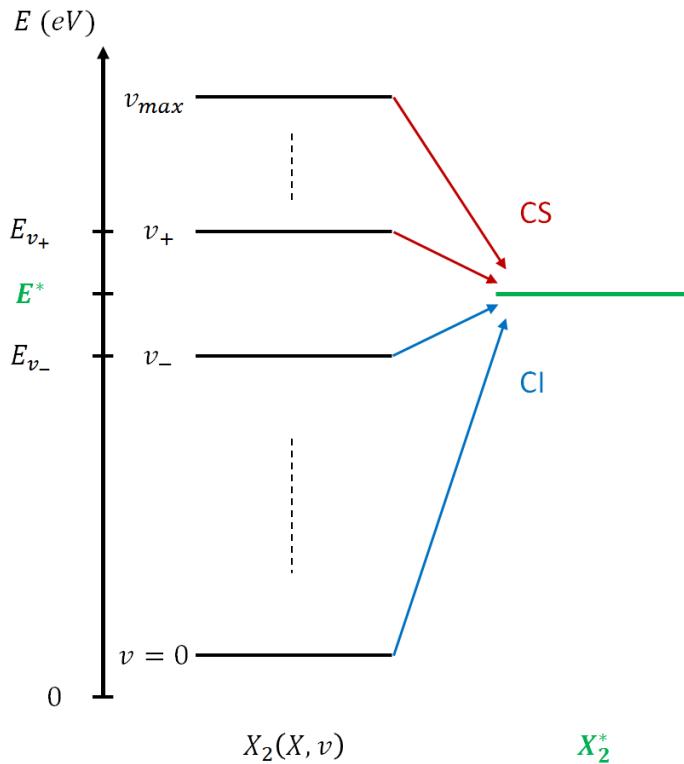


FIGURE II.1.1 – Procédure de redistribution vibrationnelle à partir d’un taux de réaction électronique spécifique. Diagramme d’énergie illustrant le processus (II.1.49) pouvant être inélastique (CI) si $0 \leq v \leq v_-$, ou superélastique si $v_+ \leq v \leq v_{max}$.

Prenons le cas où le taux de réaction électronique spécifique est connu pour un processus où le niveau fondamental électronique est en réactif :



où k est le taux électronique spécifique et X_2^* , une molécule électroniquement excitée. Par la procédure de redistribution vibrationnelle, nous souhaitons donc obtenir :



où k_v est le taux élémentaire vibrationnel associé au niveau v .

Définissons E^* , l’énergie du niveau électronique excité de la molécule X_2^* et E_v l’énergie du niveau v de la molécule X_2 . En fonction des valeurs de E^* et E_v , les transitions de la réaction (II.1.49) peuvent être de différentes natures. Analysons avec attention la FIGURE II.1.1 : pour tous les niveaux vibrationnels possédant une énergie inférieure à E^* ($0 \leq v \leq v_-$), la transition résulte d’une collision de type inélastique (noté CI). Cette transition comporte donc un seuil puisque le partenaire de collision doit avoir suffisamment d’énergie pour que la transition ait lieu. En revanche, pour les niveaux vibrationnels possédant une énergie supérieure à E^* , ($v_+ \leq v \leq v_{max}$), la transition résulte d’une collision de type superélastique (noté CS). Cette transition ne possède pas de seuil et se produit en restituant de l’énergie sous forme cinétique.

Supposons que le taux k du processus global (II.1.48) soit donné sous la forme Arrhénius modifiée :

$$k = A T^\alpha \exp\left(-\frac{B}{T}\right) \quad (\text{II.1.50})$$

où A , B et α sont des paramètres déterminés expérimentalement ou par des modèles théoriques.

Dans le cas d'une collision inélastique (cf. FIGURE II.1.1), nous faisons l'hypothèse que le taux élémentaire *vibrationnel* spécifique s'écrit sous la forme standard :

$$k_v = A_v T^\alpha \exp\left(-\frac{E^* - E_v}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.51})$$

avec

$$A_v = b \frac{E^* - E_v}{E^* - E_{v_-}} \quad (\text{II.1.52})$$

Dans le cas d'une collision superélastique (cf. FIGURE II.1.1), nous faisons l'hypothèse que le taux élémentaire *vibrationnel* spécifique s'écrit sous la forme standard :

$$k_v = B_v T^\alpha \quad (\text{II.1.53})$$

avec

$$B_v = b \frac{E_{v_+} - E^*}{E_v - E^*} \quad (\text{II.1.54})$$

Le paramètre b est donc la seule inconnue permettant le calcul du taux élémentaire *vibrationnel* spécifique [équations (II.1.51) et (II.1.53)] dans le cas où la collision est de nature inélastique ou superélastique.

En faisant une analogie entre la variation temporelle de la densité de $X_2(X)$ et de $X_2(X, v)$, il est possible d'établir une relation entre les taux *électronique* et *vibrationnel* spécifique sous la forme :

$$k = \sum_v k_v \frac{[X_2(X, v)]}{[X_2(X)]} \quad (\text{II.1.55})$$

En faisant l'hypothèse que la distribution vibrationnelle suit une distribution de type Boltzmann, nous obtenons :

$$k = \sum_v k_v \frac{\exp\left(-\frac{E_v - E_0}{k_B T}\right)}{Z_v} \quad (\text{II.1.56})$$

où Z_v est la fonction de partition vibrationnelle.

La procédure précédente est calquée sur celle utilisée par certains auteurs (notamment Macheret et Adamovich [121], Lino da Silva *et al.* [115] et Esposito *et al.*

[66, 67]) pour déterminer un taux global de dissociation à partir des taux élémentaires de dissociation dépendant du niveau vibrationnel et permet de capturer l'ordre de grandeur. Il s'agit donc d'une estimation approchée des taux élémentaires qui ne saurait remplacer un calcul direct ou une donnée expérimentale.

En combinant les équations (II.1.50), (II.1.51), (II.1.53) et (II.1.56), b peut être déterminé par :

$$b = \frac{A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) Z_v}{\left[\sum_{v_-}^{v_-} \frac{E^* - E_v}{E^* - E_{v_-}} \exp\left(-\frac{E^* - E_v}{k_B T}\right) + \sum_{v_+}^{v_{max}} \frac{E_{v_+} - E^*}{E_v - E^*} \right] \exp\left(-\frac{E_v - E_0}{k_B T}\right)} \quad (\text{II.1.57})$$

Prenons maintenant le cas où le taux de réaction *électronique* spécifique est connu pour un processus où le niveau fondamental électronique est en produit :



où k est une nouvelle fois exprimé sous la forme Arrhénius modifiée.

Par la procédure de redistribution vibrationnelle, nous souhaitons donc obtenir :



Analysons désormais la FIGURE II.1.2 : contrairement au cas de la FIGURE II.1.1, pour les niveaux vibrationnels possédant une énergie inférieure à E^* ($0 \leq v \leq v_-$), la transition résulte d'une collision de type superélastique (noté CS). Pour les niveaux vibrationnels possédant une énergie supérieure à E^* , ($v_+ \leq v \leq v_{max}$), la transition résulte d'une collision de type inélastique (noté CI).

Dans le cas d'une collision inélastique (cf. FIGURE II.1.2), le taux élémentaire *vibrationnel* spécifique s'écrit dorénavant sous la forme standard :

$$k_v = A_v T^\alpha \exp\left(-\frac{E_v - E^*}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.60})$$

avec

$$A_v = b \frac{E^* - E_v}{E^* - E_{v_+}} \quad (\text{II.1.61})$$

Dans le cas d'une collision superélastique (cf. FIGURE II.1.2), le taux élémentaire *vibrationnel* spécifique s'écrit sous la forme standard :

$$k_v = B_v T^\alpha \quad (\text{II.1.62})$$

avec

$$B_v = b \frac{E_{v_-} - E^*}{E_v - E^*} \quad (\text{II.1.63})$$

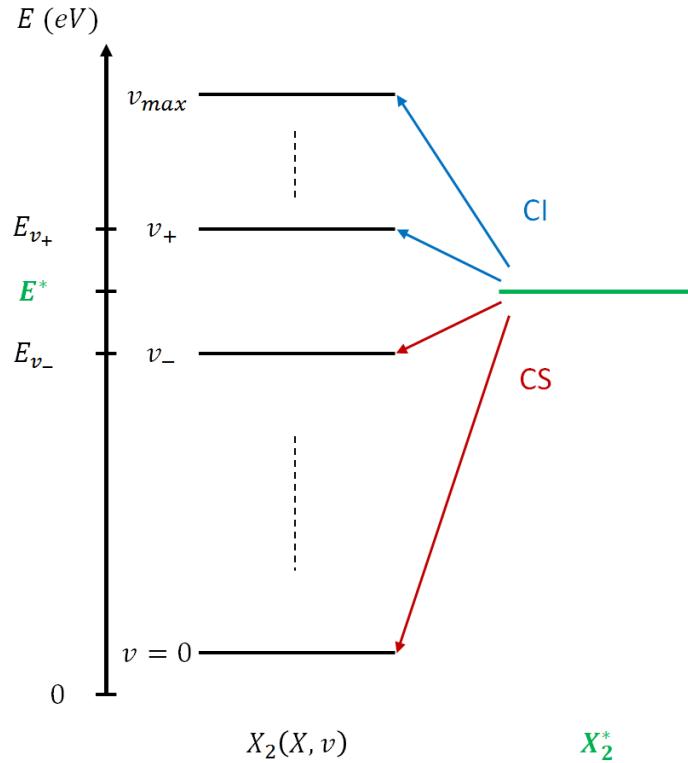


FIGURE II.1.2 – Procédure de redistribution vibrationnelle à partir d'un taux de réaction électronique spécifique. Diagramme d'énergie illustrant le processus (II.1.59) pouvant être superélastique (CS) si $0 \leq v \leq v_-$, ou inélastique si $v_+ \leq v \leq v_{max}$.

L'analogie entre la variation temporelle de la densité de $X_2(X)$ et de $X_2(X, v)$ permet d'établir la relation

$$k = \sum_v k_v \quad (\text{II.1.64})$$

entre les taux électronique et vibrationnel spécifique.

b peut être déterminé en combinant les équations (II.1.50), (II.1.60) et (II.1.62) tel que :

$$b = \frac{A \exp\left(-\frac{B}{T}\right)}{\sum_0^{v_-} \frac{E_{v_-} - E^*}{E_v - E^*} + \sum_{v_+}^{v_{max}} \frac{E^* - E_v}{E^* - E_{v_+}} \exp\left(-\frac{E_v - E^*}{k_B T}\right)} \quad (\text{II.1.65})$$

Prenons le dernier cas où le taux de réaction électronique spécifique est connu pour un processus où le niveau fondamental électronique est à la fois en réactif et en produit :



où k est exprimé sous la forme Arrhénius modifiée.

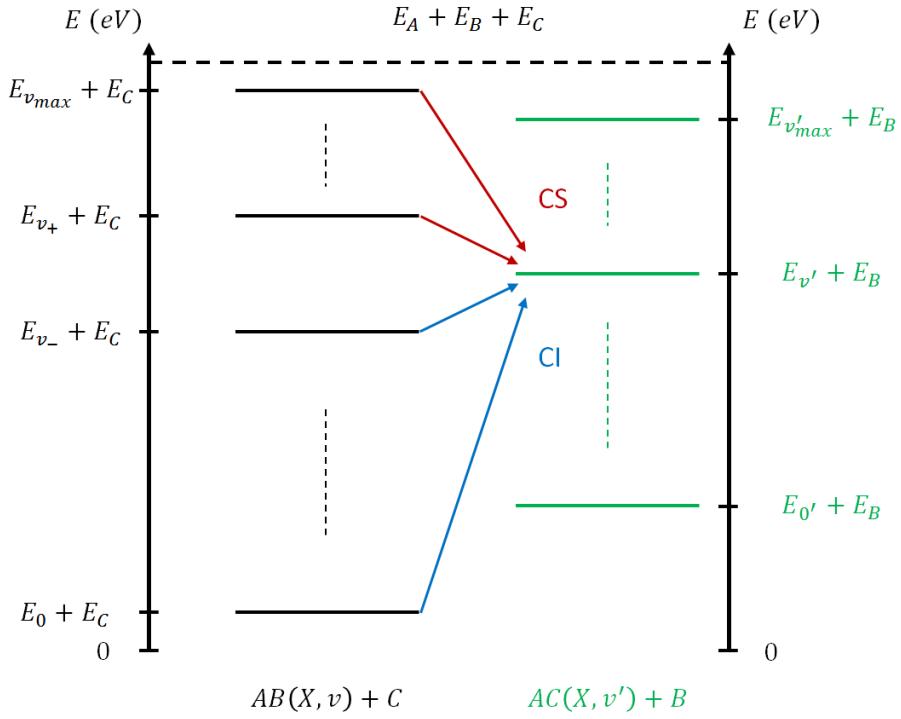
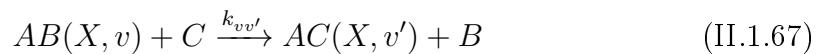


FIGURE II.1.3 – Procédure de redistribution vibrationnelle à partir d'un taux de réaction électronique spécifique. Diagramme d'énergie illustrant le processus (II.1.67) pouvant être inélastique (CS) si $E_v + E_C < E_{v'} + E_B$ ou superélastique si $E_v + E_C > E_{v'} + E_B$ pour un niveau v' fixé.

La procédure de redistribution vibrationnelle doit donc s'appliquer à la molécule AB et la molécule AC :



où $k_{vv'}$ est le taux élémentaire vibrationnel associé au niveau de départ v de AB et au niveau d'arrivée v' de AC

La FIGURE II.1.3 permet de comprendre davantage la procédure de redistribution pour ce dernier cas. Soient E_v et $E_{v'}$ les énergies respectives du niveau v de la molécule AB et du niveau v' de la molécule AC et E_B et E_C les énergies de formation des partenaires de collision B et C . Pour un niveau v' fixé, si $E_v + E_C < E_{v'} + E_B$, la transition résulte d'une collision de type inélastique. Cependant, si $E_v + E_C > E_{v'} + E_B$, la transition résulte d'une collision de type superélastique.

Dans le cas d'une collision inélastique (cf. FIGURE II.1.3), le taux élémentaire vibrationnel spécifique s'écrit dans ce cas sous la forme standard :

$$k_{vv'} = A_{vv'} T^\alpha \exp \left[-\frac{(E_{v'} + E_B) - (E_v + E_C)}{k_B T} \right] \quad (\text{II.1.68})$$

avec

$$\begin{aligned} A_{vv'} &= b \frac{(E_{v'} + E_B) - (E_v + E_C)}{(E_{v'} + E_B) - (E_{v_-} + E_C)} \\ &= b \Phi \end{aligned} \quad (\text{II.1.69})$$

Dans le cas d'une collision superélastique (cf. FIGURE II.1.3), le taux élémentaire *vibrationnel* spécifique s'écrit dans ce cas sous la forme standard :

$$k_{vv'} = B_{vv'} T^\alpha \quad (\text{II.1.70})$$

avec

$$\begin{aligned} B_{vv'} &= b \frac{(E_{v_+} + E_C) - (E_{v'} + E_B)}{(E_v + E_C) - (E_{v'} + E_B)} \\ &= b \Psi \end{aligned} \quad (\text{II.1.71})$$

Une analogie entre la variation temporelle de la densité de $AB(X)$ et de $AB(X, v)$, permet d'établir une relation entre les taux *électronique* et *vibrationnel* spécifique sous la forme :

$$k = \sum_{v'} \sum_v k_{vv'} \frac{[AB(X, v)]}{[AB(X)]} \quad (\text{II.1.72})$$

En faisant l'hypothèse que la distribution vibrationnelle suit une distribution de type Boltzmann, nous obtenons :

$$k = \sum_{v'} \sum_v k_{vv'} \frac{\exp\left(-\frac{E_v - E_0}{k_B T}\right)}{Z_v} \quad (\text{II.1.73})$$

En combinant les équations (II.1.50), (II.1.68), (II.1.70) et (II.1.73), b peut être déterminé tel que :

$$b = \frac{A \exp\left(-\frac{B}{T}\right) Z_v}{\sum_0^{v'_\text{max}} \left[\sum_0^{v_-} \Phi \exp\left(-\frac{(E_{v'} + E_B) - (E_v + E_C)}{k_B T}\right) \exp\left(-\frac{E_v - E_0}{k_B T}\right) + \sum_{v_+}^{v_\text{max}} \Psi \exp\left(-\frac{E_v - E_0}{k_B T}\right) \right]} \quad (\text{II.1.74})$$

II.1.2.b Excitation électronique moléculaire et ionisation

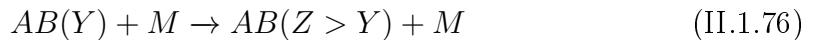
Compte tenu des niveaux de température importants observés dans une couche de choc, il n'est pas suffisant de prendre uniquement en considération des processus d'excitation vibrationnelle et de dissociation pour modéliser la chimie. En effet, les différentes entités chimiques présentes peuvent avoir suffisamment d'énergie, en l'occurrence sous forme cinétique, pour exciter électroniquement ou ioniser les molécules par collision. Le partenaire de collision peut être alors un **lourd** (molécule ou atome) ou un **électron**.

- **Processus par impact de lourds**

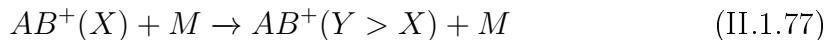
CoRaM-AIR est *vibrationnel* spécifique uniquement sur les niveaux électroniques fondamentaux de N₂, O₂ et NO. Ceux-ci peuvent se retrouver électroniquement excités à l'issue de processus collisionnels du type :



où M figure un lourd. La molécule AB excitée sur le niveau Y notée $AB(Y)$ peut elle même subir une collision du même type et se retrouver à nouveau excitée sur un niveau Z d'énergie supérieure :



Les ions moléculaires AB^+ peuvent également faire l'objet de collisions conduisant à leur excitation électronique selon le processus :

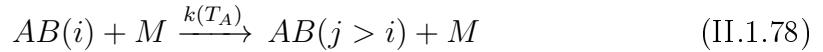


Les trois types de processus (II.1.75), (II.1.76) et (II.1.77) jouent un rôle important dans la cinétique car ils permettent l'excitation électronique des espèces moléculaires dans le cas où la température et la densité électronique sont modérés. Ils doivent donc être pris en compte.

La littérature souffre d'un important manque de données de base. A l'exception de quelques réactions reportées plus loin dans les TABLES II.1.2, II.1.3 et II.1.4, sections efficaces et taux en rapport restent inconnus. Nous avons donc procédé à un certain nombre d'hypothèses. Il n'existe à notre connaissance aucune donnée sur le processus (II.1.75). Mais parfois le taux pour l'ensemble du fondamental électronique existe. Nous avons ainsi utilisé dans ce cas de figure la procédure de redistribution vibrationnelle détaillée dans la section précédente.

Lorsque ce taux est inconnu, nous avons choisi de baser l'estimation du taux élémentaire du processus (II.1.75) sur une autre approche. Nous avons mené une étude transversale sur les caractéristiques des sections efficaces d'excitation électronique par impact de lourds mises en évidence expérimentalement ou théoriquement pour d'autres espèces et d'autres transitions. Nous avons basé cette étude transversale sur les articles [20, 61, 149] et cherché à exprimer le taux de la réaction écrite de

manière générale sous la forme :



en fonction de l'énergie d'excitation $E_j - E_i$ mise en jeu et du type de transition concerné (**optiquement autorisée** ou **interdite**).

La section efficace intégrée sur la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann mène au taux de réaction :

$$k(T_A) = \sqrt{\frac{8 k_B T_A}{\pi \mu}} A \frac{f_{ij}}{\Delta E^2} \frac{2 + x_{min}}{x_{min}} \exp(-x_{min}) \quad (\text{II.1.79})$$

avec :

- $A = 1,8 \cdot 10^{-58} \text{ m}^2 \text{ J}^2$,
- $\Delta E = E_j - E_i$,
- $x_{min} = \Delta E / (k_B T_A)$,
- $\mu = m_{AB} m_M / (m_{AB} + m_M)$, la masse réduite des partenaires de collision,
- f_{ij} la force d'oscillateur d'absorption $\begin{cases} f_{ij} = 10^{-1} & \text{pour une transition autorisée} \\ f_{ij} = 10^{-3} & \text{pour une transition interdite} \end{cases}$

Les niveaux vibrationnels considérés dans le processus II.1.75 appartenant au même niveau électronique (en l'occurrence le fondamental), nous avons supposé que le taux (II.1.79) pouvait être utilisé directement, l'influence du niveau vibrationnel de départ étant reportée dans l'énergie $E_j - E_i$ du seuil. Nous avons considéré que la précision apportée par ce taux est suffisante en ordre de grandeur et qu'il n'était dans ce cas pas indispensable de passer par la procédure de redistribution vibrationnelle.

Enfin, le taux (II.1.79) peut très bien être utilisé pour prendre en compte les réactions du type (II.1.76) et (II.1.77) puisqu'elles reviennent finalement à la réaction du type (II.1.78).

On trouvera dans les TABLES II.1.2, II.1.3 et II.1.4 toutes les transitions d'excitation électronique par impact de lourd prises en compte dans CoRaM-AIR. Pour chacune, les paramètres A , α et B du taux Arrhénius modifié $k = AT^\alpha \exp(-B/T)$ en rapport sont donnés ainsi que les références et le traitement des données de base qui en sont issues auquel nous avons procédé : T signifie que le taux était disponible, T→R que le taux a subi la procédure de redistribution vibrationnelle et enfin *Notre travail* signifie que le taux (II.1.79) a été utilisé.

Enfin, une molécule AB sur son niveau fondamental électronique X et sur un niveau v quelconque peut s'ioniser par impact de lourds selon le processus :



où Y figure un niveau électronique quelconque de l'ion moléculaire. Le taux II.1.79 a systématiquement été utilisé puisqu'il n'existe aucune donnée dans la littérature associée au processus (II.1.80).

La TABLE II.1.5 permet d'illustrer toutes les transitions prises en compte.

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,567.10^{-23}$	0,507	72737	Park [146] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \leftarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,000.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(W^3\Delta_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B'^3\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(a^1\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(w^1\Delta_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(G^3\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(E^3\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + O \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + O$	$5,400.10^{-19}$	0,507	72737	Park [146] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(W^3\Delta_u) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(B'^3\Sigma_u^-) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(a^1\Pi_g) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(w^1\Delta_u) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(G^3\Delta_g) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2(E^3\Sigma_g^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^4S) \leftarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + N(^4S)$	$2,000.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \leftarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,982.10^{-17}$	0,000	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + NO(X^2\Pi) \leftarrow N_2(B^3\Pi_g) + NO(X^2\Pi)$	$2,400.10^{-16}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N(^4S) \leftarrow N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S)$	$9,997.10^{-17}$	0,000	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \leftarrow N_2(C^3\Pi_u) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1,350.10^{-17}$	0,000	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T
$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(W^3\Delta_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,546.10^{-04}$	-2,309	34602	Park [146] T
$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \leftarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,900.10^{-19}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \leftarrow N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,305.10^{-17}$	0,000	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T
$N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S) \rightarrow N_2(W^3\Delta_u) + N(^4S)$	$3,888.10^{-15}$	0,051	5892	Park [146] T
$N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S) \rightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N(^4S)$	$3,305.10^{-17}$	0,000	12285	Kossyi <i>et al.</i> [96] T
$N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S) \leftarrow N_2(C^3\Pi_u) + N(^4S)$	$3,304.10^{-17}$	0,000	0	Kossyi [96] <i>et al.</i> T
$N_2(W^3\Delta_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2(B'^3\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,764.10^{-19}$	0,500	9291	Park [146] T
$N_2(W^3\Delta_u) + N(^4S) \rightarrow N_2(B'^3\Sigma_u^-) + N(^4S)$	$4,764.10^{-18}$	0,500	9291	Park [146] T
$N_2(a'^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \leftarrow N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$9,997.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,222.10^{-14}$	-0,176	18063	Park [146] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,000.10^{-14}$	-0,240	41634	Park [146] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u) + O$	$1,333.10^{-14}$	-0,071	17330	Park [146] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + O$	$8,317.10^{-15}$	-0,135	40902	Park [146] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + N \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u) + N$	$1,046.10^{-14}$	-0,042	17131	Park [146] T
$N_2^+(A^2\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(D^2\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,991.10^{-14}$	-0,173	66449	Park [146] T
$N_2^+(A^2\Pi_u) + O \rightarrow N_2^+(D^2\Pi_g) + O$	$1,639.10^{-14}$	-0,067	65716	Park [146] T

TABLE II.1.2 – Réactions d'excitation électronique de N_2 et N_2^+ par impact de lourds et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié associé exprimé en $m^3 s^{-1}$. **Le sens de la flèche indique le sens de la réaction pour lequel les paramètres sont donnés.** T signifie que le taux a été directement utilisé, T→R que le taux a subi la procédure de redistribution vibrationnelle et *Notre travail* que le taux (II.1.79) a été utilisé.

Réaction	A	α	B	Référence
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,079.10^{-28}$	0,500	11434	Park [146] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(A'^3\Delta_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(f^1\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$8,443.10^{-26}$	0,500	11434	Park [146] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi) \leftarrow O_2(a^1\Delta_g) + NO(X^2\Pi)$	$2,500.10^{-17}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P) \leftarrow O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P)$	$7,000.10^{-22}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + O \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + O \rightarrow O_2(c^1\Sigma_u^-) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + O \rightarrow O_2(A'^3\Delta_u) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + O \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + O \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + O \rightarrow O_2(f^1\Sigma_u^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + N$	$1,142.10^{-23}$	0,500	11434	Park [146] T→R
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \leftarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$5,666.10^{-24}$	1,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \leftarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$4,300.10^{-28}$	2,400	281	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O_2(a^1\Delta_g) + NO(X^2\Pi) \leftarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + NO(X^2\Pi)$	$6,000.10^{-20}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P) \leftarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$	$8,100.10^{-20}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$5,220.10^{-00}$	-3,140	73290	Park [146] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O \rightarrow O_2(c^1\Sigma_u^-) + O$	$1,595.10^{-09}$	-0,938	46510	Park [146] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \leftarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,006.10^{-19}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T

TABLE II.1.3 – Même chose que la TABLE II.1.2 mais pour O_2 .

Réaction	A	α	B	Référence
$NO(X^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(a^4\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,507.10^{-23}$	0,506	55751	Park [146] T→R
$NO(X^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,248.10^{-21}$	0,496	62913	Park [146] T→R
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(B^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(b^4\Sigma^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(C^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(D^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(B'^2\Delta) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(E^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(F^2\Delta) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi) + O \rightarrow NO(a^4\Pi) + O$	$7,046.10^{-18}$	0,506	55751	Park [146] T→R
$NO(X^2\Pi) + O \rightarrow NO(A^2\Sigma^+) + O$	$2,058.10^{-18}$	0,496	62912	Park [146] T→R
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO(B^2\Pi) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO(b^4\Sigma^-) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO(C^2\Pi) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO(D^2\Sigma^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO(B'^2\Delta) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO(E^2\Sigma^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO(F^2\Delta) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(a^4\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(B^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,782.10^{-19}$	0,500	10763	Park [146] T
$NO(a^4\Pi) + O \rightarrow NO(B^2\Pi) + O$	$2,504.10^{-18}$	0,500	10763	Park [146] T
$NO(B^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO(b^4\Sigma^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,037.10^{-19}$	0,499	3850	Park [146] T
$NO(B^2\Pi) + O \rightarrow NO(b^4\Sigma^-) + O$	$5,665.10^{-18}$	0,499	3850	Park [146] T

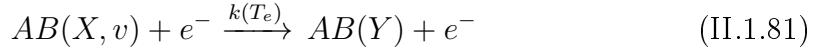
TABLE II.1.4 – Même chose que la TABLE II.1.2 mais pour NO.

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$N_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$O_2(X^3\Sigma_g^-, v) + O \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g) + O + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow NO^+(X^1\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$NO(X^2\Pi, v) + O \rightarrow NO^+(X^1\Sigma^+) + O + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)

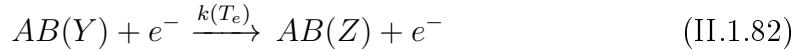
TABLE II.1.5 – Même chose que la TABLE II.1.2 mais pour l'ionisation de N_2 , O_2 et NO.

- **Processus par impact électronique**

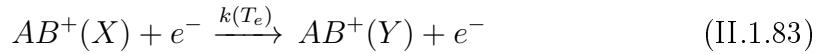
A l'image de l'excitation électronique par impact de lourd, les niveaux électroniques fondamentaux des molécules N₂, O₂ et NO peuvent être électroniquement excités par impact d'électron selon le processus :



La molécule AB excitée sur un niveau Y peut subir également une collision du même type et se trouver à nouveau excitée :



Les ions moléculaires AB^+ peuvent aussi être excités selon le processus :

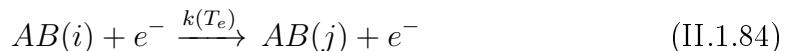


Comme pour l'excitation électronique par impact de lourd, il n'existe quasiment aucun taux référencé dans la littérature pour le processus (II.1.81). Nous pouvons néanmoins citer les travaux récents de Laux *et al.* [109] où le processus (II.1.81) a été implanté dans le cadre d'un modèle collisionnel-radiatif dédié à un plasma d'Azote ou encore les travaux de Chauveau *et al.* [49] dans le cadre de l'élaboration d'un modèle *vibrationnel* spécifique pour les plasmas d'air. Les travaux récents de Ristić *et al.* [159] sont aussi très intéressants puisque ces auteurs ont mesuré la section efficace d'excitation électronique de l'état CO($X, v = 0$) vers l'état excité CO($a, v = 0 \rightarrow 5$) par impact électronique.

Pour le processus (II.1.81), la procédure de redistribution vibrationnelle a été adoptée (section II.1.2.a page 45) dès lors qu'un taux global pour l'ensemble du fondamental électronique a pu être identifié dans la littérature.

Dans le cas où le taux des processus (II.1.81) (II.1.82) (II.1.83) est inconnu, nous avons une nouvelle fois estimé les taux élémentaires par une étude transversale sur les caractéristiques des sections efficaces d'excitation électronique par impact d'électron pour d'autres espèces et d'autres transitions. Cette étude s'est essentiellement basée sur les articles [37, 90, 157].

Soit la réaction suivante :



En fonction de l'énergie d'excitation $E_j - E_i$ mise en jeu et du type de transition (**optiquement autorisée** ou **interdite**), la section efficace intégrée sur la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann mène au taux de réaction :

$$k^I(T_e) = \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \sigma_{max} \frac{b x_{min} + 2}{b^3 (x_{max} - x_{min})} \exp(1 - x_{min}) \quad (\text{II.1.85})$$

si la transition est **interdite** avec :

- $\sigma_{max} = 2 \cdot 10^{-21} \text{ m}^2$,
- $x_{min} = \Delta E / (k_B T_e)$,
- $x_{max} = \epsilon_{max} / (k_B T_e)$ ($\epsilon_{max} = 1, 12 \Delta E + 5$ avec ϵ_{max} et ΔE exprimés en eV),
- $b = 1 + (x_{max} - x_{min})^{-1}$.

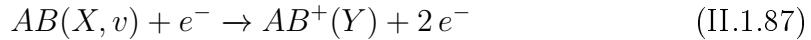
ou

$$k^A(T_e) = \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \sigma_{max} b \frac{(b+1) x_{min} + b + 2}{(b+1)^2} \exp(-x_{min}) \quad (\text{II.1.86})$$

si la transition est **autorisée** avec :

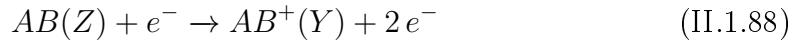
- $\sigma_{max} = 10^{-20} \exp[-(\Delta E/8, 83)^{4,445}]$ avec ΔE exprimé en eV,
- $x_{min} = \Delta E / (k_B T_e)$,
- $x_{max} = \epsilon_{max} / (k_B T_e)$ ($\epsilon_{max} = 50 (\Delta E/10)^{1,812}$ avec ϵ_{max} et ΔE exprimés en eV),
- $b = 2, 22 (x_{max} - x_{min})^{-1}$

Enfin, une molécule AB sur son niveau fondamental électronique X et sur un niveau vibrationnel v quelconque peut s'ioniser par impact électronique selon le processus :



où Y est un niveau électronique quelconque.

AB peut également être ionisé à partir d'un niveau électronique excité Z selon le processus :



On trouvera dans les TABLES II.1.6, II.1.7 et II.1.8 toutes les transitions prises en compte dans CoRaM-AIR pour l'excitation électronique par impact d'électron. Les TABLES II.1.9, II.1.10 et II.1.11 présentent quant à elles toutes les transitions prises en compte dans le modèle pour l'ionisation par impact d'électron. Pour toutes les TABLES, les paramètres A , α et B du taux Arrhénius modifié $k = AT^\alpha \exp(-B/T)$ en rapport sont donnés.

Les références et le traitement des données de base auquel nous avons procédé pour chaque transition sont également présentés : T signifie que le taux était disponible, T→R que le taux a subi la procédure de redistribution vibrationnelle, S→T→R signifie que la section efficace était uniquement disponible puis a été intégrée selon Maxwell-Boltzmann pour obtenir le taux qui par la suite a été redistribué sur tous les niveaux vibrationnels. Enfin *Notre travail* signifie l'emploi du taux (II.1.85) ou (II.1.86).

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) +e^-$	$2,233.10^{-18}$	0,717	71493	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) +e^-$	$3,977.10^{-16}$	0,280	85958	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(W^3\Delta_u) +e^-$	$1,063.10^{-18}$	0,843	85327	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(B'^3\Sigma_u^-) +e^-$	$1,430.10^{-17}$	0,492	95079	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(a'^1\Sigma_u^-) +e^-$	$6,802.10^{-19}$	0,788	98471	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(a^1\Pi_g) +e^-$	$2,305.10^{-17}$	0,529	99272	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(w^1\Delta_u) +e^-$	$9,319.10^{-17}$	0,330	103923	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(G^3\Delta_g) +e^-$	$4,960.10^{-14}$	-0,119	127901	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) +e^-$	$4,413.10^{-14}$	-0,111	129395	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2(E^3\Sigma_g^+) +e^-$	$1,562.10^{-20}$	0,907	137419	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) +e^-$	$6,470.10^{-19}$	1,250	9229	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) +e^-$	$2,850.10^{-15}$	0,280	46655	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) +e^-$	$1,150.10^{-09}$	-0,990	44385	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u) +e^-$	$8,700.10^{-20}$	1,460	8750	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) +e^-$	$1,520.10^{-16}$	0,750	33501	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(a^4\Sigma_u^+) +e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(D^2\Pi_g) +e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+) +e^-$	$6,580.10^{-15}$	0,410	85038	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(A^2\Pi_u)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) +e^-$	$2,350.10^{-21}$	1,800	11953	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(A^2\Pi_u)+e^- \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+) +e^-$	$1,320.10^{-13}$	0,110	78403	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+) +e^-$	$3,860.10^{-15}$	0,340	49623	Teulet <i>et al.</i> [173] T

TABLE II.1.6 – Réactions d'excitation électronique de N_2 et N_2^+ par impact électronique et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié. **S→T→R** signifie que la section efficace disponible dans la référence a été intégrée selon Maxwell-Boltzmann pour en déduire le taux, ensuite redistribué sur les niveaux vibrationnels.

Réaction	A	α	B	Référence
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) +e^-$	$6,200.10^{-16}$	-0,120	12499	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) +e^-$	$4,680.10^{-14}$	-0,520	20884	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2(c^1\Sigma_u^-) +e^-$	$2,622.10^{-18}$	0,472	47702	Park [145] S→T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-,v)+e^- \rightarrow O_2(A'^3\Delta_u) +e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) +e^-$	$1,640.10^{-09}$	-1,700	48941	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) +e^-$	$6,030.10^{-10}$	-1,510	70974	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-,v)+e^- \rightarrow O_2(f^1\Sigma_u^+) +e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) +e^-$	$1,770.10^{-16}$	0,180	9064	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) +e^-$	$1,330.10^{-07}$	-2,360	39700	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) +e^-$	$4,340.10^{-08}$	-2,090	61779	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) +e^-$	$1,170.10^{-07}$	-2,390	33034	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) +e^-$	$3,420.10^{-08}$	-2,090	54846	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) +e^-$	$1,150.10^{-16}$	0,030	21366	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(X^2\Pi_g)+e^- \rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u) +e^-$	$6,970.10^{-15}$	-0,150	40020	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(X^2\Pi_g)+e^- \rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u) +e^-$	$9,720.10^{-14}$	-0,610	52157	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(X^2\Pi_g)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-) +e^-$	$2,510.10^{-13}$	-0,400	65443	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(a^4\Pi_u)+e^- \rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u) +e^-$	$1,200.10^{-09}$	-1,530	15254	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(a^4\Pi_u)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-) +e^-$	$1,340.10^{-17}$	0,490	20324	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(A^2\Pi_u)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-) +e^-$	$1,310.10^{-17}$	0,440	10572	Teulet <i>et al.</i> [173] T

TABLE II.1.7 – Même chose que la TABLE II.1.6 mais pour O_2 et O_2^+ .

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(a^4\Pi) + e^-$	$3,082 \cdot 10^{-19}$	0,848	55564	Park [145] S→T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^-$	$2,750 \cdot 10^{-18}$	0,510	53387	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(B^2\Pi) + e^-$	$3,170 \cdot 10^{-17}$	0,360	58124	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(b^4\Sigma^-) + e^-$	$1,645 \cdot 10^{-17}$	0,369	75307	Park [145] S→T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(C^2\Pi) + e^-$	$1,030 \cdot 10^{-16}$	0,090	66321	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi, v) + e^- \rightarrow \text{NO}(D^2\Sigma^+) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(B'^2\Delta) + e^-$	$5,640 \cdot 10^{-13}$	-0,680	83493	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi, v) + e^- \rightarrow \text{NO}(E^2\Sigma^+) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(F^2\Delta) + e^-$	$7,300 \cdot 10^{-14}$	-0,700	83624	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}(B^2\Pi) + e^-$	$4,790 \cdot 10^{-14}$	-0,620	18839	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}(C^2\Pi) + e^-$	$2,720 \cdot 10^{-13}$	-0,800	15550	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}(B'^2\Delta) + e^-$	$1,060 \cdot 10^{-11}$	-1,290	26097	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}(F^2\Delta) + e^-$	$3,030 \cdot 10^{-10}$	-1,590	30403	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(C^2\Pi) + e^-$	$6,610 \cdot 10^{-15}$	-0,650	13463	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(B'^2\Delta) + e^-$	$1,430 \cdot 10^{-14}$	-0,440	19067	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(F^2\Delta) + e^-$	$1,870 \cdot 10^{-13}$	-1,200	16319	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(C^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(B'^2\Delta) + e^-$	$6,290 \cdot 10^{-11}$	-1,580	18650	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(C^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}(F^2\Delta) + e^-$	$1,030 \cdot 10^{-10}$	-1,530	18319	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B'^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}(F^2\Delta) + e^-$	$7,150 \cdot 10^{-15}$	-0,870	6408	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + e^-$	$5,280 \cdot 10^{-19}$	1,130	56955	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + e^-$	$6,490 \cdot 10^{-16}$	0,440	73870	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(W^3\Delta) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Sigma^-) + e^-$	$1,360 \cdot 10^{-15}$	0,350	81359	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A'^1\Sigma^+) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(W^1\Delta) + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + e^-$	$1,850 \cdot 10^{-16}$	0,370	94520	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + e^-$	$7,360 \cdot 10^{-21}$	1,110	7562	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Sigma^-) + e^-$	$7,790 \cdot 10^{-15}$	-0,230	25195	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + e^-$	$7,890 \cdot 10^{-14}$	-0,410	28865	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(b^3\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Sigma^-) + e^-$	$2,070 \cdot 10^{-18}$	0,520	11384	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(b^3\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + e^-$	$6,210 \cdot 10^{-12}$	-0,910	23616	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}^+(b^3\Sigma^-) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + e^-$	$3,920 \cdot 10^{-14}$	-0,470	11053	Teulet <i>et al.</i> [173] T

TABLE II.1.8 – Même chose que la TABLE II.1.6 mais pour NO et NO⁺.

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+2 e^-$	$2,750.10^{-19}$	1,500	17802	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$2,953.10^{-18}$	0,714	193623	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$3,817.10^{-19}$	0,822	216810	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(D^2\Pi_g)+2 e^-$	$1,888.10^{-18}$	0,603	255026	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$2,200.10^{-18}$	0,599	273610	Capitelli <i>et al.</i> [44] S→T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+2 e^-$	$5,480.10^{-22}$	1,430	93478	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$5,450.10^{-21}$	1,250	111483	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$6,030.10^{-24}$	1,770	122005	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$1,110.10^{-18}$	0,630	203146	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+2 e^-$	$1,600.10^{-19}$	1,000	87863	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$1,010.10^{-17}$	0,620	107537	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$1,270.10^{-21}$	1,360	113666	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$1,450.10^{-17}$	0,420	189136	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(C^3\Pi_u)+e^- \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+2 e^-$	$2,430.10^{-21}$	1,520	52847	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(C^3\Pi_u)+e^- \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$7,000.10^{-21}$	1,400	64345	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(C^3\Pi_u)+e^- \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$2,300.10^{-24}$	2,090	82523	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(C^3\Pi_u)+e^- \rightarrow N_2^+(C^2\Sigma_u^+)+2 e^-$	$7,900.10^{-24}$	1,840	142103	Teulet <i>et al.</i> [173] T

TABLE II.1.9 – Même chose que la TABLE II.1.6 mais pour l'ionisation de N_2 .

Réaction	A	α	B	Référence
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g)+2 e^-$	$3,650.10^{-20}$	1,160	130102	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u)+2 e^-$	$1,890.10^{-16}$	0,310	183170	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$1,150.10^{-14}$	-0,140	194853	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-)+2 e^-$	$6,190.10^{-16}$	0,170	210536	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g)+2 e^-$	$8,870.10^{-21}$	1,210	118458	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u)+2 e^-$	$8,680.10^{-17}$	0,310	173011	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$4,900.10^{-15}$	-0,130	184738	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-)+2 e^-$	$2,600.10^{-16}$	0,180	200020	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g)+2 e^-$	$5,830.10^{-21}$	1,230	110704	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u)+2 e^-$	$1,030.10^{-16}$	0,280	166337	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$5,170.10^{-15}$	-0,150	178014	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-)+2 e^-$	$2,960.10^{-16}$	0,160	193118	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g)+2 e^-$	$1,090.10^{-30}$	3,440	96482	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u)+2 e^-$	$1,860.10^{-23}$	1,830	132766	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$2,490.10^{-21}$	1,330	145389	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-)+2 e^-$	$1,590.10^{-25}$	2,270	156745	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(B^3\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g)+2 e^-$	$5,730.10^{-32}$	3,760	77005	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(B^3\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow O_2^+(a^4\Pi_u)+2 e^-$	$1,070.10^{-25}$	2,380	109540	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(B^3\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow O_2^+(A^2\Pi_u)+2 e^-$	$4,710.10^{-23}$	1,760	122779	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(B^3\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow O_2^+(b^4\Sigma_g^-)+2 e^-$	$2,210.10^{-27}$	2,720	134637	Teulet <i>et al.</i> [173] T

TABLE II.1.10 – Même chose que la TABLE II.1.6 mais pour l'ionisation de O_2 .

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + 2e^-$	$4,490 \cdot 10^{-20}$	1,130	905092	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + 2e^-$	$8,760 \cdot 10^{-19}$	0,920	176367	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + 2e^-$	$1,940 \cdot 10^{-17}$	0,570	193173	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b'^3\Sigma^-) + 2e^-$	$6,170 \cdot 10^{-18}$	0,670	199142	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + 2e^-$	$1,410 \cdot 10^{-16}$	0,260	213310	Teulet <i>et al.</i> [173] T→R
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + 2e^-$	$1.360 \cdot 10^{-13}$	-0,230	46606	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + 2e^-$	$1,630 \cdot 10^{-19}$	0,990	112686	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + 2e^-$	$5,430 \cdot 10^{-18}$	0,620	124299	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b'^3\Sigma^-) + 2e^-$	$9,450 \cdot 10^{-19}$	0,740	135980	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(A^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + 2e^-$	$9,960 \cdot 10^{-18}$	0,420	144942	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + 2e^-$	$5,240 \cdot 10^{-18}$	0,540	22789	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + 2e^-$	$6,640 \cdot 10^{-21}$	1,370	108170	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + 2e^-$	$9,230 \cdot 10^{-24}$	1,880	108088	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b'^3\Sigma^-) + 2e^-$	$4,510 \cdot 10^{-20}$	1,130	132080	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + 2e^-$	$9,650 \cdot 10^{-24}$	1,800	130417	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(C^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + 2e^-$	$4,130 \cdot 10^{-13}$	-0,350	34906	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(C^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + 2e^-$	$1,030 \cdot 10^{-20}$	1,230	102939	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(C^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + 2e^-$	$1,040 \cdot 10^{-18}$	0,740	112954	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(C^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b'^3\Sigma^-) + 2e^-$	$9,330 \cdot 10^{-20}$	0,940	126544	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(C^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + 2e^-$	$1,680 \cdot 10^{-18}$	0,560	133924	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B'^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + 2e^-$	$4,260 \cdot 10^{-21}$	1,340	14183	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B'^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + 2e^-$	$3,320 \cdot 10^{-20}$	1,240	94034	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B'^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + 2e^-$	$3,870 \cdot 10^{-24}$	2,050	97574	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B'^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b'^3\Sigma^-) + 2e^-$	$1,230 \cdot 10^{-19}$	1,050	117057	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(B'^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + 2e^-$	$4,630 \cdot 10^{-23}$	1,700	120201	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(F^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + 2e^-$	$6,670 \cdot 10^{-13}$	-0,430	20145	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(F^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(a^3\Sigma^+) + 2e^-$	$8,660 \cdot 10^{-23}$	1,660	92713	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(F^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b^3\Pi) + 2e^-$	$1,020 \cdot 10^{-19}$	0,900	100718	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(F^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(b'^3\Sigma^-) + 2e^-$	$1,360 \cdot 10^{-21}$	1,300	116677	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$\text{NO}(F^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{NO}^+(A^1\Pi) + 2e^-$	$5,640 \cdot 10^{-20}$	0,840	121887	Teulet <i>et al.</i> [173] T

TABLE II.1.11 – Même chose que la TABLE II.1.6 mais pour l'ionisation de NO.

II.1.2.c Dissociation des niveaux électroniques excités

- Processus par impact de lourds

Soit AB , une molécule diatomique sur un niveau électronique excité noté Y . $AB(Y)$ peut être dissocié par impact de lourds tel que :



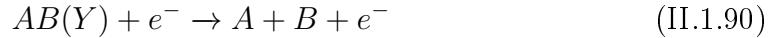
La TABLE II.1.12 présente respectivement les différentes transitions et les taux associés pris en compte dans le modèle pour les molécules N_2 , O_2 et NO . Nous avons considéré que les partenaires de collision privilégiés étaient la molécule N_2 et l'atome O, du fait de leur quantité non négligeable durant toute la cinétique chimique tant que le degré d'ionisation est faible. Enfin, nous n'avons pas considéré la dissociation des niveaux électroniques des ions moléculaires par impact de lourds.

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,165.10^{-08}$	-1,600	41057	Park [146] T
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O \rightarrow N(^4S) + N(^4S) + O$	$4,981.10^{-08}$	-1,600	41057	Park [146] T
$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^4S) + N(^2D) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,165.10^{-08}$	-1,600	55175	Park [146] T
$N_2(B^3\Pi_g) + O \rightarrow N(^4S) + N(^2D) + O$	$4,981.10^{-08}$	-1,600	55175	Park [146] T
$N_2(W^3\Delta_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^4S) + N(^2D) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,165.10^{-08}$	-1,600	54903	Park [146] T
$N_2(W^3\Delta_u) + O \rightarrow N(^4S) + N(^2D) + O$	$4,981.10^{-08}$	-1,600	54903	Park [146] T
$N_2(B'^3\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^4S) + N(^2P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,165.10^{-08}$	-1,600	45602	Park [146] T
$N_2(B'^3\Sigma_u^-) + O \rightarrow N(^4S) + N(^2P) + O$	$4,981.10^{-08}$	-1,600	45602	Park [146] T
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,323.10^{-09}$	-1,500	48000	Park [146] T
$O_2(a^1\Delta_g) + O \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + O$	$1,659.10^{-08}$	-1,500	48000	Park [146] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,323.10^{-09}$	-1,500	40407	Park [146] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + O$	$1,659.10^{-08}$	-1,500	40407	Park [146] T
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,323.10^{-09}$	-1,500	11830	Park [146] T
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O \rightarrow O(^3P) + O(^3P) + O$	$1,659.10^{-08}$	-1,500	11830	Park [146] T
$NO(a^4\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^4S) + O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2.410.10^{-15}$	0,000	19991	Park [146] T
$NO(a^4\Pi) + O \rightarrow N(^4S) + O(^3P) + O$	$1.600.10^{-15}$	0,000	19991	Park [146] T
$NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^2D) + O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2.410.10^{-15}$	0,000	12041	Park [146] T
$NO(A^2\Sigma^+) + O \rightarrow N(^2D) + O(^3P) + O$	$1.600.10^{-15}$	0,000	12041	Park [146] T
$NO(B^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^2D) + O(^3P) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2.410.10^{-15}$	0,000	36876	Park [146] T
$NO(B^2\Pi) + O \rightarrow N(^2D) + O(^3P) + O$	$1.600.10^{-15}$	0,000	36876	Park [146] T
$NO(b^4\Sigma^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow N(^4S) + O(^1D) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2.410.10^{-15}$	0,000	28089	Park [146] T
$NO(b^4\Sigma^-) + O \rightarrow N(^4S) + O(^1D) + O$	$1.600.10^{-15}$	0,000	28089	Park [146] T

TABLE II.1.12 – Réactions de dissociation des niveaux électroniques excités par impact de lourds de N_2 , O_2 et NO et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

- **Processus par impact électronique**

Soit AB , une molécule diatomique sur un niveau électronique excité noté Y . $AB(Y)$ peut être dissocié par impact d'électron tel que :



L'électron est le partenaire de collision le plus efficace concernant la dissociation d'une molécule du fait du fort couplage électron-vibration. Nous avons considéré que tous les niveaux électroniques pris en compte dans ce modèle pouvait être dissociés par impact électronique. Dans le cas où aucune donnée n'est disponible pour une transition particulière, nous avons supposé que la section efficace associée au processus (II.1.90) s'écrit sous la forme :

$$\sigma(\epsilon) = \pi r_e^2 \left(\frac{E_{dis}}{\epsilon} \right) \quad (\text{II.1.91})$$

où :

- ϵ est l'énergie du partenaire de collision,
- E_{dis} est l'énergie du seuil de la réaction considérée,
- r_e est la distance internucléaire d'équilibre de l'état excité Y .

En faisant l'hypothèse que la fonction de distribution en vitesse des électrons suit une fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann, le taux de dissociation pour un niveau électronique vaut alors :

$$k = \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \int_a^{+\infty} y e^{-y} \sigma(y) dy \quad (\text{II.1.92})$$

avec $y = \frac{\epsilon}{k_B T_e}$ l'énergie adimensionnée de l'électron incident et a l'énergie du seuil adimensionnée. L'utilisation de la section efficace (II.1.91) mène au final au taux suivant pour le processus (II.1.90) :

$$k = 1,41 \cdot 10^{27} r_e^2 E_{dis} T_e^{-0,5} \exp\left(-\frac{E_{dis}}{k_B T_e}\right) \quad (\text{II.1.93})$$

dans les unités du système international.

La TABLE II.1.13 présente respectivement les transitions et les taux associés pris en compte dans le modèle pour les molécules N_2 , O_2 et NO . La dissociation des ions moléculaires par impact d'électron a également été considérée.

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^4S)+e^-$	$6,610 \cdot 10^{-26}$	2,980	41668	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(B^3\Pi_g)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2D)+e^-$	$4,500 \cdot 10^{-29}$	3,730	55583	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(W^3\Delta_u)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2D)+e^-$	$9,988 \cdot 10^{-16}$	0,534	54897	Park [145] T
$N_2(B'^3\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2P)+e^-$	$3,451 \cdot 10^{-16}$	0,811	17490	Park [145] T
$N_2(a'^1\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow N(^2D)+N(^2D)+e^-$	$2,254 \cdot 10^{-11}$	-0,500	71166	Notre travail (II.1.93)
$N_2(a^1\Pi_g)+e^- \rightarrow N(^2D)+N(^2D)+e^-$	$2,013 \cdot 10^{-11}$	-0,500	69426	Notre travail (II.1.93)
$N_2(w^1\Delta_u)+e^- \rightarrow N(^2D)+N(^2D)+e^-$	$2,052 \cdot 10^{-11}$	-0,500	65470	Notre travail (II.1.93)
$N_2(G^3\Delta_g)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2D)+e^-$	$7,922 \cdot 10^{-12}$	-0,500	15683	Notre travail (II.1.93)
$N_2(C^3\Pi_u)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2D)+e^-$	$5,140 \cdot 10^{-27}$	3,270	12890	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2(E^3\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N(^2D)+e^-$	$7,789 \cdot 10^{-13}$	-0,500	3202	Notre travail (II.1.93)
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N^+(^3P)+e^-$	$8,020 \cdot 10^{-37}$	5,540	101101	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(A^2\Pi_u)+e^- \rightarrow N(^4S)+N^+(^3P)+e^-$	$8,270 \cdot 10^{-32}$	4,380	88124	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(B^2\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N^+(^3P)+e^-$	$2,580 \cdot 10^{-38}$	5,810	64315	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$N_2^+(a^4\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+N^+(^3P)+e^-$	$1,743 \cdot 10^{-11}$	-0,500	64312	Notre travail (II.1.93)
$N_2^+(D^2\Pi_g)+e^- \rightarrow N(^4S)+N^+(^3P)+e^-$	$1,114 \cdot 10^{-11}$	-0,500	26438	Notre travail (II.1.93)
$N_2^+(C^2\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow N(^2D)+N^+(^3P)+e^-$	$1,310 \cdot 10^{-34}$	4,930	35908	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(a^1\Delta_g)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)+e^-$	$9,420 \cdot 10^{-27}$	3,170	48028	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(b^1\Sigma_g^+)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)+e^-$	$2,940 \cdot 10^{-25}$	2,810	40562	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(c^1\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)+e^-$	$1,013 \cdot 10^{-17}$	0,897	11457	Park [145] T
$O_2(A'^3\Delta_u)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)+e^-$	$4,374 \cdot 10^{-11}$	-0,500	9983	Notre travail (II.1.93)
$O_2(A^3\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^3P)+e^-$	$3,490 \cdot 10^{-19}$	1,490	8998	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(B^3\Sigma_u^-)+e^- \rightarrow O(^3P)+O(^1D)+e^-$	$2,300 \cdot 10^{-19}$	1,540	11210	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2(f^1\Sigma_u^+)+e^- \rightarrow O(^1D)+O(^1S)+e^-$	$1,053 \cdot 10^{-11}$	-0,500	21129	Notre travail (II.1.93)
$O_2^+(X^2\Pi_g)+e^- \rightarrow O(^3P)+O^+(^4S)+e^-$	$1,980 \cdot 10^{-32}$	4,500	77316	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(a^4\Pi_u)+e^- \rightarrow O(^3P)+O^+(^4S)+e^-$	$2,900 \cdot 10^{-21}$	1,880	30516	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(A^2\Pi_u)+e^- \rightarrow O(^3P)+O^+(^4S)+e^-$	$7,250 \cdot 10^{-19}$	1,350	19658	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$O_2^+(b^4\Sigma_g^-)+e^- \rightarrow O(^1D)+O^+(^4S)+e^-$	$8,120 \cdot 10^{-22}$	2,020	29365	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$NO(a^4\Pi)+e^- \rightarrow N(^4S)+O(^3P)+e^-$	$7,872 \cdot 10^{-19}$	0,786	19550	Park [145] T
$NO(A^2\Sigma^+)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	$7,963 \cdot 10^{-19}$	0,894	11662	Park [145] T
$NO(B^2\Pi)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	$3,560 \cdot 10^{-21}$	1,900	36991	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$NO(b^4\Sigma^-)+e^- \rightarrow N(^4S)+O(^1D)+e^-$	$2,068 \cdot 10^{-19}$	0,661	32630	Park [145] T
$NO(C^2\Pi)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	$6,065 \cdot 10^{-12}$	-0,500	27722	Notre travail (II.1.93)
$NO(D^2\Sigma^+)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	$5,773 \cdot 10^{-12}$	-0,500	26387	Notre travail (II.1.93)
$NO(B'^2\Delta)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	$2,330 \cdot 10^{-21}$	1,950	16198	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$NO(E^2\Sigma^+)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	$3,391 \cdot 10^{-12}$	-0,500	15498	Notre travail (II.1.93)
$NO(F^2\Delta)+e^- \rightarrow N(^2D)+O(^3P)+e^-$	$3,019 \cdot 10^{-12}$	-0,500	13803	Notre travail (II.1.93)
$NO^+(X^1\Sigma^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+O^+(^4S)+e^-$	$8,020 \cdot 10^{-39}$	6,160	125922	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$NO^+(a^3\Sigma^+)+e^- \rightarrow N(^4S)+O^+(^4S)+e^-$	$4,110 \cdot 10^{-22}$	2,070	51606	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$NO^+(b^3\Pi)+e^- \rightarrow N^+(^3P)+O(^3P)+e^-$	$3,240 \cdot 10^{-29}$	3,700	51796	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$NO^+(W^3\Delta)+e^- \rightarrow N^+(^3P)+O(^3P)+e^-$	$1,787 \cdot 10^{-11}$	-0,500	59704	Notre travail (II.1.93)
$NO^+(b'^3\Sigma^-)+e^- \rightarrow N^+(^3P)+O(^3P)+e^-$	$8,360 \cdot 10^{-24}$	2,460	39904	Teulet <i>et al.</i> [173] T
$NO^+(A'^1\Sigma^+)+e^- \rightarrow N^+(^3P)+O(^3P)+e^-$	$1,553 \cdot 10^{-11}$	-0,500	48698	Notre travail (II.1.93)
$NO^+(W^1\Delta)+e^- \rightarrow N^+(^3P)+O(^3P)+e^-$	$1,466 \cdot 10^{-11}$	-0,500	45947	Notre travail (II.1.93)
$NO^+(A^1\Pi)+e^- \rightarrow N^+(^3P)+O(^3P)+e^-$	$1,840 \cdot 10^{-26}$	3,050	31405	Teulet <i>et al.</i> [173] T

TABLE II.1.13 – Réactions de dissociation des niveaux électroniques excités par impact électronique de N_2 , O_2 et NO et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

II.1.2.d Excitation électronique atomique et ionisation

- **Processus par impact de lourds**

Soit X_m un atome X excité sur un niveau m . Sous l'impact d'un lourd, X_m peut être excité par le processus suivant :



De plus, l'ion X^+ peut être excité tel que :



La TABLE II.1.14 présente les taux élémentaires d'excitation électronique des atomes par impact de lourd issus directement de la littérature. D'habitude, les auteurs présentent les taux inverses (superélastiques) du processus (II.1.94). Par souci de clarté, nous avons préféré classer les transitions par ordre croissant d'énergie du niveau de départ de l'atome considéré. Ainsi, la flèche indiquant le sens de la réaction a été inversée.

Il existe bien entendu un nombre très important de transitions non répertoriées dans la TABLE II.1.14 puisque celle-ci fait intervenir uniquement les niveaux bas en énergie. En se basant directement sur les travaux de Lotz [120], Park [143] fait l'hypothèse que la section efficace d'excitation électronique par impact de lourds est telle que :

$$\sigma_{m \rightarrow n}^L = \sigma_0 \frac{\ln(x)}{x} \quad (\text{II.1.96})$$

Réaction	A	α	B	Référence
$N(^4S)+N_2 \leftarrow N(^2D)+N_2$	$6,000.10^{-21}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$N(^4S)+N_2 \leftarrow N(^2P)+N_2$	$2,000.10^{-24}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$N(^2D)+N \leftarrow N(^2P)+N$	$1,800.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^3P)+N_2 \leftarrow O(^1D)+N_2$	$2,300.10^{-17}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^3P)+N_2 \leftarrow O(^1S)+N_2$	$1,000.10^{-23}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^1D)+N_2 \leftarrow O(^1S)+N_2$	$9,997.10^{-24}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O(^3P)+O_2 \leftarrow O(^1D)+O_2$	$6,400.10^{-18}$	0,000	-67	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^3P)+O_2 \leftarrow O(^1S)+O_2$	$1,300.10^{-18}$	0,000	850	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O(^1D)+O_2 \leftarrow O(^1S)+O_2$	$1,330.10^{-18}$	0,000	850	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O(^3P)+NO \leftarrow O(^1D)+NO$	$1,694.10^{-16}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O(^3P)+NO \leftarrow O(^1S)+NO$	$2,900.10^{-16}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^1D)+NO \leftarrow O(^1S)+NO$	$5,100.10^{-16}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^3P)+N \leftarrow O(^1S)+N$	$1,800.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^3P)+O \leftarrow O(^1D)+O$	$8,000.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^1D)+O \leftarrow O(^1S)+O$	$4,998.10^{-17}$	0,000	301	Starik <i>et al.</i> [168] T

TABLE II.1.14 – Réactions d'excitation électronique des atomes par impact de lourd et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

où $x = \frac{\epsilon}{E_n - E_m}$ est l'énergie adimensionnée de l'électron incident et σ_0 une constante rendant compte de l'ordre de grandeur de la section efficace.

En faisant l'hypothèse que la fonction de distribution en vitesse des lourds suit une fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann telle que :

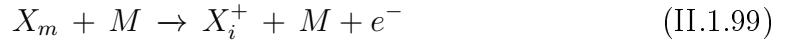
$$k_{m \rightarrow n}^L = \sqrt{\frac{8 k_B T_A}{\pi \mu}} \int_a^{+\infty} y e^{-y} \sigma(y) dy \quad (\text{II.1.97})$$

avec μ la masse réduite des partenaires de collision et $y = \frac{\epsilon}{k_B T_A}$. Nous proposons au final le taux suivant :

$$k_{m \rightarrow n}^L = \sqrt{\frac{8 k_B T_A}{\pi \mu}} \sigma_0 0,39534 \left(\frac{E_n - E_m}{k_B T_A} \right)^{0,3546} \exp \left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T_A} \right) \quad (\text{II.1.98})$$

qui est ainsi utilisé pour les processus (II.1.94) et (II.1.95) si aucune donnée de la littérature n'est disponible ($\sigma_0 = 10^{-20} \text{ m}^2$).

Par ailleurs, X_m peut être ionisé par impact de lourd en X_i^+ selon :



En ce qui concerne ce processus, nous avons fait l'hypothèse que l'ionisation était l'équivalent d'une excitation électronique sur un niveau virtuel qui est en l'occurrence le niveau électronique i de l'ion. Ainsi le taux (II.1.98) a pu être utilisé.

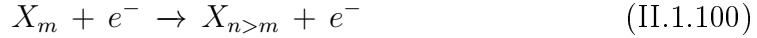
La TABLE II.1.15 permet de référencer toutes les transitions prises en compte par l'intermédiaire du taux (II.1.98) si aucune donnée n'est disponible.

Réaction	A	α	B	Référence
$N(m) + N_2 \rightarrow N(n) + N_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$N(m) + O \rightarrow N(n) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$N^+(m) + N_2 \rightarrow N^+(n) + N_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$N^+(m) + O \rightarrow N^+(n) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$O(m) + N_2 \rightarrow O(n) + N_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$O(m) + O \rightarrow O(n) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$O^+(m) + N_2 \rightarrow O^+(n) + N_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$O^+(m) + O \rightarrow O^+(n) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$Ar(m) + N_2 \rightarrow Ar(n) + N_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$Ar(m) + O \rightarrow Ar(n) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$Ar^+(m) + N_2 \rightarrow Ar^+(n) + N_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$Ar^+(m) + O \rightarrow Ar^+(n) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$N(m) + N_2 \rightarrow N^+(i) + N_2 + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$N(m) + O \rightarrow N^+(i) + O + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$O(m) + O_2 \rightarrow O^+(i) + O_2 + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$O(m) + O \rightarrow O^+(i) + O + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$Ar(m) + N_2 \rightarrow Ar^+(i) + N_2 + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)
$Ar(m) + O \rightarrow Ar^+(i) + O + e^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.98)

TABLE II.1.15 – Réactions d'excitation électronique et d'ionisation des atomes par impact de lourd implantés par le taux (II.1.98).

- **Processus par impact électronique**

Soit X_m un atome X (dans notre cas N, O et Ar) excité sur un niveau m . Par impact électronique, X_m peut être excité par le processus suivant :



De plus, l'ion X^+ (dans notre cas N^+ , O^+ et Ar^+) peut être excité tel que :



Enfin, X_m peut être ionisé par impact d'électron en X_i^+ selon :



Il existe pour les processus (II.1.100) et (II.1.102) des sections efficaces mesurées expérimentalement pour les transitions des niveaux de faible énergie [19, 91, 94, 171]. Elles ont donc été intégrées par Bultel *et al.* [38] sur la fonction de distribution de Maxwell-Botzmann (cf. TABLE II.1.16).

En ce qui concerne les transitions non répertoriées dans la TABLE II.1.16, les sections efficaces de type hydrogénoides de Drawin [60] ont été utilisées. Elles ont l'avantage de pouvoir être appliquées quelle que soit la transition considérée.

Pour l'excitation électronique :

- si la transition est **optiquement autorisée** ($\Delta J = 0, \pm 1$ excepté $J = 0 \rightarrow J = 0$ et $\Delta l = \pm 1$), la section efficace s'écrit :

$$\sigma_{m \rightarrow n}^{A,e} = 4\pi a_0^2 \left(\frac{E_{ion}^H}{E_n - E_m} \right)^2 \alpha^A f^A \frac{y-1}{y^2} \ln \left(\frac{5}{4} \beta^A y \right) \quad (\text{II.1.103})$$

avec a_0 le rayon de Bohr, E_{ion}^H l'énergie d'ionisation de l'atome d'hydrogène, $y = \frac{\epsilon}{k_B T_e}$ l'énergie adimensionnée de l'électron incident. Les paramètres α^A , f^A et β^A

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{N}(^4S) + e^- \rightarrow \text{N}(^2D) + e^-$	$1,720.10^{-15}$	0,280	27665	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{N}(^4S) + e^- \rightarrow \text{N}(^2P) + e^-$	$4,004.10^{-16}$	0,324	41498	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{O}(^3P) + e^- \rightarrow \text{O}(^1D) + e^-$	$1,374.10^{-17}$	0,566	22861	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{O}(^3P) + e^- \rightarrow \text{O}(^1S) + e^-$	$9,352.10^{-19}$	0,620	48623	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{N}(^4S) + e^- \rightarrow \text{N}^+(^3P) + 2e^-$	$8,583.10^{-16}$	0,276	168663	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{N}(^2D) + e^- \rightarrow \text{N}^+(^3P) + 2e^-$	$7,732.10^{-18}$	0,711	140998	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{N}(^2P) + e^- \rightarrow \text{N}^+(^3P) + 2e^-$	$1,026.10^{-17}$	0,677	127125	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{O}(^3P) + e^- \rightarrow \text{O}^+(^4S) + 2e^-$	$5,393.10^{-18}$	0,750	158033	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{O}(^1D) + e^- \rightarrow \text{O}^+(^4S) + 2e^-$	$8,571.10^{-18}$	0,695	135171	Bultel <i>et al.</i> [38] T
$\text{O}(^1S) + e^- \rightarrow \text{O}^+(^4S) + 2e^-$	$1,397.10^{-17}$	0,647	109409	Bultel <i>et al.</i> [38] T

TABLE II.1.16 – Paramètres des taux Arrhénius modifié de quelques transitions d'atomes par impact électronique.

sont égaux à 1.

- si la transition est **interdite pour cause de parité** ($\Delta l \neq \pm 1$), la section efficace s'écrit :

$$\sigma_{m \rightarrow n}^{P,e} = 4\pi a_0^2 \alpha^P \frac{y-1}{y^2} \quad (\text{II.1.104})$$

avec $\alpha^P = 0,05$.

- si la transition est **interdite pour cause de spin** ($\Delta J \neq 0, \pm 1$ incluant $J = 0 \rightarrow J = 0$ et $\Delta l = \pm 1$), la section efficace s'écrit :

$$\sigma_{m \rightarrow n}^{S,e} = 4\pi a_0^2 \alpha^S \frac{y^2 - 1}{y^5} \quad (\text{II.1.105})$$

avec $\alpha^S = 0,1$.

Pour l'ionisation, toutes les transitions sont considérées comme **optiquement autorisées**, ainsi la section efficace s'écrit :

$$\sigma_{m \rightarrow i}^{+,e} = 4\pi a_0^2 \left(\frac{E_{ion}^H}{E_i - E_m} \right)^2 \alpha^+ f^+ \frac{y-1}{y^2} \ln \left(\frac{5}{4} \beta^+ y \right) \quad (\text{II.1.106})$$

où $\alpha^+ = 0,67$, $f^+ = 1$ et $\beta^+ = 1$.

En intégrant les différentes sections efficaces de Drawin sur la fonction de distribution de Maxwell-Boltzmann [équation (II.1.92) page 63] où a est l'énergie minimale adimensionnée de l'électron incident, nous obtenons les taux élémentaires analytiques suivants [128] :

$$k_{m \rightarrow n}^A = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^A \left(\frac{E_{ion}^H}{E_n - E_m} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{5}{4} \beta^A \right) \left(\frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a) \right) + \frac{\mathcal{E}_1(a)}{a} - G_2(a) \right] \quad (\text{II.1.107})$$

si la transition est **optiquement autorisée**,

$$k_{m \rightarrow n}^P = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^P \left[\frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a) \right] \quad (\text{II.1.108})$$

si la transition est **interdite pour cause de parité**,

$$k_{m \rightarrow n}^S = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^S [\mathcal{E}_2(a) - \mathcal{E}_4(a)] \quad (\text{II.1.109})$$

si la transition est **interdite pour cause de spin** et enfin

$$k_{m \rightarrow i}^+ = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^+ \left(\frac{E_{ion}^H}{E_i - E_m} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{5}{4} \beta^+ \right) \left(\frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a) \right) + \frac{\mathcal{E}_1(a)}{a} - G_2(a) \right] \quad (\text{II.1.110})$$

pour **l'ionisation**.

Dans les équations précédentes :

- le terme \mathcal{E} correspond à l'exponentielle intégrale d'ordre n , notée donc \mathcal{E}_n tel que :

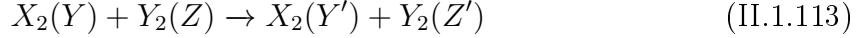
$$\mathcal{E}_n(a) = \int_1^{+\infty} \frac{e^{-ay}}{y^n} dy \quad (\text{II.1.111})$$

- le terme G correspond à l'exponentielle intégrale généralisée d'ordre n , notée donc G_n tel que :

$$G_n(a) = \frac{1}{(n-1)!} \int_1^{+\infty} \frac{e^{-ay}}{y} (\ln(y))^{n-1} dy \quad (\text{II.1.112})$$

II.1.2.e Transfert d'excitation

Soient deux molécules X_2 et Y_2 sur les niveaux électroniques respectifs Y et Z . Elles peuvent transférer leur énergie selon le processus :



où Y' et Z' sont des niveaux nouvellement électroniquement excités. Il est bien entendu possible que ce processus fasse intervenir les niveaux fondamentaux électroniques (X) des molécules X_2 et de Y_2 . Auquel cas, en fonction de leurs présences (en réactif et en produit, en réactif uniquement ou en produit uniquement), la procédure de redistribution vibrationnelle (section II.1.2.a page 45) a été utilisée (symbolisé dans la TABLE par T→R) afin d'obtenir des taux élémentaires *vibrationnel* spécifique. Par ailleurs, il est tout à fait possible d'observer du transfert d'excitation entre deux atomes.

La TABLE II.1.17 présente donc toutes les réactions de transfert d'excitation prises en compte dans le modèle.

Réaction	A	α	B	Référence
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$8,680.10^{-21}$	0,550	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$8,680.10^{-21}$	0,550	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$9,120.10^{-20}$	0,550	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$NO(X^2\Pi) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,500.10^{-16}$	0,000	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$2,906.10^{-19}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(B^3\Pi_g) \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$9,997.10^{-22}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P)$	$1,000.10^{-18}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$	$2,600.10^{-17}$	0,000	-67	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1S) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$	$9,997.10^{-22}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1S) \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P)$	$2,972.10^{-18}$	0,000	850	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(B^3\Pi_g)$	$3,000.10^{-16}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C^3\Pi_u)$	$5,540.10^{-10}$	-2,640	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(A^3\Sigma_u^+)$	$4,998.10^{-18}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P)$	$1,790.10^{-15}$	-0,667	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1S)$	$2,100.10^{-17}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C^3\Pi_u)$	$4,599.10^{-16}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P)$	$9,997.10^{-17}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$N_2(C^3\Pi_u) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P)$	$2,989.10^{-16}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$7,000.10^{-34}$	3,800	-700	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D)$	$6,000.10^{-17}$	-0,100	3983	Kossyi <i>et al.</i> [96] T→R
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D)$	$1,300.10^{-17}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T→R
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1S) \rightarrow O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P)$	$1,100.10^{-16}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1S) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$	$2,900.10^{-17}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P)$	$4,982.10^{-17}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P) \rightarrow O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D)$	$2,708.10^{-18}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P) \rightarrow O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D)$	$1,350.10^{-18}$	0,000	0	Starik <i>et al.</i> [168] T
$O(^3P) + O(^1S) \rightarrow O(^1D) + O(^1D)$	$5,000.10^{-17}$	0,000	300	Capitelli <i>et al.</i> [44] T
$O(^3P) + N(^2D) \rightarrow O(^1D) + O(^4S)$	$4,000.10^{-19}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T

TABLE II.1.17 – Réactions de transfert d'excitation et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

II.1.2.f Echange neutre

Soit deux molécules AB et AC excité sur un niveau électronique Y et Z . Le processus appelé *échange neutre* est tel que :



Ce processus est très important puisqu'il permet de créer par exemple de nouvelles molécules diatomiques. Pour les plasmas d'entrée atmosphérique terrestre, deux réactions d'échange neutre appelées réaction de **Zel'dovich** sont très connues et permettent de créer la molécule NO :



et



Bose et Candler [28, 29] ont calculé les taux élémentaires *vibrationnel* spécifique associé aux deux réactions de Zel'dovich citées ci-dessus que nous noterons :



et



où v représente le niveau vibrationnel de départ de la molécule N_2 ou O_2 et $P(v, v')$ la probabilité d'être sur le niveau v' de NO à partir de v .

Pour la première réaction (II.1.117), le taux élémentaire est tel que :

$$k_{v \rightarrow v'} = P(v, v') 10^{(b_0 + b_1 e_v + b_2 e_v^2 + b_3 e_v^3)} \frac{10^{-6}}{N_{Avog}} \quad (\text{II.1.119})$$

où e_v est l'énergie vibrationnelle du niveau v (en eV) et N_{Avog} le nombre d'Avogadro. b_0 , b_1 , b_2 et b_3 sont des paramètres permettant le calcul de k dont on trouvera dans l'article de Bose et Candler [28] les valeurs pour trois températures : 7000 K, 10000 K et 15000 K. Au vu de la faible variation de ces 4 paramètres en fonction de la température, nous avons décidé d'étendre les valeurs données dans [28] et de les interpoler de la manière suivante :

$$b_0 = -9,3101 + 2,2973 \ln(T) \quad (\text{II.1.120})$$

$$b_1 = 5214,9 T^{-0,99455} \quad (\text{II.1.121})$$

$$b_2 = -0,52916 + 0,05239 \ln(T) \quad (\text{II.1.122})$$

$$b_3 = 0,0025642 - 1,2892 \cdot 10^{-7} T \quad (\text{II.1.123})$$

où T est exprimé en K.

En ce qui concerne $P(v, v')$, l'article [28] expose la distribution vibrationnelle de NO obtenu par la réaction (II.1.117) à partir de quelques niveaux vibrationnels v de N_2 . Un comportement global a pu être identifié qui nous a permis de poser que :

$$P(v, v') = 0,22 \cdot 10^{-0,10326 v'} \quad (\text{II.1.124})$$

si $v < 20$ et

$$P(v, v') = 7 \cdot 10^{-2} \quad (\text{II.1.125})$$

si $v > 20$

Pour la réaction (II.1.118), le taux élémentaire est tel que :

$$k_{v \rightarrow v'} = P(v, v') 10^{\left(\sum_{i,j} a_{ij} T^i e_v^j \right)} \frac{10^{-6}}{N_{\text{Avog}}} \quad (\text{II.1.126})$$

où a_{ij} sont des paramètres donnés dans l'article [29].

Une nouvelle fois, $P(v, v')$ est déterminée par une étude de la distribution vibrationnelle de NO obtenue par la réaction (II.1.118) à partir de quelques niveaux vibrationnels v de O_2 , donnée dans l'article [29]. Nous proposons donc :

$$P(v, v') = 0,1 \exp(-0,11v) \frac{\exp(-10(v' - E[1,4v+4])) + 10^{-(2,10^{-5}T+0,2954)(v'-E[1,4v+4])}}{1 + \exp(-10(v' - E[1,4v+4]))} \quad (\text{II.1.127})$$

où $E[x]$ représente la partie entière de x .

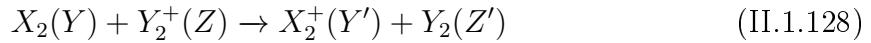
Il existe également d'autres réactions d'échange neutre faisant intervenir notamment des niveaux électroniques excités. La TABLE II.1.18 fait le resumé des autres réactions prises en compte.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) + \text{O}(^3P) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{N}(^2D)$	$7,000 \cdot 10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$\text{O}_2(a^1\Delta_g) + \text{N}(^4S) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{O}(^3P)$	$2,000 \cdot 10^{-20}$	0,000	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T→R
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{N}(^2D) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{O}(^3P)$	$8,660 \cdot 10^{-20}$	0,500	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T→R
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{N}(^2P) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{O}(^3P)$	$2,600 \cdot 10^{-21}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{N}(^2D) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi) + \text{O}(^1D)$	$3,460 \cdot 10^{-19}$	0,500	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + \text{N}(^2D) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}(^3P)$	$1,800 \cdot 10^{-16}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + \text{N}(^2P) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}(^3P)$	$3,000 \cdot 10^{-17}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + \text{O}(^1D) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{N}(^4S)$	$1,700 \cdot 10^{-16}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi, v) + \text{NO}(X^2\Pi, v) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, v) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, v)$	$5,098 \cdot 10^{-21}$	0,000	33660	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R

TABLE II.1.18 – Réactions d'échange neutre et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

II.1.2.g Echange de charge

Deux molécules X_2 et Y_2 peuvent échanger leur charge selon le processus :



où Y , Z , Y' et Z' sont des niveaux électroniques quelconques. Si le niveau électronique fondamental (X) intervient dans la réaction, la procédure de redistribution vibrationnelle (section II.1.2.a page 45) a été utilisée (symbolisée dans la TABLE par T→R) afin d'obtenir des taux élémentaires *vibrationnel* spécifique. Par ailleurs, il est tout à fait possible d'observer de l'échange de charge entre deux atomes.

La TABLE II.1.19 présente toutes les réactions d'échange de charge pris en compte dans le modèle.

II.1.2.h Recombinaison dissociative

Soit un ion moléculaire X_2^+ excité sur un niveau électronique Y . La recombinaison dissociative correspond au processus suivant :



où l'électron a donc été piégé par l'ion moléculaire. Le processus inverse, qui est l'ionisation associative, est très important pour les plasmas d'entrée atmosphérique puisqu'il est en général à l'origine de la création des tous premiers électrons.

La recombinaison dissociative fait partie des processus où de multiples études ont été menées sur des molécules très diverses afin de comprendre ce phénomène. La TABLE II.1.20 présente toutes les réactions de recombinaison dissociative prises en compte dans le modèle.

II.1.2.i Réassocation

Soit deux molécules AB et AC^+ excitées sur un niveau électronique Y et Z . Nous appelons dans ce mémoire de thèse réassocation le processus tel que :



Finalement, ce processus résulte de la concomitance entre les processus d'échange neutre et de transfert d'excitation. Si le niveau électronique fondamental (X) intervient dans la réaction, la procédure de redistribution vibrationnelle (section II.1.2.a page 45) a été utilisée (symbolisé dans la TABLE par T→R) afin d'obtenir des taux élémentaires *vibrationnel* spécifique. La TABLE II.1.21 présente toutes les réactions de réassocation pris en compte dans le modèle.

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2^+(X^2\Pi_g) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1,640.10^{-17}$	0,000	40700	Losev <i>et al.</i> [119] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2^+(a^4\Pi_u) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$4,500.10^{-16}$	0,000	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + NO^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + NO(X^2\Pi)$	$6,310.10^{-15}$	0,000	73230	Losev <i>et al.</i> [119] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + NO^+(a^3\Sigma^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + NO(X^2\Pi)$	$2,040.10^{-16}$	0,170	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g) + NO(X^2\Pi)$	$3,990.10^{-17}$	0,000	32600	Losev <i>et al.</i> [119] T→R
$NO(X^2\Pi) + O_2^+(a^4\Pi_u) \rightarrow NO^+(a^3\Sigma^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1,100.10^{-15}$	0,000	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + N^+(^3P) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + N(^2D)$	$1,670.10^{-19}$	0,810	13000	Dunn et Kang [64] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + N^+(^3P) \rightarrow N_2^+(A^2\Pi_u) + N(^4S)$	$1,670.10^{-19}$	0,810	13000	Dunn et Kang [64] T→R
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + O^+(^4S) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P)$	$5,650.10^{-11}$	-2,000	23000	Dunn et Kang [64] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N^+(^3P) \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g) + N(^4S)$	$1,630.10^{-18}$	0,570	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N^+(^3P) \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g) + N(^2D)$	$6,970.10^{-19}$	0,570	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + N^+(^3P)$	$2,400.10^{-21}$	1,000	0	Kossyi <i>et al.</i> [96] T→R
$O_2^+(X^2\Pi_g) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + O^+(^4S)$	$4,850.10^{-12}$	-1,110	17941	Dunn et Kang [64] T→R
$NO^+(X^1\Sigma^+) + O(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O^+(^4S)$	$3,020.10^{-17}$	0,000	50527	Losev <i>et al.</i> [119] T→R
$NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S) \rightarrow NO(X^2\Pi) + N^+(^3P)$	$1,660.10^{-11}$	-0,930	61158	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$N(^2D) + O^+(^4S) \rightarrow N^+(^3P) + O(^3P)$	$1,300.10^{-16}$	0,000	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T
$O(^3P) + N^+(^3P) \rightarrow O^+(^4S) + N(^4S)$	$5,650.10^{-25}$	1,580	0	Losev <i>et al.</i> [119] T

TABLE II.1.19 – Réactions d'échange de charge et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

Réaction	A	α	B	Référence
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow N(^4S) + N(^2D)$	$3,580.10^{-13}$	-0,300	0	Peterson <i>et al.</i> [151] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow N(^4S) + N(^2P)$	$1,070.10^{-13}$	-0,300	0	Peterson <i>et al.</i> [151] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow N(^2D) + N(^2D)$	$5,040.10^{-13}$	-0,300	0	Peterson <i>et al.</i> [151] T
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	$2,600.10^{-12}$	-0,700	0	Peverall <i>et al.</i> [154] T
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightarrow O(^3P) + O(^1D)$	$5,200.10^{-12}$	-0,700	0	Peverall <i>et al.</i> [154] T
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightarrow O(^1D) + O(^1D)$	$5,200.10^{-12}$	-0,700	0	Peverall <i>et al.</i> [154] T
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$	$3,316.10^{-11}$	-0,933	378	Motapon <i>et al.</i> [130] T
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow N(^2D) + O(^3P)$	$1,326.10^{-10}$	-0,933	378	Motapon <i>et al.</i> [130] T

TABLE II.1.20 – Réactions de recombinaison dissociative et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

Réaction	A	α	B	Référence
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N^+(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi) + O^+(^4S)$	$2,330.10^{-19}$	0,570	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$NO(X^2\Pi) + NO^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	$1,830.10^{-19}$	0,000	51500	Losev <i>et al.</i> [119] T→R
$NO(X^2\Pi) + NO^+(X^1\Sigma^+) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2^+(X^2\Pi_g)$	$5,380.10^{-22}$	0,000	10910	Losev <i>et al.</i> [119] T→R
$NO(X^2\Pi) + N^+(^3P) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O^+(^4S)$	$1,000.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$NO(X^2\Pi) + O^+(^4S) \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g) + N(^4S)$	$3,000.10^{-18}$	0,000	0	Capitelli <i>et al.</i> [44] T→R
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N^+(^3P) \rightarrow NO^+(X^1\Sigma^+) + O(^1D)$	$1,670.10^{-18}$	0,570	0	Teulet <i>et al.</i> [174] T→R
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P) \rightarrow NO(X^2\Pi) + N^+(^3P)$	$2,990.10^{-16}$	0,000	25706	Losev <i>et al.</i> [119] T→R
$NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + O^+(^4S)$	$5,650.10^{-17}$	-1,080	12673	Park <i>et al.</i> [147] T→R
$NO^+(X^1\Sigma^+) + O(^3P) \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + N^+(^3P)$	$2,230.10^{-17}$	0,310	77184	Dunn et Kang [64] T→R
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P) \rightarrow NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^4S)$	$2,670.10^{-17}$	0,000	0	Losev <i>et al.</i> [119] T
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + O(^3P) \rightarrow NO^+(X^1\Sigma^+) + N(^2D)$	$5,400.10^{-14}$	-1,000	0	Alekseev <i>et al.</i> [2] T
$NO^+(X^1\Sigma^+) + O(^3P) \rightarrow O_2^+(X^2\Pi_g) + N(^4S)$	$1,200.10^{-17}$	0,290	48612	Park <i>et al.</i> [147] T

TABLE II.1.21 – Réactions de réassocation et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié.

II.1.2.j Bilan détaillé

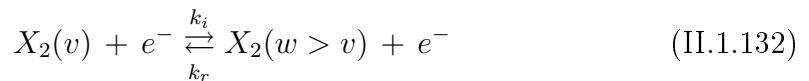
Toutes les réactions des différents processus présentés précédemment ont été implantées dans le sens direct, c'est-à-dire dans le sens de la flèche caractérisant le sens de la réaction. Microscopiquement, il est tout aussi possible que la réaction ait lieu également dans le sens indirect, donc dans le sens opposé de la flèche. Les taux élémentaires indirects ou inverses ont donc dû être implantés. Le principe du bilan détaillé permet, uniquement à l'équilibre thermodynamique, d'établir un lien entre le taux de réaction direct (implanté précédemment) et le taux de réaction indirect (ce que nous voulons planter). Ce calcul peut s'effectuer à partir de trois lois élémentaires d'équilibre qui sont les lois d'équilibre de **Boltzmann**, de **Guldberg & Waage** et de **Saha**.

- Pour le couple de processus complémentaires **excitation/désexcitation**, la loi d'équilibre de **Boltzmann** doit être utilisée en fonction des entités mises en jeu.

Pour un processus du type :



ou du type :



où k_i est le taux élémentaire direct et k_r le taux élémentaire indirect, à l'équilibre on a :

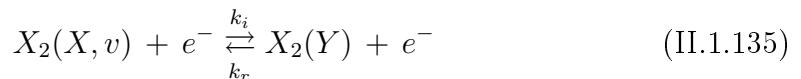
$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_{n,m}^B = \frac{g_e(n)}{g_e(m)} \exp\left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.133})$$

pour le processus (II.1.131) avec $g_e(n)$ et $g_e(m)$ respectivement les poids statistiques électroniques des niveaux n et m de l'atome X . On a également :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_{w,v}^B = \frac{g_v(w)}{g_v(v)} \exp\left(-\frac{E_w - E_v}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.134})$$

pour le processus (II.1.132) avec $g_v(v)$ et $g_v(w)$ respectivement les poids statistiques vibrationnels des niveau v et w de X_2 . Pour une molécule diatomique, $g_v = 1$.

Pour un processus du type :

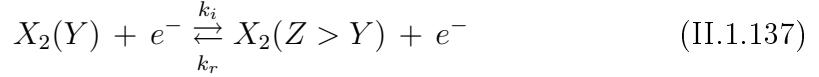


où X est le niveau électronique fondamental et v un niveau vibrationnel quelconque, on a à l'équilibre :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_{Y,v}^B = \frac{g_e(Y) Z_v(Y) Z_r(Y)}{g_e(X) g_v(X) Z_r(X)} \exp\left(-\frac{E_Y - E_v}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.136})$$

avec Z_v et Z_r respectivement les fonctions de partition vibrationnelles et rotationnelles.

Pour le processus faisant intervenir une molécule diatomique sur un niveau excité Y tel que :



où à l'équilibre :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_{Z,Y}^B = \frac{g_e(Z) Z_v(Z) Z_r(Z)}{g_e(Y) Z_v(Y) Z_r(Y)} \exp\left(-\frac{E_Z - E_Y}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.138})$$

- Pour le couple de processus complémentaires **ionisation/recombinaison**, la loi d'équilibre de **Saha** doit être utilisée en fonction de l'entité mise en jeu.

Soit un atome tel que :

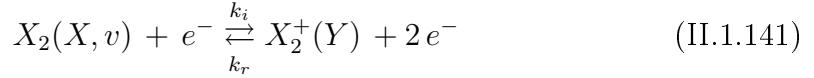


A l'équilibre, on a :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_{i,m}^S = \frac{2 g_i}{g_m} \left(\frac{2 \pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_i - E_m}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.140})$$

où m_e est la masse de l'électron.

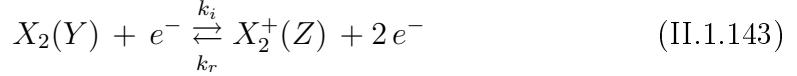
Si le processus fait intervenir une molécule diatomique sur son niveau électronique fondamental X et sur un niveau quelconque v tel que :



où on a à l'équilibre :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_{Y,v}^S = \frac{2 g_e(Y) Z_v(Y) Z_r(Y)}{g_e(X) g_v(X) Z_r(X)} \left(\frac{2 \pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_Y - E_v}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.142})$$

Enfin, soit une molécule diatomique sur un niveau excité Y tel que :

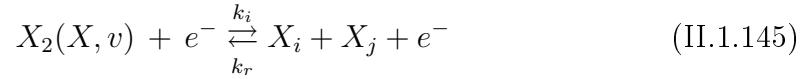


A l'équilibre, on a :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_{Z,Y}^S = \frac{2 g_e(Z) Z_v(Z) Z_r(Z)}{g_e(Y) g_v(Y) Z_r(Y)} \left(\frac{2 \pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_Z - E_Y}{k_B T}\right) \quad (\text{II.1.144})$$

- Pour le couple de processus complémentaires **dissociation/recombinaison**, la loi d'équilibre de **Guldberg & Waage** doit être utilisée.

Soit une molécule diatomique sur son niveau électronique fondamental X et sur un niveau quelconque v tel que :

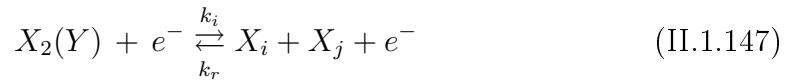


A l'équilibre, on a :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_v^{GW} = \frac{g_i g_j}{g_e(X) g_v(X) Z_r(X)} \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_i + E_j - E_v}{k_B T} \right) \quad (\text{II.1.146})$$

où μ est la masse réduite des produits de dissociation.

Soit une molécule diatomique sur un niveau excité Y tel que :



A l'équilibre, on a :

$$\frac{k_i}{k_r} \equiv K_Y^{GW} = \frac{g_i g_j}{g_e(X) Z_v(X) Z_r(X)} \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_i + E_j - E_Y}{k_B T} \right) \quad (\text{II.1.148})$$

- En ce qui concerne tous les autres couples de processus, on utilise de manière simultanée les trois constantes d'équilibre K^B , K^S et K^{GW} .

II.1.3 Processus élémentaires radiatifs

Nous présentons dans cette section tous les processus radiatifs pris en compte dans CoRaM-AIR. Pour les plasmas d'entrée atmosphérique étudiés ici, nous avons considéré que les processus radiatifs les plus importants étaient : l'émission spontanée des systèmes moléculaires et atomiques, la recombinaison radiative et la recombinaison diélectronique.

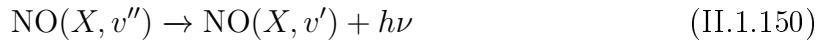
II.1.3.a Emission spontanée

Soit X_2 une molécule diatomique, sur un niveau électronique Y et un niveau vibrationnel v'' . X_2 peut se désexciter par émission spontanée telle que :



avec X et v' respectivement un niveau électronique et un niveau vibrationnel tel que $X < Y$.

La grandeur permettant de rendre compte de l'intensité de ce processus est le coefficient d'Einstein noté $A_{v'',v'}$ exprimé en s^{-1} . Du fait que le modèle est uniquement vibrationnel spécifique sur les niveaux électroniques fondamentaux des molécules diatomiques, on utilisera directement les coefficients d'Einstein pour la réaction :



appelé communément système infrarouge.

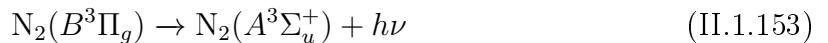
Pour les réactions faisant intervenir les niveaux électroniques excités des molécules, un coefficient d'Einstein équivalent doit être calculé. Soit par exemple le système *Schumann-Runge* de la molécule O_2 tel que :



on calcule le coefficient d'Einstein équivalent en faisant l'hypothèse que la distribution vibrationnelle du niveau excité suit une distribution de Boltzmann à la température électronique T_e . Ainsi, on obtient donc :

$$A^* = \frac{\sum_{v''} A_{v'',v'} \exp\left(-\frac{E_{v''}}{k_B T_e}\right)}{\sum_{v''} \exp\left(-\frac{E_{v''}}{k_B T_e}\right)} \quad (\text{II.1.152})$$

Soit par exemple le système *Premier Positif* de la molécule N_2 faisant intervenir deux niveaux électroniques excités :



En faisant la même hypothèse concernant la distribution vibrationnelle des niveaux électroniques excités, le coefficient d'Einstein équivalent s'écrit :

$$A^* = \frac{\sum_{v''} \left(\sum_{v'} A_{v'',v'} \right) \exp\left(-\frac{E_{v''}}{k_B T_e}\right)}{\sum_{v''} \exp\left(-\frac{E_{v''}}{k_B T_e}\right)} \quad (\text{II.1.154})$$

Molécule	Etats	Système	Référence
N ₂	$B^3\Pi_g$ - $A^3\Sigma_u^+$	Premier Positif	Chauveau [48]
	$C^3\Pi_u$ - $B^3\Pi_g$	Deuxième Positif	Chauveau [48]
N ₂ ⁺	$B^2\Sigma_u^+$ - $X^2\Sigma_g^+$	Premier Négatif	Chauveau [48]
O ₂	$B^3\Sigma_u^-$ - $X^3\Sigma_g^-$	Schumann-Runge	Chauveau [48]
NO	$X^2\Pi, v''$ - $X^2\Pi, v'$	Infrarouge	Chauveau [48]
	$A^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$	γ	Chauveau [48]
	$B^2\Pi$ - $X^2\Pi$	β	Chauveau [48]
	$C^2\Pi$ - $X^2\Pi$	δ	Chauveau [48]
	$D^2\Sigma^+$ - $X^2\Pi$	ϵ	Chauveau [48]

TABLE II.1.22 – Systèmes moléculaires implantés dans CoRaM-AIR.

La TABLE II.1.22 présente les systèmes molécules implantés dans CoRaM-AIR.

Soit un atome X sur un niveau électronique j , l'émission spontanée atomique telle que :

$$X_j \rightarrow X_{i < j} + h\nu \quad (\text{II.1.155})$$

a également été implantée. La TABLE II.1.23 résume le nombre de raies atomiques prises en compte. Les coefficients d'Einstein A_{ji} du NIST ont directement été utilisés.

Afin de considérer la possible auto-absorption dans le cas des processus II.1.149 et II.1.155, les coefficients d'Einstein ont été multipliés par le paramètre Λ appelé facteur d'échappement. Ce paramètre tel que $0 \leq \Lambda \leq 1$ est sans dimension :

- si $\Lambda = 0$, l'émission spontanée considérée est totalement auto-absorbée par le plasma, aucune énergie sous forme radiative n'est perdue,
- si $\Lambda = 1$, l'émission spontanée considérée n'est pas auto-absorbée par le plasma, toute l'énergie de la transition est perdue vers l'extérieur.

Compte tenu de la géométrie du plasma étudié, Holstein [86] propose une expression du facteur d'échappement que l'on peut mettre sous la forme :

$$\Lambda(k_0 R) = \frac{1}{\pi} \int_0^1 \frac{\exp(-k_0 R x)}{\sqrt{-\ln x}} dx \quad (\text{II.1.156})$$

Réaction	Nombre de raies	Référence
$N_j \rightarrow N_{i < j} + h\nu$	1180	NIST [177]
$O_j \rightarrow O_{i < j} + h\nu$	650	NIST [177]
$Ar_j \rightarrow Ar_{i < j} + h\nu$	423	NIST [177]
$N_j^+ \rightarrow N_{i < j}^+ + h\nu$	21	NIST [177]
$O_j^+ \rightarrow O_{i < j}^+ + h\nu$	22	NIST [177]
$Ar_j^+ \rightarrow Ar_{i < j}^+ + h\nu$	3	NIST [177]

TABLE II.1.23 – Systèmes atomiques implantés dans CoRaM-AIR.

où :

- x est une variable telle que : $x = \frac{y}{k_0 R}$,
- y est la coordonnée spatiale,
- R est le rayon caractéristique de la couche de choc (≈ 5 cm),
- et k_0 le coefficient d'absorption par unité de longueur.

Compte tenu des niveaux de température et de densité électronique rencontrés dans le cadre des entrées atmosphériques, nous avons considéré que l'élargissement des raies d'émission est de type Doppler. Le coefficient k_0 est donc exprimé selon :

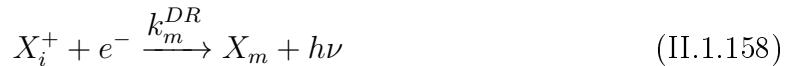
$$k_0 = \sqrt{\frac{m}{2\pi k_B T_A}} \frac{A_{n,m} c^3}{8\pi \nu_0^3} \left(1 - \frac{[X_n]}{[X_m]} \frac{Z_m}{Z_n}\right) [X_m] \frac{Z_n}{Z_m} \quad (\text{II.1.157})$$

où :

- m est la masse de l'espèce considérée,
- $A_{n,m}$ le coefficient d'Einstein de la transition $n \rightarrow m$,
- c la vitesse de la lumière,
- ν_0 la fréquence propre du photon émis,
- $[X_n]$ et $[X_m]$ les densités de population du niveau n et m ,
- Z_n et Z_m les fonctions de partition des niveaux n et m .

II.1.3.b Recombinaisons radiative et diélectronique

Soit un ion atomique X^+ sur un niveau i , la recombinaison radiative est telle que :



Ce processus a été pris en compte pour les trois atomes intervenant dans l'air : N, O, Ar. On trouvera dans la TABLE II.1.24 les différentes transitions implantées dans le modèle.

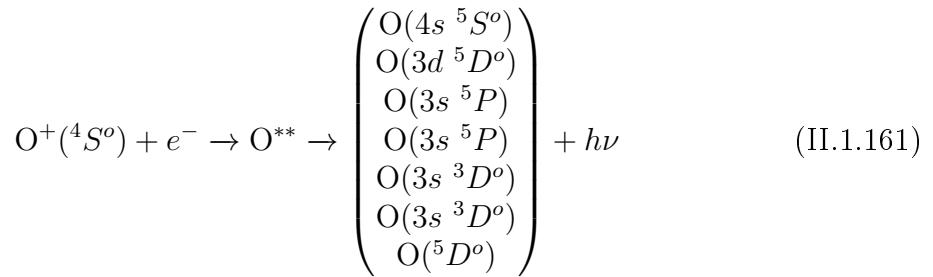
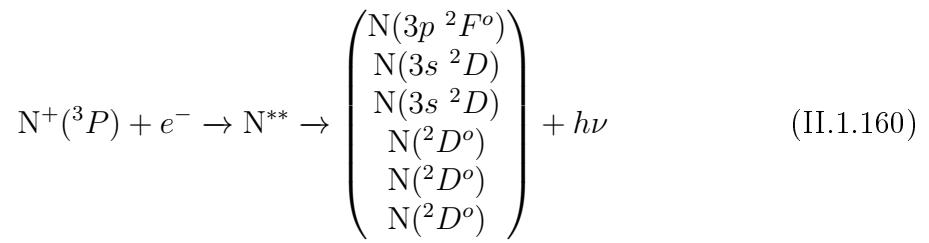
Réaction	Référence
$N^+(^3P) + e^- \rightarrow N(^4S^o) + h\nu$	Bourdon et Vervisch [32], Henry [82]
$N^+(^3P) + e^- \rightarrow N(^2D^o) + h\nu$	Bourdon et Vervisch [32], Henry [82]
$N^+(^3P) + e^- \rightarrow N(^2P^o) + h\nu$	Bourdon et Vervisch [32], Henry [82]
$O^+(^4S^o) + e^- \rightarrow O(^3P) + h\nu$	Bourdon et Vervisch [31], Henry [82]
$O^+(^4S^o) + e^- \rightarrow O(^1D) + h\nu$	Bourdon et Vervisch [31], Henry [82]
$O^+(^4S^o) + e^- \rightarrow O(^1S) + h\nu$	Bourdon et Vervisch [31], Henry [82]
$Ar^+(^2P^o) + e^- \rightarrow Ar(^1S) + h\nu$	Li <i>et al.</i> [113]

TABLE II.1.24 – Recombinaison radiative prise en compte dans CoRaM-AIR

La recombinaison diélectronique est très similaire à la recombinaison radiative mais passe par une phase intermédiaire, peuplant un niveau auto-ionisant de l'atome noté X^{**} avant émission de rayonnement :



Les transitions suivantes ont été implantées :



où les différents niveaux N^{**} et O^{**} ne sont pas précisés puisque les niveaux auto-ionisants ne sont pas explicitement pris en compte dans CoRaM-AIR.

Les taux élémentaires de Nussbaumer et Storey [136] sous la forme :

$$k = 10^{-18} \left(\frac{a}{T_e} + b + c T_e + d T_e^2 \right) T_e^{-3/2} \exp\left(-\frac{f}{T_e}\right) \quad (\text{II.1.162})$$

ont été utilisés. On trouvera la valeur des coefficients a , b , c , d et f dans l'article.

L'auto-absorption de la recombinaison radiative et diélectronique a été considérée en supposant qu'elle correspond au processus inverse de la recombinaison. Le taux élémentaire associé est alors calculé par le bilan détaillé en faisant intervenir la constante d'équilibre de **Saha**.

Chapitre II.2

CR pour les entrées martiennes - CoRaM-MARS

II.2.1 Espèces impliquées, base de données

Le modèle collisionnel-radiatif **CoRaM-MARS** que nous avons élaboré au cours de cette thèse est directement basé sur l'approche de **CoRaM-AIR** présenté précédemment. Comme son nom l'indique, ce modèle s'applique aux entrées atmosphériques de type martien et donc par conséquent au mélange CO₂-N₂-Ar.

Pour ce type d'écoulement, CoRaM-MARS prend en compte vingt-et-une espèces chimiques auxquelles s'ajoutent les électrons : CO₂, N₂, O₂, C₂, NO, CO, CN, N, O, C, Ar, N₂⁺, O₂⁺, C₂⁺, NO⁺, CO⁺, CN⁺, N⁺, O⁺, C⁺, Ar⁺ et e⁻. Ce modèle est à l'image du modèle sur l'air c'est-à-dire qu'il est *vibrationnel* spécifique uniquement sur les états fondamentaux électroniques des molécules diatomiques et *électronique* spécifique. CO₂ est la seule molécule triatomique implantée dans CoRaM-MARS et a été traitée comme une espèce globale. Une grande réflexion a été engagé sur la façon de considérer CO₂. Une étude parallèle sur la détermination d'un taux de global de dissociation de CO₂ (section IV.3.3 page 261) a montré que la prise en compte d'un diagramme d'énergie vibrationnel réaliste du Dioxyde de Carbone amène à prendre en compte plus de 10000 niveaux vibrationnels. Il est donc actuellement numériquement impossible d'opter pour une approche *vibrationnel* spécifique pour la molécule de CO₂ compte tenu du nombre important d'inconnues à considérer. Cependant, la faible énergie de dissociation de Dioxyde de Carbone (5,52 eV) nous permet de prédire que sa destruction sera très rapide. Une approche globale est donc suffisante pour une estimation réaliste de sa cinétique.

Ces hypothèses permettent au total l'intégration de 1143 niveaux électroniques et 325 niveaux vibrationnels différents. La TABLE II.2.1 énumère les niveaux pris en compte dans CoRaM-MARS et leurs caractéristiques en annexe A.

Les différents niveaux électroniques associés aux molécules (88 au total), ont été retenus conformément aux mêmes critères que pour l'Air (section II.1.1 page 37). Concernant les atomes, l'ensemble des niveaux électroniques (1055 au total) proviennent de la base de données du NIST [177]. Une nouvelle fois, aucun niveau auto-ionisant n'a été pris en compte dans cette étude et les abaissements de potentiel d'ionisation des atomes ne sont pas considérés. Le calcul de l'abaissement du potentiel d'ionisation proposé par Griem

Type	Espèces	Etats
Molécules	CO ₂	$X^1\Sigma_g^+$
	N ₂	$X^1\Sigma_g^+(v=0 \rightarrow 67)$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u^-$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $w^1\Delta_u$, $G^3\Delta_g$, $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$
	O ₂	$X^3\Sigma_g^-(v=0 \rightarrow 46)$, $a^1\Delta_g$, $b^1\Sigma_g^+$, $c^1\Sigma_u^-$, $A'^3\Delta_u$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Sigma_u^-$, $f^1\Sigma_u^+$
	C ₂	$X^1\Sigma_g^+(v=0 \rightarrow 36)$, $a^3\Pi_u$, $b^3\Sigma_g^-$, $A^1\Pi_u$, $c^3\Sigma_u^+$, $d^3\Pi_g$, $C^1\Pi_g$, $e^3\Pi_g$, $D^1\Sigma_u^+$
	NO	$X^2\Pi(v=0 \rightarrow 53)$, $a^4\Pi$, $A^2\Sigma^+$, $B^2\Pi$, $b^4\Sigma^-$, $C^2\Pi$, $D^2\Sigma^+$, $B'^2\Delta$, $E^2\Sigma^+$, $F^2\Delta$
	CO	$X^1\Sigma^+(v=0 \rightarrow 76)$, $a^3\Pi$, $a'^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $A^1\Pi$, $I^1\Sigma^-$, $D^1\Delta^-$, $b^3\Sigma^+$, $B^1\Sigma^+$
	CN	$X^2\Sigma^+(v=0 \rightarrow 41)$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $D^2\Pi$, $E^2\Sigma^+$, $F^2\Delta$
Ions moléculaires	N ₂ ⁺	$X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$, $a^4\Sigma_u^+$, $D^2\Pi_g$, $C^2\Sigma_u^+$
	O ₂ ⁺	$X^2\Pi_g$, $a^4\Pi_u$, $A^2\Pi_u$, $b^4\Sigma_g^-$
	C ₂ ⁺	$X^4\Sigma_g^-$, $1^2\Pi_u$, ${}^4\Pi_u$, $1^2\Sigma_g^+$, $2^2\Pi_u$, $\tilde{B}^4\Sigma_u^-$, $1^2\Sigma_u^+$
	NO ⁺	$X^1\Sigma^+$, $a^3\Sigma^+$, $b^3\Pi$, $W^3\Delta$, $b'^3\Sigma^-$, $A'^1\Sigma^+$, $W^1\Delta$, $A^1\Pi$
	CO ⁺	$X^2\Sigma^+$, $A^2\Pi$, $B^2\Sigma^+$, $C^2\Delta$
	CN ⁺	$X^1\Sigma^+$, $a^3\Pi$, ${}^1\Delta$, $c^1\Sigma^+$
	N	${}^4S_{3/2}^o$, ${}^2D_{5/2}^o$, ${}^2D_{3/2}^o$, ${}^2P_{1/2}^o$... (total de 252 niveaux)
Atomes	O	3P_2 , 3P_1 , 3P_0 , 1D_2 ... (total de 127 niveaux)
	C	3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 ... (total de 265 niveaux)
	Ar	1S_0 , ${}^2[3/2]_2^o$, ${}^2[3/2]_1^o$, ${}^2[1/2]_0^o$... (total de 379 niveaux)
	N ⁺	3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 ... (total de 9 niveaux)
	O ⁺	${}^4S_{3/2}^o$, ${}^2D_{5/2}^o$, ${}^2D_{3/2}^o$, ${}^2P_{3/2}^o$... (total de 8 niveaux)
	C ⁺	${}^2P_{1/2}^o$, ${}^2P_{3/2}^o$, ${}^4P_{1/2}$, ${}^4P_{3/2}$... (total de 8 niveaux)
	Ar ⁺	${}^2P_{3/2}^o$, ${}^2P_{1/2}^o$, ${}^2S_{1/2}$, ${}^4D_{7/2}$... (total de 7 niveaux)

TABLE II.2.1 – Liste des espèces et de leurs différents états pris en compte dans le modèle CR **CoRaM-MARS**.

[77] et présenté en section II.1.2 page 38 a montré que ce phénomène était totalement négligeable dans notre cas.

Enfin, seuls les premiers niveaux d'excitation électronique ont été considérés pour les ions (32 au total) dans la limite d'une douzaine d'électrons-volts de leur niveau fondamental compte tenu des niveaux de température modérés qui sont rencontrés dans le domaine des entrées atmosphériques.

Comme pour un plasma d'air produit lors d'une rentrée terrestre, toutes les espèces présentées ici pour un plasma martien peuvent interagir par l'intermédiaire de multiples processus élémentaires qui peuvent être de nature collisionnelle ou radiative.

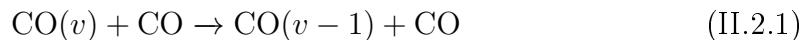
II.2.2 Processus élémentaires collisionnels

CoRaM-MARS comporte beaucoup plus d'espèces que CoRaM-AIR : la chimie du mélange est donc beaucoup plus complexe à modéliser car le nombre de processus élémentaires augmente fortement. Cependant, CoRaM-AIR et CoRaM-MARS présentent des espèces communes (12 au total) correspondant aux espèces non-carbonées. Ainsi toute la cinétique chimique de l'air doit intervenir dans ce modèle et a déjà été largement détaillée. Nous présenterons donc dans cette section les réactions ajoutées spécifiquement dans CoRaM-MARS et faisant intervenir les espèces carbonées de la TABLE II.2.1.

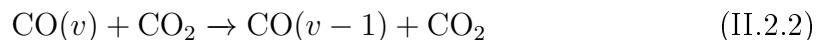
II.2.2.a Excitation vibrationnelle et dissociation

- **Processus VT_m**

Par rapport à CoRaM-AIR, le modèle CoRaM-MARS prend également en compte les processus VT_m suivants :



et



Pour la réaction (II.2.1), on trouvera dans l'ouvrage de Capitelli *et al.* [44] l'expression du taux élémentaire de désexcitation entre le premier niveau vibrationnel excité et le niveau fondamental tel que :

$$k_{1 \rightarrow 0} = 10^{-18} T \exp \left(-\frac{150,7}{T^{1/3}} \right) \quad \text{m}^3 \text{s}^{-1} \quad (\text{II.2.3})$$

Afin d'obtenir le taux $k_{1 \rightarrow 0}$ pour la réaction (II.2.2), nous avons multiplié le taux élémentaire précédent par une efficacité de collision qui prend en compte la masse réduite μ entre les deux réactifs tel que :

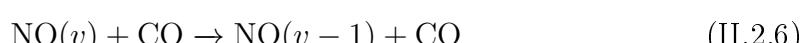
$$k_{1 \rightarrow 0}^{\text{CO-CO}_2} = \sqrt{\frac{\mu_{\text{CO-CO}}}{\mu_{\text{CO-CO}_2}}} k_{1 \rightarrow 0}^{\text{CO-CO}} \quad (\text{II.2.4})$$

Les taux élémentaires $k_{v \rightarrow v-1}$ des réactions (II.2.1) et (II.2.2) ont été obtenus à partir de l'expression (II.1.11) qui a déjà été introduite à la page 40.

Enfin les réactions du type :



et



ont été considérées. On trouvera dans l'article de Chiroux de Gavelle de Roany *et al.* [54] le calcul des taux élémentaires associés à ces deux réactions où l'expression (II.1.13) a déjà été introduite à la page 41.

- **Processus VT_a**

Pour les réactions de types VT_a , les réactions :



et



ont été pris en compte.

Le taux $k_{1 \rightarrow 0}$ a été tiré de l'ouvrage de Capitelli *et al.* [44] :

$$k_{1 \rightarrow 0} = 5,3 \cdot 10^{-19} T^{0,5} \exp\left(-\frac{1600}{T}\right) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1} \quad (\text{II.2.10})$$

pour la réaction (II.2.7). En ce qui concerne l'excitation vibrationnelle de C_2 et CN , il n'existe à l'heure actuelle aucune donnée. Afin d'obtenir le taux élémentaire $k_{1 \rightarrow 0}$ pour ces deux espèces, la solution à la fois la plus simple et la plus pertinente a été d'effectuer une analogie avec une autre molécule où le taux élémentaire a pu être connu. Nous avons donc comparé, pour toutes les molécules diatomiques, les valeurs de ω_e qui rend compte de la fréquence de vibration de la molécule. La TABLE II.2.2 expose la valeur de ce paramètre pour N_2 , O_2 , NO , CO , C_2 et CN et nous permet de conclure par analogie que :

$$k_{1 \rightarrow 0}^{\text{C}_2} = k_{1 \rightarrow 0}^{\text{NO}} \quad (\text{II.2.11})$$

et

$$k_{1 \rightarrow 0}^{\text{CN}} = k_{1 \rightarrow 0}^{\text{CO}} \quad (\text{II.2.12})$$

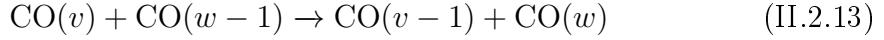
Pour finir, les taux élémentaires $k_{v \rightarrow v-1}$ des réactions (II.2.7), (II.2.8) et (II.2.9) ont été obtenus à partir l'expression (II.1.11) page 40.

TABLE II.2.2 – Paramètre ω_e pour les molécules diatomiques implantées dans CoRaM-MARS.

Molécule	N_2	O_2	NO	CO	C_2	CN
ω_e (eV)	0,292	0,196	0,236	0,269	0,230	0,257

- **Processus VV**

Pour le processus VV , nous avons pris en compte la réaction suivante :



où la forme analytique du taux élémentaire $k_{1 \rightarrow 0}^{0 \rightarrow 1}$ donnée par Capitelli *et al.* [44] est tel que :

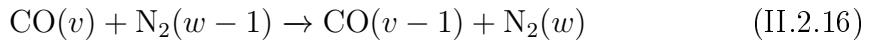
$$k_{1 \rightarrow 0}^{0 \rightarrow 1} = 3,4 \cdot 10^{-16} \left(\frac{T}{300} \right)^{0,5} \left[1,64 \cdot 10^{-6} T + \frac{1,61}{T} \right] \text{ m}^3 \text{s}^{-1} \quad (\text{II.2.14})$$

Les taux élémentaires $k_{w-1 \rightarrow w}^{v \rightarrow v-1}$ peuvent être obtenus à partir du taux $k_{1 \rightarrow 0}^{0 \rightarrow 1}$ par l'équation :

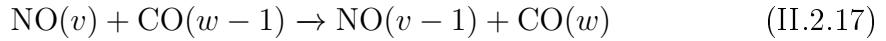
$$k_{w-1 \rightarrow w}^{v \rightarrow v-1} \approx k_{1 \rightarrow 0}^{0 \rightarrow 1} Z^v Z^w \exp(\delta_{VV} |(v - 1) - (w - 1)|) \quad (\text{II.2.15})$$

On trouvera dans l'ouvrage de Capitelli *et al.* [44] pages 107 et 114, les expressions des paramètres Z^v , Z^w et δ_{VV} .

De plus, les réactions :



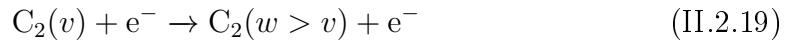
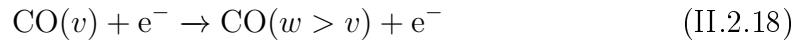
et



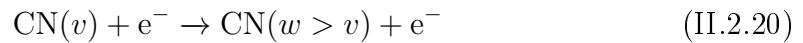
ont été considérées. Pour ces deux réactions, on trouvera dans l'article de Chiroux de Gavelle de Rouany [54] l'expression (II.1.35) des taux élémentaires déjà présentée à la page 43.

- **Processus V_e**

Concernant le processus V_e , les réactions :



et



ont été implantés dans CoRaM-MARS. Pour l'excitation vibrationnelle de CO par impact électronique, les récentes données de Laporta *et al.* [105] ont été utilisées. Une nouvelle fois, aucune donnée n'est disponible pour l'excitation vibrationnelle de C_2 et CN. La même analogie présentée pour le processus VT_a a été faite dans le cadre des processus V_e . Ainsi nous supposons pour les réactions (II.2.19) et (II.2.20) :

$$k_{0 \rightarrow 1}^{\text{C}_2} = k_{0 \rightarrow 1}^{\text{NO}} \quad (\text{II.2.21})$$

et

$$k_{0 \rightarrow 1}^{\text{CN}} = k_{0 \rightarrow 1}^{\text{CO}} \quad (\text{II.2.22})$$

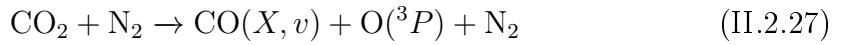
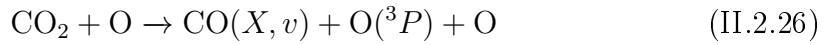
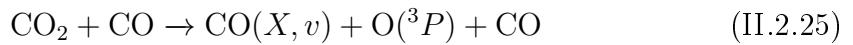
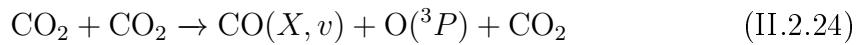
Afin d'obtenir tous les taux élémentaires $k_{v \rightarrow w}$ de (II.2.19) et (II.2.20), l'extrapolation de Fridman [70] a été utilisée telle que :

$$k_{v \rightarrow w} = k_{0 \rightarrow 1} \exp \left(-\frac{\alpha (w - v)}{1 + \beta v} \right) \quad (\text{II.2.23})$$

où α et β sont des constantes dépendantes de la molécule exprimées à la page 58 de l'ouvrage de Fridman.

- **Processus de dissociation DVT_m , DVT_a , DVV et DV_e**

Concernant ces processus, la dissociation de CO_2 a été implantée dans CoRaM-MARS telle que :



Rappelons que le modèle n'est pas *vibrationnel* spécifique sur CO_2 afin d'obtenir un temps de calcul raisonnable de la cinétique chimique. Cependant le Monoxyde de Carbone est bien *vibrationnel* spécifique puisqu'il s'agit d'une molécule diatomique. Les taux globaux de Park *et al.* [147] ont été utilisés (cf. TABLE II.2.3) puis nous avons appliqué la méthode de redistribution vibrationnelle (section II.1.2.a page 45) afin d'obtenir des taux élémentaires vibrationnels pour les réactions (II.2.24), (II.2.25), (II.2.26) et (II.2.27).

Enfin, les hypothèses pour les processus de dissociation DVT_m , DVT_a , DVV et DV_e sont identiques à celles de l'air (section II.1.2.a page 44). Nous avons donc fait l'hypothèse que la dissociation correspondait à une simple excitation vibrationnelle sur un niveau virtuel $v_{max}+1$ où l'énergie $E_{v_{max}+1}$ est égale à la limite de dissociation de la molécule.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CO}_2 + \text{CO}_2 \rightarrow +\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}({}^3P) + \text{CO}_2$	$1,146 \cdot 10^{-8}$	-1.500	63275	Park <i>et al.</i> [147] T→R
$\text{CO}_2 + \text{CO} \rightarrow +\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}({}^3P) + \text{CO}$	$1,146 \cdot 10^{-8}$	-1.500	63275	Park <i>et al.</i> [147] T→R
$\text{CO}_2 + \text{O} \rightarrow +\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}({}^3P) + \text{O}$	$2,325 \cdot 10^{-8}$	-1,500	63275	Park <i>et al.</i> [147] T→R
$\text{CO}_2 + \text{N}_2 \rightarrow +\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}({}^3P) + \text{N}_2$	$1,146 \cdot 10^{-8}$	-1.500	63275	Park <i>et al.</i> [147] T→R

TABLE II.2.3 – Dissociation du Dioxyde de Carbone par impact de lourds.

II.2.2.b Excitation électronique moléculaire et ionisation

Les processus d'excitation électronique moléculaire et d'ionisation ont préalablement été introduits pour CoRaM-AIR (section II.1.2.b page 52). Nous présentons donc ici les réactions qui ont été ajoutées pour CoRaM-MARS.

- **Processus par impact de lourds**

La TABLE II.2.4 présente l'excitation électronique des molécules N₂, O₂, NO et N₂⁺ par impact de CO. Les TABLES II.2.5, II.2.6 et II.2.7 présentent respectivement l'excitation électronique des molécules CO, CN et C₂ par impact de lourds. Un nombre important de transitions a été pris en compte afin d'obtenir un couplage le plus réaliste possible entre les différents niveaux électroniques. A l'image du modèle sur l'Air, si la lettre T apparaît dans la colonne référence, le taux associé à la réaction a directement été utilisé. Si T→R apparaît au niveau, le taux a subi la procédure de redistribution vibrationnelle puisque la réaction associée fait intervenir un niveau fondamental électronique. Enfin, si *Notre travail* apparaît, la réaction n'est donc pas référencée dans la littérature. Pour pallier ce problème, le taux :

$$k(T_A) = \sqrt{\frac{8 k_B T_A}{\pi \mu}} A \frac{f_{ij}}{\Delta E^2} \frac{2 + x_{min}}{x_{min}} \exp(-x_{min})$$

a été utilisé dont l'élaboration a été détaillée en section II.1.2.b page 53. Cette expression nous a été particulièrement utile pour l'excitation des molécules CN et C₂ où le manque de données est assez conséquent.

Par impact de lourds, l'ionisation de CO a uniquement été considérée (cf TABLE II.2.8).

Réaction	A	α	B	Référence
N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺) → N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺)	5,879.10 ⁻¹⁹	0,507	72737	Park [146] T→R
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + CO(X ¹ Σ ⁺) → O ₂ (a ¹ Δ _g) + CO(X ¹ Σ ⁺)	2,492.10 ⁻²⁵	0,500	11434	Park [146] T→R
NO(X ² Π) + CO(X ¹ Σ ⁺) → NO(a ⁴ Π) + CO(X ¹ Σ ⁺)	5,673.10 ⁻¹⁹	0,506	55751	Park [146] T→R
NO(X ² Π) + CO(X ¹ Σ ⁺) → NO(A ² Σ ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺)	7,739.10 ⁻¹⁹	0,496	62912	Park [146] T→R
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺) → N ₂ (B ³ Π _g) + CO(X ¹ Σ ⁺)	1,239.10 ⁻⁰⁸	-1,427	36800	Park [146] T
N ₂ (B ³ Π _g) + CO(X ¹ Σ ⁺) → N ₂ (W ³ Δ _u) + CO(X ¹ Σ ⁺)	6,673.10 ⁻¹⁴	-0,241	9444	Park [146] T
N ₂ (W ³ Δ _u) + CO(X ¹ Σ ⁺) → N ₂ (B' ³ Σ _u ⁻) + CO(X ¹ Σ ⁺)	8,533.10 ⁻²⁰	0,500	9291	Park [146] T
O ₂ (a ¹ Δ _g) + CO(X ¹ Σ ⁺) → O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺)	1,487.10 ⁻²²	0,500	7638	Park [146] T
O ₂ (b ¹ Σ _g ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺) → O ₂ (c ¹ Σ _u ⁻) + CO(X ¹ Σ ⁺)	6,837.10 ⁻⁰⁵	-1,977	59152	Park [146] T
NO(a ⁴ Π) + CO(X ¹ Σ ⁺) → NO(B ² Π) + CO(X ¹ Σ ⁺)	1,368.10 ⁻¹⁸	0,500	10763	Park [146] T
NO(B ² Π) + CO(X ¹ Σ ⁺) → NO(b ⁴ Σ ⁻) + CO(X ¹ Σ ⁺)	3,086.10 ⁻¹⁷	0,499	3850	Park [146] T
N ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺) → N ₂ ⁺ (A ² Π _u) + CO(X ¹ Σ ⁺)	7,964.10 ⁻¹⁶	0,213	16885	Park [146] T
N ₂ ⁺ (X ² Σ _g ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺) → N ₂ ⁺ (B ² Σ _u ⁺) + CO(X ¹ Σ ⁺)	1,937.10 ⁻¹⁶	0,242	39626	Park [146] T
N ₂ ⁺ (A ² Π _u) + CO(X ¹ Σ ⁺) → N ₂ ⁺ (D ² Π _g) + CO(X ¹ Σ ⁺)	9,866.10 ⁻¹⁶	0,216	65272	Park [146] T

TABLE II.2.4 – Réactions d'excitation électronique de N₂, O₂, NO et N₂⁺ par impact de lourds et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié associé exprimé en m³ s⁻¹. **Le sens de la flèche indique le sens de la réaction pour lequel les paramètres sont donnés.** T signifie que le taux a été directement utilisé, T→R que le taux a subi la procédure de redistribution vibrationnelle et *Notre travail* que le taux (II.1.79) a été utilisé.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}_2 \leftarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{CO}_2$	$6,010 \cdot 10^{-17}$	-0,100	0	Surzhikov [169] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, v) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(a^3\Sigma^+) + \text{CO}_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, v) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{CO}_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, v) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{CO}_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{CO}_2$	$7,473 \cdot 10^{-28}$	2,860	93000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, v) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(I^1\Sigma^-) + \text{CO}_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, v) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(D^1\Delta^-) + \text{CO}_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(b^3\Sigma^+) + \text{CO}_2$	$1,661 \cdot 10^{-16}$	0,500	120900	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}(B^1\Sigma^+) + \text{CO}_2$	$3,653 \cdot 10^{-28}$	2,860	125000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$1,696 \cdot 10^{-17}$	0,504	70287	Park [146] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$7,473 \cdot 10^{-28}$	2,860	93000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(b^3\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$1,661 \cdot 10^{-16}$	0,500	120900	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(B^1\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$3,653 \cdot 10^{-28}$	2,860	125000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,496 \cdot 10^{-18}$	0,504	70287	Park [146] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$7,473 \cdot 10^{-28}$	2,860	93000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(b^3\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,661 \cdot 10^{-16}$	0,500	120900	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(B^1\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,653 \cdot 10^{-28}$	2,860	125000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{O}$	$8,965 \cdot 10^{-19}$	0,504	70287	Park [146] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{O}$	$7,473 \cdot 10^{-28}$	2,860	93000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, v) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(I^1\Sigma^-) + \text{O}$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, v) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(D^1\Delta^-) + \text{O}$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(b^3\Sigma^+) + \text{O}$	$1,661 \cdot 10^{-16}$	0,500	120900	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(B^1\Sigma^+) + \text{O}$	$3,653 \cdot 10^{-28}$	2,860	125000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CO}(a^3\Pi) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(a'^3\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$7,000 \cdot 10^{-09}$	-1,422	33993	Park [146] T
$\text{CO}(a'^3\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$2,900 \cdot 10^{-01}$	-3,143	51965	Park [146] T
$\text{CO}(d^3\Delta) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$1,149 \cdot 10^{-16}$	0,315	6761	Park [146] T
$\text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$1,153 \cdot 10^{-18}$	0,498	971	Park [146] T
$\text{CO}(a^3\Pi) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(a'^3\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$5,162 \cdot 10^{-12}$	-0,772	26085	Park [146] T
$\text{CO}(a'^3\Sigma^+) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,312 \cdot 10^{-01}$	-3,143	51965	Park [146] T
$\text{CO}(d^3\Delta) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,311 \cdot 10^{-03}$	-3,143	48821	Park [146] T
$\text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,153 \cdot 10^{-18}$	0,498	971	Park [146] T
$\text{CO}(a^3\Pi) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(a^3\Sigma^+) + \text{O}$	$2,029 \cdot 10^{-15}$	0,037	16247	Park [146] T
$\text{CO}(a'^3\Sigma^+) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{O}$	$3,373 \cdot 10^{-08}$	-1,473	31662	Park [146] T
$\text{CO}(d^3\Delta) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{O}$	$9,300 \cdot 10^{-13}$	-0,533	17076	Park [146] T
$\text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{O} \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{O}$	$1,153 \cdot 10^{-18}$	0,498	971	Park [146] T

TABLE II.2.5 – Même chose que la TABLE II.2.4 mais pour CO.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CN}(A^2\Pi) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$2,491 \cdot 10^{-19}$	0,500	13300	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CN}(B^2\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$2,989 \cdot 10^{-19}$	0,500	37000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CN}(D^2\Pi) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CN}(E^2\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v) + \text{CO}(X^1\Sigma^+) \rightarrow \text{CN}(F^2\Delta) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O} \rightarrow \text{CN}(A^2\Pi) + \text{O}$	$2,491 \cdot 10^{-19}$	0,500	13300	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O} \rightarrow \text{CN}(B^2\Sigma^+) + \text{O}$	$2,989 \cdot 10^{-19}$	0,500	37000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v) + \text{O} \rightarrow \text{CN}(D^2\Pi) + \text{O}$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v) + \text{O} \rightarrow \text{CN}(E^2\Sigma^+) + \text{O}$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v) + \text{O} \rightarrow \text{CN}(F^2\Delta) + \text{O}$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)

TABLE II.2.6 – Même chose que la TABLE II.2.4 mais pour CN.

Réaction	A	α	B	Référence
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(a^3\Pi_u) + CO(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(b^3\Sigma_g^-) + CO(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(A^1\Pi_u) + CO(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(c^3\Sigma_u^+) + CO(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(d^3\Pi_g) + CO(X^1\Sigma^+)$	$8,635.10^{-17}$	0,150	28807	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(C^1\Pi_g) + CO(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(e^3\Pi_g) + CO(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + CO(X^1\Sigma^+) \rightarrow C_2(D^1\Sigma_u^+) + CO(X^1\Sigma^+)$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow C_2(a^3\Pi_u) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow C_2(b^3\Sigma_g^-) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow C_2(A^1\Pi_u) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow C_2(c^3\Sigma_u^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+) + O \rightarrow C_2(d^3\Pi_g) + O$	$8,635.10^{-17}$	0,150	37000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow C_2(C^1\Pi_g) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow C_2(e^3\Pi_g) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)
$C_2(X^1\Sigma_g^+, v) + O \rightarrow C_2(D^1\Sigma_u^+) + O$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)

TABLE II.2.7 – Même chose que la TABLE II.2.4 mais pour C_2 .

Réaction	A	α	B	Référence
$CO(X^1\Sigma^+, v) + CO_2 \rightarrow CO^+(X^2\Sigma^+) + e^- + CO_2$	-	-	-	Notre travail (II.1.79)

TABLE II.2.8 – Ionisation par impact de lourds de la molécule CO.

- Processus par impact électronique

Les TABLES II.2.9, II.2.10 et II.2.11 présentent respectivement l'excitation électronique de CO-CO⁺, CN-CN⁺ et C₂-C₂⁺. Si S→T→R apparaît, la section efficace était uniquement disponible puis a été intégrée selon Maxwell-Boltzmann pour obtenir le taux global qui par la suite a été redistribué sur tous les niveaux vibrationnels afin d'obtenir des taux vibrationnels état par état. Une nouvelle fois, un couplage optimal a du être réalisé afin de modéliser une excitation électronique réaliste. Ainsi, le niveau fondamental électronique a été couplé avec tous les niveaux excités. En cas d'absence de données pour une transition, le taux :

$$k^I(T_e) = \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \sigma_{max} \frac{b x_{min} + 2}{b^3 (x_{max} - x_{min})} \exp(1 - x_{min})$$

a été utilisé pour une transition interdite. Le taux :

$$k^A(T_e) = \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}} \sigma_{max} b \frac{(b+1) x_{min} + b + 2}{(b+1)^2} \exp(-x_{min})$$

a été utilisé pour une transition autorisée. L'élaboration de ces taux a été détaillée en section II.1.2.b page 56 dans le cadre de CoRaM-AIR. Une nouvelle fois, mentionnons que l'utilisation de ces deux expressions nous a été très utile pour l'excitation des molécules CN et C₂.

Réaction	A	α	B	Référence
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($a^3\Pi$)+e ⁻	$8,420.10^{-17}$	0,280	80530	Riahi <i>et al.</i> [158] T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($a'^3\Sigma^+$)+e ⁻	$1,820.10^{-20}$	1,170	102433	Riahi <i>et al.</i> [158] T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($d^3\Delta$)+e ⁻	$3,160.10^{-18}$	0,660	114626	Riahi <i>et al.</i> [158] T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($e^3\Sigma^-$)+e ⁻	$2,100.10^{-20}$	1,170	113994	Riahi <i>et al.</i> [158] T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($A^1\Pi$)+e ⁻	$1,695.10^{-18}$	0,875	93724	Olszewski <i>et al.</i> [138] T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($I^1\Sigma^-$)+e ⁻	$3,700.10^{-20}$	1,540	113831	Riahi <i>et al.</i> [158] T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($D^1\Delta^-$)+e ⁻	$9,190.10^{-19}$	1,050	125683	Riahi <i>et al.</i> [158] T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($b^3\Sigma^+$)+e ⁻	$1,541.10^{-12}$	-0,657	119559	Brunger et Buckman [37] S→T→R
CO($X^1\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($B^1\Sigma^+$)+e ⁻	$5,467.10^{-20}$	0,868	124300	Brunger et Buckman [37] S→T→R
CO($a^3\Pi$)+e ⁻ →CO($a'^3\Sigma^+$)+e ⁻	$4,430.10^{-14}$	-0,730	23456	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a^3\Pi$)+e ⁻ →CO($d^3\Delta$)+e ⁻	$7,740.10^{-21}$	1,170	44552	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a^3\Pi$)+e ⁻ →CO($e^3\Sigma^-$)+e ⁻	$3,210.10^{-21}$	1,270	44895	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a^3\Pi$)+e ⁻ →CO($I^1\Sigma^-$)+e ⁻	$1,230.10^{-18}$	0,590	46412	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a^3\Pi$)+e ⁻ →CO($D^1\Delta^-$)+e ⁻	$5,340.10^{-19}$	0,680	46472	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a'^3\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($d^3\Delta$)+e ⁻	$2,530.10^{-17}$	0,160	10611	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a'^3\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($e^3\Sigma^-$)+e ⁻	$6,040.10^{-19}$	0,610	11040	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a'^3\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($I^1\Sigma^-$)+e ⁻	$3,900.10^{-14}$	-0,750	23448	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($a'^3\Sigma^+$)+e ⁻ →CO($D^1\Delta^-$)+e ⁻	$4,430.10^{-14}$	-0,730	23456	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($d^3\Delta$)+e ⁻ →CO($e^3\Sigma^-$)+e ⁻	$1,090.10^{-16}$	0,660	10686	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($d^3\Delta$)+e ⁻ →CO($I^1\Sigma^-$)+e ⁻	$1,710.10^{-16}$	-0,640	115815	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($d^3\Delta$)+e ⁻ →CO($D^1\Delta^-$)+e ⁻	$1,720.10^{-16}$	-0,590	127424	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($e^3\Sigma^-$)+e ⁻ →CO($I^1\Sigma^-$)+e ⁻	$9,590.10^{-15}$	-0,940	11641	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($e^3\Sigma^-$)+e ⁻ →CO($D^1\Delta^-$)+e ⁻	$2,770.10^{-14}$	-0,890	11830	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO($I^1\Sigma^-$)+e ⁻ →CO($D^1\Delta^-$)+e ⁻	$9,150.10^{-17}$	0,460	10843	Riahi <i>et al.</i> [158] T
CO ⁺ ($X^2\Sigma^+$)+e ⁻ →CO ⁺ ($A^2\Pi$)+e ⁻	$3,321.10^{-16}$	0,500	66000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T
CO ⁺ ($X^2\Sigma^+$)+e ⁻ →CO ⁺ ($B^2\Sigma^+$)+e ⁻	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
CO ⁺ ($X^2\Sigma^+$)+e ⁻ →CO ⁺ ($C^2\Delta$)+e ⁻	-	-	-	Notre travail (II.1.85)

TABLE II.2.9 – Réactions d'excitation électronique de CO et CO⁺ par impact électronique et paramètres A, α , B du taux Arrhénius modifié. **S→T→R** signifie que la section efficace disponible dans la référence a été intégrée selon Maxwell-Boltzmann pour en déduire le taux, ensuite redistribué sur les niveaux vibrationnels.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CN}(X^2\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(A^2\Pi)+\text{e}^-$	$9,963 \cdot 10^{-16}$	0,500	13300	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(B^2\Sigma^+)+\text{e}^-$	$1,036 \cdot 10^{-15}$	0,500	37000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(D^2\Pi)+\text{e}^-$	$5,217 \cdot 10^{-17}$	0,310	78697	Park [145] S→T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(E^2\Sigma^+)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(F^2\Delta)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{CN}(A^2\Pi)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(B^2\Sigma^+)+\text{e}^-$	$1,730 \cdot 10^{-13}$	-0,118	24662	Park [145] S→T
$\text{CN}(A^2\Pi)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(D^2\Pi)+\text{e}^-$	$4,197 \cdot 10^{-12}$	-0,383	66396	Park [145] S→T
$\text{CN}(B^2\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}(D^2\Pi)+\text{e}^-$	$7,117 \cdot 10^{-13}$	-0,228	42381	Park [145] S→T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}^+(a^3\Pi)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}^+(^1\Delta)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}^+(c^1\Sigma^+)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)

TABLE II.2.10 – Même chose que la TABLE II.2.9 mais pour CN.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(a^3\Pi_u)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(b^3\Sigma_g^-)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(A^1\Pi_u)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(c^3\Sigma_u^+)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(d^3\Pi_g)+\text{e}^-$	$1,295 \cdot 10^{-14}$	0,150	37000	Zalogin <i>et al.</i> [185] T→R
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(C^1\Pi_g)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(e^3\Pi_g)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2(D^1\Sigma_u^+)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2^+(1^2\Pi_u)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2^+(4^1\Pi_u)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2^+(1^2\Sigma_g^+)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2^+(2^2\Pi_u)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2^+(\tilde{B}^4\Sigma_u^-)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.86)
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2^+(1^2\Sigma_u^+)+\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)

TABLE II.2.11 – Même chose que la TABLE II.2.9 mais pour C₂.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CO}(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma^+)+2\text{e}^-$	$1,893 \cdot 10^{-17}$	0,640	162288	Freund <i>et al.</i> [69] S→T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+2\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, v)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+2\text{e}^-$	-	-	-	Notre travail (II.1.85)

TABLE II.2.12 – Ionisation de CO, CN et C₂ pour impact électronique.

II.2.2.c Dissociation des niveaux électroniques excités

- Processus par impact de lourds

La TABLE II.2.13 présente les réactions de dissociation des molécules diatomiques ajoutées à CoRaM-MARS faisant intervenir les niveaux électroniques excités. Les partenaires de collision privilégiés choisis sont CO et O compte tenu de leur abondance. On remarque qu'il n'existe aucune information disponible concernant C₂.

- Processus par impact électronique

Concernant ce processus, chaque niveau électronique excité peut être dissocié par impact électronique. Si aucune donnée n'était disponible pour des niveaux particuliers, le taux :

$$k = 1,41 \cdot 10^{27} r_e^2 E_{dis} T_e^{-0,5} \exp\left(-\frac{E_{dis}}{k_B T_e}\right) \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$$

a été utilisé dont l'élaboration a été détaillée en section II.1.2.c page 63. La TABLE II.2.14 illustre l'absence de taux concernant ce processus pour la molécule C₂ et les ions moléculaires CO⁺, CN⁺ et C₂⁺.

Réaction	A	α	B	Référence
N ₂ (A ³ Sigma _u ⁺) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → N(⁴ S) + N(⁴ S) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,165.10 ⁻⁰⁸	-1,600	41057	Park [146] T
N ₂ (B ³ Pi _g) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → N(⁴ S) + N(² D) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,165.10 ⁻⁰⁸	-1,600	55175	Park [146] T
N ₂ (W ³ Delta _u) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → N(⁴ S) + N(² D) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,165.10 ⁻⁰⁸	-1,600	54903	Park [146] T
N ₂ (B' ³ Sigma _u ⁻) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → N(⁴ S) + N(² P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,165.10 ⁻⁰⁸	-1,600	45602	Park [146] T
O ₂ (a ¹ Delta _g) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → O(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	3,323.10 ⁻⁰⁹	-1,500	48000	Park [146] T
O ₂ (b ¹ Sigma _g ⁺) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → O(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	3,323.10 ⁻⁰⁹	-1,500	40407	Park [146] T
O ₂ (c ¹ Sigma _u) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → O(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	3,323.10 ⁻⁰⁹	-1,500	11830	Park [146] T
NO(a ⁴ Pi) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → O(³ P) + N(⁴ S) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,600.10 ⁻¹⁵	0,000	19991	Park [146] T
NO(A ² Sigma ⁺) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → O(³ P) + N(² D) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,600.10 ⁻¹⁵	0,000	12041	Park [146] T
NO(B ² Pi) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → O(³ P) + N(² D) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,600.10 ⁻¹⁵	0,000	36876	Park [146] T
NO(b ⁴ Sigma ⁻) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → O(¹ D) + N(⁴ S) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	1,600.10 ⁻¹⁵	0,000	28089	Park [146] T
CO(a ³ Pi) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	4,483.10 ⁻⁰⁷	-2,200	61550	Gorelov <i>et al.</i> [75] T
CO(a ³ Sigma ⁺) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	48435	Park [146] T
CO(d ³ Delta) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	40817	Park [146] T
CO(e ³ Sigma ⁻) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	36342	Park [146] T
CO(A ¹ Pi) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	35126	Park [146] T
CO(a ³ Pi) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺)	4,483.10 ⁻⁰⁷	-2,200	61550	Gorelov <i>et al.</i> [75] T
CO(a ³ Sigma ⁺) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	48435	Park [146] T
CO(d ³ Delta) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	40817	Park [146] T
CO(e ³ Sigma ⁻) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	36342	Park [146] T
CO(A ¹ Pi) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺) → C(³ P) + O(³ P) + N ₂ (X ¹ Sigma _g ⁺)	3,822.10 ⁻¹⁰	-1,000	35126	Park [146] T
CO(a ³ Pi) + O → C(³ P) + O(³ P) + O	4,483.10 ⁻⁰⁷	-2,200	61550	Gorelov <i>et al.</i> [75] T
CO(a ³ Sigma ⁺) + O → C(³ P) + O(³ P) + O	5,464.10 ⁻¹⁰	-1,000	48435	Park [146] T
CO(d ³ Delta) + O → C(³ P) + O(³ P) + O	5,464.10 ⁻¹⁰	-1,000	40817	Park [146] T
CO(e ³ Sigma ⁻) + O → C(³ P) + O(³ P) + O	5,464.10 ⁻¹⁰	-1,000	36342	Park [146] T
CO(A ¹ Pi) + O → C(³ P) + O(³ P) + O	5,464.10 ⁻¹⁰	-1,000	35126	Park [146] T
CN(A ² Pi) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + N(⁴ S) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	4,200.10 ⁻¹⁶	0,000	75371	Park [146] T
CN(B ² Sigma ⁺) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + N(² D) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	4,200.10 ⁻¹⁶	0,000	51620	Park [146] T
CN(D ² Pi) + CO(X ¹ Sigma ⁺) → C(³ P) + N(⁴ S) + CO(X ¹ Sigma ⁺)	4,200.10 ⁻¹⁶	0,000	10279	Park [146] T
CN(A ² Pi) + O → C(³ P) + N(⁴ S) + O	4,200.10 ⁻¹⁶	0,000	75371	Park [146] T
CN(B ² Sigma ⁺) + O → C(³ P) + N(² D) + O	4,200.10 ⁻¹⁶	0,000	51620	Park [146] T
CN(D ² Pi) + O → C(³ P) + N(⁴ S) + O	4,200.10 ⁻¹⁶	0,000	10279	Park [146] T

TABLE II.2.13 – Dissociation des niveaux électroniques excités de N₂, O₂, NO, CO et CN par impact de lourds.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CO}(a^3\Pi) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$5,646 \cdot 10^{-17}$	0,519	58742	Park [145] T
$\text{CO}(a'^3\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$4,062 \cdot 10^{-17}$	0,564	48352	Park [145] T
$\text{CO}(d^3\Delta) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$3,610 \cdot 10^{-17}$	0,606	40635	Park [145] T
$\text{CO}(e^3\Sigma^-) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$2,574 \cdot 10^{-17}$	0,636	36098	Park [145] T
$\text{CO}(A^1\Pi) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$2,936 \cdot 10^{-17}$	0,644	34864	Park [145] T
$\text{CO}(I^1\Sigma^-) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$2,936 \cdot 10^{-17}$	0,644	34864	Park [145] T
$\text{CO}(D^1\Delta^-) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$1,320 \cdot 10^{-11}$	-0,500	34634	Notre travail (II.1.93)
$\text{CO}(b^3\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$1,954 \cdot 10^{-12}$	-0,500	8102	Notre travail (II.1.93)
$\text{CO}(B^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$8,939 \cdot 10^{-13}$	-0,500	3662	Notre travail (II.1.93)
$\text{CN}(A^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{N}(^4S) + e^-$	$1,316 \cdot 10^{-17}$	0,464	75564	Park [145] T
$\text{CN}(B^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{N}(^2D) + e^-$	$9,501 \cdot 10^{-18}$	0,549	51576	Park [145] T
$\text{CN}(D^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{N}(^4S) + e^-$	$4,089 \cdot 10^{-19}$	0,922	9964	Park [145] T
$\text{CN}(E^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{N}(^2D) + e^-$	$1,054 \cdot 10^{-11}$	-0,500	32369	Notre travail (II.1.93)
$\text{CN}(F^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{N}(^2D) + e^-$	$1,165 \cdot 10^{-11}$	-0,500	31355	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(a^3\Pi_u) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$2,385 \cdot 10^{-11}$	-0,500	71184	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(b^3\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$2,302 \cdot 10^{-11}$	-0,500	63079	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(A^1\Pi_u) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$2,036 \cdot 10^{-11}$	-0,500	60172	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(c^3\Sigma_u^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$1,556 \cdot 10^{-11}$	-0,500	52840	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(d^3\Pi_g) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$1,351 \cdot 10^{-11}$	-0,500	43310	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(C^1\Pi_g) + e^- \rightarrow \text{C}(^1D) + \text{C}(^1D) + e^-$	$1,501 \cdot 10^{-11}$	-0,500	51005	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(e^3\Pi_g) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{C}(^1D) + e^-$	$1,218 \cdot 10^{-11}$	-0,500	27457	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2(D^1\Sigma_u^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^1D) + \text{C}(^1S) + e^-$	$1,579 \cdot 10^{-11}$	-0,500	54555	Notre travail (II.1.93)
$\text{CO}^+(X^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$3,089 \cdot 10^{-24}$	2,068	57073	Lecointre <i>et al.</i> [112] S → T
$\text{CO}^+(A^2\Pi) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$2,049 \cdot 10^{-11}$	-0,500	67419	Notre travail (II.1.93)
$\text{CO}^+(B^2\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{O}(^1D) + e^-$	$1,485 \cdot 10^{-11}$	-0,500	53940	Notre travail (II.1.93)
$\text{CO}^+(C^2\Delta) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{O}(^3P) + e^-$	$2,418 \cdot 10^{-12}$	-0,500	6925	Notre travail (II.1.93)
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{N}(^2D) + e^-$	$2,337 \cdot 10^{-11}$	-0,500	83450	Notre travail (II.1.93)
$\text{CN}^+(a^3\Pi) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{N}(^4S) + e^-$	$1,560 \cdot 10^{-11}$	-0,500	51342	Notre travail (II.1.93)
$\text{CN}^+(^1\Delta) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{N}(^2D) + e^-$	$2,138 \cdot 10^{-11}$	-0,500	58580	Notre travail (II.1.93)
$\text{CN}^+(c^1\Sigma^+) + e^- \rightarrow \text{C}(^3P) + \text{N}^+(^3P) + e^-$	$2,204 \cdot 10^{-11}$	-0,500	62188	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$2,370 \cdot 10^{-11}$	-0,500	60920	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2^+(1^2\Pi_u) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$1,779 \cdot 10^{-11}$	-0,500	53622	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2^+(4^2\Pi_u) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$1,437 \cdot 10^{-11}$	-0,500	46299	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2^+(1^2\Sigma_g^+) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$1,716 \cdot 10^{-11}$	-0,500	41659	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2^+(2^2\Pi_u) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$1,702 \cdot 10^{-11}$	-0,500	38767	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2^+(\tilde{B}^4\Sigma_u^-) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$1,156 \cdot 10^{-11}$	-0,500	32413	Notre travail (II.1.93)
$\text{C}_2^+(1^2\Sigma_u^+) + e^- \rightarrow \text{C}^+(^2P) + \text{C}(^3P) + e^-$	$5,373 \cdot 10^{-12}$	-0,500	18340	Notre travail (II.1.93)

TABLE II.2.14 – Dissociation des niveaux électroniques excités de CO, CN, C₂, CO⁺, CN⁺ et C₂⁺ par impact électronique.

II.2.2.d Excitation électronique atomique et ionisation

Pour ce processus, l'excitation et l'ionisation de l'atome de Carbone ont été ajoutées par rapport à ce qui a été pris en compte dans CoRaM-AIR.

- **Processus par impact de lourds**

Les réactions du type :



et



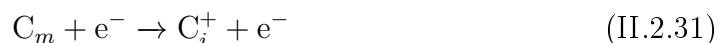
ont été considérées. N'ayant aucune information précise pour ces réactions, nous avons utilisé le taux :

$$k_{m \rightarrow n}^L = \sqrt{\frac{8 k_B T_A}{\pi \mu}} \sigma_0 0,39534 \left(\frac{E_n - E_m}{k_B T_A} \right)^{0,3546} \exp \left(-\frac{E_n - E_m}{k_B T_A} \right)$$

déjà introduit en section [II.1.2.d](#) page [65](#).

- **Processus par impact électronique**

Par impact électronique, nous avons considéré les réactions :



et



Les taux de Drawin [60] ont donc été utilisés. Tous les détails concernant ces taux ont été décrits dans la section [II.1.2.d](#) page [67](#).

II.2.2.e Transfert d'excitation

La TABLE [II.2.15](#) présente les réactions de transfert d'excitation ajoutées pour CoRaM-MARS.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1.992 \cdot 10^{-17}$	0,000	0	Gorelov <i>et al.</i> [75] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow \text{CO}(A^1\Pi) + \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1.827 \cdot 10^{-20}$	0,000	0	Gorelov <i>et al.</i> [75] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + \text{CO}(a^3\Pi) \rightarrow \text{NO}(A^2\Sigma^+) + \text{CO}(X^1\Sigma^+)$	$1.500 \cdot 10^{-16}$	0,000	0	Gorelov <i>et al.</i> [75] T→R

TABLE II.2.15 – Processus de Transfert d’excitation supplémentaires implémentés dans CoRaM-MARS.

II.2.2.f Echange neutre

La TABLE II.2.16 présente les différents réactions d’échange neutre ajoutées dans CoRaM-MARS. Ce type de processus doit être pris en considération puisqu’il permet la création de nouvelles espèces telles que NO (déjà introduit pour l’air), O₂, CN et C₂.

Les taux électroniques spécifiques des réactions d’échange :



et



ont été déterminés à partir des taux connus des réactions :



et



en faisant les hypothèses suivantes :

- les taux électroniques spécifiques présentent une forme Arrhenius modifiée,
- la réaction s’effectue de telle sorte qu’elle tend vers la conservation du spin total (règle de Wigner) : de ce point de vue, on attribue aux réactions ne satisfaisant pas à cette conservation un facteur 1/10 alors que le facteur est l’unité pour les réactions respectant cette conservation,
- l’énergie d’activation des processus est égale à la différence d’énergie entre les produits et les réactifs si celle-ci est positive et nulle si non,
- le taux des réactions globales (obtenu par sommation) déduit des hypothèses est enfin égal à celui obtenu dans la littérature.

II.2.2.g Echange de charge

La TABLE II.2.17 présente les réactions d’échange de charge rajoutés pour CoRaM-MARS. Les taux élémentaires sont issus de la base de données UMIST [178].

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, 0) + \text{CO}(X^1\Sigma^+, 0) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{C}({}^3P)$	$3,819.10^{-21}$	0,500	65710	Chernyi et Losev [50] T
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, 0) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, 0) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{O}({}^3P)$	$5,990.10^{-18}$	0,000	24075	UMIST Database [178] T
$\text{CO}(X^1\Sigma^+, 0) + \text{NO}(X^2\Pi, 0) \rightarrow \text{CO}_2 + \text{N}({}^4S)$	$5.990.10^{-18}$	0,000	24075	UMIST Database [178] T
$\text{CO}_2 + \text{C}({}^2P) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{CO}^+(X^2\Sigma^+)$	$1,100.10^{-15}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{C}({}^3P)$	$7,760.10^{-14}$	-0,541	0	Notre travail
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{C}({}^3P)$	$6,272.10^{-14}$	-0,541	11936	Notre travail
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(a'^3\Sigma^+) + \text{C}({}^3P)$	$5,331.10^{-13}$	-0,541	21831	Notre travail
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{C}({}^3P)$	$1,137.10^{-14}$	-0,541	29406	Notre travail
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{C}({}^3P)$	$6,037.10^{-14}$	-0,541	33849	Notre travail
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(D^1\Delta^-) + \text{C}({}^3P)$	$4,163.10^{-13}$	-0,541	36262	Notre travail
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(a^3\Pi) + \text{O}({}^3P)$	$9,606.10^{-17}$	0,000	348	Notre travail
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(a'^3\Sigma^+) + \text{O}({}^3P)$	$8,118.10^{-17}$	0,000	1024	Notre travail
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(d^3\Delta) + \text{O}({}^3P)$	$1,732.10^{-16}$	0,000	1782	Notre travail
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(e^3\Sigma^-) + \text{O}({}^3P)$	$9,291.10^{-17}$	0,000	1919	Notre travail
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(D^1\Delta^-) + \text{O}({}^3P)$	$6,314.10^{-18}$	0,000	2127	Notre travail
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, 0) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, 0) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+, 0) + \text{CO}(X^1\Sigma^+, 0)$	$1,500.10^{-17}$	0,000	4300	UMIST Database [178] T
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, 0) + \text{CN}(X^2\Sigma^+, 0) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, 0) + \text{C}_2(X^1\Sigma_g^+, 0)$	$2,660.10^{-15}$	0,000	21638	UMIST Database [178] T
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, 0) + \text{NO}(X^2\Pi, 0) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+, 0) + \text{CO}(X^1\Sigma^+, 0)$	$1,600.10^{-19}$	0,000	0	UMIST Database [178] T
$\text{CN}(X^2\Sigma^+, 0) + \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-, 0) \rightarrow \text{NO}(X^2\Pi, 0) + \text{CO}(X^1\Sigma^+, 0)$	$6,907.10^{-17}$	-0,460	-8	UMIST Database [178] T
$\text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{N}({}^4S)$	$8,690.10^{-17}$	0,000	22600	UMIST Database [178] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}({}^4S)$	$3,000.10^{-17}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{NO}(X^2\Pi) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O}({}^3P)$	$1,495.10^{-16}$	-0,160	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}({}^4S)$	$3,162.10^{-18}$	0,460	364	UMIST Database [178] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{N}({}^4S)$	$4,980.10^{-16}$	0,000	18116	UMIST Database [178] T→R

TABLE II.2.16 – Processus d'échange neutre supplémentaires implantés dans CoRaM-MARS.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{NO}(X^2\Pi) + \text{C}({}^2P) \rightarrow \text{NO}^+(X^1\Sigma^+) + \text{C}({}^3P)$	$5,200.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{N}^+({}^3P) \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma^+) + \text{N}({}^2D)$	$8,250.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{CN}(X^2\Sigma^+) + \text{N}^+({}^3P) \rightarrow \text{CN}^+(X^1\Sigma^+) + \text{N}({}^2D)$	$1,100.10^{-15}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{N}^+({}^3P) \rightarrow \text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-) + \text{N}({}^2D)$	$1,100.10^{-15}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{O}^+({}^4S) \rightarrow \text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-) + \text{O}({}^3P)$	$4,800.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{N}_2^+(X^2\Sigma_g^+) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{N}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{C}({}^2P)$	$1,100.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{O}_2^+(X^2\Pi_g) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{O}_2(X^3\Sigma_g^-) + \text{C}({}^2P)$	$5,200.10^{-17}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{CO}^+(X^2\Sigma^+) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{C}({}^2P)$	$1,100.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{CO}^+(X^2\Sigma^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+) + \text{O}^+({}^4S)$	$1,400.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{CN}^+(X^1\Sigma^+) + \text{C}({}^2P)$	$1,100.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+) + \text{O}({}^3P) \rightarrow \text{CN}^+(X^1\Sigma^+) + \text{O}^+({}^4S)$	$6,500.10^{-17}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-) + \text{C}({}^3P) \rightarrow \text{C}_2(X^1\Sigma_g^+) + \text{C}({}^2P)$	$1,100.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R

TABLE II.2.17 – Processus d'échange de charge supplémentaires intervenant dans CoRaM-MARS.

II.2.2.h Recombinaison dissociative

La TABLE II.2.18 présente les réactions de recombinaison dissociative ajoutées à CoRaM-MARS. Ce processus complexe a fait l'objet de nombreuses études permettant un calcul précis du taux de réaction.

II.2.2.i Réassocation

La TABLE II.2.19 présente les réactions de réassocation additionnelles faisant intervenir des espèces carbonées implantées dans CoRaM-MARS.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{CO}^+(X^2\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^3P)+\text{O}(^3P)$	$4,815.10^{-12}$	-0,550	0	Rosén <i>et al.</i> [161] T
$\text{CO}^+(X^2\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^1D)+\text{O}(^3P)$	$9,502.10^{-13}$	-0,550	0	Rosén <i>et al.</i> [161] T
$\text{CO}^+(X^2\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^3P)+\text{O}(^1D)$	$5,701.10^{-13}$	-0,550	0	Rosén <i>et al.</i> [161] T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^1D)+\text{N}(^4S)$	$2,961.10^{-13}$	-0,550	0	Padellec <i>et al.</i> [140] T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^3P)+\text{N}(^2D)$	$5,532.10^{-13}$	-0,550	0	Padellec <i>et al.</i> [140] T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^1S)+\text{N}(^4S)$	$5,532.10^{-13}$	-0,550	0	Padellec <i>et al.</i> [140] T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^3P)+\text{N}(^2P)$	$2,186.10^{-12}$	-0,550	0	Padellec <i>et al.</i> [140] T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^1D)+\text{N}(^2D)$	$2,186.10^{-12}$	-0,550	0	Padellec <i>et al.</i> [140] T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^1D)+\text{N}(^2P)$	$9,935.10^{-13}$	-0,550	0	Padellec <i>et al.</i> [140] T
$\text{CN}^+(X^1\Sigma^+)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^1S)+\text{N}(^2D)$	$9,935.10^{-13}$	-0,550	0	Padellec <i>et al.</i> [140] T
$\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-)+\text{e}^- \rightarrow \text{C}(^3P)+\text{N}(^3P)$	$5,196.10^{-12}$	-0,500	0	Mitchell [127] T

TABLE II.2.18 – Recombinaison dissociative de CO^+ , CN^+ et C_2^+ pris en compte dans CoRaM-MARS.

Réaction	A	α	B	Référence
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{C}_2^+(X^4\Sigma_g^-) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+)+\text{CO}^+(X^2\Sigma^+)$	$8,000.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{C}^+(^2P) \rightarrow \text{CO}(X^1\Sigma^+)+\text{O}^+(^4S)$	$6,200.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{O}_2(X^3\Sigma_g^-)+\text{C}^+(^2P) \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma^+)+\text{O}(^3P)$	$3,800.10^{-16}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R
$\text{O}_2^+(X^2\Pi_g)+\text{C}(^3P) \rightarrow \text{CO}^+(X^2\Sigma^+)+\text{O}(^3P)$	$5,200.10^{-17}$	0,000	0	UMIST Database [178] T→R

TABLE II.2.19 – Processus de réassocation ajoutés dans CoRaM-MARS.

II.2.2.j Bilan détaillé

A l'image du modèle collisionnel-radiatif sur l'Air, les réactions dans le sens indirect que nous avons présentées pour CoRaM-MARS, ont été considérées. Le principe du bilan détaillé a donc permis le calcul des taux élémentaires indirects de toutes les réactions. Pour plus de précision, le lecteur se référera à la section II.1.2.j page 75.

II.2.3 Processus élémentaires radiatifs

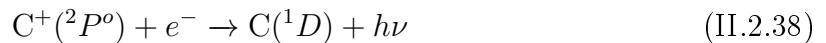
II.2.3.a Emission spontanée

Les TABLES II.2.20 et II.2.21 présentent les transitions d'émission spontanée moléculaires et atomiques ajoutées dans le modèle CoRaM-MARS. Nous remercions P. Rivière de nous avoir aimablement communiqué la base de données radiatives HTGR.

Ces transitions ont été implantées dans CoRaM-MARS exactement de la même manière que CoRaM-AIR. Pour plus de précision, nous invitons le lecteur à se référer à la section II.1.3 page 78.

II.2.3.b Recombinaison diélectronique

La transition :



a été ajoutée dans le modèle CoRaM-MARS. On trouvera dans l'article de Nussbaumer et Storey [136] l'expression du taux de réaction.

Molécule	Etats	Système	Référence
CO	$X^1\Sigma^+, v''-X^1\Sigma^+, v'$	Infrarouge	Babou <i>et al.</i> [11]
	$A^1\Pi-X^1\Sigma^+$	Quatrième Positif	Babou <i>et al.</i> [11]
	$B^1\Sigma^+-X^1\Sigma^+$	Hopfield-Birge	Babou <i>et al.</i> [11]
	$a'^3\Sigma^+-a^3\Pi$	Asundi	Lino da Silva [114]
	$d^3\Delta-a^3\Pi$	Triplet	Lino da Silva [114]
	$b^3\Sigma^+-a^3\Pi$	Troisième Positif	Babou <i>et al.</i> [11]
	$B^1\Sigma^+-A^1\Pi$	Ångström	Lino da Silva [114]
CO ⁺	$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$	Comet-Tail	Babou <i>et al.</i> [11]
	$B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$	Premier Négatif	Babou <i>et al.</i> [11]
	$B^2\Sigma^+-A^2\Pi$	Baldet-Johnson	Babou <i>et al.</i> [11]
CN	$A^2\Pi-X^2\Sigma^+$	Rouge	Babou <i>et al.</i> [11]
	$B^2\Sigma^+-X^2\Sigma^+$	Violet	Babou <i>et al.</i> [11]
	$B^2\Sigma^+-A^2\Pi$	LeBlanc	Babou <i>et al.</i> [11]
C ₂	$A^1\Pi_u-X^1\Sigma_g^+$	Philips	Babou <i>et al.</i> [11]
	$D^1\Sigma_u^+-X^1\Sigma_g^+$	Mulliken	Babou <i>et al.</i> [11]
	$b^3\Sigma_g^--a^3\Pi_u$	Ballik-Ramsay	Babou <i>et al.</i> [11]
	$d^3\Pi_g-a^3\Pi_u$	Swan	Babou <i>et al.</i> [11]
	$C^1\Pi_g-A^1\Pi_u$	Deslandres-D'Azambuja	Babou <i>et al.</i> [11]
	$e^3\Pi_g-a^3\Pi_u$	Fox-Herzberg	Babou <i>et al.</i> [11]

TABLE II.2.20 – Emission spontanée moléculaire ajoutée dans CoRaM-MARS.

Réaction	Nombre de raies	Référence
$\text{C}_j \rightarrow \text{C}_{i < j} + h\nu$	1369	NIST [177]
$\text{C}_j^+ \rightarrow \text{C}_{i < j}^+ + h\nu$	11	NIST [177]

TABLE II.2.21 – Emission spontanée atomique ajoutée dans CoRaM-MARS.

Chapitre II.3

Résultats de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS

II.3.1 Equilibre thermodynamique

II.3.1.a Fonctions de partition

La prévision de la composition chimique à l'équilibre ou en déséquilibre thermodynamique du plasma produit lors de l'entrée atmosphérique passe par la détermination des fonctions de partition pour toutes les espèces chimiques mises en jeu. Elles ont d'ailleurs été préalablement introduites dans la section II.1.2.j page 75 permettant le calcul d'un taux élémentaire indirect d'une réaction à partir du taux élémentaire direct et de la loi d'équilibre (Boltzmann, Guldberg & Waage, Saha) associée au processus. Une détermination précise de la fonction de partition de chaque espèce est donc nécessaire.

Du point de vue définition, la fonction de partition rend compte du nombre d'états accessibles par l'entité chimique considérée compte tenu des conditions thermodynamiques dans lesquelles elle est placée. Elle dépend de la nature de l'espèce et de la température du milieu : une augmentation forte de ce paramètre découle d'une augmentation de l'énergie cinétique des particules qui, suite aux collisions inélastiques, permet de peupler des états non accessibles à plus basse température.

La fonction de partition totale par unité de volume d'une espèce est donnée par :

$$Z_{tot} = Z_{tr} Z_{int} \quad (\text{II.3.1})$$

avec Z_{tr} la fonction de partition de translation par unité de volume telle que :

$$Z_{tr} = \left(\frac{2\pi m k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \quad (\text{II.3.2})$$

où :

- m est la masse de l'entité chimique,
- T la température de translation de l'entité.

Z_{int} est la fonction de partition interne : elle ne prend pas la même forme pour une espèce monoatomique, diatomique ou triatomique.

Les espèces monoatomiques peuvent changer d'état uniquement par excitation électronique. La fonction de partition interne est donc simplement la somme :

$$Z_{int} \equiv Z_e = \sum_e g_e \exp \left(-\frac{E_e}{k_B T_{exc}} \right) \quad (\text{II.3.3})$$

où g_e est le poids statistique du niveau d'énergie E_e et T_{exc} la température d'excitation électronique.

Concernant les espèces diatomiques, elles peuvent changer d'état par excitation électronique mais aussi par excitation rotationnelle et vibrationnelle. Dans chaque mode, l'ordre de grandeur de l'énergie impliquée dans une transition est différent : quelques eV entre les états électroniques, environ 0,1 eV entre les niveaux de vibration et 0,01 eV entre ceux de rotation. La fonction de partition interne est telle que :

$$Z_{int} = Z_e Z_v Z_r \quad (\text{II.3.4})$$

avec

$$Z_e = \sum_e^{e_{max}} (2 J_e + 1) (2 - \delta_{0,\Lambda_e}) \exp \left(-\frac{E_e}{k_B T_{exc}} \right) \quad (\text{II.3.5})$$

la fonction de partition électronique. J_e est le nombre quantique du moment cinétique total et δ_{0,Λ_e} le symbole de Kronecker où Λ_e est le nombre quantique du moment cinétique orbital de la molécule dans l'état électronique e . D'autre part :

$$Z_v = \sum_v^{v_{max}} g_v \exp \left(-\frac{E_v}{k_B T_v} \right) \quad (\text{II.3.6})$$

est la fonction de partition vibrationnelle. g_v est le poids statistique du niveau d'énergie E_v égal à l'unité pour une molécule diatomique. T_v représente la température de vibration de la molécule. E_v est tel que :

$$E_v = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 \quad (\text{II.3.7})$$

où ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ sont des constantes spectroscopiques vibrationnelles associées au niveau électronique e . Enfin :

$$Z_r = \sum_r^{r_{max}} g_r \exp \left(-\frac{E_r}{k_B T_r} \right) \quad (\text{II.3.8})$$

représente la fonction de partition de rotation. En faisant l'hypothèse que la rotation d'une molécule diatomique se comporte comme un rotateur rigide et que les niveaux rotationnels très proches forment une distribution quasi continue, la somme peut être remplacée par une intégrale dont le résultat final est :

$$Z_r = \frac{1}{\sigma} \frac{k_B T_r}{B_e} \quad (\text{II.3.9})$$

avec σ le facteur de symétrie (égal à 1 pour les molécules hétéronucléaires et à 2 pour les molécules homonucléaires). T_r est la température de rotation et B_e , une constante

spectroscopique rotationnelle permettant le calcul de l'énergie de rotation en hypothèse rotateur rigide dépendant uniquement du niveau électronique.

Pour calculer les fonctions de partition interne des espèces monoatomiques ou diatomiques, un large travail bibliographique a dû être réalisé. Concernant les espèces monoatomiques, l'identification du niveau électronique E_e et du poids statistique g_e proviennent directement du NIST [177]. En ce qui concerne les molécules diatomiques, l'Annexe A référence toutes les constantes spectroscopiques directement empruntées de la littérature et utilisées pour calculer Z_{int} .

Afin de vérifier indirectement la pertinence de cette base de données, les fonctions de partition Z_{int} calculées pour chaque espèce chimique mise en jeu, ont été comparées aux travaux de Capitelli *et al.* [43] dont les fonctions de partition sont souvent utilisées par la communauté des plasmas d'entrées atmosphériques.

La FIGURE II.3.1 présente ainsi le rapport entre les fonctions de partition interne des espèces monoatomiques issues de notre étude Z^{CR} et celles calculées par Capitelli Z^{CAP} en fonction de la température. Nous remarquons que le rapport Z^{CR}/Z^{CAP} pour les atomes est égal à l'unité jusqu'à 10000 K : l'accord est donc très bon pour ce domaine de température. Au delà de cette température, Z^{CR} est systématiquement inférieure à Z^{CAP} : à 30000 K par exemple, le rapport Z^{CR}/Z^{CAP} est proche de 0,1 ce qui montre clairement un désaccord. Cette différence est due à l'emploi par Capitelli *et al.* de la méthode de la séquence iso-électronique qui permet d'ajouter des niveaux qui n'apparaissent pas dans la base de données du NIST. D'autre part, des niveaux de Rydberg supplémentaires sont également pris en compte par Capitelli *et al.* : les fonctions de partition qu'ils obtiennent sont donc supérieures aux nôtres. Concernant les ions, le même phénomène est observé : jusqu'à 20000 K, il existe un très bon accord entre nos données et celles issues des travaux de Capitelli *et al.* Au delà de 20000 K, $Z^{CR} < Z^{CAP}$ qui est simplement expliqué par le fait que nous avons adopté une coupure concernant la prise en compte des niveaux électroniques ioniques. Les niveaux non référencés dans notre modèle peuvent être peuplés à haute température et directement influencer la fonction de partition.

La FIGURE II.3.2 montre quant à elle le rapport entre les fonctions de partition interne des espèces diatomiques issues de notre étude et celles calculées par Capitelli en fonction de la température. Nous pouvons remarquer un bon accord sur toute la gamme de température pour toutes les espèces à l'exception de CN^+ et C_2^+ . En effet, le rapport des fonctions de partition pour C_2^+ augmente fortement avec la température et est égal à 7 à 30000 K. Pour CN^+ , le désaccord se situe plutôt à basse température (rapport de 0,2 à 2000 K) et le rapport se rapproche de l'unité à haute température. Cette différence trouve sa source dans les données de base qui sont différentes. En ce qui concerne la fonction de partition interne de CO_2 , les données de Capitelli *et al.* ont directement été utilisées dans nos modèles.

Les différences que nous venons de mettre en évidence doivent être relativisées : l'utilisation de nos résultats pour les calculs à l'équilibre montre en effet dans la suite qu'ils permettent néanmoins d'obtenir des résultats très proches de ceux issus du code de référence **CEA-Chemical Equilibrium with Applications**.

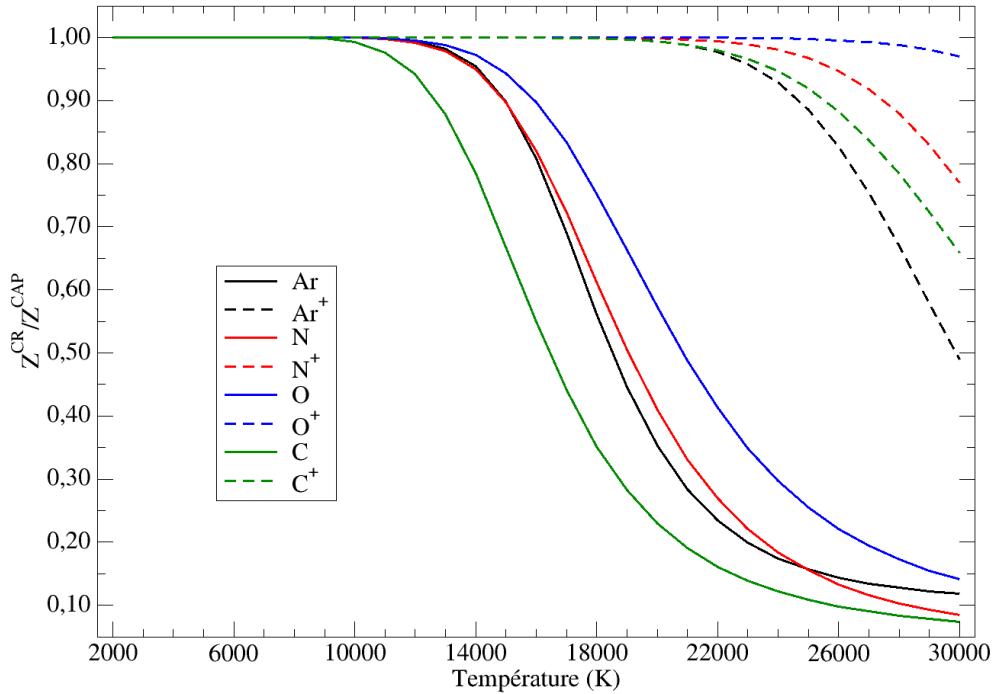


FIGURE II.3.1 – Rapport entre les fonctions de partition monoatomiques issues de notre travail Z^{CR} et les fonctions de partition Z^{CAP} issues des travaux de Capitelli *et al.* [43].

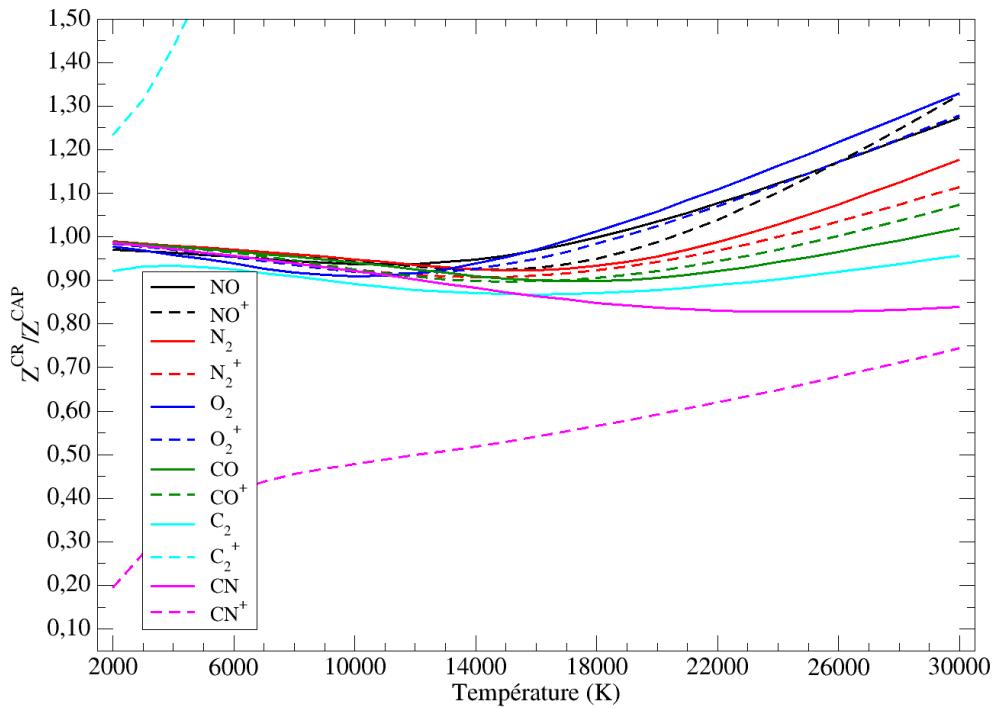


FIGURE II.3.2 – Rapport entre les fonctions de partition diatomiques issues de notre travail Z^{CR} et les fonctions de partition Z^{CAP} issues des travaux de Capitelli *et al.* [43].

II.3.1.b Comparaison avec le code NASA d'équilibre CEA

Toujours dans le but de valider la base de données préalablement établie pour CoRaM-AIR et CoRaM-MARS, nous avons procédé à un calcul de composition chimique à l'équilibre pour un mélange de type terrestre ($\text{N}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$) et de type martien ($\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$). Ces résultats ont pu être directement comparés avec ceux issus du code **CEA**-*Chemical Equilibrium with Applications* élaboré à la NASA¹. Ce code est très utilisé par la communauté des plasmas d'entrée atmosphérique pour des calculs d'équilibre chimique ou de propriétés chimiques de mélanges complexes.

La FIGURE II.3.3 illustre la comparaison entre un calcul d'équilibre d'un mélange terrestre réalisé avec notre base de données (trait continu) et celui du code CEA (cercle). La pression choisie est de 10^5 Pa et la température T est telle que $2000 \text{ K} \leq T \leq 20000 \text{ K}$.

La FIGURE II.3.4 montre la même chose mais pour un mélange martien. La pression et les températures choisies sont les mêmes que pour l'air.

Ces deux FIGURES nous permettent de remarquer qu'il existe un excellent accord entre notre calcul d'équilibre et le code de référence CEA. A noter tout de même que des différences mineures apparaissent dans le cas de l'air à haute température pour N_2^+ et dans le cas de Mars pour CN^+ et C_2^+ . On peut donc affirmer que les différences portant sur les fonctions de partition induisent des différences somme toute mineures sur la composition.

A l'heure actuelle, aucun de ces calculs de composition à haute température n'a été validé jusqu'à 20000 K. Notre base de données peut donc être tout aussi bien utilisée pour réaliser des calculs de cinétique détaillée. On peut la considérer comme partiellement validée par rapport au code CEA au vu des FIGURES II.3.3 et II.3.4. Nous allons dans le chapitre qui suit présenter des résultats en situation de déséquilibre thermodynamique pour les deux modèles collisionnels-radiatifs élaborés au cours de cette thèse.

1. Le code CEA est un code en libre accès qui peut être téléchargé à l'adresse www.grc.nasa.gov/WWW/CEAWeb/.

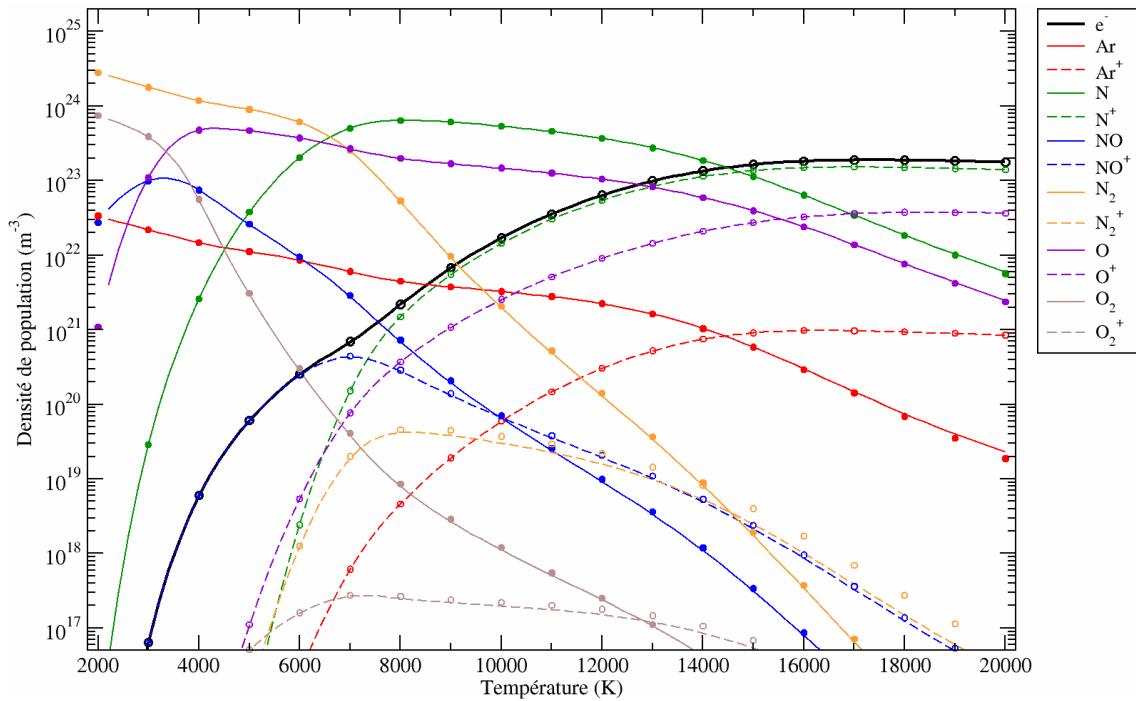


FIGURE II.3.3 – Comparaison pour un mélange terrestre entre le calcul d'équilibre issu de la base de données décrite dans ce mémoire (traits continus) et le code CEA (cercles). La pression est égale à 10⁵ Pa.

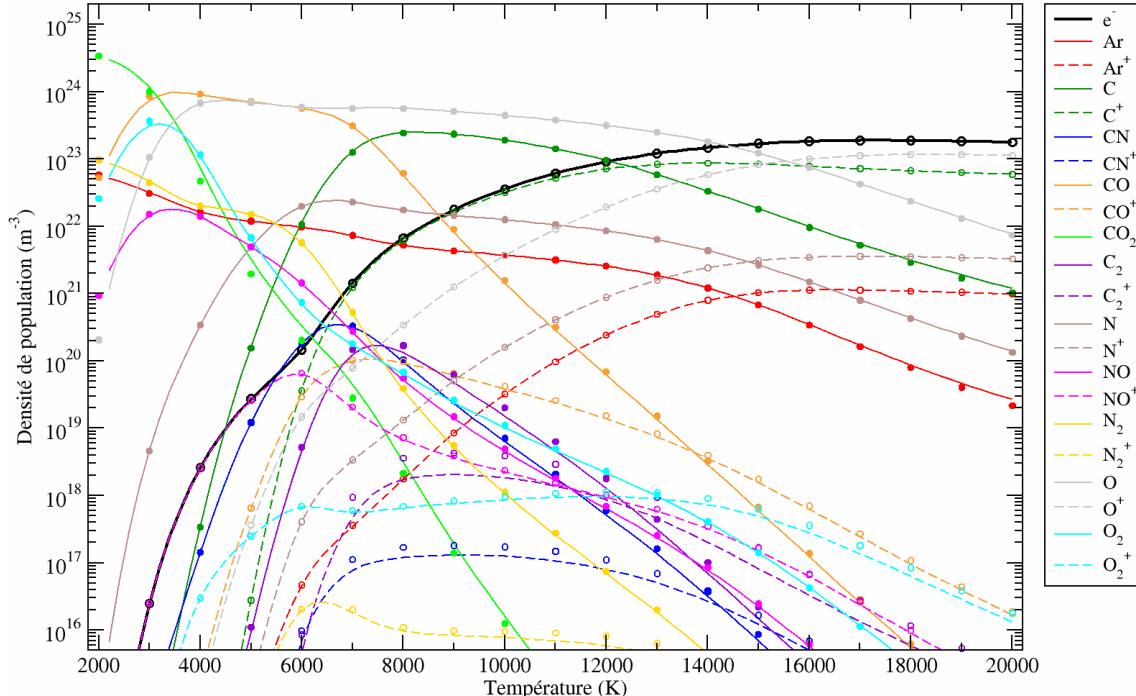


FIGURE II.3.4 – Comparaison pour un mélange martien entre le calcul d'équilibre issu de la base de données décrite dans ce mémoire (traits continus) et le code CEA (cercles). La pression est égale à 10⁵ Pa.

II.3.2 Résultats en déséquilibre thermodynamique pour CoRaM-AIR

II.3.2.a Quel type de calcul (0D, 1D, 2D) peut-on réaliser ?

Dans le cadre des modèles collisionnels-radiatifs CoRaM-AIR et CoRaM-MARS, l'équation de bilan de chaque espèce sur les niveaux excités n'a pas été couplée avec les équations de bilan de quantité de mouvement et d'énergie. Il est en effet actuellement impossible d'implanter la totalité d'un modèle CR pour un mélange complexe dans un code aérodynamique. Ce problème est uniquement d'ordre numérique puisque la puissance des calculateurs n'est pas suffisamment élevée pour obtenir des temps de calcul raisonnables. De ce point de vue, les temps de calcul du code décrit dans la partie III, où CoRaM-N₂ est couplé avec les autres équations de bilan modélisant un passage de choc, sont déjà très longs. Nous avons donc simplifié l'approche afin de pouvoir tester les modèles CR élaborés.

La FIGURE II.3.5 présente les résultats obtenus par Jean-Michel Lamet dans le cadre de sa thèse [103] montrant les distributions de températures et de pression dans la couche de choc dans le cas de la sonde FIRE II ($u = 10,6 \text{ km s}^{-1}$, $z = 54 \text{ km}$, $p = 50 \text{ Pa}$). On remarque que pour ces conditions, la pression p et les températures cinétiques des lourds T et des électrons T_e sont uniformes à 4 cm de la paroi. Pour simplifier le problème, nous avons donc fait l'hypothèse que la pression et les températures cinétiques suivent une distribution de type Heaviside, que nous avons reportée sur cette même FIGURE à titre d'illustration. Ainsi, dans une approche lagrangienne, le gaz incident est soudain soumis aux conditions post-choc dès lors qu'il accède à la couche de choc, conditions qui pour lui, sont stationnaires. Le calcul que nous réalisons sera donc uniquement temporel (0D) où la pression et les températures sont constantes durant tout le calcul. Par ailleurs, la température cinétique des lourds T sera égale à la température cinétique des électrons T_e comme semble le montrer la FIGURE II.3.5. Nous concevons tout à fait que cette approche est simplificatrice car un modèle collisionnel-radiatif n'est finalement qu'un module qui doit être implanté dans un code d'écoulement ; mais elle permet tout de même de le tester, d'estimer les échelles de temps d'atteinte de l'état stationnaire du plasma et avoir une idée globale sur le comportement de la chimie du plasma en attendant une future implémentation.

La diffusion étant négligeable, l'équation de bilan d'espèce I.2.1 revient à l'équation :

$$\frac{1}{V} \frac{dX_i}{dt} = [\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R \quad (\text{II.3.10})$$

où V est le volume dépendant du temps d'une masse constante de gaz [150] car pression et température doivent être maintenues constantes durant tout le calcul. $[\dot{X}_i]_C$ correspond au terme source purement collisionnel proportionnel aux taux de réaction élémentaire implantés dans le modèle et aux densités impliquées dans les réactions considérées. $[\dot{X}_i]_R$ correspond au terme source purement radiatif proportionnel aux coefficients d'Einstein implantés dans le modèle et aux densités impliquées dans les transitions radiatives considérées.

Chaque niveau, qu'il soit vibrationnel ou électronique, est ainsi associé à une équation différentielle. Un système d'équations différentielles ordinaires non-linéaires couplées pouvant être présenté de manière synthétique sous la forme :

$$\frac{1}{V} \frac{d}{dt} \begin{pmatrix} X_1 \\ X_2 \\ \vdots \\ X_i \\ \vdots \\ X_{i_{max}} \\ \vdots \\ X'_1 \\ X'_2 \\ \vdots \\ X'_j \\ \vdots \\ X'_{j_{max}} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} [\dot{X}_1]_C + [\dot{X}_1]_R \\ [\dot{X}_2]_C + [\dot{X}_2]_R \\ \vdots \\ [\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R \\ \vdots \\ [\dot{X}_{i_{max}}]_C + [\dot{X}_{i_{max}}]_R \\ \vdots \\ [\dot{X}'_1]_C + [\dot{X}'_1]_R \\ [\dot{X}'_2]_C + [\dot{X}'_2]_R \\ \vdots \\ [\dot{X}'_j]_C + [\dot{X}'_j]_R \\ \vdots \\ [\dot{X}'_{j_{max}}]_C + [\dot{X}'_{j_{max}}]_R \end{pmatrix} \quad (\text{II.3.11})$$

doit donc être résolu. Dans CoRaM-AIR, un système de plus de 900 équations différentielles contenant plus de 700000 réactions élémentaires doit être traité. En ce qui concerne CoRaM-MARS, nous devons traiter un système de plus de 1400 équations différentielles contenant près d'un million de réactions élémentaires. Il est évident qu'il n'est pas possible de résoudre analytiquement ces systèmes d'équations différentielles. Pour ce faire, le solveur **DVODE** [35] a été utilisé. Il est accessible en ligne gratuitement et a été spécialement mis au point pour résoudre ce type de problème 0D.

II.3.2.b Résultats conditions FIRE II (A) : $p = 80 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$

Les conditions que nous souhaitons étudier portent sur l'entrée atmosphérique de la sonde FIRE II pour deux trajectoires :

- (A) : à l'altitude $z = 54 \text{ km}$ où $u = 10,6 \text{ km s}^{-1}$ au point de trajectoire 1643 s par rapport au lancement et illustrés par la FIGURE II.3.5,
- (B) : à l'altitude $z = 76 \text{ km}$ où $u = 11,4 \text{ km s}^{-1}$ au point de trajectoire 1634 s.

Le point (A) correspond à des distributions de température et de pression présentant une forte similarité avec une distribution de Heaviside. Nous avons donc fait l'hypothèse que la pression et la température suivent une distribution de Heaviside afin de tester CoRaM-AIR dans les conditions de FIRE II (nous dirons quelques mots plus loin du point (B)). La pression et la température initiales du gaz sont telles que $p = 50 \text{ Pa}$ et $T = T_e = 250 \text{ K}$ puis sont soudainement portées à $p = 80 \text{ kPa}$, $T = T_e = 11000 \text{ K}$ au niveau du front de choc. Les températures de vibration de chaque molécule sont quant à elle gelées à 250 K.

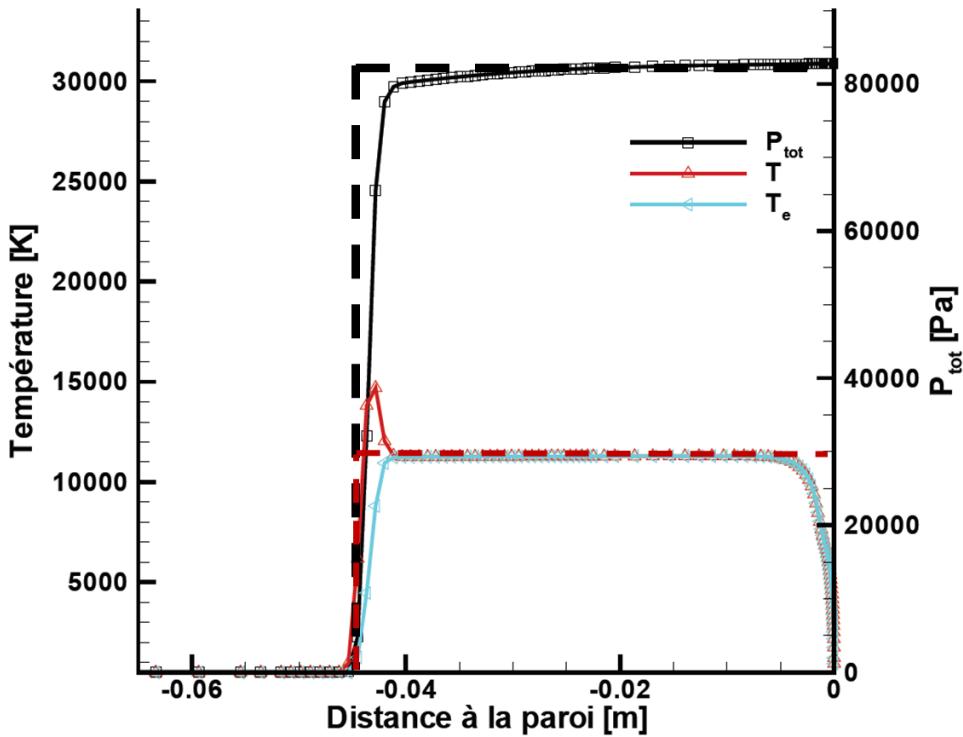
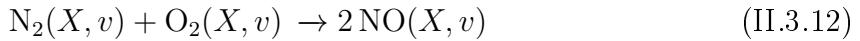
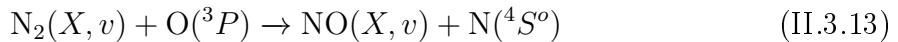


FIGURE II.3.5 – Distributions de températures et de pression calculées par Lamet [103] à l'aide du code **CelHyo2D** de l'ONERA dans la couche de choc dans le cas de la sonde FIRE II ($u = 10,6 \text{ km s}^{-1}$, $z = 54 \text{ km}$, $p = 50 \text{ Pa}$) et distributions de Heaviside équivalentes pour la **pression** et pour les **températures**.

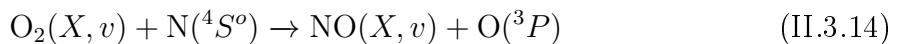
La FIGURE II.3.6 présente dans ces conditions l'évolution temporelle des différentes espèces chimiques résultant de CoRaM-AIR. Nous remarquons qu'à $t = 0$, le gaz est constitué uniquement des espèces N_2 , O_2 et Ar , constituant principal de l'atmosphère terrestre. Le gaz étant en situation de déséquilibre thermodynamique, une chimie se manifeste. Tout d'abord, nous remarquons aux temps très courts l'augmentation des densités de population des atomes N et O issus directement de la dissociation des molécules N_2 et O_2 par impact moléculaire. Toujours à ces instants, nous notons la création d'une nouvelle espèce diatomique : NO, le monoxyde d'azote. Une étude de la dynamique de NO montre que sa création est tout d'abord le résultat de la réaction d'échange neutre :



entre $t = 10^{-8} \text{ s}$ et $t = 10^{-7} \text{ s}$. A partir de $t = 10^{-7} \text{ s}$, les réactions influençant directement la création de NO sont celles de Zel'dovich :



et



La présence non négligeable des atomes permet effectivement à ces réactions d'être très efficaces. À $t = 10^{-6} \text{ s}$, la molécule NO atteint un maximum (près de 6.10^{22} m^{-3}) et voit

sa densité diminuer en se dissociant par impact de lourds et électronique.

Concernant les électrons, leur présence est beaucoup plus tardive. La création des premiers électrons n'est pas clairement identifiée puisqu'ils sont issus de la simultanéité entre les processus d'ionisation des molécules N₂ et O₂, de l'ionisation de Ar mais également de l'ionisation associative (processus inverse de la recombinaison dissociative). L'ionisation des différentes espèces mène bien entendu à l'augmentation des densités des ions moléculaires et des ions atomiques. A l'image de l'espèce chimique NO, les ions moléculaires atteignent un maximum puis voient leur nombre diminuer en se dissociant par impact électronique.

Dans les conditions présentes de calcul, le plasma est à l'état stationnaire vers $t = 10^{-5}$ s puisqu'il n'existe plus aucune évolution ultérieure des densités de population. On parle bien ici d'état stationnaire : le rayonnement étant implanté dans notre modèle, le plasma a pu subir des pertes radiatives et donc atteindre un état final qui peut ne pas être un état d'équilibre. L'influence du rayonnement sur la cinétique chimique et sur l'état final du plasma sera étudiée dans la section II.3.2.c. Au final, le plasma est essentiellement atomique avec un degré d'ionisation proche de 0,1 dont N⁺ est l'ion majoritaire.

La FIGURE II.3.7 montre l'évolution temporelle de N₂, N₂⁺, N et N⁺ dans les conditions de FIRE II mais de façon plus détaillée : les 11 premiers niveaux vibrationnels de N₂ sont exposés ainsi que quelques niveaux électroniques de molécules ou d'atomes souvent étudiés ou observés expérimentalement. On remarque aisément qu'aux instants très courts, les différents niveaux vibrationnels s'excitent progressivement. Les processus VT_m, VT_a et VV en sont responsables. Par ailleurs, un couplage très fort s'opère à partir de $t = 10^{-6}$ s entre ces niveaux vibrationnels. En ce qui concerne l'excitation électronique des molécules, on remarque que l'excitation des niveaux A et B n'est pas assez importante pour influencer la densité totale de N₂.

La FIGURE II.3.8 montre l'évolution temporelle de O₂, O₂⁺, O et O⁺ dans les mêmes conditions. Comme pour le cas de N₂, les niveaux vibrationnels de O₂ s'excitent progressivement puis un couplage important apparaît ($t = 3.10^{-7}$ s). Enfin, nous observons une nouvelle fois que les niveaux électroniques excités de O₂ sont assez peu peuplés en comparaison du niveau fondamental X qui suit de très près la densité totale de O₂.

La FIGURE II.3.9 montre l'évolution temporelle de NO et NO⁺ dans les mêmes conditions. Nous pouvons remarquer que le couplage entre les niveaux vibrationnels est très fort dès le début du calcul. Contrairement à N₂ et O₂, NO n'existe pas dans le mélange initial. Ainsi, les réactions d'échange permettent de peupler fortement et simultanément tous les niveaux vibrationnels et donc de créer un couplage quasi immédiat. Les calculs ont également été réalisés dans le cas où la densité initiale en NO est supposée non nulle, égale à celle estimée à l'altitude $z = 54$ km à laquelle les conditions thermodynamiques se réfèrent [176]. La densité en question est de l'ordre de 10^{15} m^{-3} , ce qui correspond à une densité initiale de $3,6 \cdot 10^{16} \text{ m}^{-3}$ au passage du front de choc. Les niveaux vibrationnels de NO restent alors encore très bien couplés au fur et à mesure de leur évolution.

L'analyse des niveaux vibrationnels de N₂, O₂ et NO montre clairement qu'un couplage fort peut s'opérer à des instants très différents. L'un des buts présidant à l'élaboration

d'un modèle CR vibrationnel spécifique est d'analyser si la distribution de ces niveaux suit une distribution de Boltzmann à la température du gaz. Pour répondre à cette question, nous avons calculé les températures de vibration des trois molécules N_2 , O_2 et NO.

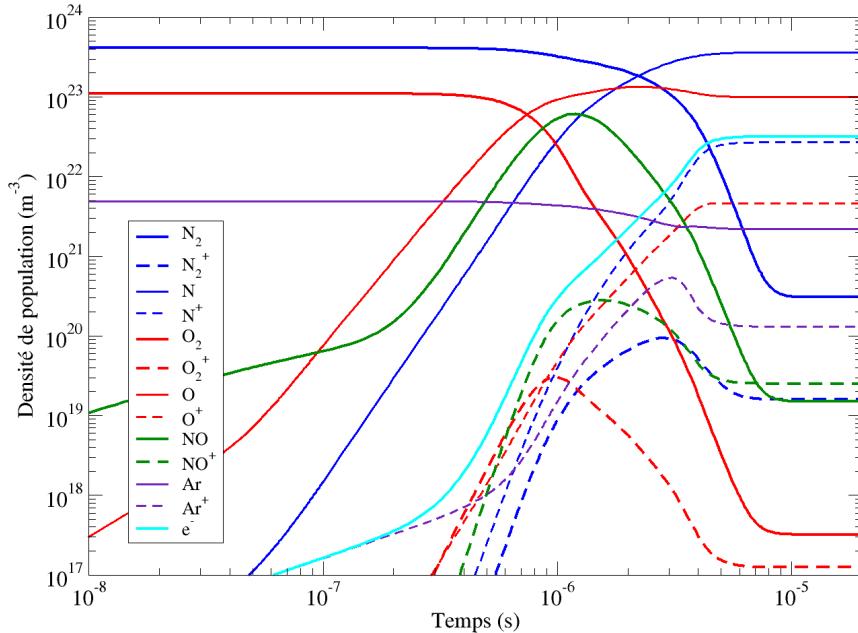


FIGURE II.3.6 – Evolution temporelle des densités de population listées dans la TABLE II.1.1 résultant du modèle CR CoRaM-AIR dans les conditions (A) de FIRE II ($p = 50$ Pa, $T = 250$ K $\rightarrow p = 80$ kPa, $T = 11000$ K).

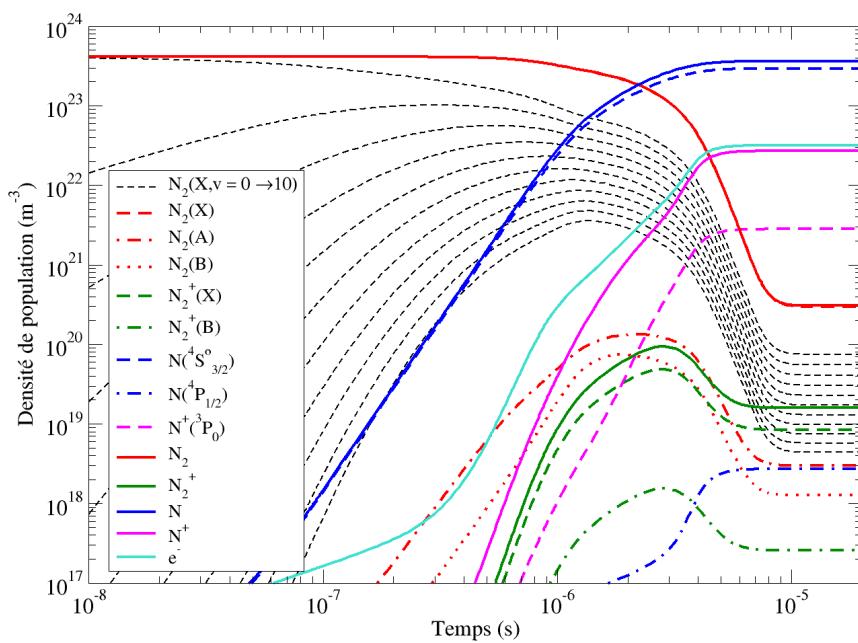


FIGURE II.3.7 – Evolution temporelle des densités de population de N_2 , N_2^+ , N , N^+ et des électrons dans les conditions de la FIGURE II.3.6.

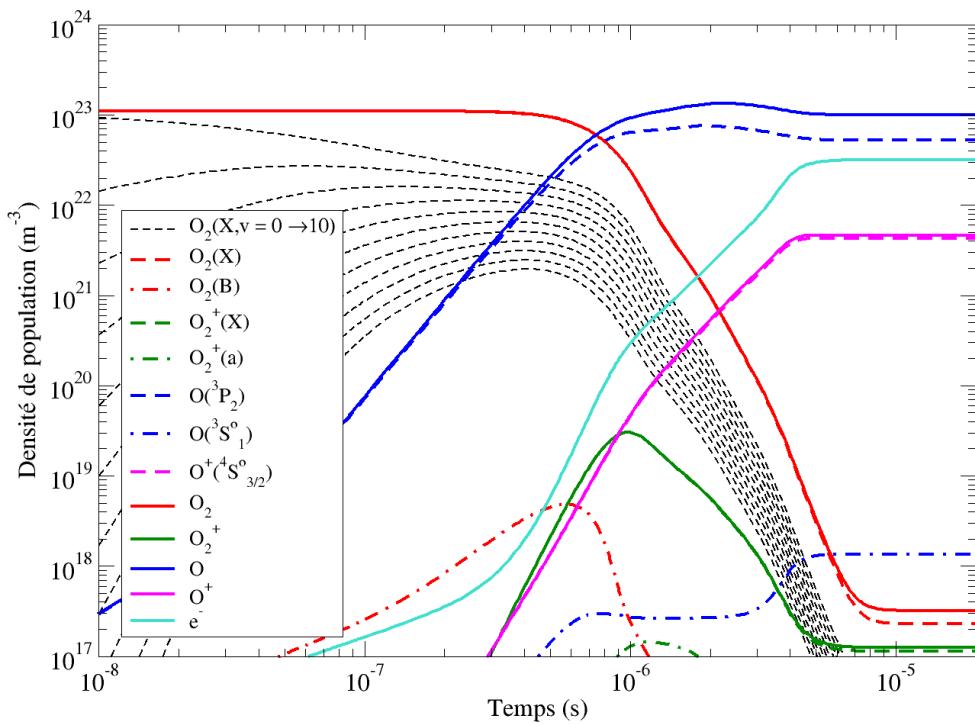


FIGURE II.3.8 – Evolution temporelle des densités de population de O₂, O₂⁺, O, O⁺ et des électrons dans les conditions de la FIGURE II.3.6.

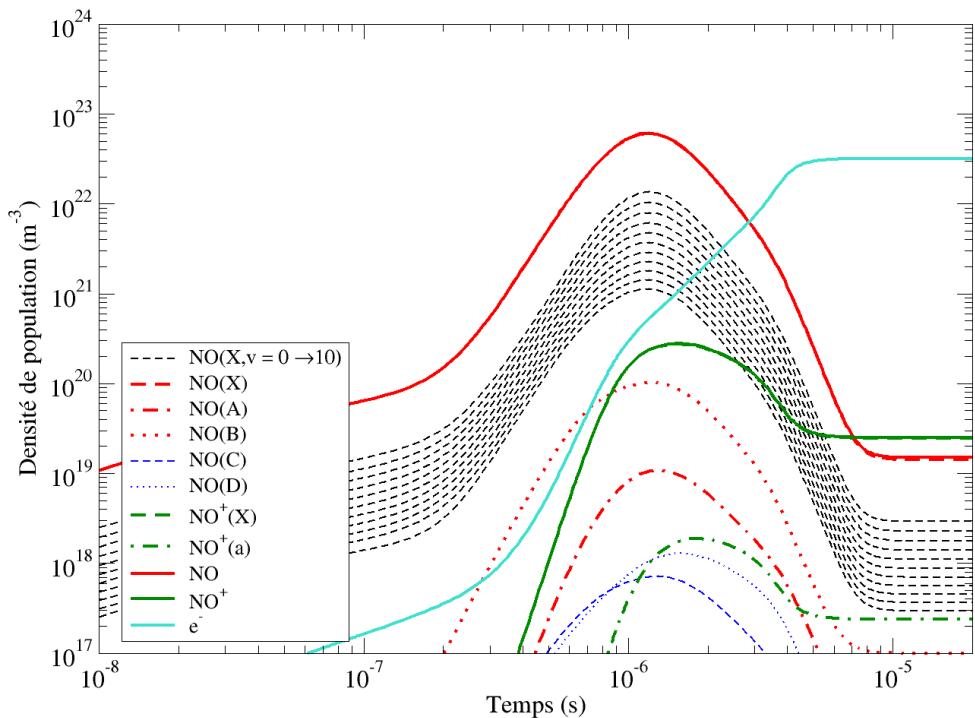


FIGURE II.3.9 – Evolution temporelle des densités de population de NO, NO⁺ et des électrons dans les conditions de la FIGURE II.3.6.

La température de vibration des molécules N₂, O₂ et NO est calculée selon l'équation :

$$T_{vib} = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_v} (\ln([AB(v)])) \right]_{lsl}} \quad (\text{II.3.15})$$

où E_v et $[AB(v)]$ sont respectivement l'énergie et la densité du niveau vibrationnel v . lsl signifie *least square line* car la température vibrationnelle est calculée à l'aide d'un graphique de Boltzmann par la méthode des moindres carrés. Pour cela, nous avons considéré deux groupes de niveaux :

- les niveaux bas tels que $0 \leq v \leq 5$, ce sont en effet les niveaux les plus peuplés et ils participent fortement au stockage de l'énergie vibrationnelle de la molécule et
- les niveaux hauts tels que $v_{max}-4 \leq v \leq v_{max}$, qui participent préférentiellement à la dissociation de la molécule.

La FIGURE II.3.10 présente la température de vibration de N₂, O₂ et NO pour les niveaux bas (trait continu) et pour les niveaux hauts (tirets). On remarque tout d'abord que ces deux groupes de niveaux n'ont pas le même comportement. Pour les niveaux bas, la température de vibration augmente assez rapidement pour se coupler à la température cinétique T du gaz. T_{vib} de NO est d'ailleurs instantanément égale à T dès le début du calcul. En ce qui concerne les niveaux hauts, les températures de vibration ont un comportement assez différent puisqu'elles correspondent à des valeurs assez faibles durant pratiquement la totalité de l'évolution. Ces niveaux particuliers sont en effet sous-peuplés par rapport à l'équilibre car ils sont directement responsables de la dissociation de la molécule. Cette différence très marquée entre ces deux groupes de niveaux nous conforte dans l'idée que la distribution vibrationnelle n'est pas de type Boltzmann. Par ailleurs, on remarque que l'égalité de toutes les températures a lieu très tardivement, juste avant le début de l'état stationnaire : l'équilibre thermique est observé pour $t > 10^{-5}$ s.

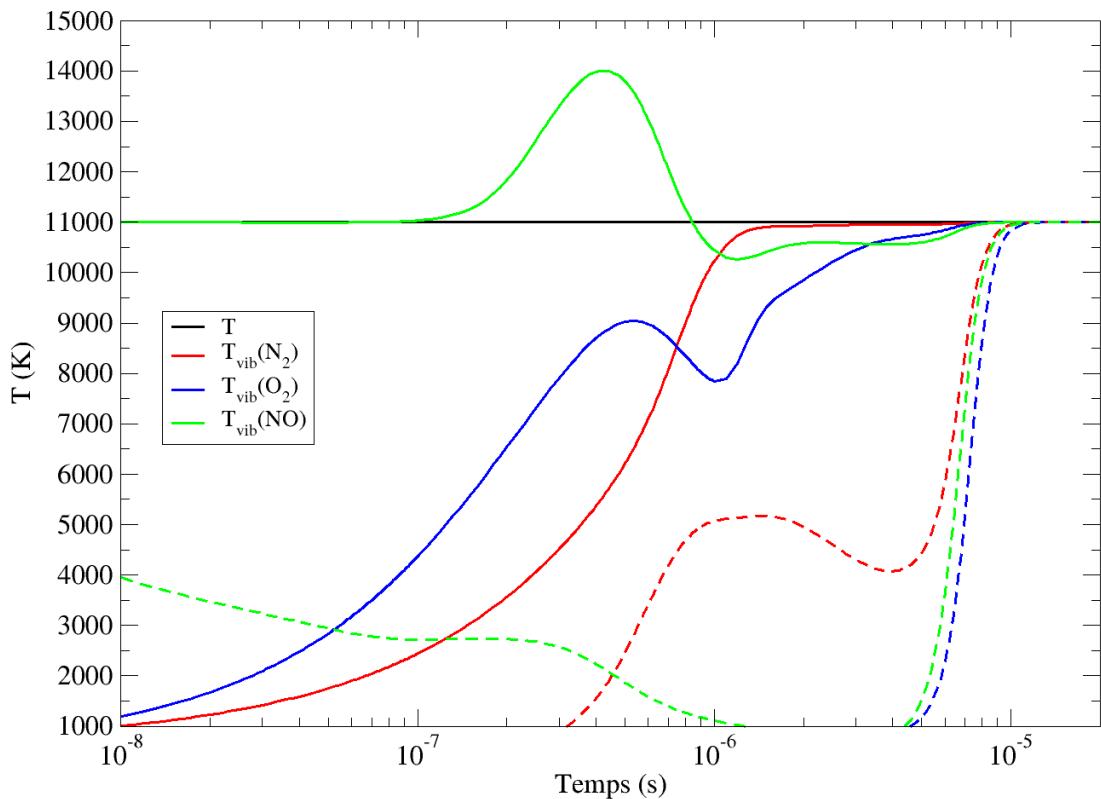


FIGURE II.3.10 – Evolution temporelle des températures vibrationnelles de N_2 , O_2 et NO dans les conditions de la FIGURE II.3.6. Les niveaux bas sont représentés en trait continu et les niveaux hauts en tirets.

II.3.2.c Influence du rayonnement sur la cinétique chimique [conditions FIRE II (A)]

Dans cette section, nous étudions spécifiquement l'influence du rayonnement en procédant, dans les mêmes conditions thermodynamiques (conditions FIRE II de la FIGURE II.3.6) à un second calcul où cette fois les processus radiatifs présentés à la section II.1.3 page 78, c'est-à-dire :

- l'émission spontanée des systèmes moléculaires,
- l'émission spontanée des systèmes atomiques,
- la recombinaison radiative et
- la recombinaison diélectronique.

sont désactivées. Ceci est réalisé en égalant à 0 les coefficients d'Einstein des systèmes en question et les taux élémentaires de recombinaisons radiative et diélectronique.

La comparaison porte sur :

- les espèces considérées dans leur globalité (FIGURES II.3.11 et II.3.12),
- certains états excités de N₂, N, N₂⁺ et N⁺ dont une partie correspond aux états supérieur et inférieur des transitions des systèmes moléculaires (FIGURE II.3.13),
- la même chose pour certains états excités de O₂, O, O₂⁺ et O⁺ (FIGURE II.3.14),
- la même chose pour certains états de NO.

1. Espèces considérées dans leur globalité

La FIGURE II.3.11 montre que les deux calculs donnent des résultats identiques, en dehors des électrons pour lesquels les densités obtenues durant l'état instationnaire sont très différentes (notamment pour $t < 10^{-6}$ s). La FIGURE II.3.12 montre en effet que la densité des ions obtenue en l'absence de phénomènes radiatifs est systématiquement inférieure à celle obtenue lorsque les phénomènes radiatifs sont pris en compte. Ceci n'est pas étonnant. En effet, lorsque par exemple la recombinaison radiative ou diélectronique est prise en compte, la densité électronique résulte des processus qui peuvent s'écrire sous la forme :



Comme le plasma est en phase d'ionisation, du rayonnement provenant de l'extérieur (le plasma n'est pas isolé car sa pression et sa température sont constantes) est absorbé permettant à la voie (b) de produire davantage d'électrons. En l'absence de recombinaisons radiative et diélectronique, le canal précédent d'ionisation est inactivé, ce qui limite l'augmentation de la densité électronique.

L'état final atteint avec ou sans influence du rayonnement est le même. Comme l'équation de bilan II.3.10 ne fait intervenir aucun phénomène de transport et qu'en conséquence la seule source à un potentiel déséquilibre final est le rayonnement, le

fait d'obtenir le même état final signifie que celui-ci n'est autre qu'un état d'équilibre. Ceci est confirmé par les FIGURES II.3.13 et II.3.14.

2. Etats excités

Les FIGURES II.3.13 et II.3.14 illustrent les évolutions obtenues en particulier pour les états haut et bas des principales transitions atomiques et moléculaires. L'influence du rayonnement y est très faible. Elle résulte de l'influence des processus par impact électronique modifiée par la densité en électrons sensible aux recombinaisons diélectronique et radiative que nous venons de souligner et de l'influence des coefficients d'Einstein. Nous avons procédé à un calcul additionnel où seules les recombinaisons radiative et diélectronique sont désactivées (les coefficients d'Einstein étant laissés à leur valeur nominale) : les résultats, que nous ne montrons pas ici, sont les mêmes que ceux obtenus lorsque tout le rayonnement est désactivé. L'influence des seuls coefficients d'Einstein et donc directement de l'émission spontanée est ainsi tout à fait négligeable. Ces particularités sont illustrées par le fait que Park *et al.* [147] ont considéré la recombinaison radiative de O⁺ et C⁺ comme principal phénomène radiatif pouvant avoir une influence sur la cinétique dans le cas des espèces présentes dans un plasma d'entrée martienne. On peut remarquer qu'aucune FIGURE n'illustre l'évolution temporelle des niveaux électroniques de NO avec et sans rayonnement. En effet, strictement aucune différence sur la cinétique chimique n'a été observée bien que cette molécule présente d'importants systèmes radiatifs observables expérimentalement.

* * *

L'état final obtenu étant ainsi un état d'équilibre, il est possible de positionner la zone de déséquilibre chimique sur la FIGURE II.3.5 issue des travaux de Lamet [103]. Nous venons de voir que :

$$\tau_C \approx 10^{-5} \text{ s} \quad (\text{II.3.17})$$

Dans les mêmes conditions (A) de FIRE II, les équations de bilan au passage du front de choc permettent d'estimer la vitesse juste derrière ce front à la valeur :

$$u \approx 1500 \text{ m s}^{-1} \quad (\text{II.3.18})$$

La zone de déséquilibre s'étend donc sur :

$$\delta \approx u \tau_C \approx 1,5 \text{ cm} \quad (\text{II.3.19})$$

Cette zone s'étend ainsi sur une épaisseur supérieure à ce que suggère la FIGURE II.3.5². C'est donc que la cinétique utilisée par Lamet est plus rapide que celle que nous avons développée dans le présent modèle CR. Ceci n'est pas étonnant car Lamet a utilisé les cinétiques chimiques reprises par l'aérodynamique et basées sur l'emploi de taux globaux. Nous allons illustrer cette importante réduction des temps de relaxation chimique induite par l'emploi de taux globaux dans la section II.3.2.e.

Au préalable, considérons les conditions FIRE II (B).

2. A 4 cm de la paroi, l'équilibre thermique et chimique sont atteints (cf. FIGURE IV.5 (c) et (d) page 191 de la thèse de Lamet [103])

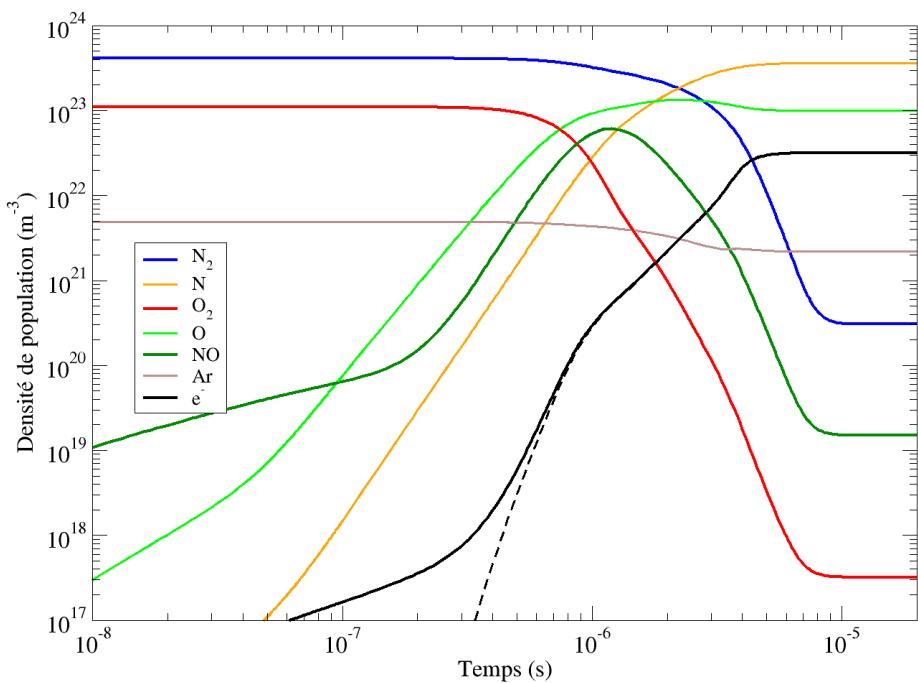


FIGURE II.3.11 – Evolution temporelle de la densité des molécules, des atomes et des électrons dans les conditions (A) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement.

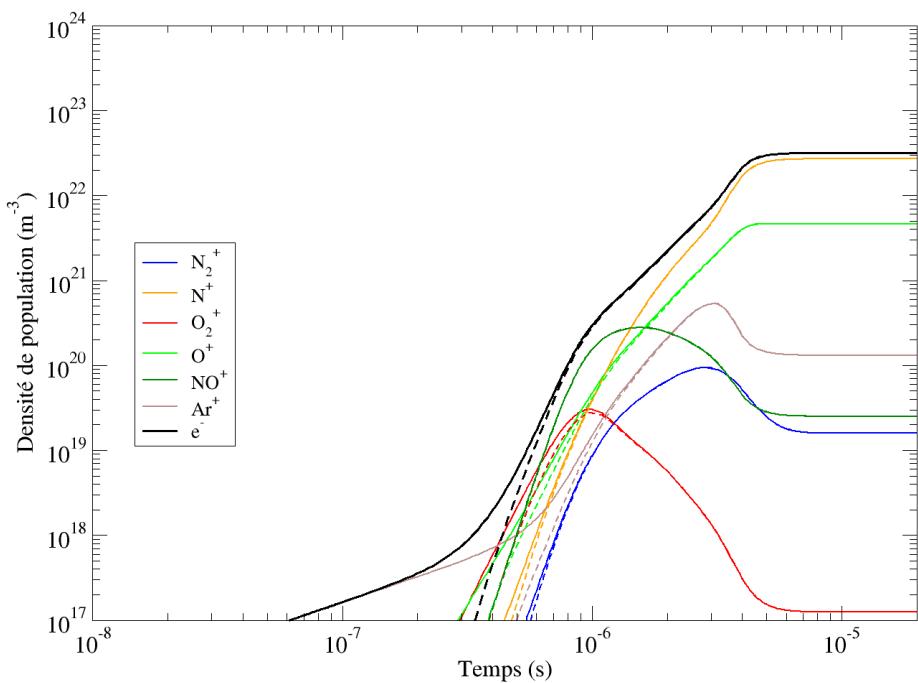


FIGURE II.3.12 – Evolution temporelle de la densité des ions moléculaires, des ions atomiques et des électrons dans les conditions (A) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement.

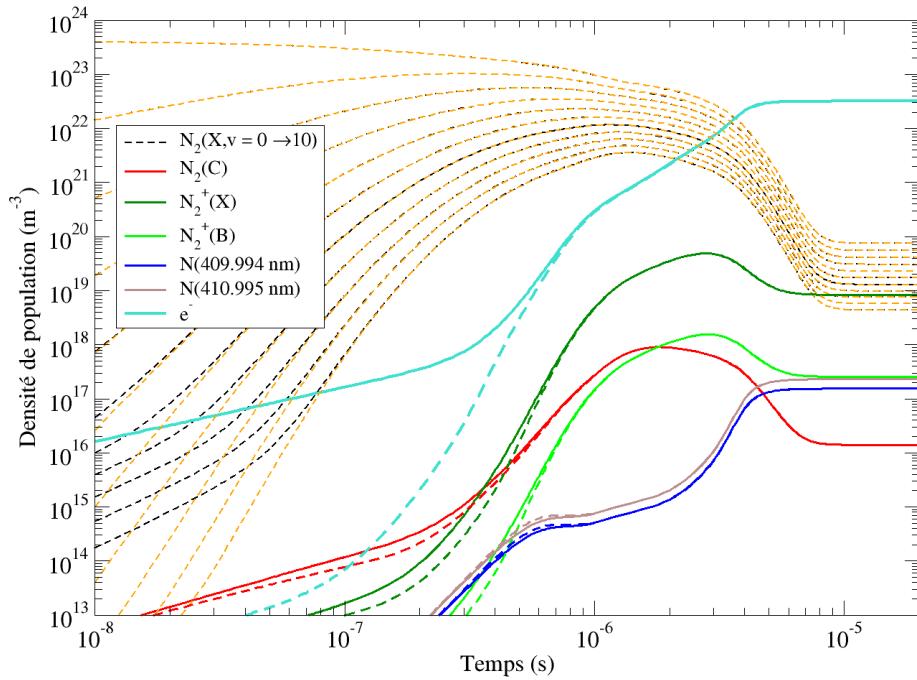


FIGURE II.3.13 – Evolution temporelle des densités de population de N₂, N et des électrons dans les conditions (A) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement. Les états vibrationnels de N₂(X) sont en tirets oranges sans rayonnement.

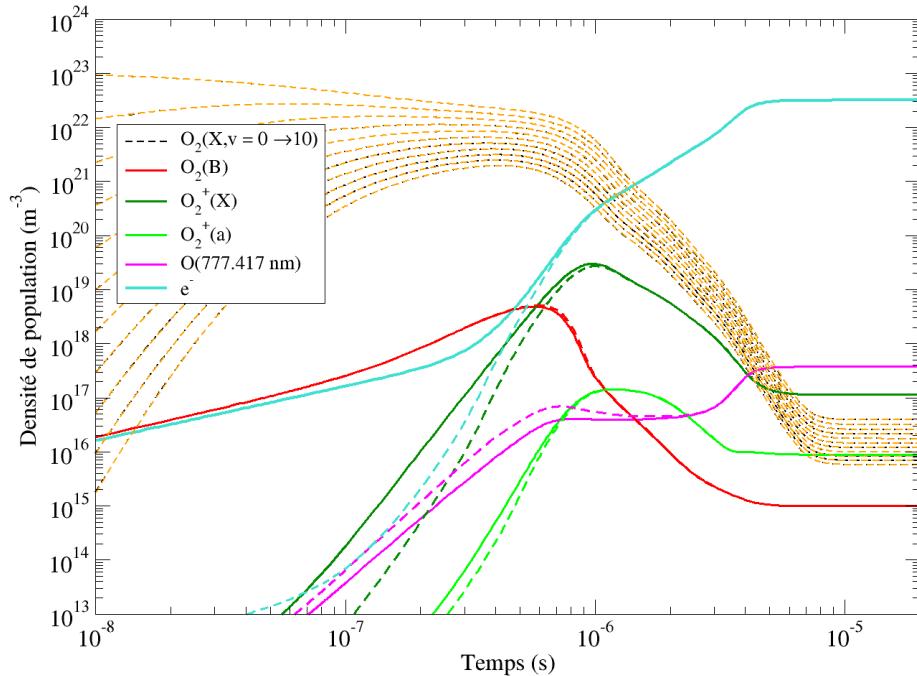


FIGURE II.3.14 – Evolution temporelle des densités de population de O₂, O et des électrons dans les conditions (A) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement. Les états vibrationnels de O₂(X) sont en tirets oranges sans rayonnement.

II.3.2.d Résultats conditions FIRE II (B) : $p = 4 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$

Les conditions thermodynamiques correspondent au point de trajectoire 1634 s. Même si les profils de température et de pression sont éloignés de la distribution de Heaviside, nous avons néanmoins adopté la même procédure que précédemment : alors que le mélange N₂-O₂-Ar est considéré dans les conditions amont à un niveau de pression de 50 Pa et à un niveau de température de 250 K en ordre de grandeur, il est soudainement porté à $p = 4 \text{ kPa}$ et $T = 11000 \text{ K}$.

On constate que les neutres (FIGURE II.3.15) présentent une dynamique très légèrement modifiée par le rayonnement comparé aux conditions FIRE II (A). La pression étant beaucoup plus faible, le plasma est moins collisionnel et l'influence relative du rayonnement est plus grande. La dissociation des molécules diatomiques n'est pas ralentie lorsque les phénomènes radiatifs ne sont pas activés bien qu'il existe un retard considérable de l'ionisation : les électrons restant longtemps à des niveaux de densité modérés, leur influence sur la dissociation est réduite lorsque le rayonnement est désactivé. On observe également que le temps d'atteinte de l'état stationnaire est identique. Cette identité est également observée sur la FIGURE II.3.16. Avec et sans rayonnement, l'état final est le même : il s'agit donc d'un état d'équilibre.

Les FIGURES II.3.17 à II.3.19 montrent l'évolution temporelle des densités de certains états en particulier concernés par le rayonnement puisqu'ils correspondent aux niveaux hauts ou bas de transitions radiatives. Sur ces FIGURES sont systématiquement tracées les évolutions obtenues avec et sans activation des phénomènes radiatifs. Comme attendu, les différences apportées par les processus radiatifs sont mineures :

- N₂, N₂⁺, N et e⁻ (FIGURE II.3.17) : pendant l'état instationnaire, les densités de population peuvent présenter un léger écart selon que sont activés ou pas les processus radiatifs. La distribution vibrationnelle de N₂(X) présente des modifications importantes uniquement aux temps très courts. Les ions sont autant touchés que les neutres bien que la densité électronique soit clairement différente avec et sans rayonnement.
- O₂, O₂⁺, O et e⁻ (FIGURE II.3.18) : la distribution vibrationnelle de O₂(X) reste quasiment inchangée tout au long de l'évolution temporelle. Les ions et les atomes sont plus touchés que les neutres avec et sans la prise en compte du rayonnement. Notons qu'à $t = 5.10^{-6} \text{ s}$, la densité de population de N₂⁺(X) présente un rapport 100 selon que sont activés ou pas les processus radiatifs. La densité du niveau atomique en magenta est également influencée par les processus radiatifs. Ce niveau correspond en effet aux niveaux de départ des raies d'émission du triplet à 777 nm et au niveau d'arrivée d'un processus de recombinaison diélectronique.
- NO, NO⁺ et e⁻ (FIGURE II.3.19) : le rayonnement n'a pratiquement aucune influence sur les états électroniques de NO et NO⁺. La densité électronique est en effet identique avec et sans rayonnement dès lors que ces états ont atteint leur densité maximale.

Bien que le rayonnement joue dans ce cas un rôle légèrement plus important par

rapport aux conditions (A) de FIRE II, ce rôle reste insuffisant pour modifier l'état final : en effet, avec et sans influence des processus radiatifs, l'état final est identique, ce qui signifie qu'il s'agit d'un état d'équilibre.

Enfin, notons qu'ici les conditions retenues diffèrent des conditions (A) de FIRE II uniquement par le niveau de pression : celle-ci est en effet 20 fois plus faible que dans les conditions (A). La fréquence de collision est donc 20 fois plus faible, l'état final est donc atteint plus tard, à un instant environ 20 fois supérieur à ce qui est obtenu dans les conditions (A). La comparaison entre les séries de FIGURES II.3.11-II.3.14 et II.3.15-II.3.19 permet de retrouver à peu près ce rapport.

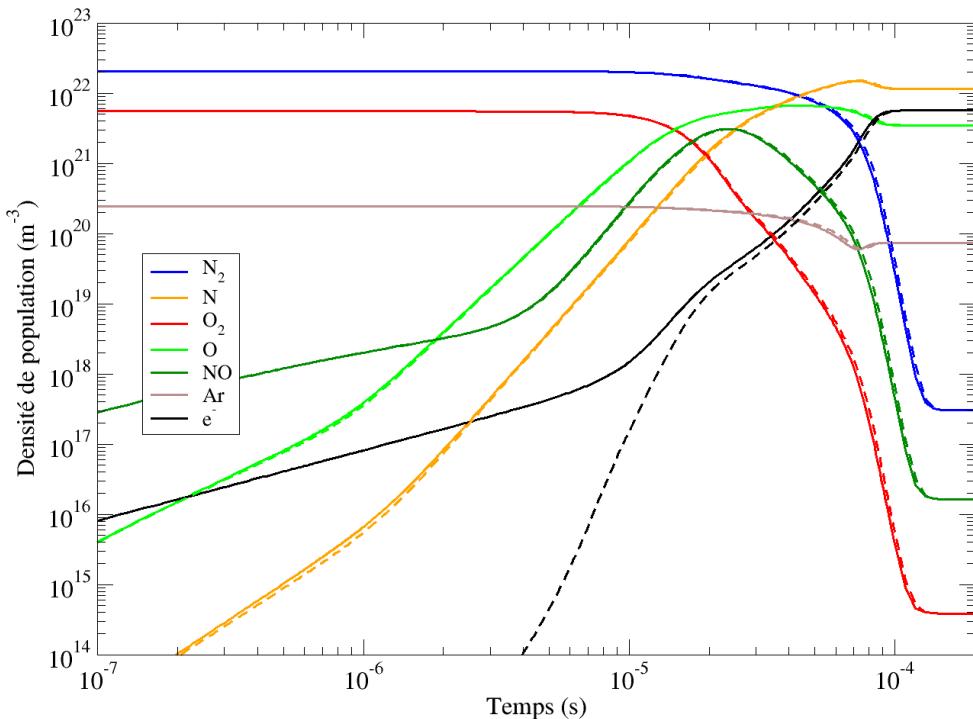


FIGURE II.3.15 – Evolution temporelle de la densité des molécules, des atomes et des électrons dans les conditions (B) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement.

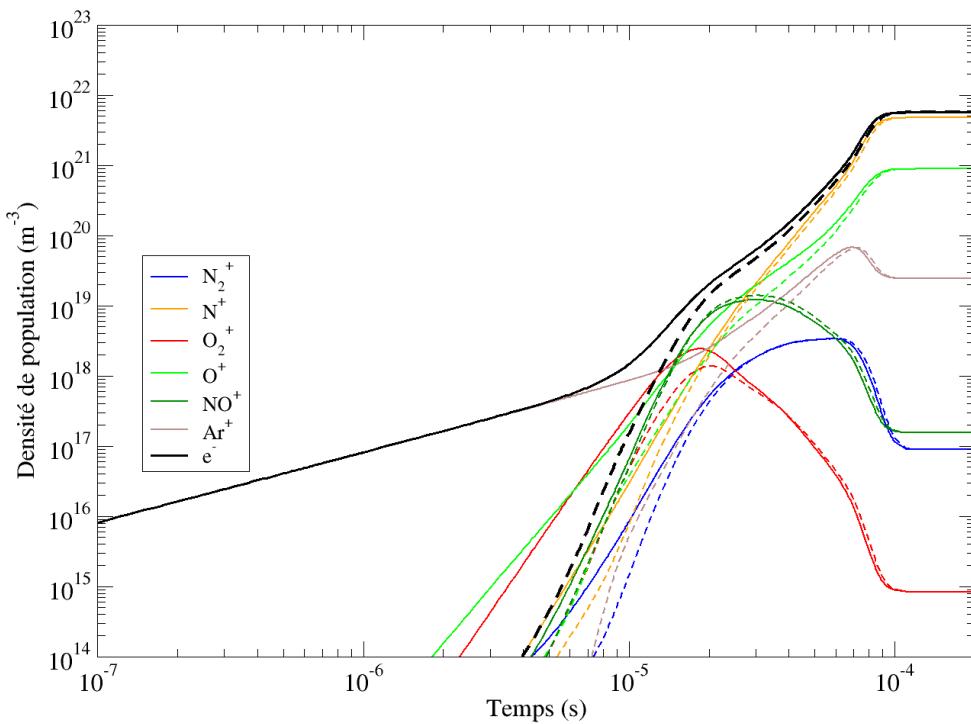


FIGURE II.3.16 – Evolution temporelle de la densité des ions moléculaires, des ions atomiques et des électrons dans les conditions (B) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement.

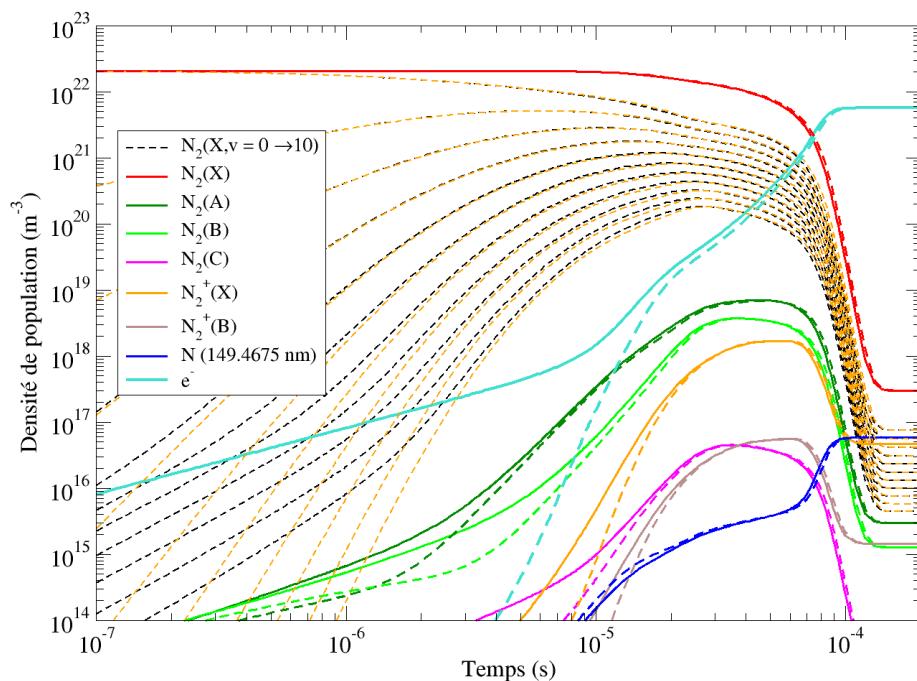


FIGURE II.3.17 – Evolution temporelle des densités de population de N_2 , N et des électrons dans les conditions (B) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement. Les états vibrationnels de $N_2(X)$ sont en tirets oranges sans rayonnement.

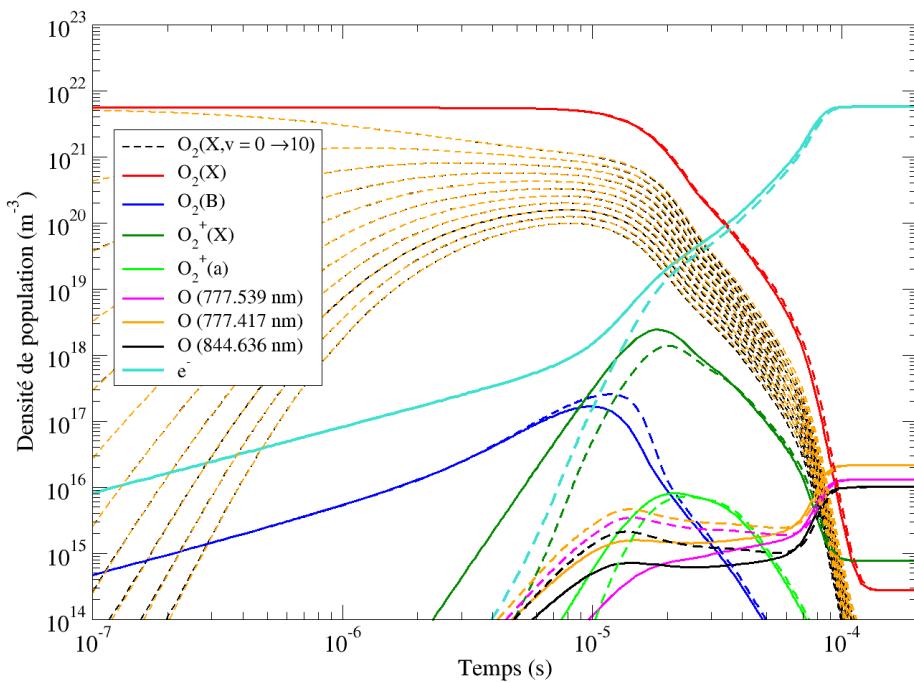


FIGURE II.3.18 – Evolution temporelle des densités de population de O_2 , O et des électrons dans les conditions (B) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement. Les états vibrationnels de $O_2(X)$ sont en tirets oranges sans rayonnement.

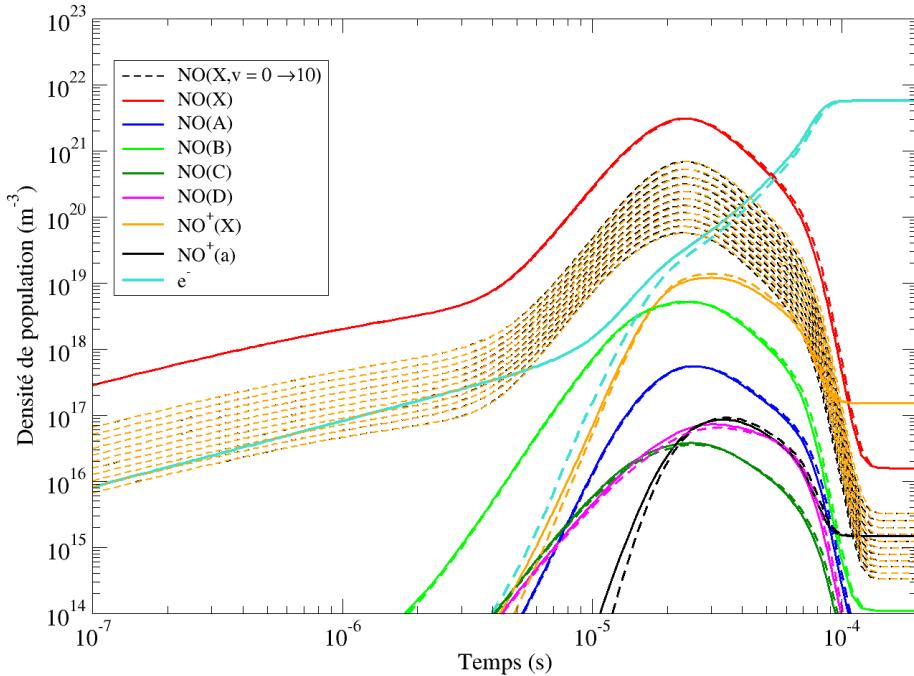


FIGURE II.3.19 – Evolution temporelle des densités de population de NO , NO^+ et des électrons dans les conditions (B) de FIRE II avec (traits continus) et sans (tirets) la prise en compte du rayonnement. Les états vibrationnels de $NO(X)$ sont en tirets oranges sans rayonnement.

II.3.2.e Comparaison entre CoRaM-AIR et un ancien modèle CR électronique spécifique développé au CORIA

Nous avons décidé de comparer le modèle CoRaM-AIR avec le modèle collisionnel-radiatif élaboré par Bultel *et al.* [38] en 2006. La grande différence porte sur le fait que CoRaM-AIR, en plus d'être électronique spécifique, est *vibrationnel* spécifique sur les niveaux fondamentaux électroniques des molécules diatomiques. Les données de base implantées sont très proches bien qu'une mise à jour ait été effectuée dans le cadre du CR élaboré dans cette thèse. Finalement, cette comparaison permet de tester directement l'influence d'une approche *vibrationnelle* spécifique sur la cinétique chimique de l'air pour une condition donnée et de façon complémentaire les différences apportées par l'utilisation de taux globaux de dissociation.

Pour réaliser cette comparaison, nous avons choisi les mêmes conditions de calcul proposées dans [38] où la pression dans la couche de choc est de $p = 6,1 \text{ kPa}$ et les températures sont telles que $T = T_e = 7000 \text{ K}$. Ces conditions correspondent à des conditions d'entrée atmosphérique différentes de celles de FIRE II³. Les FIGURES II.3.20 et II.3.21 correspondent respectivement à la comparaison des deux modèles collisionnels-radiatifs pour les molécules et les atomes puis pour les ions moléculaires et atomiques. La FIGURE II.3.20 nous permet de constater que l'apparition des atomes N et O s'effectue beaucoup plus rapidement avec le modèle de 2006. Effectivement, l'approche non vibrationnelle spécifique nécessite l'utilisation d'un taux global faisant l'hypothèse que la distribution vibrationnelle est instantanément à l'équilibre de Boltzmann tel que T_v est égale à la température T du gaz. Dans le cas de l'approche *vibrationnelle* spécifique de CoRaM-AIR, la température de vibration est initialement gelée, il faut donc un certain temps pour que les niveaux hauts soient suffisamment peuplés pour que la dissociation s'opère. Ceci explique donc le retard de l'apparition des atomes. Ainsi, ce retard notable de la dissociation va lui même engendrer un retard à la création de NO, des premiers électrons et des ions moléculaires et atomiques (cf. FIGURE II.3.21). L'atteinte de l'état final se voit également modifiée. Pour le modèle CR de 2006, le plasma est à l'état stationnaire à 3.10^{-5} s tandis qu'il est égal à 10^{-2} s pour CoRaM-AIR. Enfin, nous pouvons observer que les états stationnaires des deux calculs sont assez différents. Cette remarque permet d'affirmer que l'influence du rayonnement n'est pas la même en fonction de l'approche considérée. L'approche non vibrationnelle spécifique, engendrant la création beaucoup plus rapide des atomes N et O et par conséquent de toutes les autres espèces non présentes dans le mélange initial, permet au rayonnement d'avoir davantage d'influence sur l'état final du plasma.

Nous avons procédé avec CoRaM-AIR au même calcul en désactivant les processus radiatifs comme dans la section II.3.2.c : l'état final est le même que celui obtenu sur les FIGURES II.3.20 et II.3.21, ce qui signifie que celui-ci est un état d'équilibre. Bien que la pression ($6,1 \text{ kPa}$) soit inférieure à celle du cas-test FIRE II (80 kPa), le rayonnement joue encore ici un rôle négligeable concernant l'état final. Les temps caractéristiques nettement plus courts observés pour le modèle CR de 2006 engendent une influence suffisante des processus radiatifs pour empêcher l'atteinte d'un état final d'équilibre.

3. Elles correspondent au point H₄ de la trajectoire de l'avion spatial HERMES ($\mathcal{M} = 16,3$, $z = 61 \text{ km}$) étudiée de près dans la thèse de F. Thivet [175]

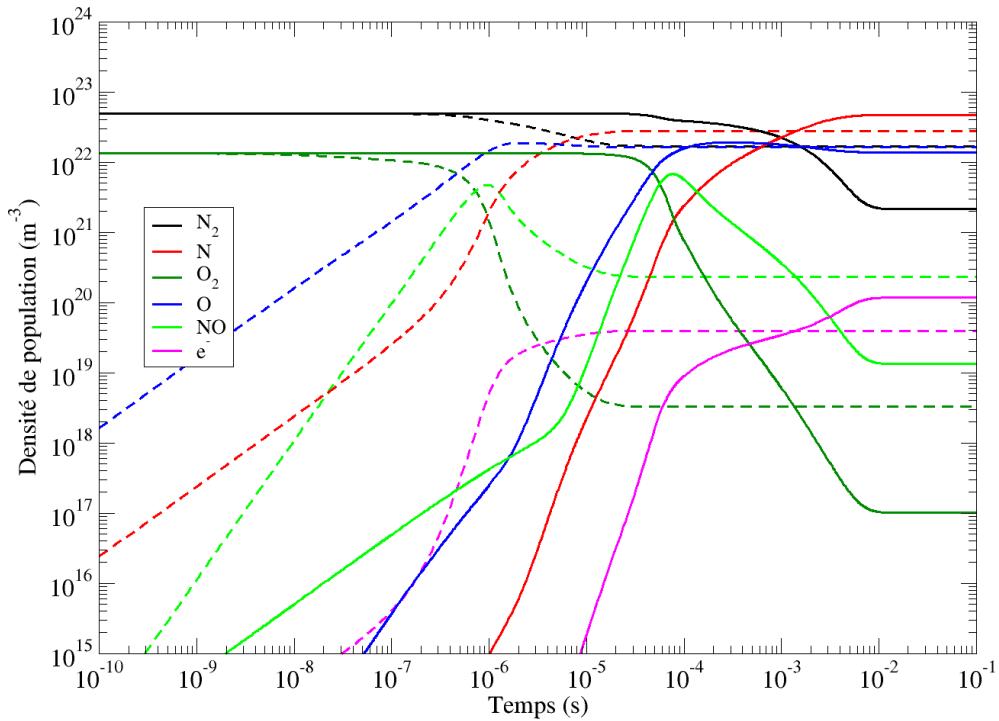


FIGURE II.3.20 – Evolution temporelle des densités de N_2 , N , O_2 , O , NO et e^- obtenue avec CoRaM-AIR (traits continus) et avec le modèle CR de l'article [38] (tirets) dans les conditions $p = 6,1 \text{ kPa}$, $T = 7000 \text{ K}$.

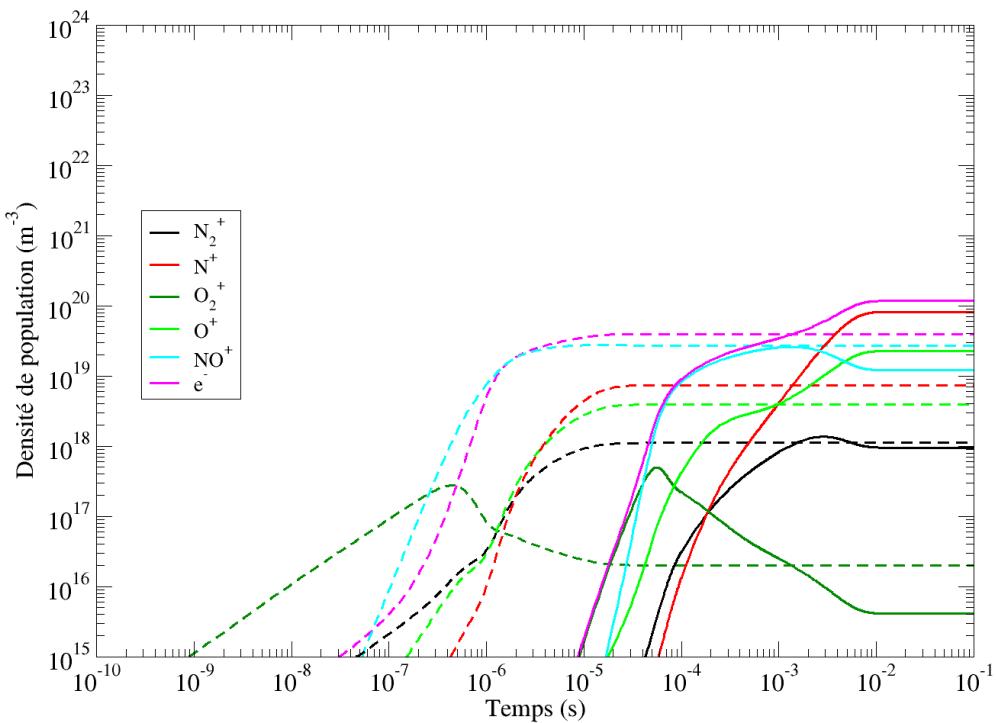


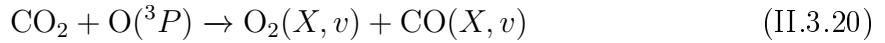
FIGURE II.3.21 – Même chose que la FIGURE II.3.20 mais pour N_2^+ , N^+ , O_2^+ , O^+ , NO^+ et e^- .

II.3.3 Résultats en déséquilibre thermodynamique pour CoRaM-MARS

II.3.3.a Résultats conditions $p = 10 \text{ kPa}$, $T = 7000 \text{ K}$

Les conditions étudiées pour CoRaM-MARS sont inspirées des résultats obtenus par Park *et al.* [147], issus d'un code de passage de choc de type Rankine-Hugoniot : pour une entrée dans l'atmosphère de Mars à une vitesse $u = 8 \text{ km s}^{-1}$, le calcul montre que les températures cinétiques et vibrationnelles deviennent très rapidement égales et présentent quasiment un plateau à une valeur de l'ordre de 7000 K. Ainsi, toujours en faisant l'hypothèse que les distributions de pression et de température suivent une distribution de Heaviside, les conditions choisies sont telles que $p = 600 \text{ Pa}$ et $T = T_e = 260 \text{ K}$ puis sont soudainement portées à $p = 10 \text{ kPa}$ et $T = T_e = 7000 \text{ K}$ (T_v restant gelée à 260 K).

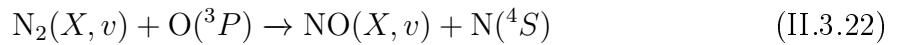
La FIGURE II.3.22 présente, dans ces conditions, l'évolution temporelle des différentes espèces chimiques résultant de CoRaM-MARS. A $t = 0$, le gaz est composé uniquement de CO₂, N₂ et Ar. Le déséquilibre thermodynamique du gaz implique tout d'abord la dissociation de CO₂ et de N₂ par impact de lourds. La présence considérable de CO₂ (plus de 95 %) et sa faible énergie de dissociation (5,52 eV) engendrent très rapidement une production abondante de CO et O. Du fait de la faible concentration de N₂, N est créé modérément. S'ensuit la création de nouvelles espèces chimiques telles que O₂, NO, CN et C₂ par réactions d'échange neutre, ce qui souligne l'importance d'avoir considéré ce type de processus. O₂ est tout d'abord créé par la réaction :



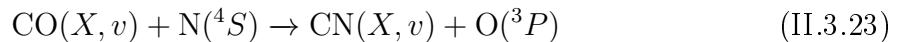
ainsi que par la réaction :



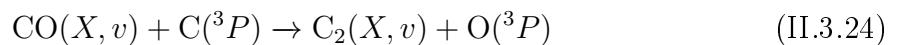
Peu de temps après, quand la densité en Oxygène est suffisamment importante, NO est créé par la réaction de Zel'dovich :



Puis CN et C₂ sont créés à leur tour principalement par les réactions du type :



et



une fois que la densité en Carbone est suffisamment importante, C étant issu principalement de la dissociation de CO.

Tant que les différents canaux décrits précédemment permettent la formation des nouvelles espèces, leur densité augmente jusqu'à l'atteinte d'un maximum. S'ensuit leur dissociation par impact de lourds et/ou d'électrons entraînant la diminution de leur densité.

Concernant les électrons, la dynamique est assez proche de celle exposée pour CoRaM-AIR. Leur production, plus tardive, résulte de la simultanéité entre les processus d'ionisation des molécules et des atomes, et de l'ionisation associative. Par électroneutralité, cette production conduit à celle des ions moléculaires et des ions atomiques.

Au final, dans les conditions choisies, le plasma est à l'état stationnaire à partir de $t = 7.10^{-3}$ s. Nous verrons par ailleurs dans la section II.3.3.b que l'état stationnaire obtenu est aussi un état d'équilibre. De plus, le degré de dissociation du plasma à l'état final est pratiquement égal à 1 puisque le plasma est constitué principalement d'Oxygène et de Carbone. La proportion de CO reste tout de même de l'ordre de 10 %. En ce qui concerne le degré d'ionisation, sa valeur est de 0,01. C^+ est l'ion majoritaire du fait de son énergie d'ionisation inférieure à celle des autres atomes.

La FIGURE II.3.23 montre l'évolution temporelle des niveaux vibrationnels et/ou électroniques de N_2 , N_2^+ , N et N^+ dans les mêmes conditions que la FIGURE II.3.22. N_2 étant la seule molécule diatomique présente initialement dans le mélange, le niveau vibrationnel fondamental est donc peuplé de façon importante : les différents niveaux vibrationnels s'excitent donc progressivement à partir du niveau $v = 0$. A partir de $t = 10^{-5}$ s, un couplage fort s'opère entre ces niveaux vibrationnels. Du point de vue excitation électronique, la température de 7000 K n'est pas suffisamment importante pour engendrer une excitation notable des niveaux électroniques de N_2 et N.

La FIGURE II.3.24 illustre l'évolution temporelle des niveaux vibrationnels et/ou électroniques de O_2 , O_2^+ , O et O^+ dans les mêmes conditions que la FIGURE II.3.22. Contrairement à la molécule N_2 , O_2 n'est pas présente initialement dans le mélange et ces niveaux vibrationnels sont couplés fortement dès le départ. Les réactions d'échange neutre permettent de peupler simultanément tous les niveaux vibrationnels dont la densité était négligeable à $t = 0$. Une nouvelle fois, les niveaux de pression et de température n'engendrent pas une forte excitation électronique de O_2 . Enfin, il est à noter que la signature radiative de l'Oxygène n'est pas négligeable puisque cet atome est l'espèce chimique majoritaire à l'état final.

La FIGURE II.3.25 illustre quant à elle l'évolution temporelle des niveaux vibrationnels et/ou électroniques de NO et NO^+ dans les mêmes conditions que la FIGURE II.3.22. La dynamique de NO est très similaire à celle de O_2 puisque cette molécule est créée peu de temps après. Les niveaux vibrationnels sont donc fortement couplés tout au long du calcul. Les niveaux électroniques de NO sont faiblement excités ce qui réduit très probablement la contribution de NO à la signature radiative du milieu dans ces conditions.

L'évolution temporelle des niveaux vibrationnels et/ou électroniques de CO et CO^+ dans les mêmes conditions que la FIGURE II.3.22 est illustrée par la FIGURE II.3.26. Une nouvelle fois, la dynamique est assez proche de celle de O_2 et NO. Cependant, la contribution à la signature radiative de la part des systèmes de CO est sans doute plus importante que pour toutes les autres molécules diatomiques du fait de la densité importante des états électroniques excités (entre 10^{18} et 10^{19} m^{-3}).

La FIGURE II.3.27 montre l'évolution temporelle des niveaux vibrationnels et/ou électroniques de CN, CN^+ , C et C^+ dans les mêmes conditions que la FIGURE II.3.22. La

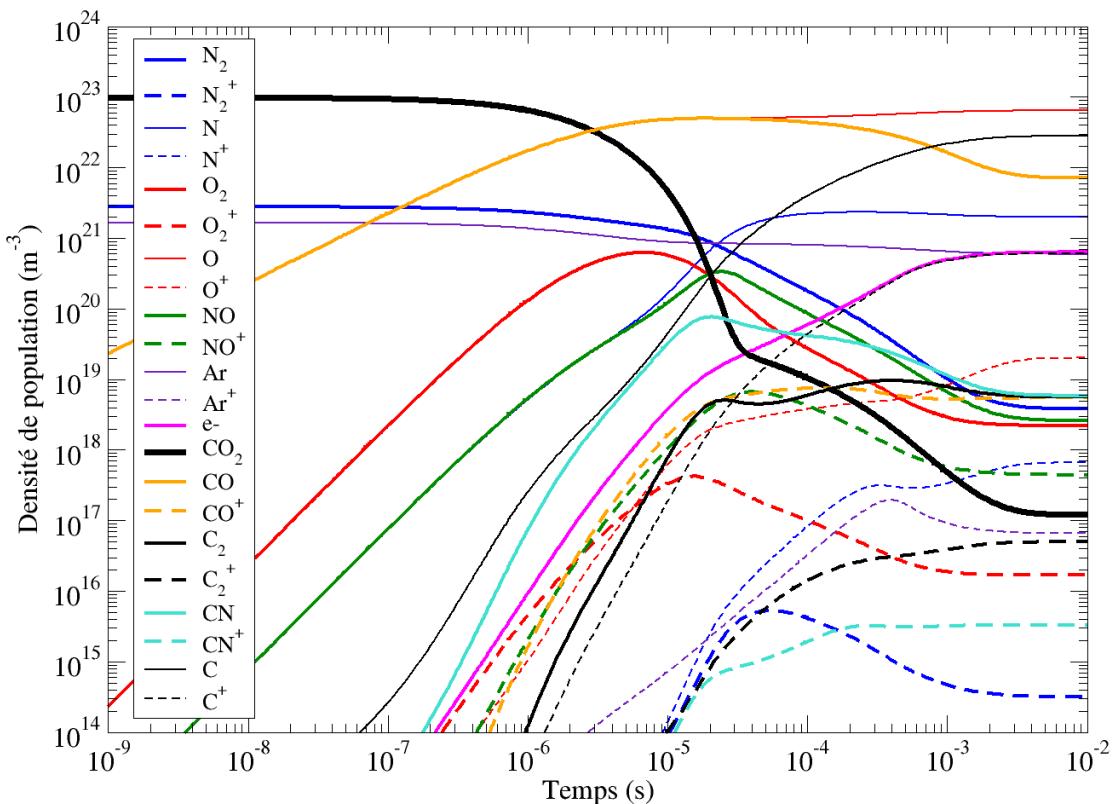


FIGURE II.3.22 – Evolution temporelle des densités des espèces listées dans la TABLE II.2.1 résultant du modèle CoRaM-MARS ($p = 600 \text{ Pa}$, $T = 260 \text{ K} \rightarrow p = 10 \text{ kPa}$, $T = 7000 \text{ K}$).

dynamique est assez proche de celle des autres molécules nouvellement créées. L'influence du niveau $\text{CN}(A^2\Pi)$ sur la densité totale de CN est notable : une contribution radiative modérée du système rouge est probable. Concernant la densité totale en CN^+ , celle-ci est pilotée non pas par le niveau électronique fondamental $X^1\Sigma^+$, mais par le premier niveau excité $a^3\Pi$. Enfin, on remarque que l'atome de Carbone est la deuxième espèce chimique la plus présente dans le plasma ayant atteint l'état stationnaire et que les premiers niveaux excités contribuent notablement à la densité totale de C . Cette observation nous permet d'affirmer que la signature radiative du Carbone est non négligeable dans ces conditions.

Pour terminer, la FIGURE II.3.28 illustre l'évolution temporelle des niveaux vibrationnels et/ou électroniques de C_2 et C_2^+ . Les niveaux vibrationnels sont fortement couplés car C_2 n'est pas présent initialement ; c'est d'ailleurs la molécule créée le plus tardivement. La densité totale de C_2 est pilotée par le premier niveau électronique excité $a^3\Pi_u$ et non par le fondamental $X^1\Sigma_g^+$.

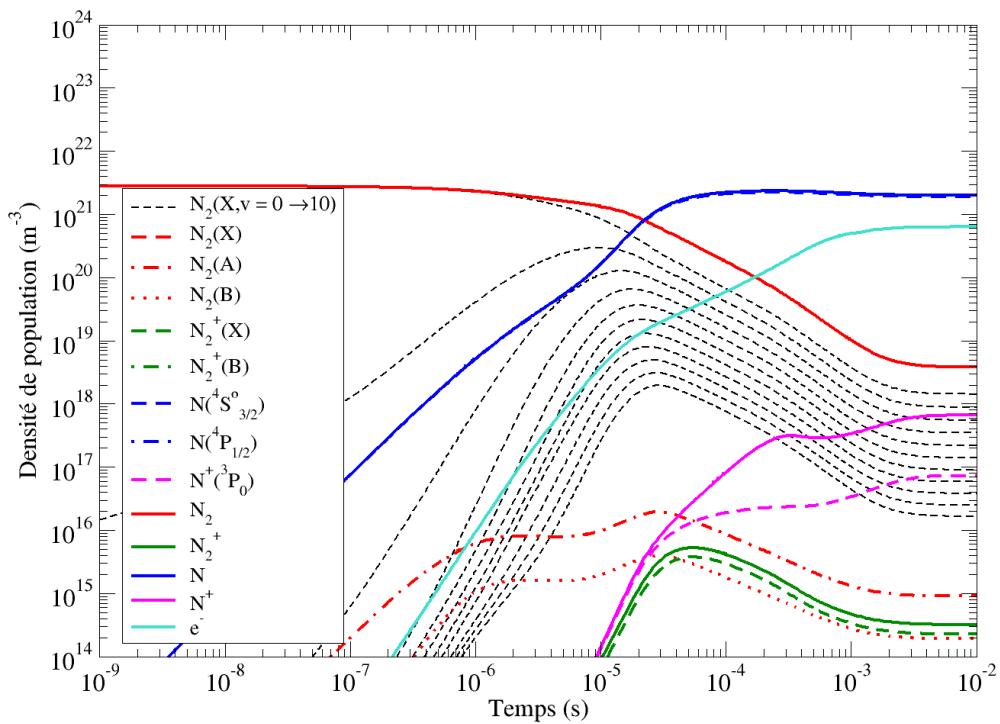


FIGURE II.3.23 – Même chose que la FIGURE II.3.22 mais pour certains états de N_2 , N_2^+ , N , N^+ et les électrons.

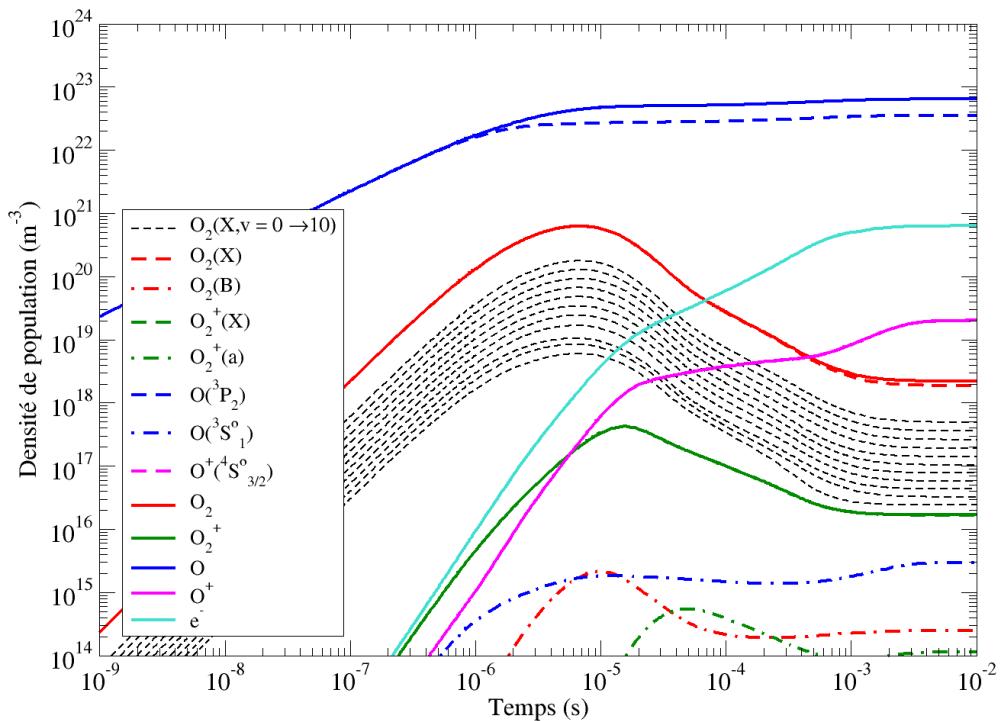


FIGURE II.3.24 – Même chose que la FIGURE II.3.22 mais pour certains états de O_2 , O_2^+ , O , O^+ et les électrons.

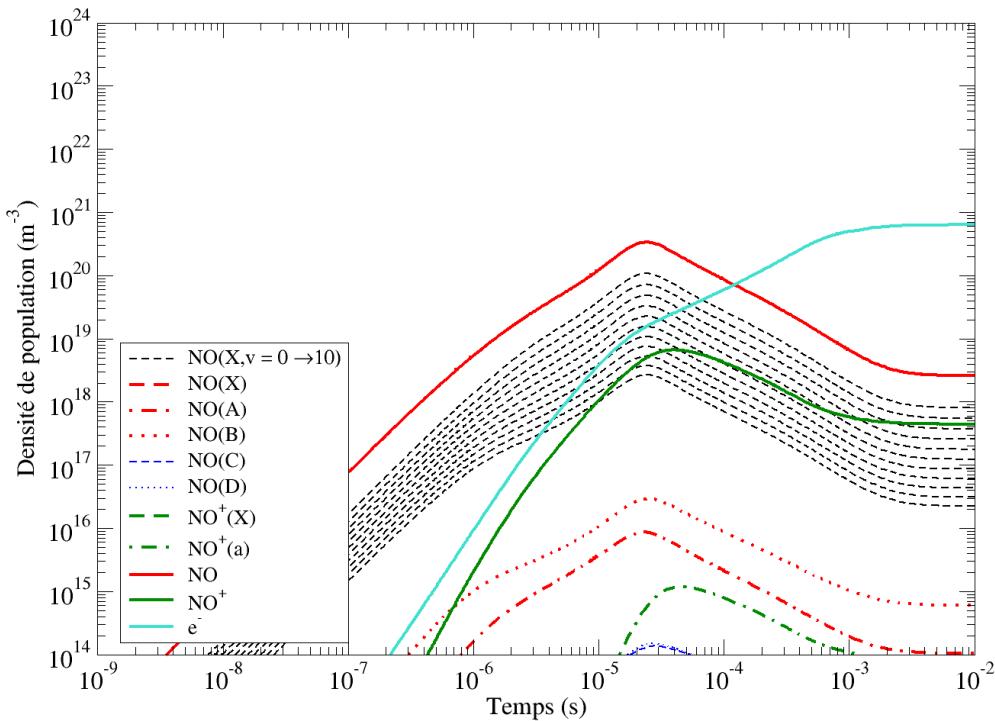


FIGURE II.3.25 – Même chose que la FIGURE II.3.22 mais pour certains états de NO, NO⁺ et les électrons.

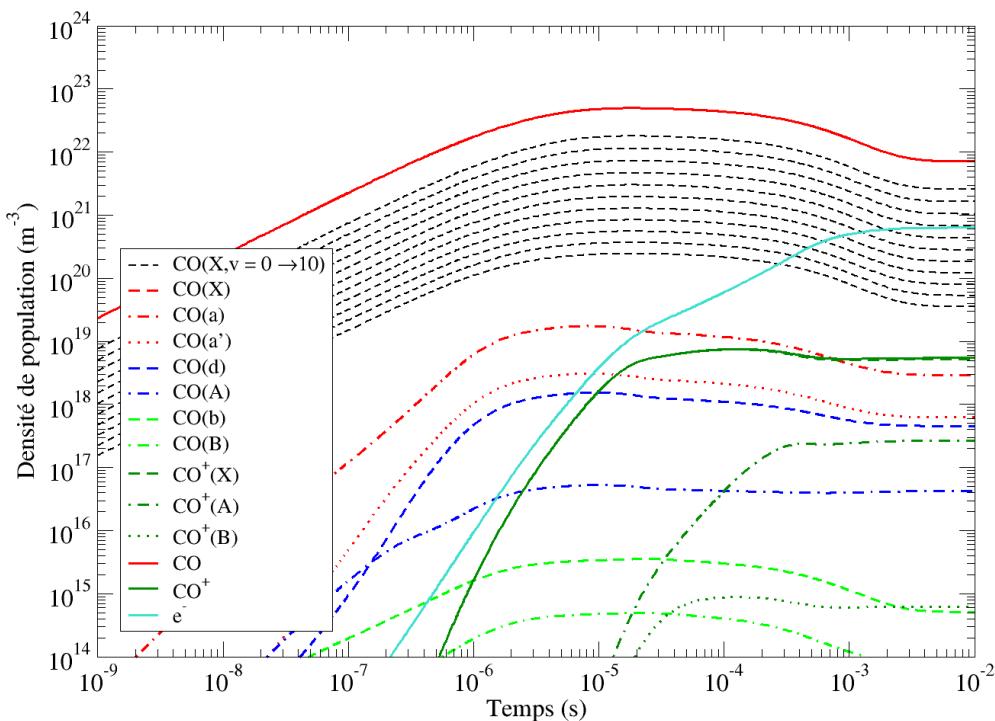


FIGURE II.3.26 – Même chose que la FIGURE II.3.22 mais pour certains états de CO, CO⁺ et les électrons.

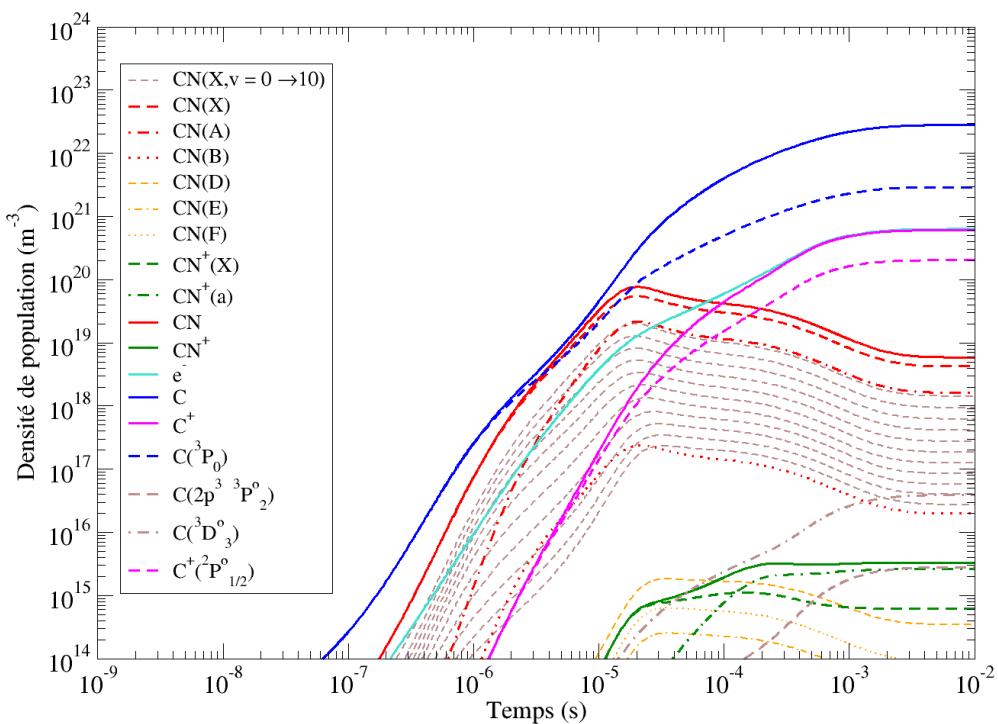


FIGURE II.3.27 – Même chose que la FIGURE II.3.22 mais pour certains états de CN, CN⁺, C, C⁺ et les électrons.

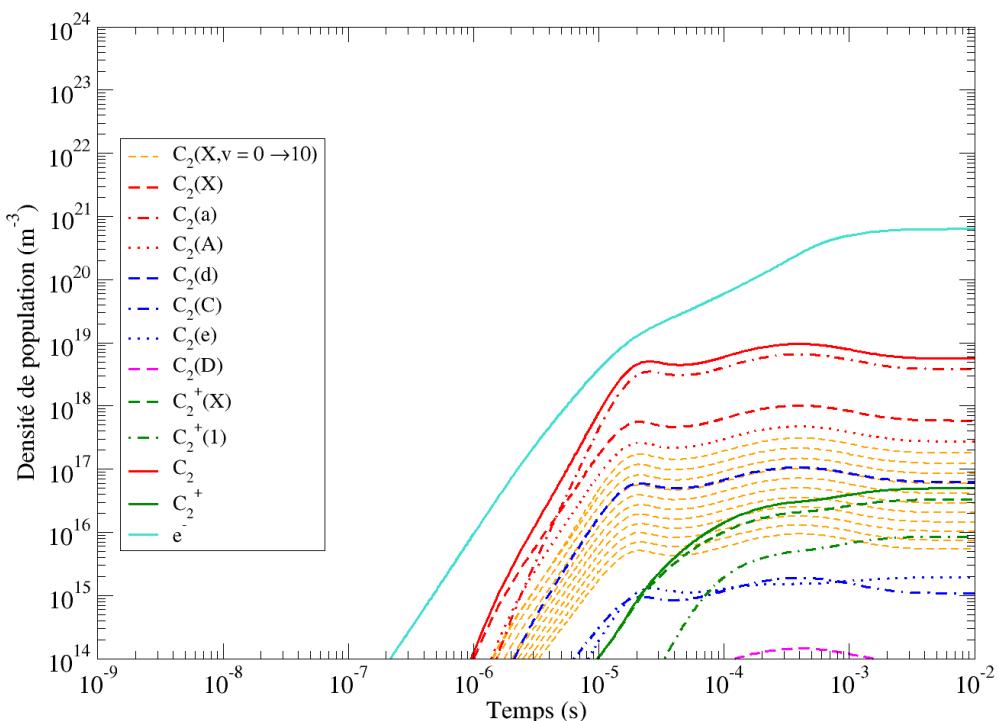


FIGURE II.3.28 – Même chose que la FIGURE II.3.22 mais pour certains états de C₂, C₂⁺ et les électrons.

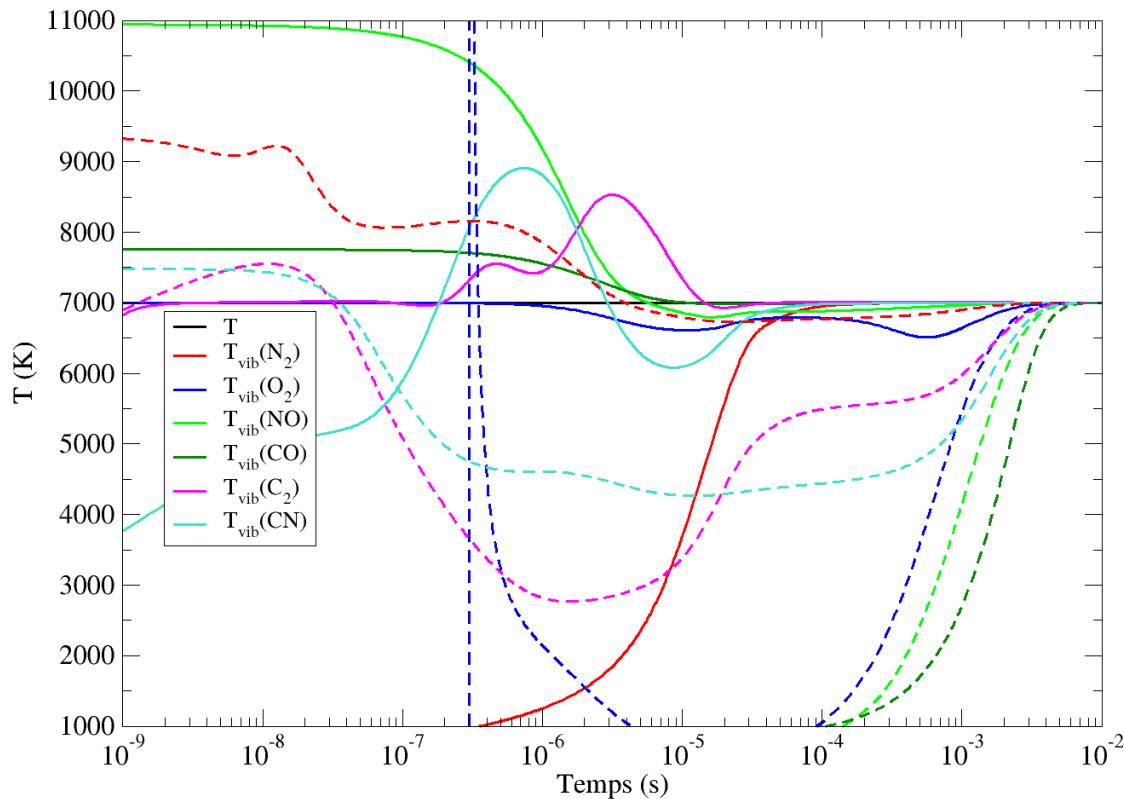


FIGURE II.3.29 – Evolution temporelle des températures de vibration calculées pour $0 \leq v \leq 5$ (traits continus) et pour $v_{max} - 4 \leq v \leq v_{max}$ (tirets) des états électroniques fondamentaux de N_2 , O_2 , CO , C_2 et CN calculée dans les conditions de la FIGURE II.3.22.

Nous avons pu remarquer que les comportements des dix premiers niveaux vibrationnels sont différents si l'espèce est initialement présente ou absente du mélange. Un couplage progressif des niveaux de N_2 , initialement présente, est observé tandis qu'un couplage très fort apparaît dès la création des molécules O_2 , NO , CO , C_2 , CN . Nous allons analyser la température de vibration définie par l'équation (II.3.15) page 113 déjà présentée dans le cadre de CoRaM-AIR pour les niveaux bas $0 \leq v \leq 5$ et les niveaux hauts $v_{max} - 4 \leq v \leq v_{max}$.

La FIGURE II.3.29 présente l'évolution des températures de vibration de N_2 , O_2 , NO , CO , C_2 et CN pour les niveaux bas (traits continus) et pour les niveaux hauts (tirets). On remarque comme dans le cas de l'air que les deux groupes de niveaux n'ont pas le même comportement. La température de vibration des niveaux bas se couple plus rapidement ($t \approx 10^{-4}$ s) que les niveaux hauts ($t \approx 7.10^{-3}$ s) à la température cinétique $T = 7000$ K. Pour les niveaux bas, N_2 voit sa température augmenter progressivement tandis que les températures de vibration de O_2 , NO , CO , C_2 et CN sont assez élevées dès le début du calcul. Ceci reflète ce qui a été observé sur la dynamique temporelle des niveaux vibrationnels concernés. Enfin, en ce qui concerne les niveaux hauts, les températures de vibration ont des valeurs assez faibles durant pratiquement la totalité de l'évolution car ils sont sous-peuplés par rapport à l'équilibre en raison de la dissociation dont ces molécules sont l'objet.

II.3.3.b Influence du rayonnement sur la cinétique chimique (conditions de la section II.3.3.a)

Nous souhaitons une nouvelle fois étudier spécifiquement l'influence du rayonnement sur la cinétique chimique issue de CoRaM-MARS. Les mêmes conditions que la FIGURE II.3.22 ont donc été choisies et les processus radiatifs présentés à la section II.2.3 page 100 désactivés.

La FIGURE II.3.30 illustre les résultats des deux calculs issus de CoRaM-MARS avec (traits continus) et sans (tirets) rayonnement. Seules les espèces présentant une différence avec ou sans la prise en compte des processus radiatifs sont présentées. On remarque qu'apparaissent uniquement des espèces chargées sur cette FIGURE car **aucune** influence du rayonnement sur la cinétique chimique de toutes les espèces neutres ne peut être mise en évidence. Concernant les ions présents sur la FIGURE, les différences sont tout de même modérées. Nous observons, comme pour le cas de l'air, que les électrons sont créés plus tôt dès lors que tous les processus radiatifs sont activés. Une nouvelle fois cette différence résulte du processus inverse de la recombinaison radiative ou diélectronique :



permettant de produire davantage d'électrons. Par ailleurs, nous avons procédé à un calcul additionnel où seules les recombinaisons radiative et diélectronique sont désactivées (les coefficients d'Einstein étant laissés à leur valeur nominale) : il n'y a pas de différence notable sur les états excités comme en termes d'espèces entre ce nouveau calcul et celui ne prenant pas en compte les processus radiatifs. Cette observation nous permet de conclure que l'influence des coefficients d'Einstein, et donc directement de l'émission spontanée des systèmes moléculaires et atomiques, est négligeable sur la cinétique chimique du plasma dans les conditions présentes.

L'état final de la FIGURE II.3.30 est exactement le même avec ou sans l'influence du rayonnement. Le fait d'obtenir cette identité signifie que l'état final n'est autre qu'un état d'équilibre.

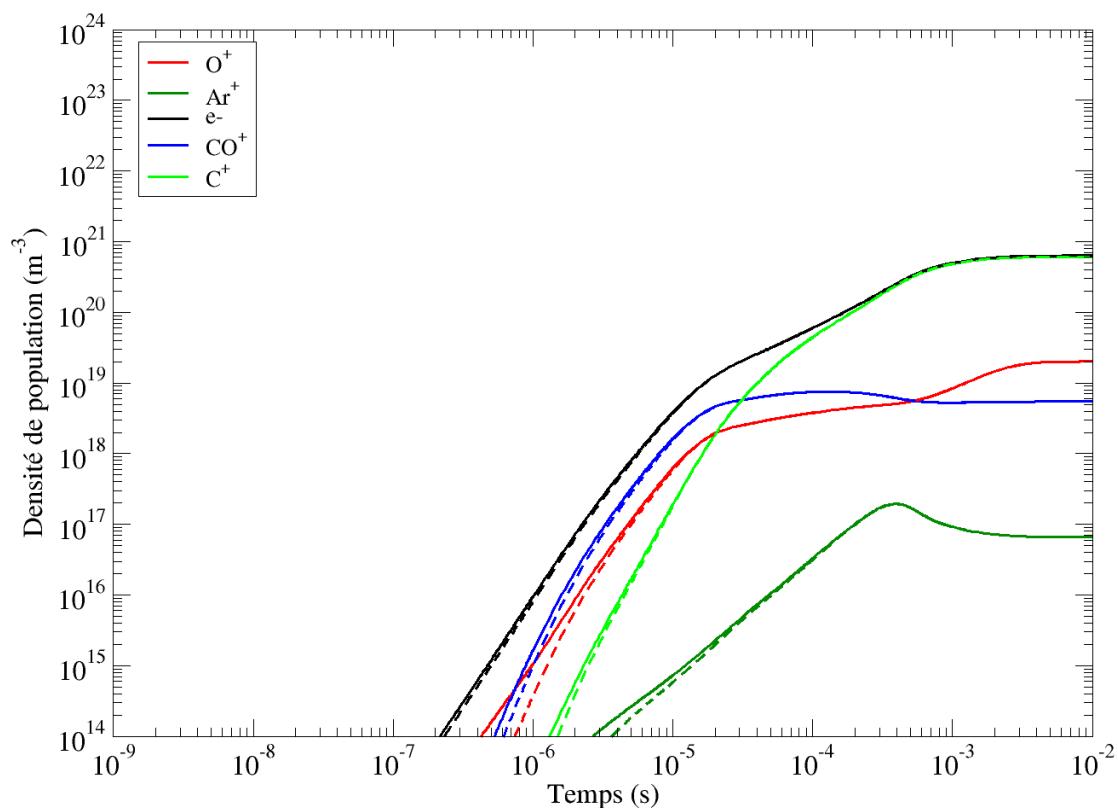
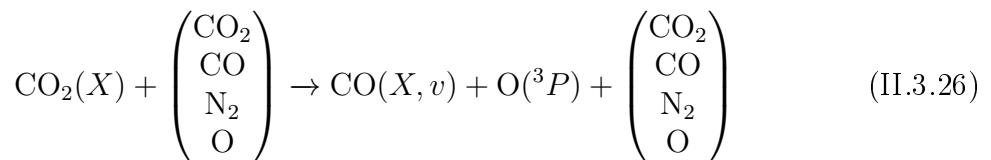


FIGURE II.3.30 – Evolution temporelle de O^+ , Ar^+ , CO^+ , C^+ et des électrons avec (traits continus) et sans rayonnement (tirets) calculée par CoRaM-MARS dans les conditions $p = 600 \text{ Pa}$, $T = 260 \text{ K} \rightarrow p = 10 \text{ kPa}$, $T = 7000 \text{ K}$. Ces espèces sont les plus sensibles à l'influence du rayonnement.

II.3.3.c Influence du taux global de dissociation de CO₂

Rappelons que la molécule de Dioxyde de Carbone est la seule espèce chimique traitée de manière globale dans le cadre de CoRaM-MARS. Les taux globaux de dissociation de CO₂ issus du modèle de Park *et al.* [147] ont été utilisés. La section II.3.2.e page 123 a montré que l'utilisation d'un taux global de dissociation plutôt qu'une approche *vibrationnelle* spécifique pouvait accélérer fortement la dynamique des espèces impliquées. Aussi, avons-nous souhaité dans cette section tester l'influence du taux global de dissociation de CO₂ sur la cinétique chimique du plasma. Pour cela, les mêmes conditions que la FIGURE II.3.22 ($p = 10$ kPa, $T = 7000$ K) ont été choisies et les taux globaux liés aux réactions :



ont été divisés par 100. Cette valeur particulière a été choisie car :

- il existe une incertitude sur le taux global de dissociation pouvant atteindre un ordre de grandeur (cf. section IV.3.2.b),
- cette valeur permet de ralentir nettement la dissociation de CO₂ et donc de rendre compte de l'excitation progressive des niveaux vibrationnels de cette molécule.

Les FIGURES II.3.31 et II.3.32 montrent respectivement l'évolution temporelle des espèces impliquées dans CoRaM-MARS sans modification (les FIGURES II.3.22 et II.3.31 sont donc identiques) et avec les taux globaux de dissociation de CO₂ divisés par 100. Comme nous pouvions nous y attendre, la fabrication de CO et O se voit ralentie. A $t = 10^{-9}$ s, la densité de ces deux espèces est bien 100 fois inférieure à celle correspondant au calcul de référence. Dans le cas du calcul de la FIGURE II.3.31, la densité totale de CO₂ est divisée par 10 à partir de $t = 7.10^{-6}$ s alors que pour le calcul de la FIGURE II.3.32, elle est divisée par 10 à partir de $t = 3.10^{-4}$ s. Ce retard à la dissociation engendre bien entendu un décalage temporel concernant la création des nouvelles espèces chimiques et des électrons. Le taux global de dissociation de CO₂ a donc une influence **majeure** sur la dynamique de toutes les espèces chimiques. Cependant l'état final obtenu est identique et est atteint exactement au même instant : le taux global a donc **très peu** d'influence sur l'atteinte de l'état final du plasma. Ainsi ce décalage temporel de la création des espèces et le fait que le temps d'atteinte de l'équilibre reste indépendant du taux global, révèlent la réduction de la durée pendant laquelle le plasma se relaxe (2.10^{-4} s $< t < 10^{-3}$ s).

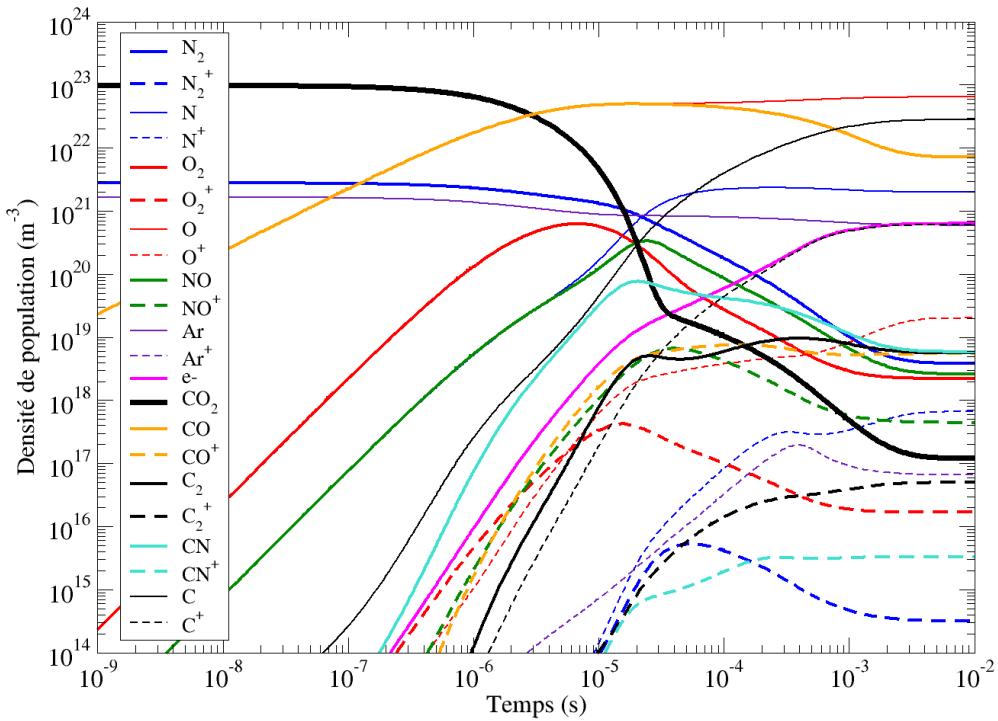


FIGURE II.3.31 – FIGURE identique à la FIGURE II.3.22 permettant une comparaison directe avec la FIGURE II.3.32 où les taux de dissociation de CO₂ sont divisés par 100.

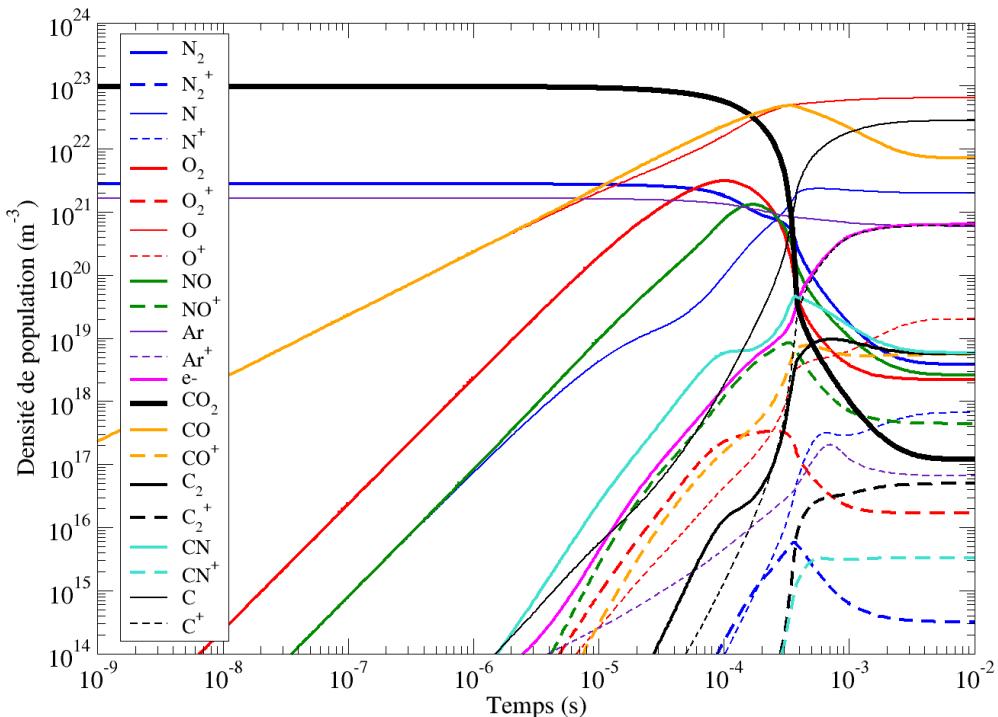


FIGURE II.3.32 – Evolution temporelle obtenues par CoRaM-MARS (conditions $p = 600$ Pa, $T = 260$ K $\rightarrow p = 10$ kPa, $T = 7000$ K) où les taux de dissociation de CO₂ sont divisés par 100 par rapport à la FIGURE II.3.31.

II.3.3.d Résultats conditions $p = 80 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$

Pour tester l'influence de la nature des espèces initiales sur la relaxation du mélange à mêmes conditions dans la couche de choc, nous avons choisi de reproduire dans le cadre de Mars les conditions (A) du cas de rentrée terrestre FIRE II (cf. II.3.2.b page 108) où $p = 80 \text{ kPa}$ et $T = 11000 \text{ K}$. Puisque les densités attendues en atomes et en ions sont importantes et qu'en conséquence le rayonnement peut jouer un rôle accru, cette étude a été reproduite avec et sans rayonnement (dans ce cas les taux des recombinaisons radiative et diélectronique et les coefficients d'Einstein sont ramenés à 0). Les résultats sont présentés sur les FIGURES II.3.33 et II.3.34 où apparaissent en traits continus ceux relatifs au cas où le rayonnement est pris en compte et en tirets ceux relatifs au cas où le rayonnement est désactivé.

La FIGURE II.3.33 montre, en plus de celle de la densité électronique, l'évolution temporelle des densités de neutres. On ne constate **aucune** influence des processus radiatifs. Seule la densité électronique est modifiée. Ceci est particulièrement illustré par la FIGURE II.3.34 montrant l'évolution des densités en ions. A partir de $t = 10^{-7} \text{ s}$, les densités suivent une évolution pratiquement indépendante des processus radiatifs avant l'atteinte de l'état final. Celui-ci est identique, que les processus radiatifs soient ou pas pris en compte : il correspond donc à un état d'équilibre. Cela résulte du niveau de pression considéré (80 kPa) qui induit une fréquence de collision suffisamment élevée pour que les processus collisionnels l'emportent sur les processus radiatifs. Le passage des conditions de la section II.3.3.a ($p = 10 \text{ kPa}$, $T = 7000 \text{ K}$) aux conditions présentes ($p = 80 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$) accentue l'efficacité des processus collisionnels comme l'illustre la réduction du temps d'atteinte de l'état d'équilibre de 7.10^{-3} s à 7.10^{-6} s .

Enfin, la comparaison avec la section II.3.2.b où l'air était placé dans les conditions présentes permet de mettre en évidence :

- l'absence d'influence de la nature du mélange sur celle de l'état final puisque dans les deux cas l'équilibre est atteint,
- la faible influence de la nature du mélange sur le temps d'atteinte de cet équilibre (10^{-5} s pour l'air et 7.10^{-6} s pour CO₂-N₂-Ar).

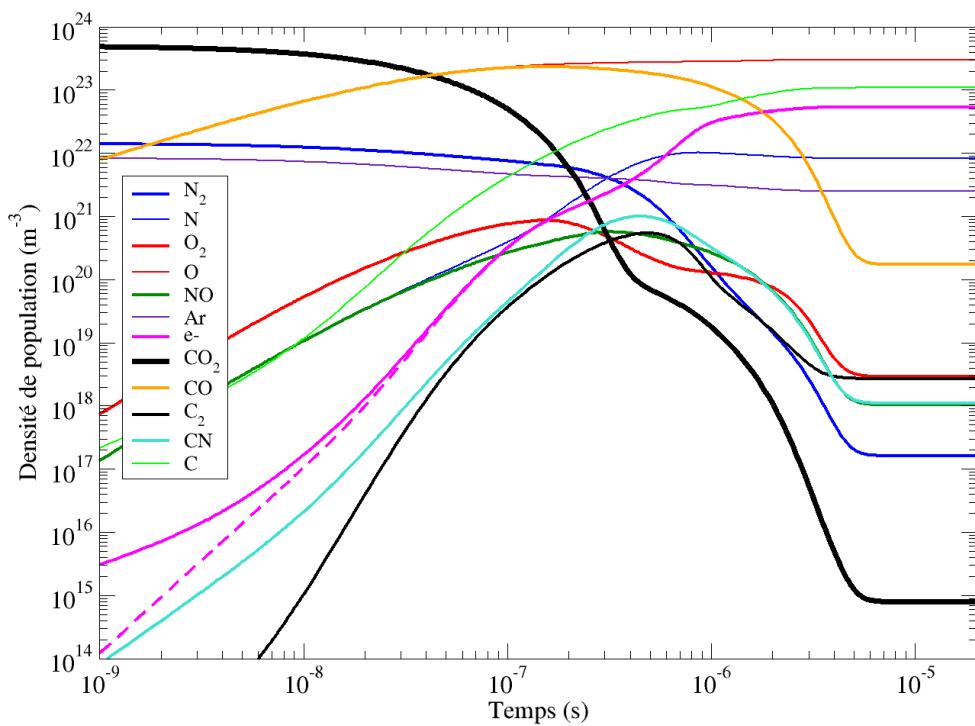


FIGURE II.3.33 – Evolution temporelle des espèces neutres et des électrons obtenue par CoRaM-MARS dans les conditions : $p = 80 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$ avec rayonnement (traits continus) et sans rayonnement (tirets).

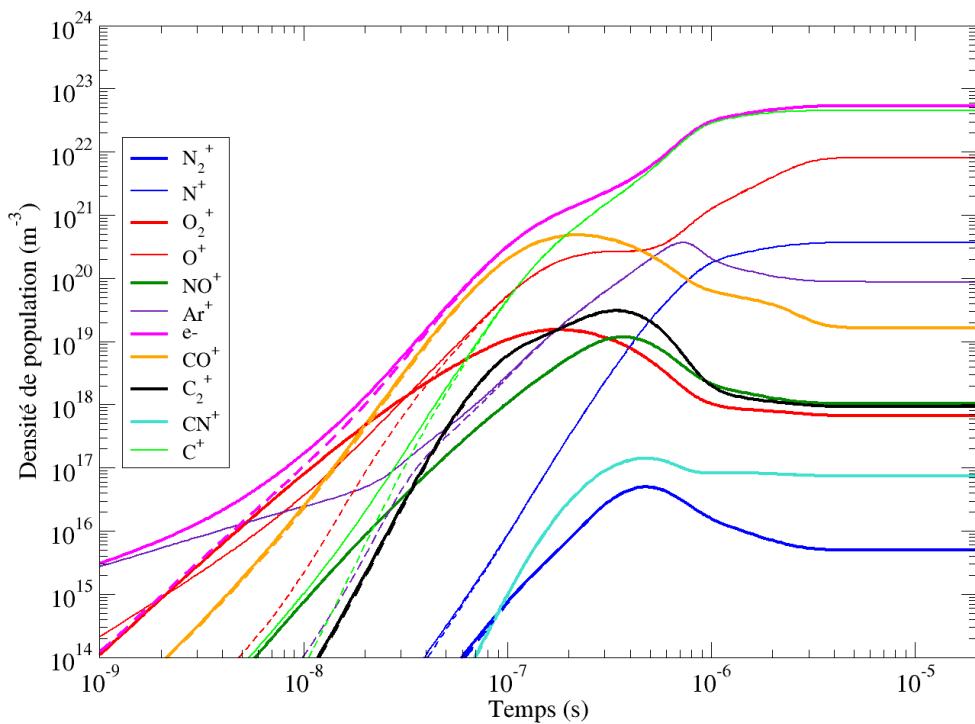


FIGURE II.3.34 – Même chose que la FIGURE II.3.33, mais pour les espèces chargées.

II.3.3.e Résultats conditions $p = 4 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$

Les collisions forçant le mélange à atteindre l'équilibre dans les conditions adoptées jusque là, nous avons procédé à un dernier calcul en situation de dissociation/ionisation. La pression a été réduite afin de diminuer la fréquence de collision, la température est maintenue au même niveau afin d'exciter suffisamment les atomes et les molécules pour laisser une chance au rayonnement de jouer un rôle. Les conditions retenues sont : $p = 4 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$. Elles correspondent aux conditions (B) de FIRE II étudiées pour l'air dans la section II.3.2.d page 119. Ainsi, il sera également possible de commenter l'influence du type de mélange sur les relaxations constatées.

La FIGURE II.3.35 illustre les résultats obtenus. On constate que la dissociation de CO_2 est plus rapide que la dissociation de N_2 ainsi que la production des autres espèces. Les espèces moléculaires (neutres ou ioniques) présentent toutes un maximum observé approximativement autour de $t = 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ avant leur dissociation menant à la production d'espèces atomiques (neutres ou ioniques). La relaxation du mélange est complète pour $t \approx 10^{-4} \text{ s}$. L'espèce la plus lente à se relaxer est N_2 .

La FIGURE II.3.36 présente l'évolution des densités des espèces lorsque le rayonnement n'est pas activé (taux de recombinaisons radiative et diélectronique mis à 0, ainsi que les coefficients d'Einstein). Comme dans le cas des sections II.3.2.c et II.3.3.b, les différences résultent des recombinaisons radiative et diélectronique qui induisent une forte variation de la densité en électrons et en ions atomiques par rapport au cas avec rayonnement (le retard peut atteindre un rapport 20 en termes de temps caractéristique pour O^+ à une densité de 10^{14} m^{-3}). Enfin, La relaxation dure légèrement plus longtemps $t \approx 1,5 \cdot 10^{-4} \text{ s}$. N_2 reste l'espèce la plus lente à se relaxer.

Parmi les espèces du mélange, nous avons choisi de concentrer notre attention sur N_2 , N_2^+ , N , N^+ et e^- car elles présentent les variations les plus importantes selon que les processus radiatifs sont pris en compte ou désactivés : la FIGURE II.3.38, obtenue en l'absence de phénomènes radiatifs, montre des différences assez nettes avec la FIGURE II.3.37 où tous les processus radiatifs sont activés. En particulier, la distribution vibrationnelle de N_2 présente une dynamique assez différente. Bien que l'excitation des niveaux $v = 0$ et 1 ne soit pas modifiée, celle des niveaux vibrationnels supérieurs l'est en profondeur. Lorsque l'instant $t \approx 5 \cdot 10^{-6} \text{ s}$ est atteint, les différences deviennent faibles. Les états électroniques A et B de N_2 présentent une dynamique quasiment identique avec et sans rayonnement, ce qui souligne le peu d'influence des transitions radiatives qui les implique ainsi que des collisions inélastiques par impact électronique, les électrons présentant des densités très faibles jusqu'à $t \approx 10^{-6} \text{ s}$ lorsque les processus radiatifs sont désactivés

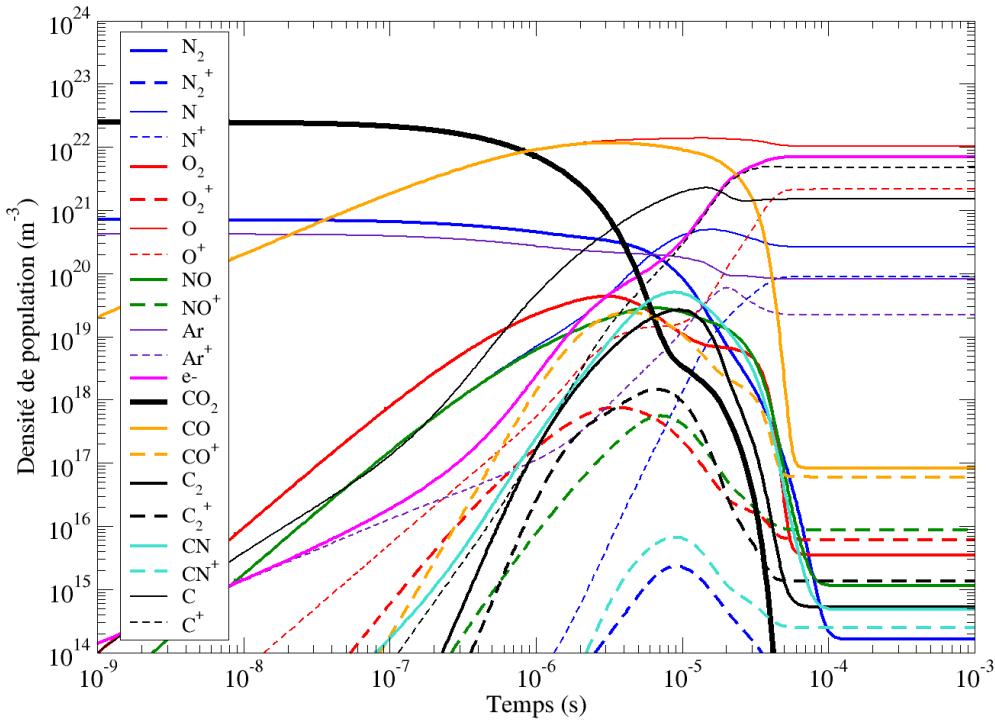


FIGURE II.3.35 – Evolution temporelle des espèces obtenue par CoRaM-MARS dans les conditions : $p = 4 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$.

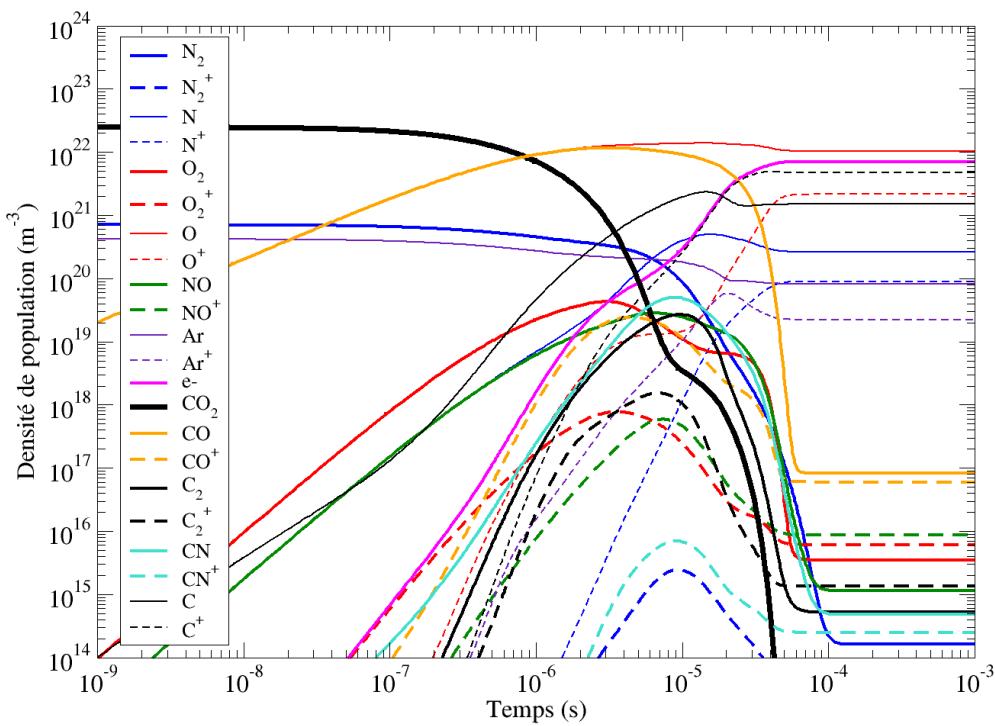


FIGURE II.3.36 – Même chose que la FIGURE II.3.35 mais sans les processus radiatifs.

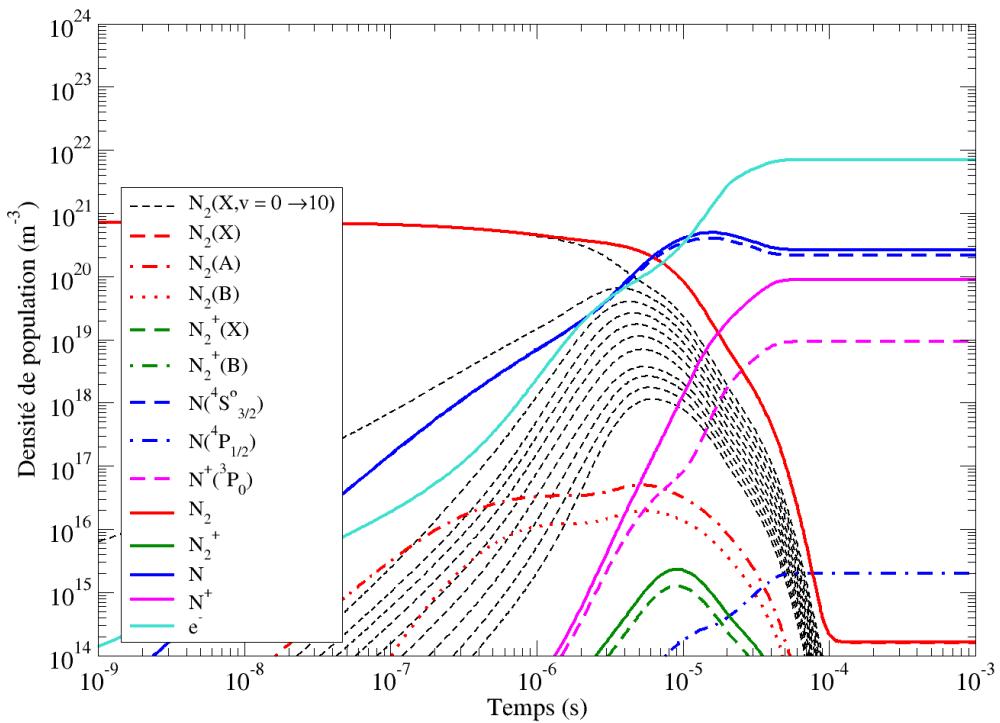


FIGURE II.3.37 – Evolution temporelle de densités d'états de N_2 , N_2^+ , N , N^+ et la densité électronique dans les conditions de la FIGURE II.3.35.

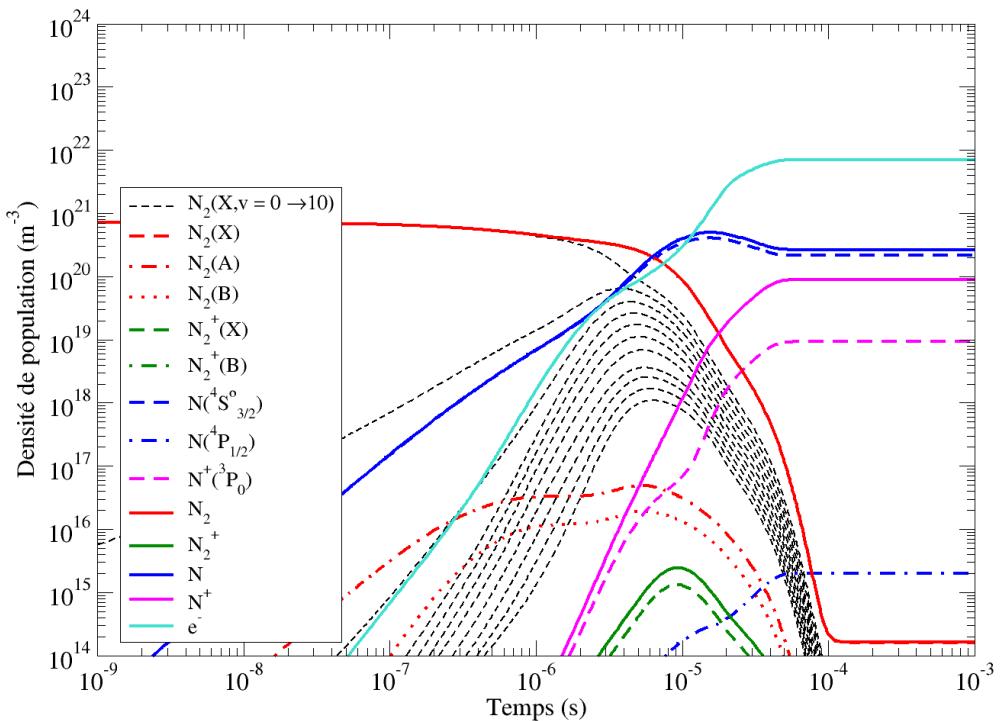


FIGURE II.3.38 – Même chose que la FIGURE II.3.37 mais en l'absence des processus radiatifs.

II.3.3.f Résultats en situation de recombinaison

Tout au long de ce mémoire, les résultats ont été exposés uniquement dans différentes situations de dissociation/ionisation. Nous souhaitons illustrer ici des résultats en situation de recombinaison. Nous avons choisi des conditions initiales de type couche limite telles que $p = 1000$ Pa, $T = 5000$ K soudainement portées à $p = 1000$ Pa, $T = 2500$ K. L'hypothèse concernant l'utilisation de la distribution de Heaviside pour la pression et la température a une nouvelle fois été adoptée. Nous concevons toutefois qu'elle est nettement moins justifiée dans ce genre de situation. L'étude menée ici porte donc simplement sur la relaxation induite par les processus élémentaires dont nous avons tenu compte.

La FIGURE II.3.39 montre les évolutions temporelles des différentes espèces chimiques pour ces conditions. On peut remarquer aux temps très courts que le plasma est composé essentiellement de la molécule CO et des atomes O, N, C et Ar. Ceci résulte du fait que l'équilibre est supposé initialement comme c'est très souvent le cas en frontière de couche limite. La diminution brutale de la température engendre une recombinaison des ions moléculaires et atomiques impliquant une diminution conséquente de leur densité ainsi que celle des électrons. Les niveaux de pression et de densité étant faibles, la relaxation dure très longtemps, au-delà des 100 s ayant été considérées comme temps limite maximal dans la FIGURE II.3.39. Même si les ions et les électrons ne sont pas totalement relaxés à $t = 100$ s, les neutres le sont avec une densité des espèces majoritaires CO_2 , CO et O_2 de même ordre de grandeur.

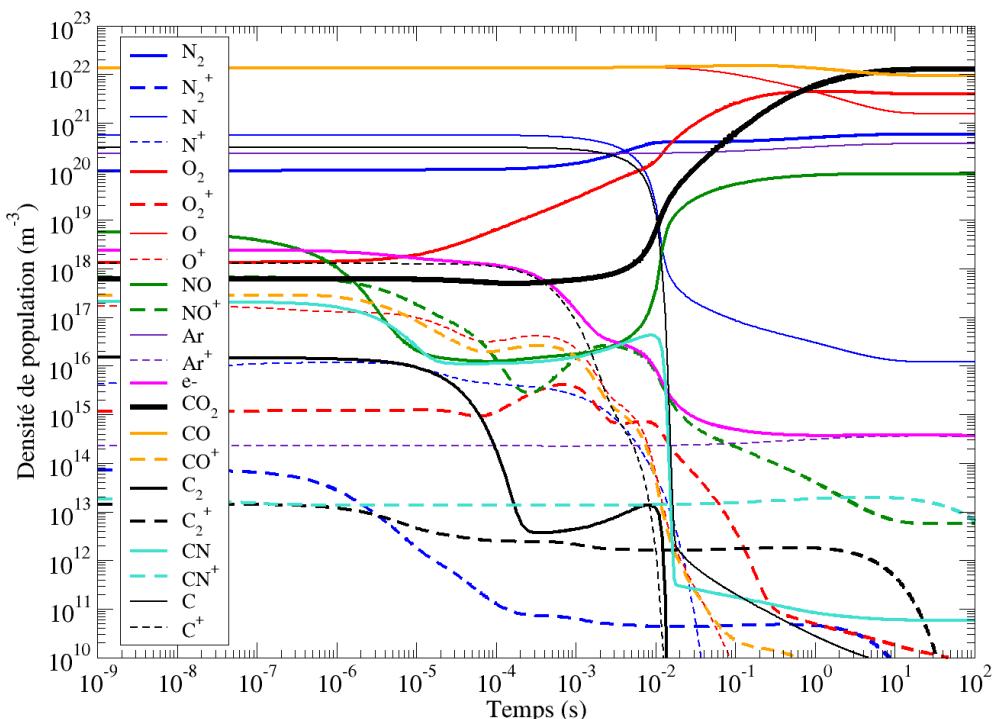


FIGURE II.3.39 – Evolution temporelle des espèces obtenue par CoRaM-MARS dans les conditions : $p = 1000$ Pa, $T = 2500$ K.

Chapitre II.4

Synthèse sur les modèles CR CoRaM-AIR et CoRaM-MARS

Nous proposons de terminer cette partie II par une synthèse et une discussion transversale sur ce qui a été présenté.

Les modèles collisionnels-radiatifs CoRaM-AIR et CoRaM-MARS ont été élaborés en prenant en compte :

1. l'excitation vibrationnelle et la dissociation des états électroniques fondamentaux des molécules diatomiques par impacts de lourd et électronique,
2. l'excitation électronique moléculaire et l'ionisation par impacts de lourds et électronique,
3. la dissociation des niveaux électroniques excités par impacts de lourd et électronique,
4. l'excitation électronique atomique et l'ionisation par impacts de lourd et électronique,
5. le transfert d'excitation,
6. l'échange neutre,
7. l'échange de charge,
8. la recombinaison dissociative,
9. la réassocation,
10. l'émission spontanée corrigée par les facteurs d'échappement et
11. les recombinaisons radiative et diélectronique.

Ces processus élémentaires couplent les nombreux états fondamentaux et excités des espèces concernées par une entrée atmosphérique terrestre (N_2 , O_2 , NO , N , O , Ar , N_2^+ , O_2^+ , NO^+ , N^+ , O^+ , Ar^+) ou martienne (CO_2 , N_2 , O_2 , C_2 , NO , CO , CN , N , O , C , Ar , N_2^+ , O_2^+ , C_2^+ , NO^+ , CO^+ , CN^+ , N^+ , O^+ , C^+ , Ar^+). En raison de la complexité de ces modèles, une implémentation directe dans un code d'écoulement est actuellement impossible. Ils ont donc été mis en œuvre dans le cas de situations simplifiées où les profils de pression et de température présentent des distributions dans l'épaisseur de la couche de choc proches de celle de Heaviside.

Ces conditions sont celles en partie empruntées au cas-test bien connu FIRE II. Dans la couche de choc, les conditions suivantes ont été considérées :

- $p = 80 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$,
- $p = 4 \text{ kPa}$, $T = 11000 \text{ K}$,
- $p = 6 \text{ ou } 10 \text{ kPa}$, $T = 7000 \text{ K}$,

L'intérêt d'avoir considéré ce tryptique de conditions réside dans le fait que le passage de l'une à l'autre est réalisé par la modification **d'une seule** des conditions thermodynamiques (pression **ou** température) et en conséquence de ne tester l'influence que **d'une seule** de ces grandeurs intensives. Ces conditions ayant été également considérées pour le cas des entrées martiennes alors que FIRE II ne concerne que les entrées terrestres, il a également été possible de tester l'influence de la nature du mélange sur la relaxation.

Les résultats mis en évidence peuvent être résumés de la manière suivante :

- 1. La base de données concernant les espèces est validée par comparaison avec les résultats du code NASA d'équilibre CEA**

Même si des différences importantes sont obtenues concernant certaines fonctions de partition d'espèces atomiques (C, N, O, Ar pour $T > 14000 \text{ K}$) et moléculaires (C_2^+ et CN^+) par rapport à certaines données de référence par ailleurs non complètement validées à ce jour, la composition à l'équilibre obtenue sur une large gamme de température et de pression est extrêmement proche de celle issue de l'application du code NASA d'équilibre CEA.

- 2. Le temps d'atteinte de l'état stationnaire à (p, T) fixées dépend très peu de la nature du mélange considéré**

L'ordre de grandeur du temps d'atteinte de l'état stationnaire dépend essentiellement des conditions thermodynamiques (p, T) choisies.

- 3. La dynamique du plasma est en général peu influencée par les processus radiatifs**

Les ions sont davantage influencés par les processus radiatifs : les recombinaisons radiative et diélectronique de ce point de vue jouent un rôle important.

- 4. L'état final obtenu est systématiquement un état d'équilibre**

Le rayonnement modifie la dynamique du plasma, mais pas son état final. Seules les conditions thermodynamiques (p, T) jouent un rôle : l'état final est donc un état d'équilibre.

La TABLE II.4.1 illustre une partie des conclusions précédentes. L'influence du rayonnement sur la dynamique du plasma est difficile à quantifier et reste plutôt au stade de la comparaison visuelle. Une certaine gradation (contestable puisque qualitative) du “aucune influence” à “faible influence” a néanmoins été adoptée. Il ressort de la comparaison entre la dynamique des mélanges $\text{N}_2\text{-O}_2\text{-Ar}$ et $\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ que les premiers semblent davantage sensibles à l'influence du rayonnement. Bien sûr, cette conclusion mérite une étude approfondie.

Un scénario global de la dynamique du mélange peut être identifié lorsque ce mélange est soudainement placé dans les conditions étudiées. Ce scénario correspond à la succession

Modèle CR	p (kPa)	T (K)	Temps d'atteinte état stationnaire (s)	Nature état stationnaire	Influence rayonnement
CoRaM-AIR	80	11000	10^{-5}	Equilibre	Neutres : aucune e^- -ions : faible
CoRaM-AIR	4	11000	10^{-4}	Equilibre	Neutres : faible e^- -ions : moyenne
CoRaM-AIR	6	7000	10^{-2}	Equilibre	Neutres : faible e^- -ions : faible
CoRaM-MARS	80	11000	7.10^{-6}	Equilibre	Neutres : aucune e^- -ions : très faible
CoRaM-MARS	4	11000	10^{-4}	Equilibre	Neutres : très faible e^- -ions : très faible
CoRaM-MARS	10	7000	7.10^{-3}	Equilibre	Neutres : aucune e^- -ions : très faible

TABLE II.4.1 – Comparaison des résultats obtenus à l'aide de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS. L'influence du rayonnement concerne la dynamique, l'état final obtenu étant systématiquement un état d'équilibre dans les conditions étudiées.

des étapes suivantes :

1. la distribution vibrationnelle des espèces moléculaires pré-existantes dans le mélange est progressivement excitée,
2. cette excitation vibrationnelle permet la dissociation de ces molécules,
3. les processus d'échange neutre de type Zel'dovich provoquent la production de molécules n'existant pas initialement dans le mélange ; ces espèces sont créées d'emblée avec une excitation vibrationnelle importante,
4. l'ionisation se produit, ce qui permet aux électrons de commencer à jouer un rôle important dans la cinétique : la relaxation est bientôt achevée.

Ce scénario, identifié ici pour le cas où les répartitions de pression et de température respectent une distribution de Heaviside, a de fortes chances d'être également respecté dans le cas où un couplage complet avec l'aérodynamique (donc avec les équations de bilan de la masse des espèces, de l'énergie et de la quantité de mouvement) est réalisé. Ce scénario ne devrait pas, en effet, être modifié par la forte augmentation de la température cinétique des lourds au niveau du front de choc qu'on peut calculer dans des conditions d'altitude importante (le cas de la FIGURE II.3.5 correspondant aux conditions (A) de FIRE II a trait à une altitude de $z = 56$ km ; pour les conditions (B) de FIRE II à l'altitude de $z = 76$ km, la température cinétique atteint une valeur maximale de 25000 K [103]). La température cinétique des lourds est probablement très vite limitée par le pompage d'énergie induit par les processus vibrationnels conduisant à la dissociation. Pour en avoir la certitude, nous avons décidé de considérer une partie des espèces communes aux modèles CR CoRaM-AIR et CoRaM-MARS à savoir l'Azote et d'élaborer un modèle spécifique nommé CoRaM-N₂, puis de coupler ce modèle aux équations aérodynamiques pour rendre compte du passage d'un choc dans N₂ dans l'hypothèse de Rankine-Hugoniot. L'étude correspondante est décrite dans la partie III. On peut également voir dans cette étude basée sur le modèle CR CoRaM-N₂ la préfiguration de l'implantation complète de CoRaM-AIR ou CoRaM-MARS. D'autre part, des résultats expérimentaux existent

depuis assez longtemps sur cette situation de la propagation d'un front de choc dans N₂, cette molécule étant considérée comme une molécule-test : ces résultats pourront donc, dans ce mémoire de thèse et à plus long terme, être comparés à ceux que nous pourrons mettre en évidence.

Nous l'avons vu à propos de CoRaM-MARS, les modèles CR développés peuvent être mis en oeuvre autant dans des situations de dissociation/ionisation que dans des situations de recombinaison. En plus des études en couche limite qui peuvent être réalisées en soufflerie haute enthalpie, où les conditions aux limites pariétales jouent hélas un rôle crucial, des études en tuyère divergente peuvent être menées afin de préciser la dynamique de recombinaison du plasma produit en amont. Elles apportent un éclairage très intéressant et alternatif aux études en tube à choc en permettant une validation complémentaire des schémas cinétiques proposés en passage de choc. Les équations de bilan présentent en première approximation (phénomènes diffusifs négligés) une forme identique à celles présidant à l'évolution du gaz derrière un front de choc dans un tube. Nous avons donc profité de cette opportunité pour tester CoRaM-N₂ dans les deux situations de tuyère divergente et de passage de choc. Les équations de bilan en rapport sont présentées dans le chapitre III.1 et les résultats dans le chapitre III.2 pour ce qui concerne la tuyère et dans le chapitre III.3 pour ce qui concerne le passage de choc.

Troisième partie

Intégration du modèle collisionnel-radiatif CoRaM-N₂ dans un code aérodynamique hypersonique

Chapitre III.1

Présentation du modèle aérodynamique

III.1.1 Equations de bilan

Supposons un écoulement de gaz en déséquilibre thermochimique. Du point de vue de sa symétrie, si la composante radiale de la vitesse est faible par rapport à sa composante longitudinale, l'écoulement du gaz peut être considéré comme monodimensionnel. C'est le cas des deux types d'écoulements suivants :

- l'écoulement de gaz derrière un front de choc dans un tube, gaz qui progressivement se dissocie et s'ionise du fait de la brutale décélération observée au niveau du front de choc,
- l'écoulement de gaz supersonique dans un tuyère divergente au delà de son col (si l'angle d'ouverture est modéré) qui conduit le gaz à son refroidissement et à sa recombinaison dans le cas où il est suffisamment chaud et dissocié en amont.

Dans le cas où les écoulements de gaz en amont du front de choc de la première situation sont hypersoniques ($\mathcal{M} \geq 5$), les vitesses derrière le front de choc sont très élevées bien qu'étant subsoniques. L'influence des frottements peut ainsi être négligée, ce qui conduit la viscosité et les termes en rapport à disparaître de l'équation de bilan de la quantité de mouvement. D'un point de vue formel, il n'existe alors plus de différence entre les deux situations précédentes en ce qui concerne ce bilan. Les termes diffusifs relatifs aux espèces sont alors négligeables (le nombre de Péclet massique $P_{eM} = \frac{Lu}{D}$ est alors très grand, D étant le coefficient de diffusion et L une longueur caractéristique) et ne subsiste que la contribution convective aux termes de transport dans les équations de bilan des espèces. D'un point de vue formel, là encore les situations post-choc et aval de tuyère sont identiques.

Nous nous sommes donc placés dans le cadre de cette hypothèse d'écoulement monodimensionnel pour tester CoRaM-N₂ dans le cas du passage d'un front de choc et de l'écoulement en l'aval d'une tuyère. Ces deux situations étant complémentaires et fortement dépendantes de la chimie propre des espèces impliquées, nous aurons ainsi la possibilité de suivre dans le détail l'évolution des densités de population de leurs états excités et de caractériser le déséquilibre du mélange.

L'étude de ces deux situations passe par la résolution des équations suivantes :

1. équation de bilan d'une espèce chimique,
2. équation de bilan de la quantité de mouvement,
3. équation de bilan de l'énergie totale.

Ces équations sont détaillées ci-après et supposent un écoulement monodimensionnel stationnaire d'un fluide bi-composant en situation de déséquilibre thermochimique, constitué des lourds dont la température est T_A et des électrons dont la température est T_e .

• Bilan d'une espèce chimique

Comme dans le cas de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS, chaque niveau (vibrationnel ou électronique) est l'objet d'une évolution dont une équation de bilan doit rendre compte. Définissons la fraction massique y de l'espèce X sur un niveau i telle que :

$$y_{X_i} = \frac{\rho_{X_i}}{\rho} \quad (\text{III.1.1})$$

où ρ_{X_i} est la masse volumique de X_i et ρ est celle du mélange.

Dans les conditions typiques d'entrée atmosphérique, le plasma en déséquilibre thermodynamique présente un temps caractéristique convectif plus court que celui du terme source $[\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R$ (cf. équation II.3.10 page 107) dans la couche de choc ou peut être du même ordre. D'autre part, le temps caractéristique diffusif est beaucoup plus long que ceux exposés précédemment : les processus de diffusion peuvent donc être négligés. Compte tenu de ces hypothèses, l'équation de bilan d'une espèce chimique s'écrit comme :

$$\frac{dy_{X_i}}{dx} = \frac{m_{X_i} \left([\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R \right)}{\rho u}. \quad (\text{III.1.2})$$

avec u , la vitesse macroscopique le long de l'abscisse x de l'écoulement et m_{X_i} la masse de l'espèce considérée.

• Bilan de la quantité de mouvement

L'équation (III.1.2) doit être couplée à l'équation de bilan de quantité de mouvement :

$$\frac{1}{A} \frac{d}{dx} (\rho u^2 A) + \frac{dp}{dx} = 0 \quad (\text{III.1.3})$$

avec A la section de passage de l'écoulement pouvant être variable dans le cadre d'un calcul en tuyère ou uniforme dans le cadre d'un calcul en tube à choc. p correspond à la pression totale du gaz. Les plasmas concernés par nos calculs sont en général faiblement denses. Ainsi, le plasma peut être considéré comme cinétique et la pression totale peut être calculée par la loi de Dalton :

$$p = p_A + p_e \quad (\text{III.1.4})$$

avec

$$p_A = \rho k_B T_A \sum_{i \neq e^-} \frac{y_{X_i}}{m_{X_i}} \quad (\text{III.1.5})$$

la pression partielle des espèces lourdes et

$$p_e = \rho k_B T_e \frac{y_e}{m_e} \quad (\text{III.1.6})$$

la pression partielle des électrons. Notons la présence des deux températures cinétiques T_A pour les lourds et T_e pour les électrons résultant du fait que le plasma est en déséquilibre thermique.

Le développement de l'équation (III.1.3) permet au final d'obtenir une équation du type :

$$a_1 \frac{du}{dx} + a_2 \frac{dT_A}{dx} + a_3 \frac{dT_e}{dx} = a_4 \quad (\text{III.1.7})$$

• Bilan de l'énergie totale

Les équations précédentes doivent être couplées à l'équation de bilan de l'énergie totale. Concernant les espèces lourdes, elle s'écrit de la manière suivante :

$$\frac{1}{A} \frac{d}{dx} \left[\rho u A \left(\frac{e_A}{\rho} + \frac{p_A}{\rho} + \frac{\rho_A}{\rho} \frac{u^2}{2} \right) \right] = Q_{A_e} + Q_R \quad (\text{III.1.8})$$

avec

$$\rho_A = \rho \sum_{i \neq e^-} y_{X_i} \quad (\text{III.1.9})$$

De plus, e_A correspond à l'énergie interne volumique. Compte tenu du mélange complexe que nous devons modéliser, e_A est égale à la somme des contributions dues à la translation, la rotation, la vibration et l'excitation électronique. Ainsi :

$$e_A = e_A^{trans} + e_A^{rot} + e_A^{vib} + e_A^{exc} \quad (\text{III.1.10})$$

Afin de calculer ces différentes contributions, les hypothèses suivantes ont été posées :

1. la rotation est en équilibre avec la translation à la température T_A ,
2. la vibration est en équilibre avec les électrons à la température T_e uniquement pour les niveaux électroniques excités. Le niveau électronique fondamental est traité avec une approche *vibrationnelle* spécifique où tous les niveaux vibrationnels sont considérés de manière individuelle et ont leur propre dynamique.

Ainsi, nous pouvons écrire :

$$e_A^{trans} = c_{v,trans} T_A = \frac{3}{2} \rho k_B T_A \sum_{i \neq e^-} \frac{y_{X_i}}{m_{X_i}} \quad (\text{III.1.11})$$

avec $c_{v,trans}$ correspondant à la capacité thermique volumique de translation. L'indice i indique que nous avons sommé sur tous les niveaux électroniques des lourds. D'autre part :

$$e_A^{rot} = c_{v,rot} T_A = \rho k_B T_A \sum_j \frac{y_{X_j}}{m_{X_j}} \quad (\text{III.1.12})$$

avec $c_{v,rot}$ correspondant à la capacité thermique volumique de rotation. L'indice j indique que nous avons sommé sur toutes les niveaux électroniques des molécules diatomiques. De plus :

$$e_A^{vib} = \rho \sum_v E_{X_v} \frac{y_{X_v}}{m_{X_v}} + \rho \sum_k \frac{y_{X_k}}{m_{X_k}} \omega_{e_k} \left[0,5 + \left(\exp \left(\frac{\omega_{e_k}}{k_B T_e} \right) - 1 \right)^{-1} \right] \quad (\text{III.1.13})$$

La première somme représente l'énergie de stockage vibrationnel du niveau électronique fondamental où l'indice v indique que nous avons sommé sur tous les niveaux vibrationnels. La deuxième somme correspond à l'énergie de stockage vibrationnel de N₂ et N₂⁺ à l'exclusion de N₂(X). ω_{e_k} est l'harmonicité du niveau k . Enfin :

$$e_A^{exc} = \rho \sum_k E_{X_k} \frac{y_{X_k}}{m_{X_k}} + \rho \sum_l E_{X_l} \frac{y_{X_l}}{m_{X_l}} \quad (\text{III.1.14})$$

où la première somme correspond au stockage électronique des molécules N₂ et N₂⁺ sans la contribution de N₂(X), la deuxième somme représente le stockage électronique de N et N⁺.

Dans l'équation (III.1.8), le terme Q_{A_e} correspond à la production d'énergie volumique issue des échanges pouvant avoir lieu entre les lourds et les électrons. Ces échanges peuvent résulter des collisions de type élastique, inélastique ou superélastique. Ainsi Q_{A_e} peut être positif, négatif ou nul. Le terme Q_r correspond quant à lui à la destruction d'énergie volumique issue des processus radiatifs. Q_r est négatif ou nul si le système échange ou non de l'énergie avec l'extérieur sous forme radiative.

Le développement de toutes ces équations permet au final d'obtenir une équation du type :

$$b_1 \frac{du}{dx} + b_2 \frac{dT_A}{dx} + b_3 \frac{dT_e}{dx} = b_4 \quad (\text{III.1.15})$$

L'équation de bilan de l'énergie doit également être appliquée aux électrons. Nous écrivons donc :

$$\frac{1}{A} \frac{d}{dx} \left[\rho u A \left(\frac{e_e}{\rho} + \frac{p_e}{\rho} + \frac{\rho_e}{\rho} \frac{u^2}{2} \right) \right] = -Q_{A_e} \quad (\text{III.1.16})$$

avec

$$\rho_e = \rho y_e \quad (\text{III.1.17})$$

L'énergie volumique e_e n'a qu'une contribution pour les électrons correspondant à la translation. Ainsi :

$$e_e \equiv e_e^{trans} = \frac{3}{2} \rho k_B T_e \frac{y_e}{m_e} \quad (\text{III.1.18})$$

Le développement des équations (III.1.16) à (III.1.18) permet d'obtenir une équation du type :

$$c_1 \frac{du}{dx} + c_3 \frac{dT_e}{dx} = c_4 \quad (\text{III.1.19})$$

Au final, les équations (III.1.7), (III.1.15), (III.1.19) peuvent être regroupées sous la forme :

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & 0 & c_3 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \frac{du}{dx} \\ \frac{dT_A}{dx} \\ \frac{dT_e}{dx} \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_4 \\ b_4 \\ c_4 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.20})$$

La résolution du problème revient ainsi à celle du système d'équations différentielles ordinaires non linéaires couplées suivant :

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{dy_{X_i}}{dx} = \frac{m_{X_i} ([\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R)}{\rho u} \\ \frac{du}{dx} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} a_4 & a_2 & a_3 \\ b_4 & b_2 & b_3 \\ c_4 & 0 & c_3 \end{vmatrix} \\ \frac{dT_A}{dx} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} a_1 & a_4 & a_3 \\ b_1 & b_4 & b_3 \\ c_1 & c_4 & c_3 \end{vmatrix} \\ \frac{dT_e}{dx} = \frac{1}{\Delta} \begin{vmatrix} a_1 & a_2 & a_4 \\ b_1 & b_2 & b_4 \\ c_1 & 0 & c_4 \end{vmatrix} \end{array} \right. \quad (\text{III.1.21})$$

Espèces	Etats
N ₂	$X^1\Sigma_g^+(v=0 \rightarrow v_{max}=67)$, $A^3\Sigma_u^+$, $B^3\Pi_g$, $W^3\Delta_u$, $B'^3\Sigma_u^-$, $a'^1\Sigma_u^-$, $a^1\Pi_g$, $w^1\Delta_u$, $G^3\Delta_g$, $C^3\Pi_u$, $E^3\Sigma_g^+$
N ₂ ⁺	$X^2\Sigma_g^+$, $A^2\Pi_u$, $B^2\Sigma_u^+$, $a^4\Sigma_u^+$, $D^2\Pi_g$, $c^2\Sigma_u^+$
N	$^4S_{3/2}^o$, $^2D^o = (^2D_{5/2}^o + ^2D_{3/2}^o)$, $^2P^o = (^2P_{1/2}^o + ^2P_{3/2}^o)$, $^4P_{1/2}, \dots$ (63 niveaux)
N ⁺	3P_0 , 3P_1 , 3P_2 , 1D_2 , 1S_0 , $^5S_2^o$, $^3D_3^o$, $^3D_2^o$, $^3D_1^o$
e ⁻	-

TABLE III.1.1 – Liste des espèces et de leurs différents états pris en compte dans le modèle CR CoRaM-N₂.

avec Δ le déterminant de la matrice :

$$\begin{pmatrix} a_1 & a_2 & a_3 \\ b_1 & b_2 & b_3 \\ c_1 & 0 & c_3 \end{pmatrix} \quad (\text{III.1.22})$$

La résolution du système (III.1.21) est réalisée à l'aide du solveur DVODE [35].

III.1.2 Terme source CoRaM-N₂

Le couplage entre l'aérodynamisme et la chimie du plasma nécessite le développement d'un modèle collisionnel-radiatif. Ce type de modèle permet en effet de calculer les termes de production $[\dot{X}_i]_C$ et $[\dot{X}_i]_R$ intervenant directement dans l'équation de bilan d'une espèce chimique (III.1.2) et les termes Q_{A_e} et Q_R intervenant directement dans l'équation de bilan de l'énergie totale (III.1.8).

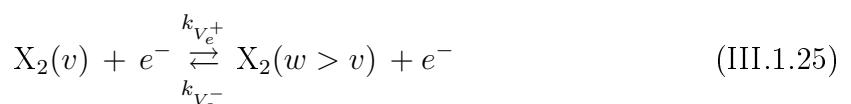
Le terme de production Q_{A_e} , suite aux échanges entre les lourds et les électrons, est égal à la somme de deux contributions telle que :

$$Q_{A_e} = Q_{elas}^{coll} + Q_{inel}^{coll} \quad (\text{III.1.23})$$

où Q_{elas}^{coll} correspond à la contribution des collisions élastiques et Q_{inel}^{coll} à la contribution des collisions inélastiques. Q_{elas}^{coll} s'exprime sous la forme :

$$Q_{elas}^{coll} = \sum_{i \in N_2, N_2^+, N, N^+} \frac{\rho}{m_i} y_e \nu_i \frac{3}{2} k_B (T_e - T_A) \quad (\text{III.1.24})$$

où ν_i est la fréquence de collision entre un électron et l'espèce i . Q_{inel}^{coll} est calculé en fonction du type de transition considéré. Soit par exemple un processus d'excitation vibrationnelle V_e tel que :



Pour ce processus, $Q_{inel}^{coll}(V_e)$ est égal à :

$$Q_{inel}^{coll}(V_e) = \frac{\rho^2}{m_{X_2}} (k_{V_e^+} y_{X_2(v)} - k_{V_e^-} y_{X_2(w)}) \frac{y_e}{m_e} (E_w - E_v) \quad (\text{III.1.26})$$

Il suffit ensuite de faire la somme sur tous les niveaux v et $w > v$.

Le terme Q_R provient des pertes radiatives issues de l'émission spontanée d'un niveau atomique ou moléculaire. Il s'exprime de la manière suivante :

$$Q_R = \sum_{trans.rad.} \frac{\rho}{m_i} \Lambda A_{ji} y_j (E_i - E_j) \quad (\text{III.1.27})$$

où Λ est le facteur d'échappement (cf. section II.1.3 page 79) et A_{ji} le coefficient d'Einstein associé à la transition radiative $j \rightarrow i$.

Comme dans le cas du développement des modèles CoRaM-AIR et CoRaM-MARS, le modèle CR présenté dans cette partie est *vibrationnel* spécifique sur les niveaux fondamentaux électroniques des molécules diatomiques et *électronique* spécifique. L'étude porte uniquement sur l'Azote, d'où l'acronyme **CoRaM-N₂** pour nommer ce modèle. Compte tenu des situations typiques d'entrée atmosphérique, la cinétique du gaz peut mener à la formation des espèces chimiques N₂, N₂⁺, N, N⁺ et e⁻ sur leur niveau fondamental respectif ou sur des niveaux excités. Ainsi, CoRaM-N₂ prend en compte 5 espèces chimiques, 68 niveaux vibrationnels (associé à N₂(X¹Σ_g⁺)) et 89 niveaux électroniques. La TABLE III.1.1 présente les espèces chimiques et les états pris en compte dans le modèle. La TABLE III.1.2 liste quant à elle, les processus élémentaires collisionnels et radiatifs implantés (≈ 20000) dans le sens direct. Les données de base utilisées sont identiques à celles de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS. Pour plus de précision, nous invitons le lecteur à lire le chapitre II.1 page 37. Pour les taux dans le sens indirect, les lois d'équilibre de Boltzmann, Guldberg & Waage et Saha ont été utilisées mais en situation de déséquilibre thermique.

Les résultats en tuyère divergente et en passage de choc Rankine-Hugoniot sont présentés et discutés dans les chapitres suivants.

Type	Processus élémentaire	Références
Processus vibrationnels	$N_2(X, v) + e^- \rightarrow N_2(X, w) + e^-$	[107]
	$N_2(X, v) + e^- \rightarrow 2 N(^4S_{3/2}^o) + e^-$	[107]
	$N_2(X, v) + (N_2 \text{ or } N) \rightarrow N_2(X, w) + (N_2 \text{ or } N)$	[8, 66]
	$N_2(X, v) + N(^4S_{3/2}^o) \rightarrow 3 N(^4S_{3/2}^o)$	[66]
	$N_2(X, v_{max}) + N_2 \rightarrow 2 N(^4S_{3/2}^o) + N_2$	[8]
	$N_2(X, v_1) + N_2(X, v_2) \rightarrow N_2(X, w_1) + N_2(X, w_2)$	[8]
Excitation électronique	$N_2(i) + e^- \rightarrow N_2(j) + e^-$	[44]
	$N_2(i) + (N_2 \text{ or } N) \rightarrow N_2(j) + (N_2 \text{ or } N)$	[44, 120, 143]
	$N_2^+(i) + e^- \rightarrow N_2^+(j) + e^-$	[173]
	$N(i) + e^- \rightarrow N(j) + e^-$	[38, 60]
	$N(i) + (N_2 \text{ or } N) \rightarrow N(j) + (N_2 \text{ or } N)$	[44, 120, 143, 168]
	$N^+(i) + e^- \rightarrow N^+(j) + e^-$	[60]
	$N^+(i) + (N_2 \text{ or } N) \rightarrow N^+(j) + (N_2 \text{ or } N)$	[44, 120, 143]
Transfert d'excitation	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X) + N_2(B)$	[44]
	$N_2(A) + N_2(A) \rightarrow N_2(X) + N_2(C)$	[96]
	$N_2(A) + N_2(B) \rightarrow N_2(X) + N_2(C)$	[168]
	$N_2(A) + N(^4S_{3/2}^o) \rightarrow N_2(X) + N(^2P^o)$	[44]
	$N_2(B) + N(^4S_{3/2}^o) \rightarrow N_2(X) + N(^2P^o)$	[168]
	$N_2(C) + N(^4S_{3/2}^o) \rightarrow N_2(X) + N(^2P^o)$	[168]
Dissociation	$N_2(i \neq X) + e^- \rightarrow N(j) + N(k) + e^-$	[173]
	$N_2^+(i) + e^- \rightarrow N(j) + N^+(k) + e^-$	[173]
Ionisation	$N_2(i) + e^- \rightarrow N_2^+(j) + 2 e^-$	[173]
	$N_2(i) + (N_2 \text{ or } N) \rightarrow N_2^+(j) + e^- + (N_2 \text{ or } N)$	[120, 143]
	$N(i) + e^- \rightarrow N^+(j) + 2 e^-$	[38, 60, 94]
	$N(i) + (N_2 \text{ or } N) \rightarrow N^+(j) + e^- + (N_2 \text{ or } N)$	[120, 143]
Echange de charge	$N_2(X) + N^+(^3P_0) \rightarrow N_2^+(X) + N(^4S_{3/2}^o \text{ or } ^2P^o)$	[96]
	$N_2(X) + N^+(^3P_0) \rightarrow N_2^+(A) + N(^4S_{3/2}^o)$	[96]
Recombinaison dissociative	$N_2^+(X) + e^- \rightarrow N(^4S_{3/2}^o) + N(^2D^o \text{ or } ^2P^o)$	[151]
	$N_2^+(X) + e^- \rightarrow N(^2D^o) + N(^2D^o)$	[151]
Rayonnement	$N_2(B^3\Pi_g) \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + h\nu \text{ (1er Positif)}$	[48]
	$N_2(C^3\Pi_u) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + h\nu \text{ (2eme Positif)}$	[48]
	$N_2^+(B^2\Sigma_u^+) \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + h\nu \text{ (1er Négatif)}$	[48]
	$N(i) \rightarrow N(j < i) + h\nu$	[177]
	$N^+(i) \rightarrow N^+(j < i) + h\nu$	[177]
Collisions élastiques	$N_2(i)(\epsilon_2) + e^-(\epsilon) \rightarrow N_2(i)(\epsilon'_2) + e^-(\epsilon')$	[89]
	$N_2^+(i)(\epsilon_2^+) + e^-(\epsilon) \rightarrow N_2(i)^+(\epsilon_2^+) + e^-(\epsilon')$	[44]
	$N(i)(\epsilon_1) + e^-(\epsilon) \rightarrow N(i)(\epsilon'_1) + e^-(\epsilon')$	[19]
	$N^+(i)(\epsilon_1^+) + e^-(\epsilon) \rightarrow N^+(i)(\epsilon_1^+) + e^-(\epsilon')$	[44]

TABLE III.1.2 – Processus élémentaires considérés dans le modèle CR CoRaM-N₂.

Chapitre III.2

Relaxation stationnaire en tuyère divergente

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la relaxation stationnaire d'un plasma d'Azote à partir du col d'une tuyère divergente en régime supersonique.

Il existe deux types principaux de tuyères :

- les tuyères dites droites ou coniques dont le divergent est linéaire [12, 34, 54, 55, 135, 163],
- les tuyères dites profilées dont le divergent a tendance à se refermer en sortie [33, 117, 181].

Souhaitant tester CoRaM-N₂ sans étudier pour le moment sa sensibilité à la géométrie de la tuyère, nous avons décidé de considérer celle de Chiroux de Gavelle de Roany *et al.* [54] reprise par Babu et Subramaniam [12] (Ohio State University). Cette tuyère, de section rectangulaire, mesure au total (convergent et divergent compris) 1 m de longueur et 0,01 m de largeur. La variation de sa hauteur notée $A(x)$ transverse à l'écoulement est donnée par :

$$\begin{cases} A(x) = 2 (2376 x^2 + 0,0024), & -0,01 \leq x \leq x_l \\ A(x) = 2 [0,0024 + 2376 x_l^2 + (x - x_l) \tan 15^\circ], & x_l \leq x \leq 0,99 \end{cases} \quad (\text{III.2.1})$$

avec $x_l = 5,64 \cdot 10^{-5}$ m et où $x = 0$ correspond à la position du col.

La FIGURE III.2.1 permet d'illustrer la façon dont nous avons effectué le calcul. Nous commençons tout d'abord par fixer les conditions de pression p_1 et de température T_1 au niveau du réservoir. Les conditions

$$p_1 = 10^6 \text{ Pa}$$

$$T_1 = 6000 \text{ K}$$

ont été choisies comme représentatives des études expérimentales [53, 101, 131, 148, 163]. La vitesse u et donc le nombre de Mach \mathcal{M}_1 au niveau du réservoir peuvent être considérés

comme nuls compte tenu de la section importante de celui-ci par rapport au col. La masse volumique du mélange dans le réservoir est déterminée par l'équation :

$$\rho_1 = \sum_i m_i [X_i]_1 \quad (\text{III.2.2})$$

où $X \equiv N_2, N_2^+, N, N^+, e^-$ et où la somme est réalisée sur les états excités. Pour obtenir les densités de ces espèces à la pression p_1 et à la température T_1 , un calcul d'équilibre est effectué¹. Nous avons fait l'hypothèse que l'écoulement est en équilibre chimique jusqu'au col en $x = 0$ (cf. FIGURE III.2.1). Les travaux des articles [148, 163, 165, 181] montrent que cette hypothèse est justifiée : une différence notable entre la température de vibration des molécules et leur température cinétique apparaît seulement pour $x > 0$. Ainsi, les conditions au niveau du col (pour lequel $\mathcal{M}^* = 1$) p^* , ρ^* et T^* sont déduites par les relations de Rankine-Hugoniot telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} p^* = p_1 [1 + 0,5 (\gamma - 1)]^{\frac{\gamma}{1-\gamma}} \\ \rho^* = \rho_1 [1 + 0,5 (\gamma - 1)]^{\frac{1}{1-\gamma}} \\ T^* = T_1 [1 + 0,5 (\gamma - 1)]^{-1} \end{array} \right. \quad (\text{III.2.3})$$

Les conditions au niveau du col étant connues, le calcul en situation de déséquilibre thermodynamique est réalisé tout au long de l'axe x de la tuyère pour $x > 0$, donc dans la zone en rouge de la FIGURE III.2.1.

III.2.1 Grandeurs aérodynamiques

La FIGURE III.2.2 présente l'évolution spatiale de la masse volumique ρ , de la pression p , de la vitesse u et du nombre de Mach à partir du col en $x = 0$. Le calcul a été effectué jusqu'à $x = 50$ cm.

- Masse volumique ρ

La masse volumique est égale à $0,35 \text{ kg m}^{-3}$ au niveau du col. L'augmentation de la section de passage de l'écoulement mène à l'augmentation du volume d'une unité de masse entraînant la diminution de la masse volumique. À 50 cm du col, ρ est égale à $2,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$: elle est donc 130 fois plus faible qu'au col.

- Pression p

Au col, la pression est assez importante puisqu'elle est proche de 500 kPa. L'augmentation de la section de passage implique aussi une diminution assez conséquente de la pression puisqu'elle est égale à 600 Pa à 50 cm du col.

- Nombre de Mach \mathcal{M} , vitesse u

Le nombre de Mach est égal à 1 au col et la vitesse est égale à 1500 m s^{-1} . Comme l'écoulement est supersonique et la tuyère de forme divergente, il est normal d'observer une augmentation de la vitesse et du nombre de Mach en fonction de x . À 50 cm du col, la vitesse est de 3400 m s^{-1} et le nombre de Mach égal à 6.

1. Le calcul d'équilibre réalisé pour un plasma d'Azote a été comparé avec les résultats de Bacri *et al.* [13] afin de le valider.

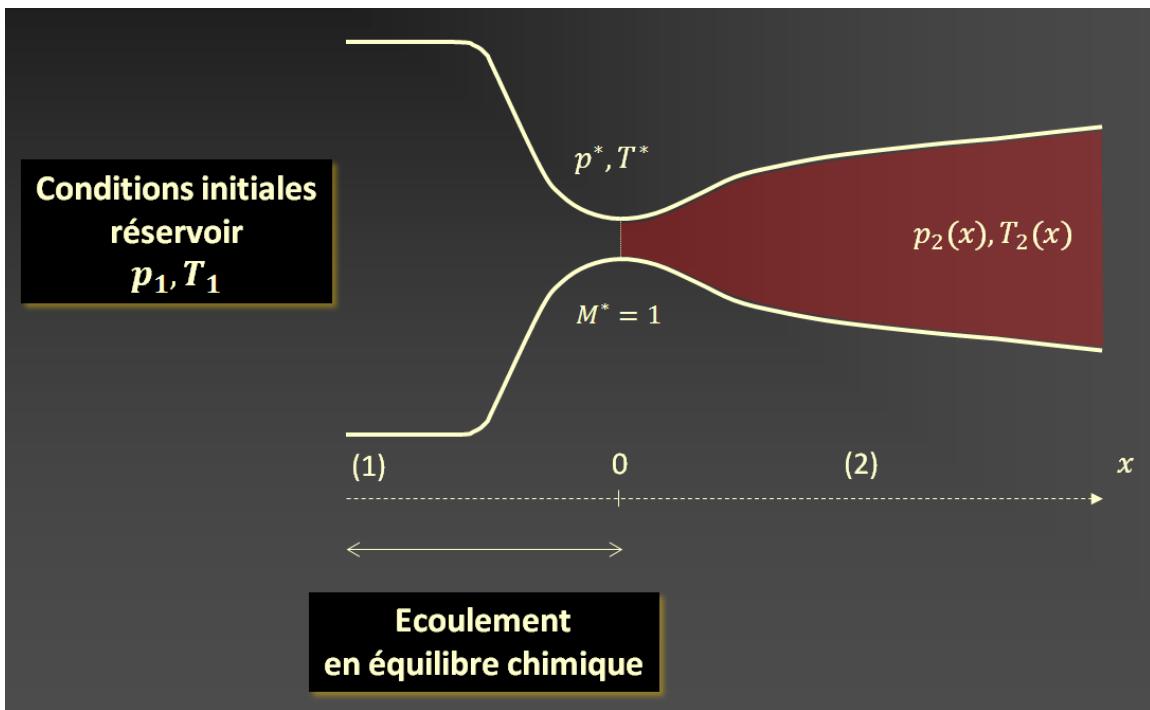


FIGURE III.2.1 – Illustration du calcul en relaxation stationnaire en tuyère divergeante. Le calcul en situation de déséquilibre thermodynamique est effectué à partir du col en $x = 0$.

III.2.2 Températures de l'écoulement

Le gaz étant en déséquilibre thermodynamique, l'utilisation d'une température unique ne suffit pas pour le caractériser. Ainsi les FIGURES III.2.3 et III.2.4 illustrent l'évolution spatiale de la température cinétique des lourds T_A , la température électronique T_e , les températures vibrationnelles des niveaux bas $T_{v_{inf}}$ et des niveaux hauts $T_{v_{sup}}$ et les températures d'excitation électronique des états excités de N₂, N et N⁺. Les définitions de ces températures sont données ci-dessous. On constate qu'au col, le gaz est en équilibre chimique avant d'être détendu dans la tuyère : toutes les températures sont en effet égales en début de calcul ($x = 0$).

1. Température cinétique des lourds T_A

Comme la tuyère n'a pas un profil droit mais ouvert, le gaz occupe de plus en plus d'espace à mesure qu'il progresse dans le divergent. Le gaz perd donc de l'énergie sous forme de travail au profit de la paroi. On observe ainsi une baisse très importante de la température T_A : à 50 cm, $T_A = 800$ K. La diminution de la température cinétique des lourds est ainsi en priorité le résultat d'effets aérodynamiques [162]. La diminution conjointe de la densité et de la vitesse d'agitation thermique entraîne une diminution de la fréquence de collision : la chimie faisant intervenir les lourds comme partenaire de collision est progressivement **gelée** compte tenu des valeurs très faibles des taux de réactions à ces températures.

2. Température de vibration T_v

Pour rester cohérent avec la partie II, nous avons une nouvelle fois calculé la température de vibration pour deux groupes de niveaux vibrationnels ($T_{v_{inf}}$ pour les

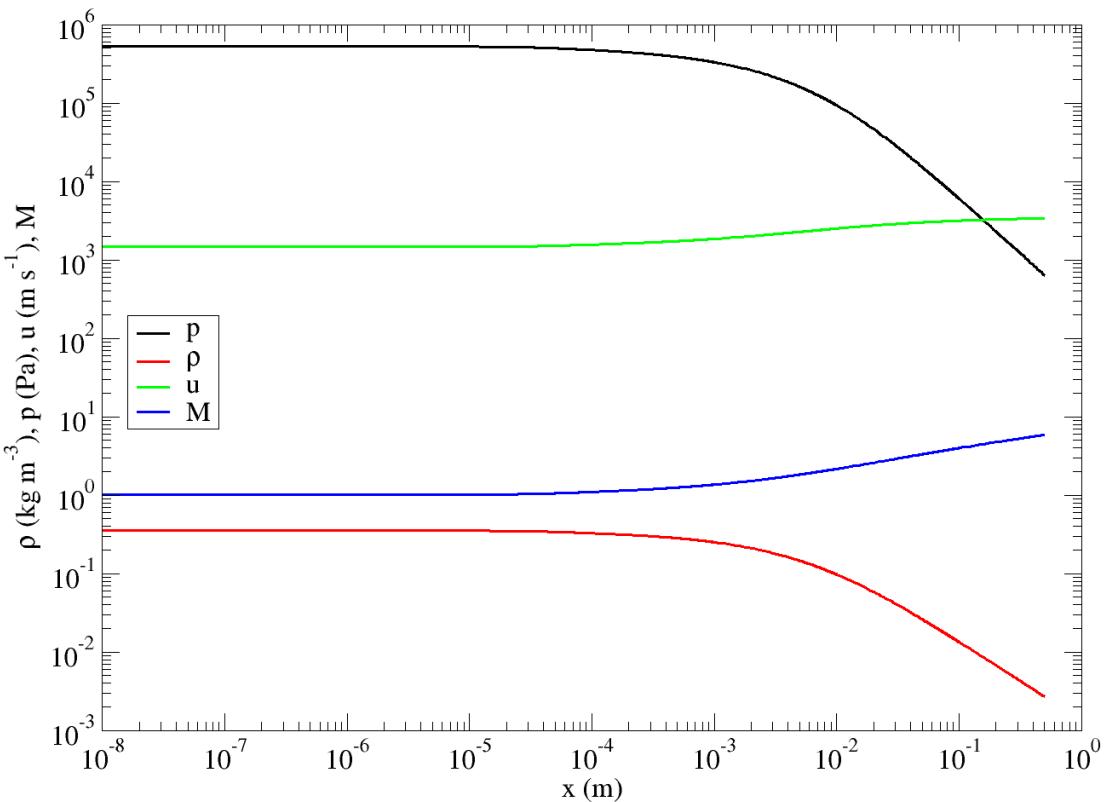


FIGURE III.2.2 – Evolution spatiale de la masse volumique ρ , de la pression p et de la vitesse u à partir du col (situé en $x = 0$).

niveaux inférieurs $0 \leq v \leq 5$ et $T_{v_{sup}}$ pour les niveaux supérieurs $40 \leq v \leq 68$) selon l'équation :

$$T_v = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_v} (\ln([AB(v)])) \right]_{lsl}} \quad (\text{III.2.4})$$

déjà introduite en section II.3.15 page 113. On remarque en premier lieu que $T_{v_{inf}} \neq T_{v_{sup}}$ ce qui indique clairement que la vibration ne suit en aucun cas une distribution vibrationnelle de type Boltzmann. Ce résultat nous conforte une nouvelle fois dans l'idée qu'une approche vibrationnelle spécifique est primordiale pour comprendre la dynamique du plasma. De plus, $T_{v_{sup}} > T_{v_{inf}}$ ce qui n'est pas du tout étonnant du fait que le plasma est en situation de recombinaison. Ainsi, les niveaux vibrationnels proches de la limite de dissociation se voient davantage peuplés compte tenu de tous les processus élémentaires de recombinaison pris en compte dans CoRaM-N₂. Néanmoins cette surpopulation se retrouve figée, en raison du gel de la chimie mentionnée précédemment à un niveau supérieur à T_A . Au final, le stockage vibrationnel du gaz est assez conséquent et complètement découpé de la cinétique des lourds puisque $T_v \gg T_A$: à 50 cm du col, $T_{v_{inf}} = 4000$ K.

3. Température électronique T_e

Pour les mêmes raisons que la température des lourds, T_e diminue à mesure que l'on s'écarte du col. Cependant, on observe que le gaz est clairement en déséquilibre thermique car $T_e \neq T_A$ et qu'un couplage très fort s'opère entre les électrons et

la vibration car $T_e \approx T_{v_{inf}}$. En effet, l'important stockage vibrationnel permet par collisions inélastiques avec les électrons (essentiellement les collisions de type Ve) d'obtenir un couplage très fort entre T_e et $T_{v_{inf}}$ et de maintenir la température électronique à des niveaux plus importants que T_A . Pour le prouver, nous avons mené deux calculs additionnels dont on peut constater le résultat sur la FIGURE III.2.3.

(a) Calcul de $T_{v_{inf2}}$

Nous avons augmenté l'intervalle de niveaux vibrationnels sur lequel $T_{v_{inf}}$ est calculé à l'aide de l'équation (III.2.4). Passant de l'intervalle $0 \leq v \leq 5$ à l'intervalle $0 \leq v \leq 12$, la température $T_{v_{inf2}}$ ainsi déterminée augmente après $x = 3$ cm comme le fait elle-même la température électronique T_e . Cela indique clairement qu'un couplage fort existe entre T_e et la distribution vibrationnelle près du niveau $v = 0$ et qu'en conséquence T_e s'adapte à la distribution vibrationnelle des niveaux les moins vibrationnellement excités qui sont, de plus, les plus peuplés. Cela indique également que sur l'intervalle $0 \leq v \leq 12$ les niveaux vibrationnels ne sont pas peuplés selon une distribution de Boltzmann. Ce comportement non-Boltzmannien est illustré par la FIGURE III.2.6 sur laquelle nous revenons plus loin.

(b) Calcul sans processus Ve

Nous avons également procédé au calcul en désactivant tous les processus Ve , l'ensemble des autres processus restant activés. Les résultats obtenus sont alors extrêmement proches de ceux obtenus lorsque les processus Ve sont activés à l'exception de T_e qui subit une très forte diminution voisine de celle subie par T_A comme l'illustre la Figure III.2.3. Les processus Ve sont donc bien **responsables** du maintien de T_e à des niveaux relativement élevés dans le divergent.

4. Températures d'excitation électronique T_{exc}

Les températures d'excitation électronique de N et N^+ sont calculées selon l'équation :

$$T_{exc} = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_m} \left(\ln \frac{[X_m]}{g_m} \right) \right]_{lsl}} \quad (\text{III.2.5})$$

Concernant N, le calcul est réalisé en considérant les 40 derniers niveaux électroniques sous la limite d'ionisation, ce qui correspond à un écart de 1 eV entre le premier et le dernier niveau sélectionnés. Seuls les 3 premiers niveaux ont été considérés pour N^+ . Pour les températures d'excitation électronique des niveaux de N_2 , seuls deux niveaux ont été considérés : le niveau fondamental et le niveau excité choisi. Les niveaux excités moléculaires étant bien moins nombreux que les niveaux excités atomiques, la droite des moindres carrés dont résulte la détermination de T_{exc} par l'équation III.2.5 n'est pas pertinente pour caractériser l'excitation. Nous caractérisons donc individuellement l'excitation électronique d'un niveau par rapport au fondamental électronique par l'équation :

$$T_{exc}(N_2(i)) = -\frac{E_i - E_X}{k_B \ln \left(\frac{Z_r(i) Z_v(i) g_e(i)}{Z_r(X) Z_v(X) g_e(X)} \frac{[N_2(X)]}{[N_2(i)]} \right)} \quad (\text{III.2.6})$$

On observe sur la FIGURE III.2.4 que les températures d'excitation électronique sont supérieures à T_A . Une nouvelle fois, les différents processus de recombinaison impliquent un surpeuplement des niveaux proches de l'ionisation. C'est pourquoi $T_{exc}(N) > T_A$. La température $T_{exc}(N^+)$ présente un comportement assez particulier du fait du faible nombre de niveaux pris en compte pour son calcul. Nous ne la commenterons pas. Les températures d'excitation des états électroniques de N₂ présentent la tendance générale suivante : plus l'état correspond à une énergie d'excitation élevée, plus la température est forte en $x = 0,5$ m. L'interprétation de ce comportement est complexe et nécessite un examen attentif du comportement des densités de population.

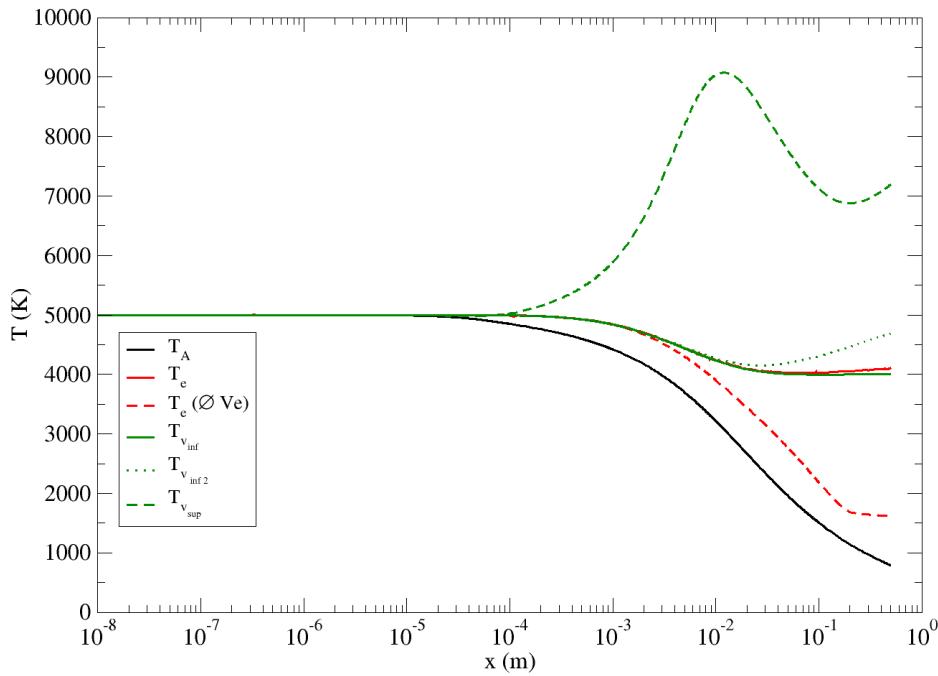


FIGURE III.2.3 – Evolution spatiale de la température cinétique des lourds T_A , de la température électronique T_e et des températures de vibration $T_{v_{inf}}$ et $T_{v_{sup}}$. $T_{v_{inf}}$ est calculée par l'équation (III.2.5) sur l'intervalle $0 \leq v \leq 5$. Si ce calcul est plutôt fait sur l'intervalle $0 \leq v \leq 12$, la température de vibration $T_{v_{inf}, 2}$ augmente pour $x > 3$ cm indiquant un fort couplage entre T_e et les bas niveaux vibrationnels. Si les processus V_e sont désactivés, T_e s'effondre (tirets rouges).

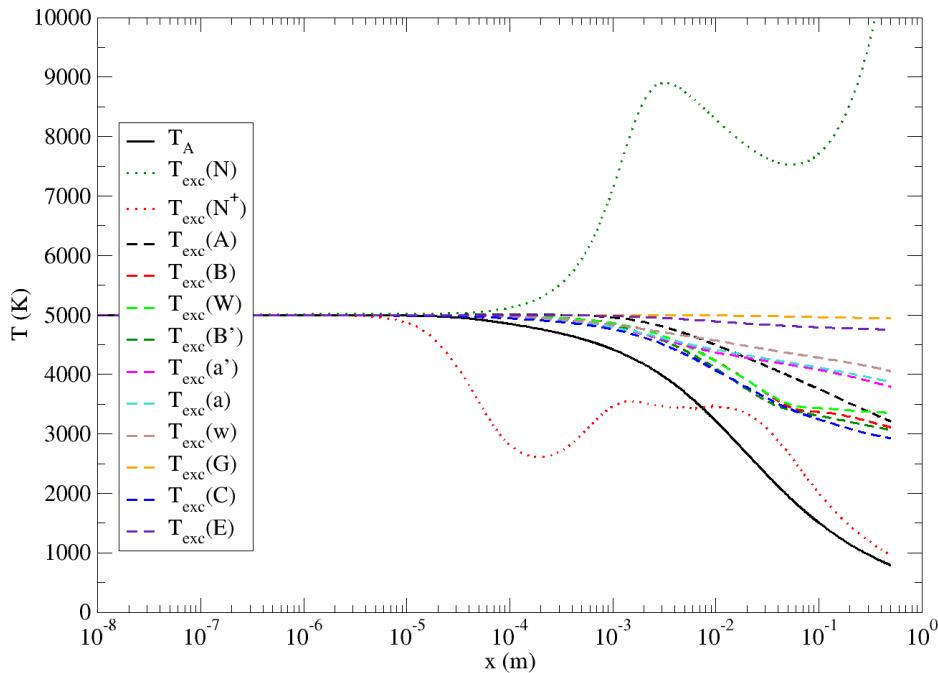


FIGURE III.2.4 – Evolution spatiale des températures d'excitation de N , N^+ et N_2 .

III.2.3 Densités de population

La FIGURE III.2.5 représente l'évolution spatiale des densités de population complète ou de certains états excités de N_2 , N_2^+ , N , N^+ ainsi que celle de la densité électronique. On observe deux types de comportement :

1. Diminution modérée jusqu'à $x = 0,5$ m.

C'est le cas pour $N_2(X, v)$, $N_2^+(X)$, $N(^4S)$ et $N^+(^3P)$ autrement dit pour tous les états fondamentaux électroniques des espèces, ainsi que pour la densité électronique.

2. Diminution nettement plus prononcée jusqu'à $x = 0,5$ m.

C'est le cas pour tous les états électroniques excités des atomes et des molécules.

Le rapport de densité entre le col et la position $x = 0,5$ m est de :

- 130 pour $N_2(X)$, $N(^4S)$
- 240 pour $N^+(^3P)$
- 278 pour $N_2^+(X)$ et pour les électrons

alors qu'il est de :

- $3,9 \cdot 10^5$ pour $N_2(A)$, $4,2 \cdot 10^6$ pour $N_2(B)$
- $2,9 \cdot 10^4$ pour $N(^2D)$, $1,4 \cdot 10^7$ pour $N(^2P)$
- $4,4 \cdot 10^4$ pour $N_2^+(A)$, $5,6 \cdot 10^4$ pour $N_2^+(B)$
- $1,1 \cdot 10^8$ pour $N^+(^1D)$, $2,7 \cdot 10^8$ pour $N^+(^1S)$

On rappelle que le rapport équivalent pour la masse volumique, directement fonction des aspects aérodynamiques, est de 130 : on en conclut donc que les évolutions de $N_2(X)$ et $N(^4S)$ sont directement fonction de la dynamique fluide au sein du divergent et non de la chimie du plasma. C'est dire que la cinétique de recombinaison atomes → molécules est négligeable. C'est tout à fait normal : ce type de recombinaison ayant lieu par l'intermédiaire de processus à 3 partenaires de collision, la brutale diminution de la densité rend ce type de recombinaison improbable. En revanche, une cinétique de recombinaison ions → molécules et ions → atomes a lieu en dépit de la diminution de la densité électronique. Ceci explique la diminution en densité en $N_2^+(X)$, $N^+(^3P)$ et en électrons. Ce type de recombinaison se produit car elle peut ainsi avoir lieu au cours d'une collision à 2 corps (c'est le cas de la recombinaison dissociative) dont la probabilité est plus importante que les collisions à 3 corps et dont la sensibilité à une brutale diminution de la densité est bien moins importante. Notons à ce propos que l'électroneutralité est réalisée avec N_2^+ . La densité électronique est très faible partout dans le divergent : elle ne dépasse pas en effet quelques 10^{18} m^{-3} au col et atteint environ 10^{16} m^{-3} en $x = 0,5$ m. Les lourds, beaucoup plus nombreux, ont une température cinétique inférieure à 3000 K dès 1 cm. Dans ces conditions, il est difficile de maintenir une excitation importante : même si les collisions sont de moins en moins fréquentes à mesure que le fluide s'éloigne du col, les collisions superélastiques prédominent et expliquent la désexcitation.

Sur la FIGURE III.2.3, nous avons illustré l'influence centrale des processus V_e sur la dynamique de la température électronique en déduisant un comportement de type non-Boltzmannien pour les niveaux vibrationnels faiblement excités. La FIGURE III.2.6 rend

compte de l'évolution du graphique de Boltzmann de la distribution vibrationnelle de N₂ au cours de son passage dans le divergent. Le comportement non-Boltzmannien dont nous venons de parler y est manifeste. Au fur et à mesure de la progression du gaz dans le divergent, on peut noter :

- une diminution générale des densités de population des états vibrationnels,
- une diminution relative plus prononcée (4 ordres de grandeur) pour les états proches de la limite de dissociation que pour ceux autour du fondamental (2 ordres de grandeur),
- une chute très importante sur 5 ordres de grandeur des densités de population autour de $v = 32$ (à environ 7 eV),
- un quasi-arrêt de la chute de densité de population des états vibrationnels autour de $v = 20$ (à environ 5 eV) pour $x > 5$ cm.

Cette dynamique très complexe n'a pas fait l'objet d'une étude plus détaillée, une telle étude nécessitant l'élaboration d'un outil spécifique classant les processus élémentaires de peuplement et de dépeuplement d'un niveau vibrationnel donné. L'élaboration de cet outil fera prochainement l'objet d'une mise au point.

Cependant un résultat général est ici encore mis en évidence. Dans la situation présente de recombinaison, on observe que les niveaux proches de la limite de dissociation sont surpeuplés par rapport à ce qu'on observerait si l'équilibre était obtenu à la température du partenaire de collision privilégié (donc ici à T_A) compte tenu de la densité totale de N₂. A l'inverse, pour une situation de dissociation, les niveaux en question ont tendance à se retrouver sous-peuplés, même sans influence de l'écoulement (cf. FIGURE IV.2.1 page 229). Nous reviendrons sur ce dernier cas de figure dans le chapitre IV.2. Ces résultats sont généraux car ils sont observés également pour les niveaux excités des atomes dans le cas de l'ionisation ou de la recombinaison ion-atome (cf. FIGURE IV.1.1 page 204).

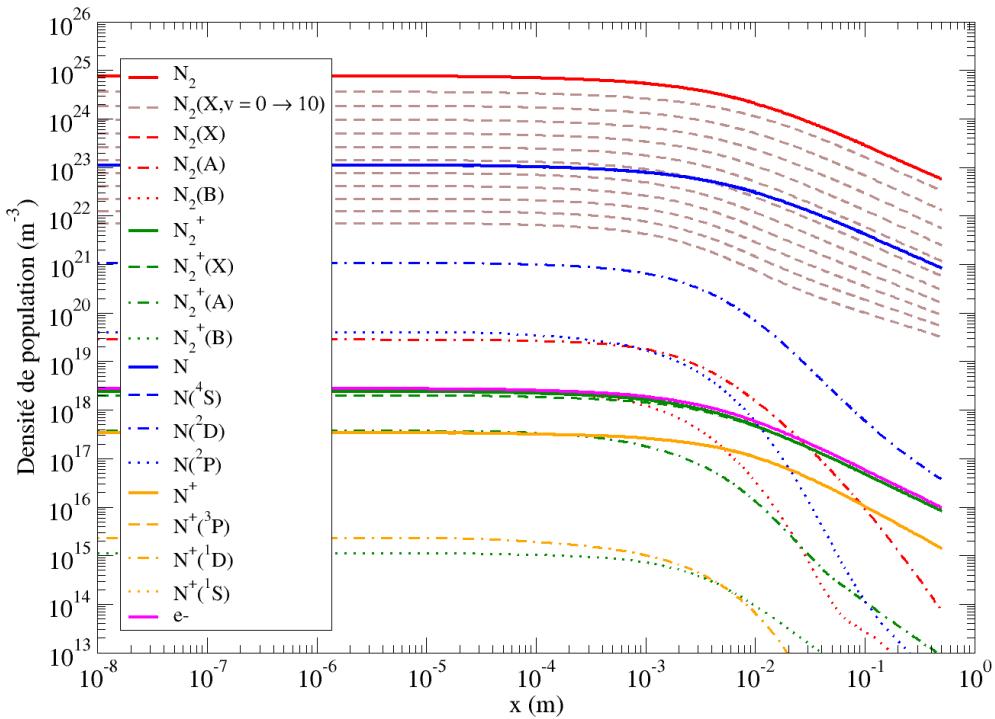


FIGURE III.2.5 – Evolution spatiale des densités de population de certains états fondamentaux et excités de N_2 , N_2^+ , N , N^+ et des e^- .

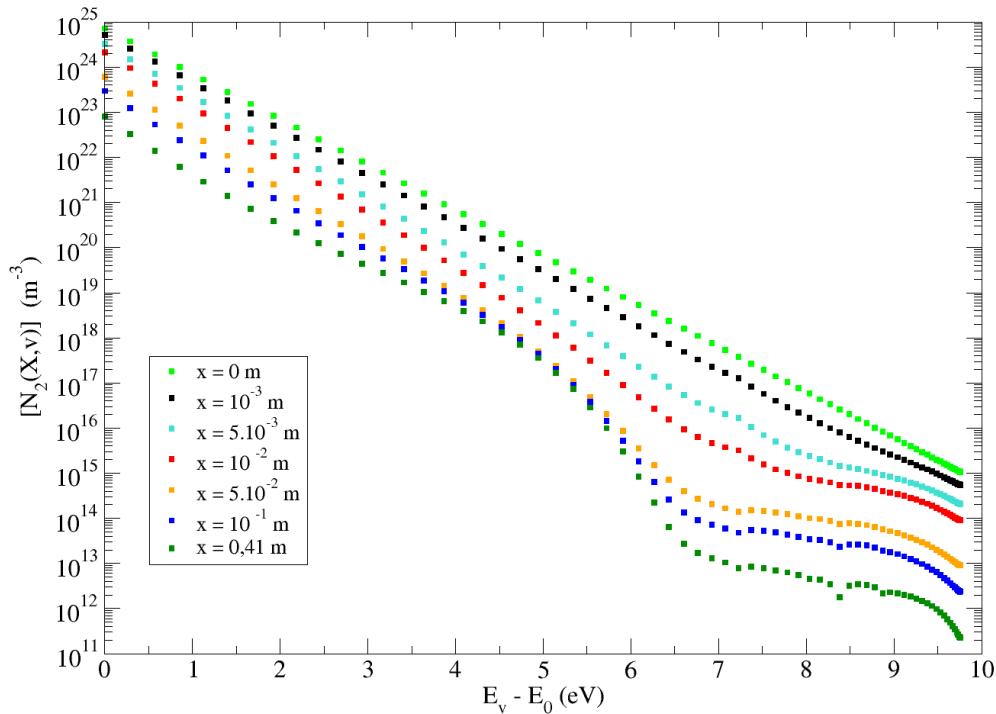


FIGURE III.2.6 – Graphique de Boltzmann des états vibrationnels de $N_2(X)$ pour différentes positions x .

III.2.4 Facteurs d'échappement

Pour l'élaboration des modèles CoRaM-AIR et CoRaM-MARS nous avons introduit (section II.1.3 page 79) le paramètre Λ appelé facteur d'échappement, permettant de prendre en considération l'auto-absorption d'une transition lors d'une émission spontanée. Rappelons que si $\Lambda = 0$, l'émission spontanée considérée est totalement auto-absorbée par le plasma, si $\Lambda = 1$ l'émission spontanée considérée n'est pas auto-absorbée par le plasma, toute l'énergie de la transition est perdue vers l'extérieur. Rappelons également que le calcul de Λ passe par l'estimation d'une longueur caractéristique R du milieu. Nous avons supposé que cette longueur caractéristique est égale à l'épaisseur typique d'une couche de choc (≈ 5 cm) ou le rayon d'un tube à choc pour un calcul en passage de choc (cf. chapitre III.3). Compte tenu de la géométrie de la tuyère étudiée, cette longueur caractéristique correspond à la largeur de la tuyère soit 1 cm.

La FIGURE III.2.7 illustre l'évolution du facteur d'échappement de systèmes moléculaires et atomiques sélectionnés. On remarque que le facteur d'échappement est proche de l'unité dès le début du calcul pour la majorité des transitions. A 50 cm du col, toutes les transitions sont optiquement minces : ceci résulte du fait que les pressions observées sont faibles dans la tuyère et diminuent à mesure que l'on s'éloigne du col. Cette diminution de la pression favorise donc la perte d'énergie sous forme radiative vers l'extérieur. On peut noter que les raies de resonance à 120 nm sont auto-absorbées. De plus, la dynamique du facteur d'échappement pour la raie de l'Azote à 149 nm présente une forme intéressante. Près du col, la raie est optiquement épaisse puis devient optiquement mince en fin de calcul. Cependant, bien que les différentes transitions présentées ici soient optiquement minces, les densités de population des niveaux émetteurs sont généralement faibles. Le rayonnement peut donc jouer un rôle mineur sur la cinétique du plasma. Pour s'en convaincre, un calcul additionnel a été réalisé en désactivant tous les processus radiatifs (émissions spontanées moléculaires et atomiques). Le résultat est clair : le rayonnement n'a **aucune** influence sur la cinétique du plasma dans ces conditions de tuyère pour un plasma d'Azote car les résultats sont inchangés. Cela ouvre la voie à de futurs calculs de spectres (qui dépassent le cadre du présent mémoire de thèse) en supposant un couplage faible : cela signifie que les densités de population obtenues pourront directement être utilisées comme données de base pour les calculs de spectres sans qu'une prise en compte du rayonnement dans les équations de bilan de l'écoulement soit nécessaire.

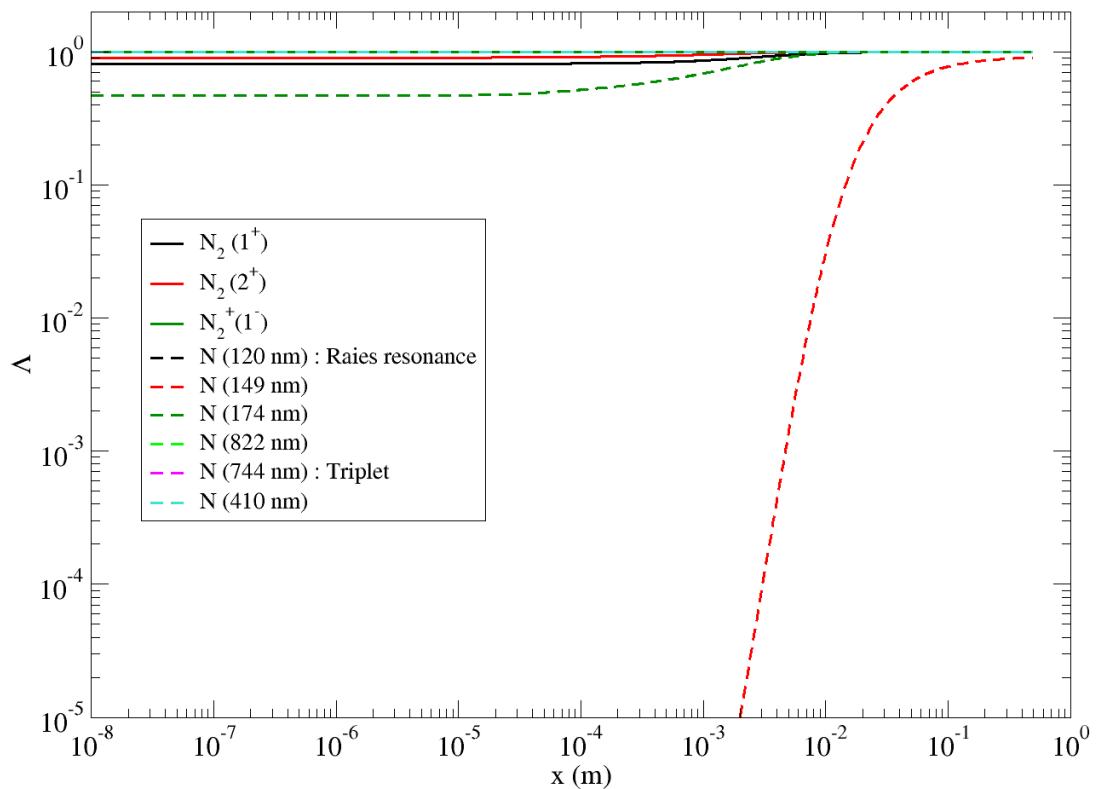


FIGURE III.2.7 – Evolution spatiale des facteurs d'échappement de transitions moléculaires et atomiques sélectionnées.

Chapitre III.3

Calcul d'écoulements stationnaires en passage de choc de type Rankine-Hugoniot

L'objectif de ce chapitre est d'étudier la relaxation stationnaire d'un plasma d'Azote lors d'un passage de choc en régime hypersonique. La FIGURE III.3.1 permet d'illustrer la façon dont nous avons considéré le calcul. Dans cette situation, la section de l'écoulement est uniforme : $\frac{dA(x)}{dx} = 0$. En amont du front de choc, la température T_1 et la pression p_1 du gaz sont généralement très faibles (quelques centaines de Kelvin et quelques dizaines de Pascal). Au niveau du front de choc ($x = 0$), la température cinétique des lourds $T_A(0)$, la pression $p(0)$, la masse volumique $\rho(0)$ et le nombre de Mach $\mathcal{M}(0)$ peuvent être déduits par les relations de Rankine-Hugoniot telles que :

$$\left\{ \begin{array}{l} T_A(0) = T_1 [2 + (\gamma - 1) \mathcal{M}_1^2] [1 - \gamma + 2\gamma \mathcal{M}_1^2] [(\gamma + 1)^2 \mathcal{M}_1^2]^{-1} \\ p(0) = p_1 [1 - \gamma + 2\gamma \mathcal{M}_1^2] [1 + \gamma]^{-1} \\ \mathcal{M}(0) = \sqrt{[2 + (\gamma - 1) \mathcal{M}_1^2] [1 - \gamma + 2\gamma \mathcal{M}_1^2]^{-1}} \end{array} \right. \quad (\text{III.3.1})$$

La température de vibration T_v , la température d'excitation électronique T_{exc} de N_2 , N_2^+ , N , N^+ et la température électronique T_e sont quant à elles gélées au niveau du front de choc : $T_v(0) = T_{exc}(0) = T_e(0) = T_1$. Les conditions au niveau du front de choc étant connues, le calcul en situation de déséquilibre thermodynamique est réalisé tout au long de l'axe x de la couche de choc pour $x > 0$, donc dans la zone en rouge de la Figure III.3.1.

Dans ce chapitre, deux conditions de calcul ont été choisies. Elles sont identiques aux conditions FIRE II utilisées pour CoRaM-AIR :

- FIRE II (A) : à l'altitude $z = 54$ km où $u = 10,6 \text{ km s}^{-1}$ au point de trajectoire 1643 s par rapport au lancement,
- FIRE II (B) : à l'altitude $z = 76$ km où $u = 11,4 \text{ km s}^{-1}$ au point de trajectoire 1634 s.

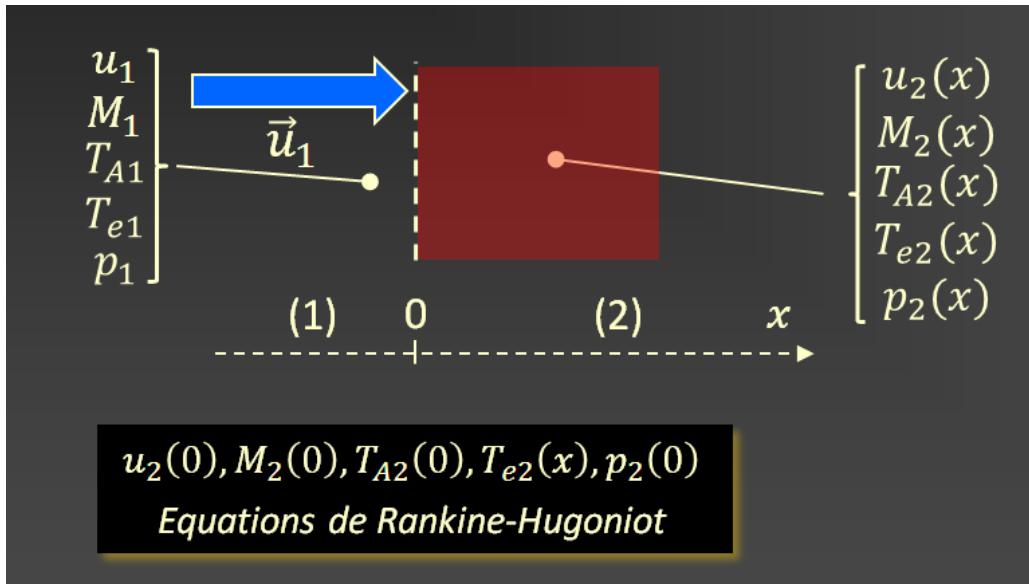


FIGURE III.3.1 – Illustration du calcul en relaxation stationnaire en situation de passage de choc. Le calcul en situation de déséquilibre thermodynamique est effectué à partir du front de choc en $x = 0$.

III.3.1 Résultats conditions FIRE II (A) : $z = 54$ km, $u = 10,6 \text{ km s}^{-1}$

Concernant le cas FIRE II (A), les conditions suivantes en amont du choc ont été fixées :

$$\mathcal{M}_1 = 33$$

$$p_1 = 33 \text{ Pa}$$

$$T_1 = 250 \text{ K}$$

III.3.1.a Grandeurs aérodynamiques

La FIGURE III.3.2 illustre l'évolution spatiale de la pression p , la masse volumique ρ et la vitesse u de l'écoulement à partir du front de choc en $x = 0$. Le calcul est effectué jusqu'à 10 cm, position à laquelle l'équilibre est atteint.

- Pression p

Comparées aux conditions amont, la pression augmente fortement au niveau du front de choc (42000 Pa) puisque le gaz est soudainement freiné. On remarque cependant que tout au long de la couche de choc, la pression est quasiment uniforme car elle est égale à 45000 Pa à 10 cm. Ce résultat montre donc qu'une distribution de pression de type Heaviside, où l'hypothèse a été posée dans le cadre de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS, est réaliste.

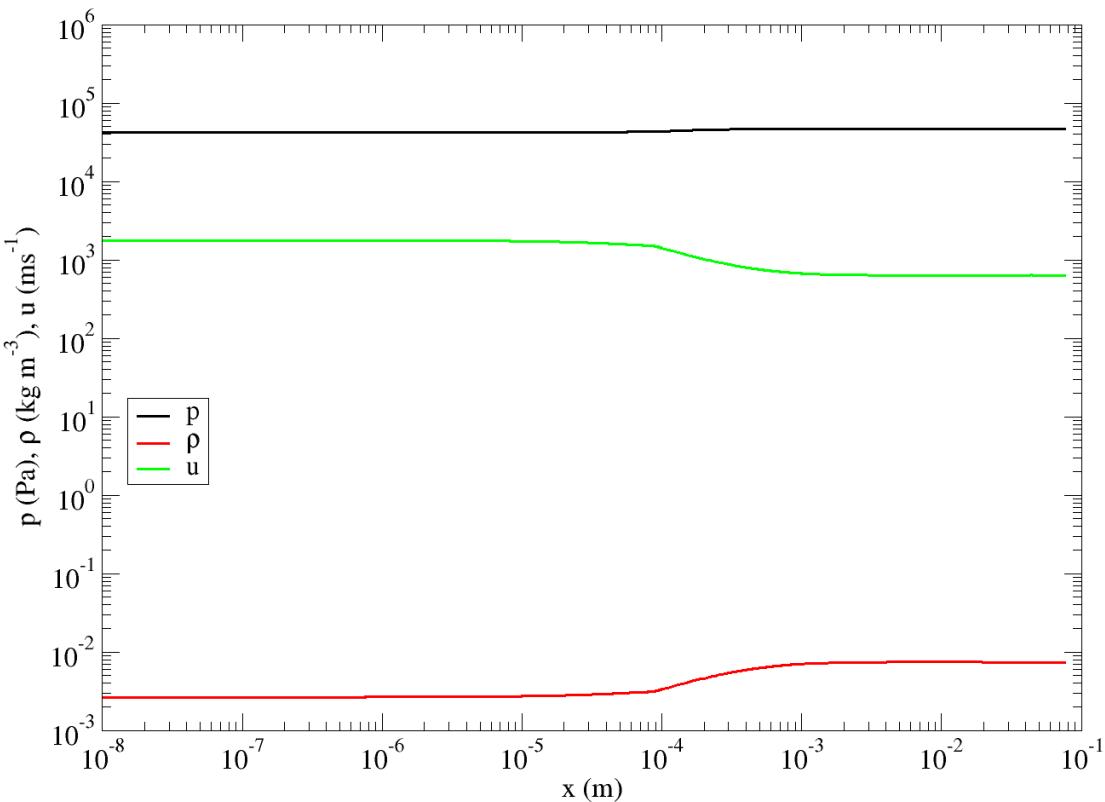


FIGURE III.3.2 – Evolution spatiale de la pression p , de la masse volumique ρ et de la vitesse u à partir du front de choc (situé en $x = 0$).

- Masse volumique ρ

Pour les mêmes raisons que la pression, la masse volumique du gaz se trouve augmentée au niveau du front de choc ($2,6 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$). On observe une légère augmentation de ρ à partir de 10^{-4} m jusqu'à atteindre $7,3 \cdot 10^{-3} \text{ kg m}^{-3}$ à 10 cm du front de choc. Cette augmentation est directement liée au processus de dissociation, permettant d'augmenter le nombre de particules par unité de volume dans le gaz.

- Vitesse u

Contrairement au cas de la pression et de la masse volumique, la vitesse de l'écoulement est fortement diminuée au niveau du front de choc : 1800 m s^{-1} . Le régime au sein de la couche de choc est donc subsonique. On remarque par ailleurs que la diminution de la vitesse est corrélée à l'augmentation de la masse volumique en $x = 10^{-4} \text{ m}$. A 10 cm , la vitesse n'est plus que de 650 m s^{-1} . Ceci vient tout simplement du fait que le débit volumique se conserve, menant donc à l'uniformité du produit ρu .

III.3.1.b Températures cinétiques et d'excitations

Bien que la situation physique présente de dissociation soit l'inverse de celle de la tuyère, le gaz est également en fort déséquilibre thermodynamique. Les FIGURES III.3.3 et III.3.5 illustrent ce déséquilibre en rendant compte de l'évolution spatiale de la température cinétique des lourds T_A , la température électronique T_e , les températures vibrationnelles T_v et les températures d'excitation électronique T_{exc} des états excités de N₂, N

et N^+ . Rappelons qu'au front de choc, seule la température des lourds $T_A(0)$ est fixée par les relations de Rankine-Hugoniot, toutes les autres températures étant gélées et égales à la température en amont du choc T_1 .

1. Température cinétique des lourds T_A

Au niveau du front de choc, la brusque augmentation de la masse volumique mène, par collisions élastiques entre les lourds, à une forte augmentation de la température cinétique T_A (53000 K). A cette position, l'énergie de stockage du gaz est uniquement due à la translation des molécules de N_2 . Les lourds ont donc suffisamment d'énergie pour devenir partenaires de collision et provoquer des collisions de type inélastique. Le gaz va donc transférer de l'énergie cinétique en énergie interne de stockage vibrationnel en premier lieu puis en excitation électronique en second lieu. C'est pourquoi la température T_A chute brutalement lorsque l'on s'éloigne du front de choc jusqu'à atteindre un plateau proche de 10000 K.

2. Température de vibration T_v

La température de vibration est calculée comme dans le cas de la tuyère divergente : l'équation (III.2.4) page 162 a donc été utilisée. Une nouvelle fois, deux groupes de niveau ont été sélectionnés : les niveaux inférieurs tels que $0 \leq v \leq 5$ et les niveaux supérieurs tels que $40 \leq v \leq 68$. On remarque tout d'abord que ces deux groupes de niveaux n'ont pas le même comportement car $T_{v_{inf}} \neq T_{v_{sup}}$. A l'image du calcul en tuyère, ce nouveau résultat montre que la distribution vibrationnelle n'est pas de type Boltzmann et qu'une approche vibrationnelle état par état est donc clairement justifiée. L'excitation des premiers niveaux vibrationnels mène à une augmentation de $T_{v_{inf}}$ jusqu'à atteindre sa valeur maximale (24000 K) à $7,9 \cdot 10^{-5}$ m. A partir de cette position, $T_{v_{inf}}$ diminue du fait que ces niveaux vibrationnels se dépeuplent au profit de niveaux plus élevés pouvant mener à leur tour à la dissociation de la molécule. Cette diminution est également imputable aux processus V_e qui participent au chauffage des électrons, ceux-ci étant en forte densité à partir de cette position. Essentiellement par les processus vibrationnels VT_m , VT_a et VV , $T_{v_{inf}}$ se couple à la température cinétique des lourds T_A à partir de 10^{-3} m. Concernant $T_{v_{sup}}$, sa valeur est modérée tout au long du calcul puisqu'elle ne dépasse guère 5000 K jusqu'à $2 \cdot 10^{-3}$ m. Il est très intéressant de noter que son couplage avec T_A s'effectue bien plus loin que $T_{v_{inf}}$, en fait à $x = 1$ cm.

3. Température électronique T_e

Nous présentons l'évolution de T_e à partir de $x = 10^{-6}$ m car avant cette position, la densité électronique est extrêmement faible : T_e n'a alors guère de sens.

On constate que T_e accuse un retard important par rapport à T_A et $T_{v_{inf}}$, ce qui souligne les déséquilibres du mélange. On observe de plus que le couplage entre T_e et $T_{v_{inf}}$ se produit vers $3 \cdot 10^{-4}$ m alors que le couplage entre T_e et T_A se produit vers 10^{-3} m. Ceci illustre l'influence des processus V_e sur l'augmentation de la température électronique : ces processus sont bien plus efficaces que les collisions élastiques avec les lourds dans le chauffage des électrons. Les processus V_e sont en partie responsables de la chute de $T_{v_{inf}}$ observée à partir de $7,9 \cdot 10^{-5}$ m. Ceci est particulièrement illustré par la FIGURE III.3.4 où sont comparées les évolutions spatiales de T_A , T_e , $T_{v_{inf}}$ avec et sans activation des processus V_e . Lorsque ces processus sont désactivés, on constate que T_e reste faible sur une épaisseur supérieure à celle observée lorsque les processus V_e sont activés. Par collisions élastiques, T_e augmente

plus lentement, puis se couple à T_A vers $x = 10^{-3} \text{ m}$. Ensuite, les processus VT assurent le couplage entre $T_{v_{inf}}$ et T_A , couplage totalement réalisé en $x = 10^{-2} \text{ m}$. L'absence de couplage par les processus V_e se manifeste également sur $T_{v_{inf}}$ qui reste à des niveaux supérieurs à ce qui est observé lorsque ces processus sont activés. Pour $x > 10^{-4} \text{ m}$, la densité électronique est en effet très importante et l'absence des processus V_e évite à la distribution vibrationnelle de perdre beaucoup d'énergie.

4. Températures d'excitation électronique T_{exc}

Les températures d'excitation électronique sont calculées comme dans le cas de la tuyère. Leur évolution est présentée sur la FIGURE III.3.5. On constate qu'elles sont toutes largement inférieures à T_A , sauf $T_{exc}(N^+)$ pour laquelle on observe des valeurs supérieures à partir de 3.10^{-4} m . Comme nous l'avons précisé pour le cas de la tuyère, le nombre très restreint de niveaux utilisés pour le calcul de $T_{exc}(N^+)$ ne permet pas d'en dire davantage. Les températures d'excitation des états électroniques de N_2 évoluent de manière très corrélée pour $x < 2.10^{-5} \text{ m}$ en raison de la prépondérance des collisions inélastiques par impact de lourd, le degré d'ionisation étant très faible. Le degré de dissociation augmentant ainsi que le degré d'ionisation, la suite de l'évolution pour $x > 2.10^{-5} \text{ m}$ devient plus complexe, avec globalement une augmentation de T_{exc} . Toutes les températures d'excitation deviennent ensuite égales pour $x = 10^{-2} \text{ m}$ ce qui signifie que l'équilibre chimique est atteint, les densités de population des états excités n'évoluant plus. Notons enfin que le plasma atteint l'équilibre pour $x = 1 \text{ cm}$. L'épaisseur sur laquelle la relaxation se produit est donc ici plus importante que celle illustrée par la FIGURE II.3.5 page 109 dans le cas du mélange N_2-O_2 dans les mêmes conditions de choc. Cela illustre le ralentissement de la chimie induit par la dynamique vibrationnelle.

III.3.1.c Densités de population

L'interprétation de l'évolution des températures d'excitation ne peut se faire, comme on vient de le voir, sans information sur l'évolution des densités de population des états considérés. La FIGURE III.3.6 illustre cette évolution pour les espèces ainsi que pour leurs principaux états excités. On constate très près du front de choc une augmentation des densités de population des états vibrationnels déjà mentionnée à propos de $T_{v_{inf}}$. A partir de $x = 10^{-5} \text{ m}$, la densité en N augmente de manière très importante, suivie de près par celle des électrons, N^+ et N_2^+ . Dès $x = 3.10^{-4} \text{ m}$, le plasma a presque atteint une situation d'équilibre avec un degré d'ionisation proche de 0,1.

III.3.1.d Graphiques de Boltzmann

1. Etats vibrationnels de $N_2(X)$

La FIGURE III.3.7 montre l'évolution spatiale du graphique de Boltzmann des états vibrationnels de $N_2(X)$. On constate que la distribution vibrationnelle subit une très forte variation concernant les niveaux proches de la limite de dissociation. Lorsque ces niveaux ont atteint des densités suffisamment élevées, la dissociation se produit. Elle a jusqu'à $x \approx 7.10^{-5} \text{ m}$ peu d'influence sur la densité totale en N_2 . Cette influence est ensuite très forte et se répercute sur toute la distribution vibrationnelle puisque celle-ci subit également une diminution d'un facteur 100 entre $x = 2.10^{-4} \text{ m}$ et l'équilibre atteint en $x = 10^{-2} \text{ m}$.

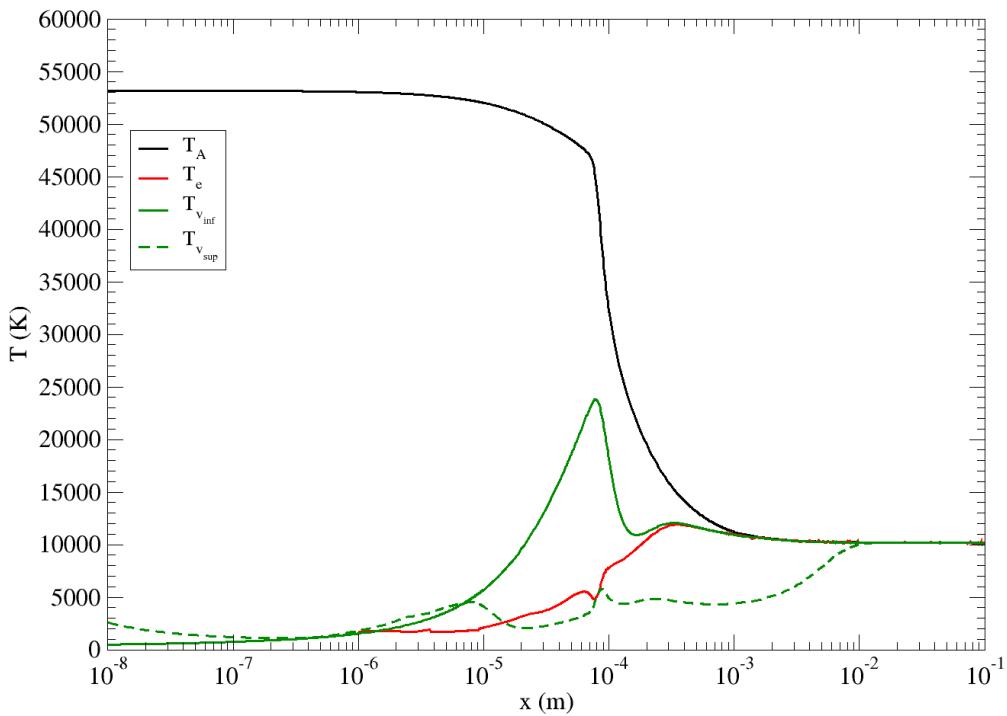


FIGURE III.3.3 – Evolution spatiale de T_A , T_e , $T_{v_{inf}}$ et $T_{v_{sup}}$ dans le cas du calcul menant aux résultats de la FIGURE III.3.2.

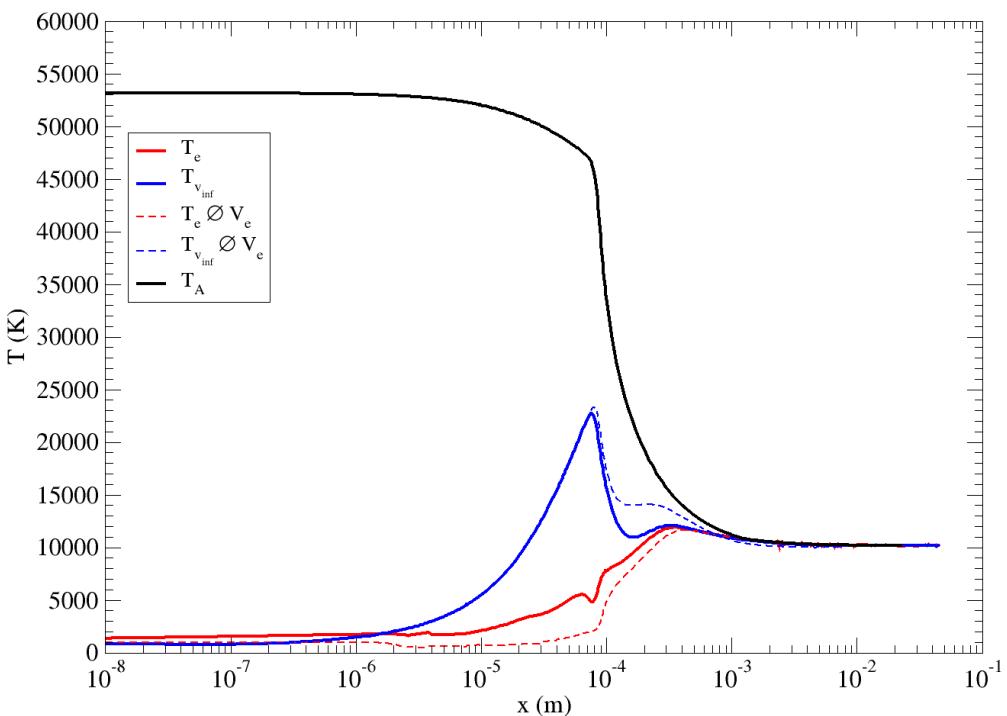


FIGURE III.3.4 – Même chose que la FIGURE III.3.3 mais sans processus V_e .

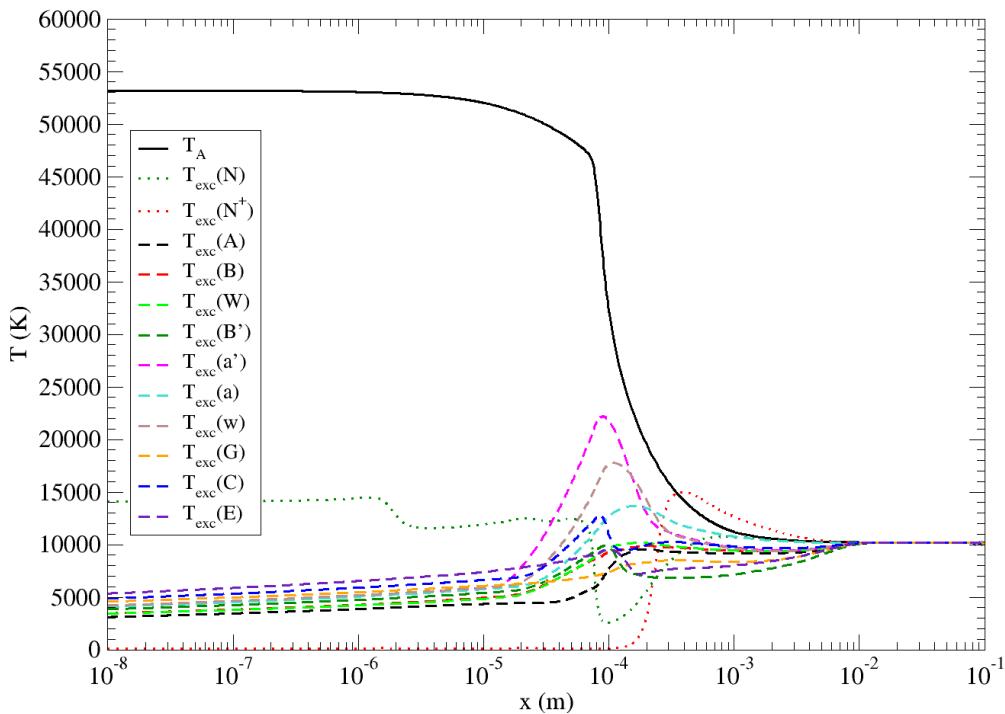


FIGURE III.3.5 – Même chose que la FIGURE III.3.3, mais pour les températures d'excitation électronique.

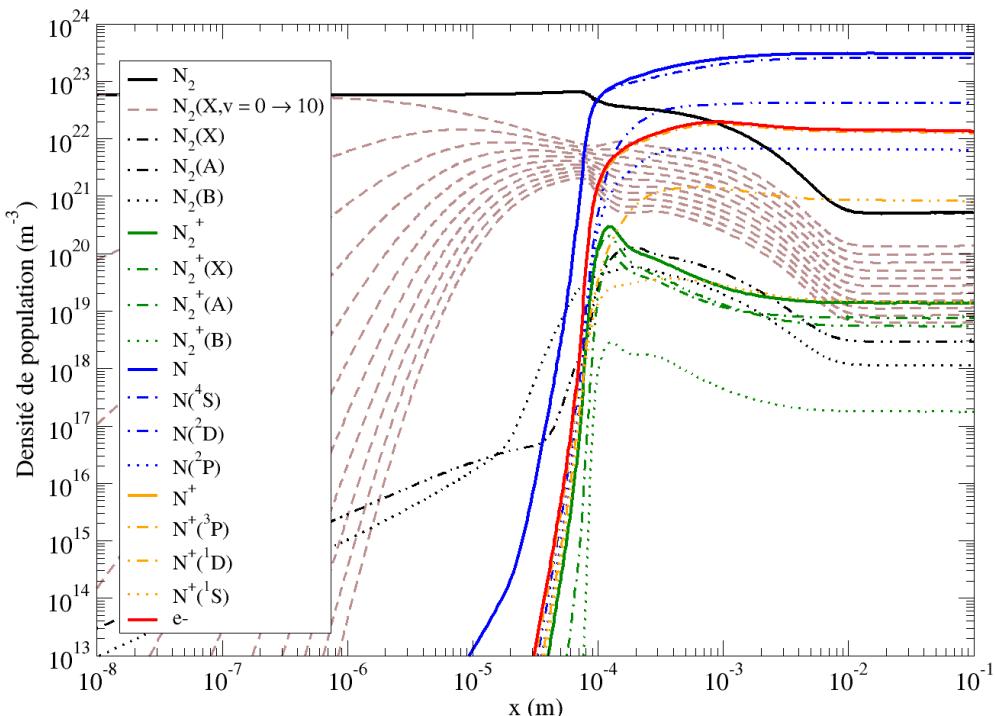


FIGURE III.6 – Evolution spatiale des densités de population des espèces et de quelques états excités en passage de choc stationnaire dans l'Azote dans le cas de FIRE II (A).

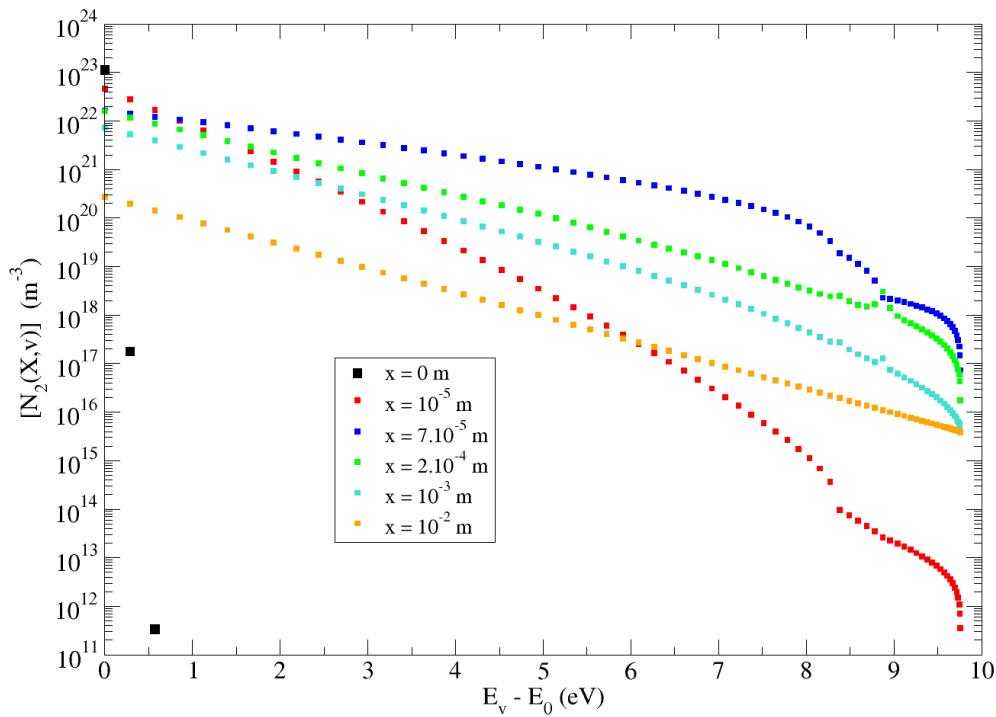


FIGURE III.3.7 – Graphique de Boltzmann des états vibrationnels de $N_2(X)$ à différentes positions dans le cas de la FIGURE III.3.6.

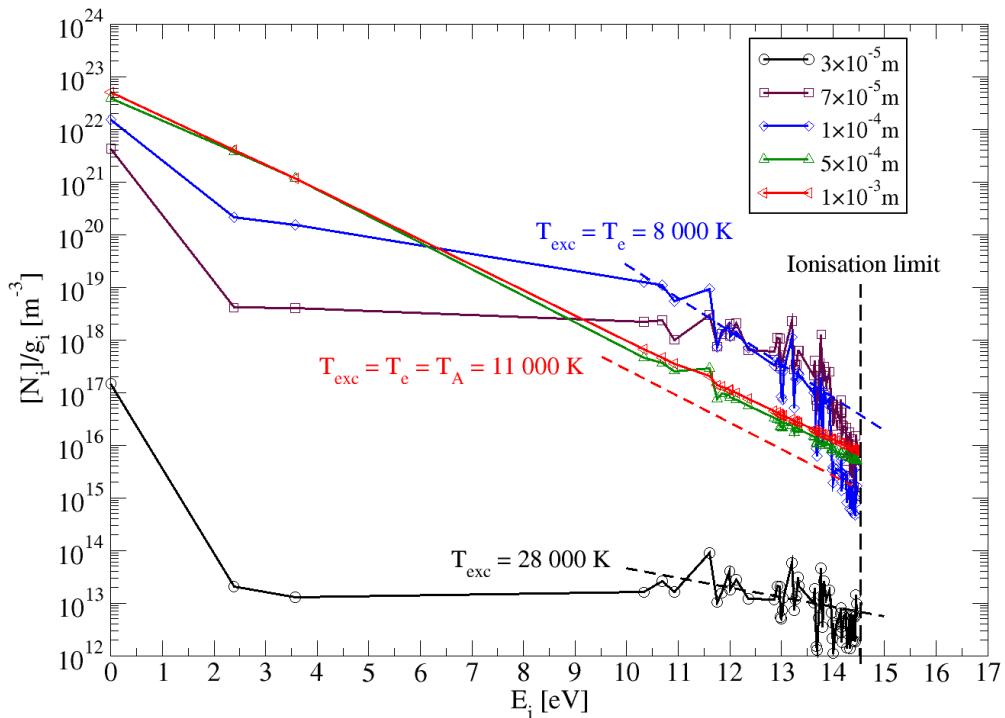


FIGURE III.3.8 – Graphique de Boltzmann des états électroniques de N à différentes positions dans le cas de la FIGURE III.3.6.

2. Etats électroniques de N

Le graphique de Boltzmann des états électroniques de N est illustré par la FIGURE III.3.8 pour plusieurs positions. On observe que l'état fondamental et les états métastables ont leur dynamique propre alors qu'un couplage assez net se dessine pour les niveaux d'énergie d'excitation supérieure à 10 eV. Sur cette FIGURE est tracée la droite d'interpolation de ces niveaux et la température d'excitation qui y correspond. A $x = 3.10^{-5} \text{ m}$, l'excitation à une température de 28000 K peut être observée, alors que les électrons ont une fraction de l'ordre de 10^{-9} à une densité de 10^{13} m^{-3} : ils ne sont pas suffisamment nombreux pour imposer leur température à l'excitation électronique. Les lourds sont à une température voisine de 50000 K : bien que leur densité soit forte, ils n'imposent pas non plus leur température à l'excitation électronique. L'excitation observée n'est donc qu'un instantané d'une distribution en évolution. En $x = 10^{-4} \text{ m}$, ils sont suffisamment nombreux pour piloter cette excitation électronique sur la plus grande partie de la distribution des états excités. En $x = 5.10^{-4} \text{ m}$, la relaxation est quasiment terminée, la température d'excitation étant égale à T_e et à T_A du fait de leur couplage résultant des collisions élastiques. La dynamique de ces états électroniques va fortement conditionner les pertes radiatives du plasma, dont nous venons de caractériser le processus global de formation. Nous analysons dans la section qui suit les facteurs d'échappement des transitions impliquées dans ces pertes radiatives.

III.3.1.e Facteurs d'échappement

La FIGURE III.3.9 montre l'évolution spatiale de ces facteurs pour certaines transitions atomiques et moléculaires. En deçà de $x = 2.10^{-5} \text{ m}$, les conditions sont les mêmes qu'au front de choc. Au delà, la dissociation puis l'ionisation se produisant, ces facteurs évoluent d'une manière différente selon la transition envisagée. Cependant, deux tendances émergent assez nettement :

- (a) le rayonnement résultant des transitions moléculaires tend vers une faible auto-absorption lorsqu'on se rapproche de l'équilibre, en raison de la diminution importante des densités de population moléculaire résultant de la dissociation. Comme les densités de population des états supérieurs des transitions sont faibles elles aussi, les pertes radiatives restent elles-mêmes sans conséquence sur la dynamique du plasma. C'est pourquoi, bien que le plasma soit optiquement mince pour ces transitions, les densités de population des états impliqués sont à l'équilibre.
- (b) le rayonnement résultant des transitions atomiques vers des niveaux peu ou pas excités (niveaux métastables ou fondamental) tend vers une auto-absorption complète : les densités de population en rapport sont en effet très importantes puisqu'elles dépassent 10^{21} m^{-3} en $x = 2.10^{-4} \text{ m}$.

Comme pour le cas de la tuyère, un calcul additionnel a été réalisé en désactivant tous les processus radiatifs. Le résultat est identique : le rayonnement n'a **aucune** influence sur la cinétique du plasma dans ces conditions.

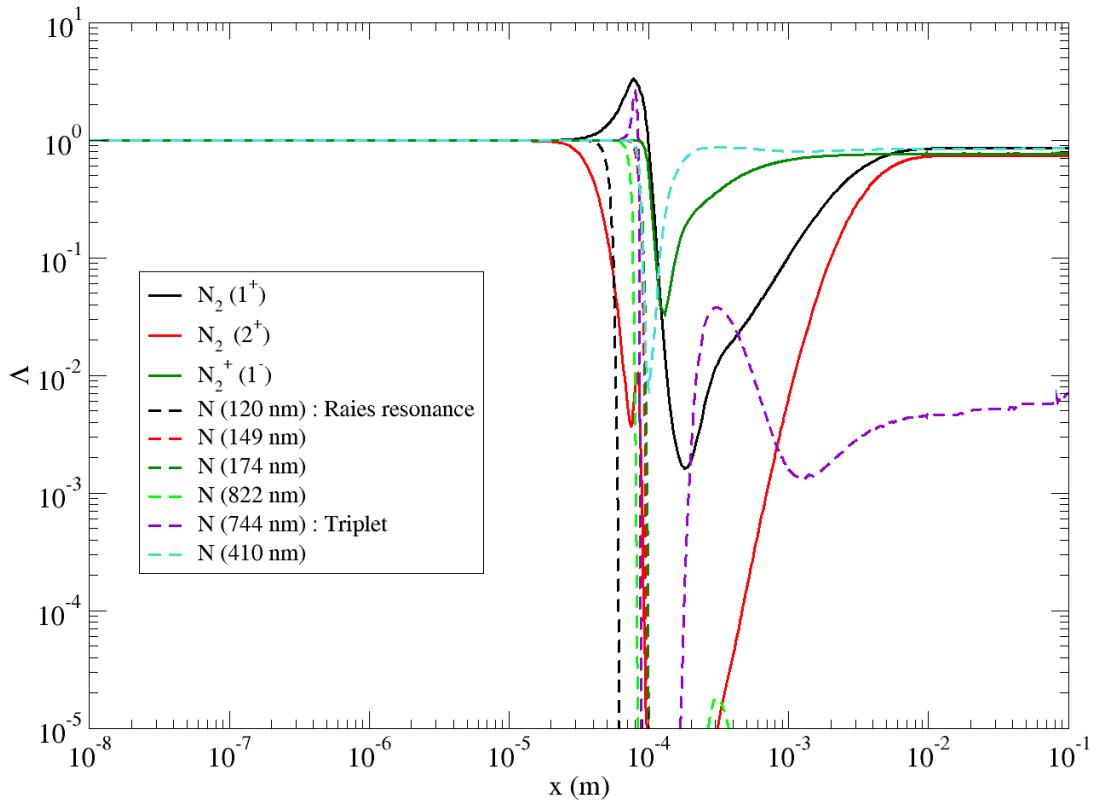


FIGURE III.3.9 – Evolution spatiale des facteurs d'échappement des principales transitions radiatives atomiques et moléculaires dans le cas de la FIGURE III.3.6.

III.3.2 Résultats conditions FIRE II (B) : $z = 76 \text{ km}$, $u = 11,4 \text{ km s}^{-1}$

Les calculs précédents ont également été menés pour le cas FIRE II (B) correspondant à l'altitude de 76 km et une vitesse de $11,4 \text{ km s}^{-1}$. Les conditions suivantes en amont du choc ont été fixées :

$$\mathcal{M}_1 = 38$$

$$p_1 = 2 \text{ Pa}$$

$$T_1 = 210 \text{ K}$$

Sont présentées en :

- FIGURE III.3.10 : l'évolution spatiale des densités de population des espèces et de certains de leur états excités,
- FIGURE III.3.11 : l'évolution spatiale de plusieurs températures caractéristiques de l'écoulement : T_A , T_e , $T_{v_{inf}}$, $T_{v_{sup}}$.

Le scénario de production du plasma mis en évidence dans la section III.3.1 n'est pas remis en cause ici : après une excitation vibrationnelle très importante, la dissociation puis

l'ionisation se produisent avant une relaxation plus lente vers l'équilibre. Contrairement au cas FIRE II (A), l'évolution spatiale a lieu sur des épaisseurs caractéristiques plus importantes. En termes spatiaux, la dissociation a désormais lieu vers $x = 8.10^{-4} \text{ m}$ alors qu'elle avait lieu vers $x = 5.10^{-5} \text{ m}$ pour le cas FIRE II (A). L'équilibre thermodynamique est atteint vers $x = 10^{-1} \text{ m}$ dans le cas présent, alors qu'il était atteint vers $x = 10^{-2} \text{ m}$ pour FIRE II (A). Ceci résulte essentiellement du niveau de densité totale obtenu dans le cas (B) qui est environ 10 fois plus faible, les niveaux de températures obtenus étant très voisins.

Ces résultats ont une importante conséquence. Si les mélanges N₂-O₂ ont des temps caractéristiques voisins de ceux mis en évidence ici pour N₂ pur, l'équilibre thermodynamique d'une couche de choc lors d'une entrée atmosphérique terrestre dans les conditions FIRE II (B) est observé au bout de $x = 10^{-1} \text{ m}$, mesuré par rapport à la position du front de choc. La frontière de la couche limite est alors en déséquilibre, puisque celle-ci se situe entre 4 et 5 cm du front de choc [103]. Dans le cas FIRE II (A), la position de la frontière de la couche limite est à peu près la même : comme l'équilibre est atteint à 1 cm du front de choc, la frontière de la couche limite est donc à l'équilibre.

* * *

Une partie des résultats décrits et analysés dans ce chapitre ont fait l'objet de la publication de l'article :

**Elaboration of collisional-radiative models
for flows related to planetary entries into
Earth and Mars atmospheres**
Arnaud Bultel, Julien Annaloro

Plasma Sources Sci. Technol., **22**, 025008 (2013)

Cet article est reporté en Annexe B. Il porte en particulier sur des résultats mis en évidence dans le cas de FIRE II (A) pour lequel le nombre de Mach est fort ($\mathcal{M}_1 = 33$).

Pour des nombres de Mach inférieurs à ceux relatifs aux conditions FIRE II (A) et (B), des études expérimentales ont été menées en tube à choc afin d'étudier la dissociation de N₂ et en particulier mesurer les taux globaux de dissociation. Nous nous proposons, dans le chapitre suivant, d'analyser ce que donne CoRaM-N₂ dans ces conditions de passage de choc à Mach plus faible (inférieurs à 21).

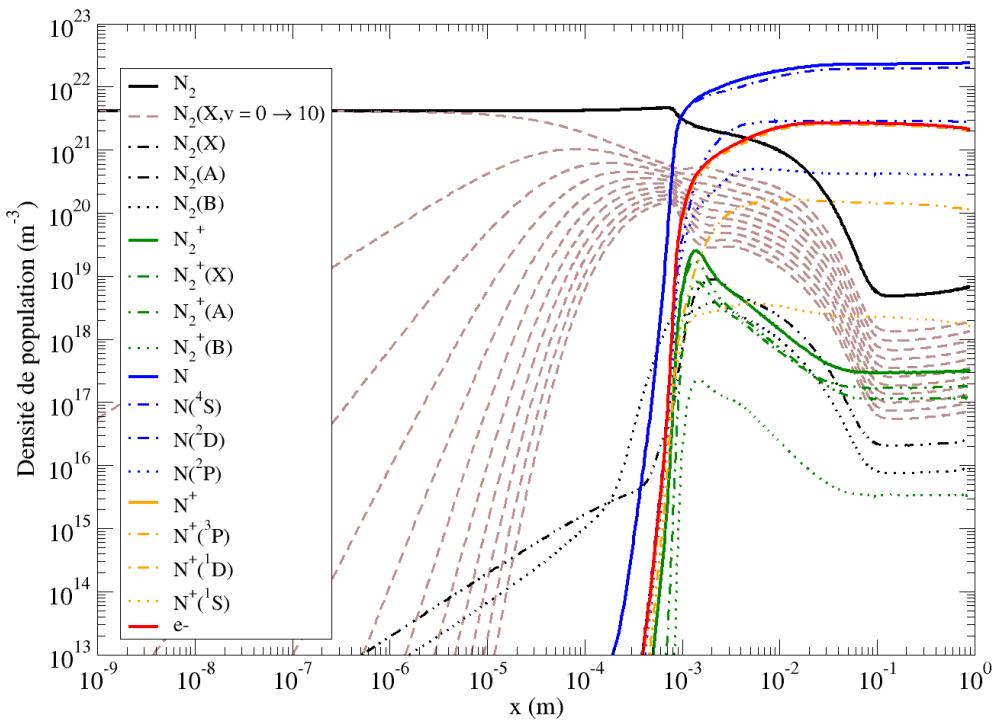


FIGURE III.3.10 – Evolution spatiale post-choc des densités de population des espèces et de certains de leurs états excités dans les conditions d'entrée FIRE II (B).

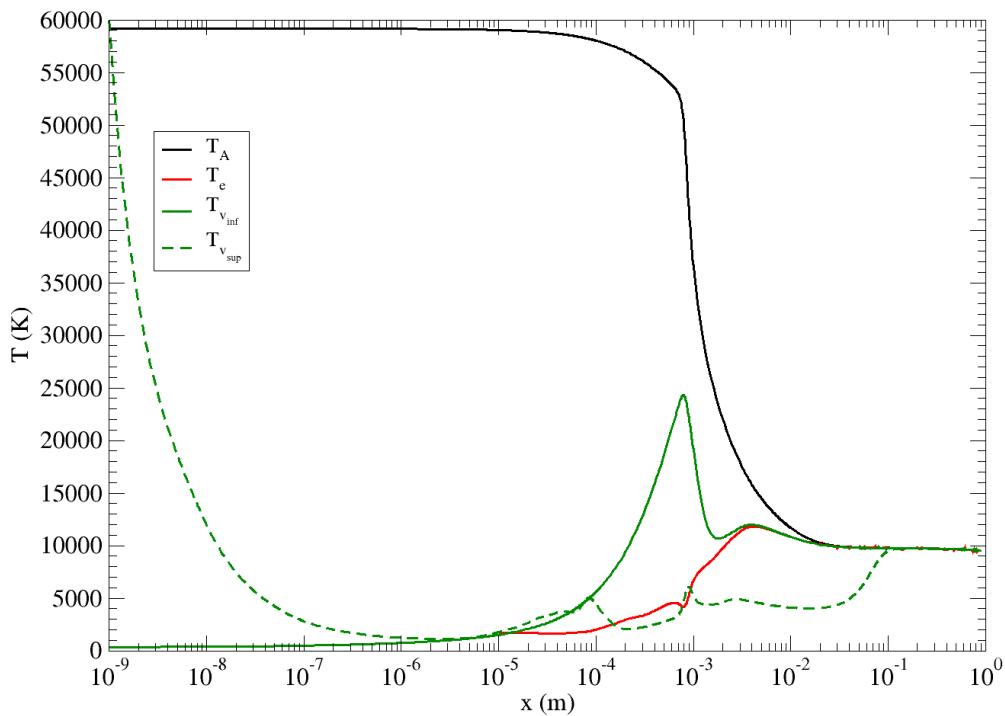


FIGURE III.3.11 – Evolution spatiale des températures T_A , T_e , $T_{v_{inf}}$ et $T_{v_{sup}}$ dans les conditions de la FIGURE III.3.10.

Chapitre III.4

Comparaison entre résultats de CoRaM-N₂ et l'expérience en passage de choc stationnaire

La validation du modèle CR CoRaM-N₂, modèle résultant de la réduction de CoRaM-AIR aux composés azotés, constitue en soi une étude complète et n'a donc pas pu être menée dans le cadre des travaux de thèse relatés dans ce mémoire. Néanmoins, nous avons malgré tout souhaité comparer, pour quelques situations de référence, les résultats calculables à certains résultats expérimentaux en complément des conditions éudiées dans le chapitre précédent, pour des nombres de Mach inférieurs à 21.

Les situations de référence en question ont été étudiées il y a une cinquantaine d'années pour les plus anciennes, à une époque où des études expérimentales étaient menées afin de déterminer des taux globaux de dissociation de N₂. Ils n'ont donc trait qu'à des paramètres d'ensemble du plasma et ne mentionnent pas de résultats portant sur la dynamique des états excités. Nous avons concentré notre attention sur les travaux suivants :

- Appleton *et al.* [7]
- Cary [46] et Byron [41]
- Kewley and Hornung [92]
- Hanson and Baganoff [80]

Dans la suite de ce chapitre, nous passons en revue les travaux en question et comparons les résultats acquis à ceux prédits par l'approche développée dans la partie III.

III.4.1 Travaux de Appleton *et al.* [7]

Parmi les travaux expérimentaux de référence consacrés à la dissociation de N₂ en tube à choc figurent ceux d'Appleton *et al.* publiés dans **The Journal of Chemical Physics** en 1968. Les auteurs étudient la dissociation de l'azote derrière l'onde de choc réfléchie au fond du dispositif dans un mélange avec l'argon dans différentes conditions afin d'en déduire des taux globaux. L'article en question est particulièrement intéressant car y est reproduite la **Fig.3** donnant en fonction de l'inverse de la température la vitesse

de dissociation normalisée

$$v_d = \frac{1}{[N_2][M]} \frac{d[N]}{dt} \quad (\text{III.4.1})$$

pour différentes richesses ρ_{N_2} en N₂ où [M] est la concentration totale¹. Ces informations sont fournies (α) “au départ”, c'est-à-dire dans l'immédiat voisinage du front de choc, à une distance qui n'excède pas $x_{lab} = 1$ mm dans le référentiel du laboratoire en raison du fait que le calcul de (III.4.1) nécessite la détermination d'un gradient et (β) dans la zone de relaxation derrière l'onde réfléchie sur plusieurs centimètres [6]. On trouvera les informations (α) sous la forme de symboles qui caractérisent la richesse ρ_{N_2} et les informations (β) sous la forme des courbes A, B et C pour une richesse $\rho_{N_2} = 10\%$ pour différentes conditions de choc. Cette figure est intégralement reproduite en III.4.1.

L'analyse de ces résultats expérimentaux conduite par Appleton *et al.* repose sur les deux hypothèses suivantes :

1. “au départ”, la densité en N est nulle, puisque la dissociation n'a pas encore débuté,
2. la richesse en N₂ est sans effet sur la vitesse de dissociation initiale.

La première hypothèse est une hypothèse “de bon sens” alors que la seconde est justifiée par la faible dispersion des points autour de la droite d'interpolation apparaissant sur la figure. Admettant ces deux hypothèses, Appleton *et al.* posent alors très logiquement que la vitesse de dissociation définie comme

$$v_d = 2 \left(k_{d,\text{Ar}} \frac{[\text{Ar}]}{[M]} + k_{d,N_2} \frac{[N_2]}{[M]} + k_{d,\text{N}} \frac{[N]}{[M]} \right) \quad (\text{III.4.2})$$

vaut “au départ”

$$v_{d,0} = 2 \left(k_{d,\text{Ar}} \frac{[\text{Ar}]}{[\text{Ar}] + [N_2]} + k_{d,N_2} \frac{[N_2]}{[\text{Ar}] + [N_2]} \right)_0 \quad (\text{III.4.3})$$

car [M] = [Ar] + [N₂]. Puisque $\rho_{N_2} = [N_2]/[\text{Ar}]$, on peut très facilement calculer la dérivée partielle

$$\frac{\partial v_{d,0}}{\partial \rho_{N_2}} = \frac{2}{(1 + \rho_{N_2})^2} (k_{d,N_2} - k_{d,\text{Ar}}) \quad (\text{III.4.4})$$

La très faible dispersion des points autour de la droite de la FIGURE III.4.1 suggère que la dérivée partielle précédente est nulle, ce qui conduit à $k_{d,N_2} = k_{d,\text{Ar}}$. La suite du traitement conduit à l'estimation du dernier taux global $k_{d,\text{N}}$. Les trois taux globaux k_{d,N_2} , $k_{d,\text{N}}$ et $k_{d,\text{Ar}}$ ainsi obtenus sont distribués sur un ordre de grandeur.

Les résultats obtenus par Appleton *et al.* concernant les taux globaux sont éloignés de ceux que nous avons obtenus par notre approche thermodynamique développée dans le chapitre IV.2 et basée sur la reproduction du déséquilibre en volume fermé. Ce désaccord pourrait être imputé à l'état quasi stationnaire requis par la définition thermodynamique

1. Le temps t figurant dans l'équation (III.4.1) est celui mesuré dans un référentiel Lagrangien.

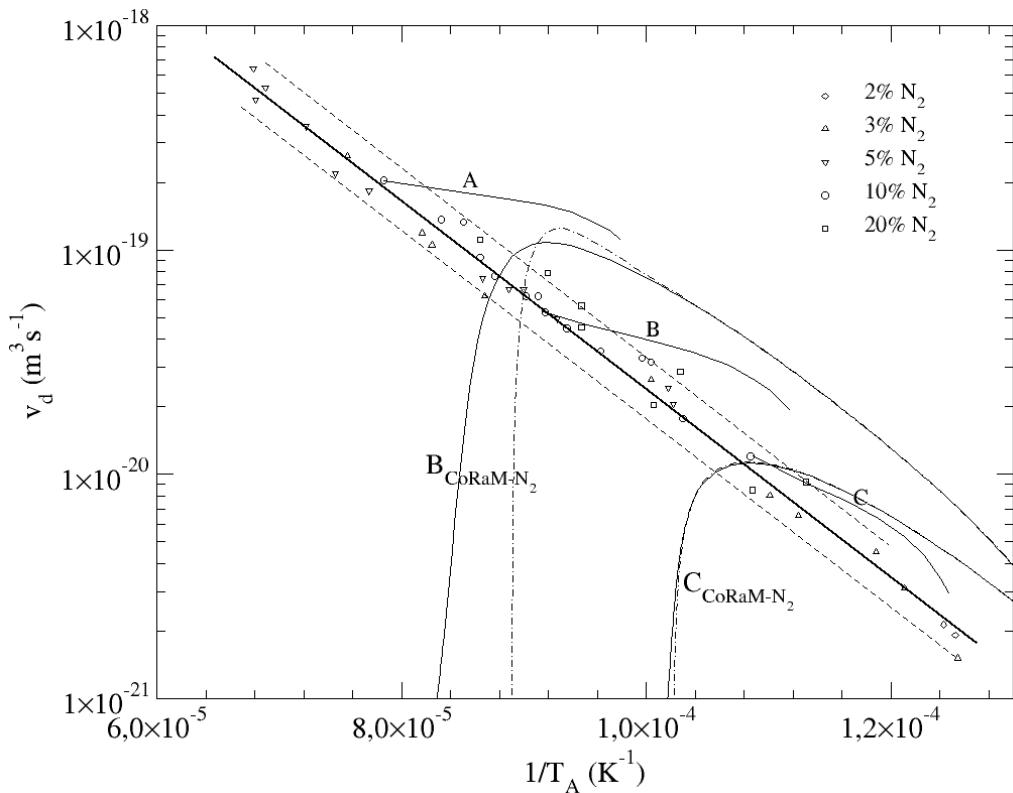


FIGURE III.4.1 – **Fig.3** de l’article d’Appleton *et al.* consacré à la détermination expérimentale du taux global de dissociation de N₂ en tube à choc dans l’argon. Les symboles représentent les vitesses de dissociation obtenues “au départ” (dans l’immédiat voisinage du front de choc) pour différentes richesses et les courbes A, B ($\mathcal{M}_1 = 16$, $p_1 = 1200$ Pa, $T_{A1} = 295$ K) et C ($\mathcal{M}_1 = 14,5$, $p_1 = 3000$ Pa, $T_{A1} = 295$ K) l’évolution de la vitesse de dissociation dans la zone de relaxation derrière le front de choc pour une richesse de 10% en N₂. Les courbes B_{CoRaM-N₂} et C_{CoRaM-N₂} correspondent au résultat de l’application de CoRaM-N₂ dans les conditions d’Appleton *et al.* sans argon dans les mêmes conditions du point de vue nombre de Mach : en traits continus avec les processus élémentaires de dissociation par impact de N₂, en points-tirets, sans ces processus élémentaires.

d’un taux global, état quasi stationnaire qui n’est peut-être pas réalisé expérimentalement (point (2) de la page 244). Dans l’hypothèse où cet état ne serait pas réalisé, les taux globaux mesurés seraient alors des taux effectifs uniquement relatifs aux conditions particulières dans lesquelles ils auraient été déterminés et qu’il ne serait donc pas justifié d’utiliser dans n’importe quelles conditions. Cela changerait fondamentalement la portée de leur détermination et de leur application à d’autres situations physiques. Disposant d’un code complet de passage de choc utilisant le modèle CR CoRaM-N₂, nous avons donc eu l’idée de reproduire les expériences d’Appleton *et al.* dans l’Azote pur et constater les différences portant sur la vitesse de dissociation (III.4.1) afin de permettre une analyse plus détaillée.

Les expériences d’Appleton *et al.* ont été réalisées dans l’Argon avec une proportion variable de N₂. Ne disposant pas des données de base concernant les processus où l’argon est partenaire de collision, nos calculs ont été réalisés dans l’Azote pur. Ceci ne constitue

pas vraiment un problème dans la mesure où Appleton *et al.* considèrent que l'Argon a une efficacité de dissociation de l'Azote moléculaire $\eta_{\text{Ar}/\text{N}_2} = 0,37$ par rapport à N₂ indépendante de la température.

Les résultats portant sur la vitesse de dissociation issue de la mise en œuvre de CoRaM-N₂ sont intégrés à la FIGURE III.4.1 afin de permettre une comparaison directe. Nous nous intéressons aux courbes

- B_{CoRaM-N₂} relative aux conditions $M_1 = 16$, $p_1 = 1200$ Pa et $T_{A1} = 295$ K et
- C_{CoRaM-N₂} relative aux conditions $M_1 = 14,5$, $p_1 = 3000$ Pa et $T_{A1} = 295$ K

qui correspondent à celles d'Appleton *et al.* La courbe B_{CoRaM-N₂} est supérieure à la courbe B obtenue expérimentalement dans ces conditions tout en étant très proche. Il est intéressant de préciser à quelle distance du front de choc les valeurs de la vitesse de dissociation (III.4.1) sont obtenues. La courbe B_{CoRaM-N₂} atteint la droite d'interpolation vers $x_{lab,1} = 1,5$ mm et son sommet vers $x_{lab,2} = 1,9$ mm dans le référentiel du laboratoire. Rappelons que ceci correspond à peu près aux conditions "initiales" pour Appleton *et al.* En ces positions, les vitesses de dissociation calculées par CoRaM-N₂

$$v_d = 2 \left(k_{d,\text{N}_2} \frac{[\text{N}_2]}{[\text{N}] + [\text{N}_2]} + k_{d,\text{N}} \frac{[\text{N}]}{[\text{N}] + [\text{N}_2]} \right) \quad (\text{III.4.5})$$

sont de $7,2 \cdot 10^{-20}$ m³ s⁻¹ en $x_{lab,1}$ et $1,1 \cdot 10^{-19}$ m³ s⁻¹ en $x_{lab,2}$ alors que l'utilisation des taux globaux dans l'équation (III.4.5) mène à $2,3 \cdot 10^{-20}$ m³ s⁻¹ et $6,8 \cdot 10^{-20}$ m³ s⁻¹ respectivement en $x_{lab,1}$ et $x_{lab,2}$ avec les densités en N et N₂ calculées. Ainsi, l'utilisation des conditions "initiales" n'est pas appropriée pour la détermination des taux globaux. Ces derniers requièrent en effet des temps caractéristiques suffisamment longs.

Les calculs réalisés à nombre de Mach plus faible ($M_1 = 14,5$, $p_1 = 3000$ Pa et $T_{A1} = 295$ K) illustrent les mêmes remarques. Cependant, au sommet de la courbe C_{CoRaM-N₂} qui est remarquablement corrélée aux résultats expérimentaux d'Appleton *et al.*, l'accord entre la vitesse de dissociation obtenue par l'utilisation des taux globaux ($8,1 \cdot 10^{-21}$ m³ s⁻¹) et celle déterminée directement ($1,1 \cdot 10^{-20}$ m³ s⁻¹) est bien meilleur.

Pour illustrer l'importance des collisions dues à N₂ dans le processus de dissociation de l'Azote moléculaire, nous avons réalisé dans les conditions précédentes des courbes B_{CoRaM-N₂} et C_{CoRaM-N₂} le même calcul en rendant ces collisions inopérantes. Les courbes résultantes sont reproduites sur la FIGURE III.4.1. Dans le cas des conditions B, les différences sont modérées dès lors qu'est atteinte l'abscisse $x_{lab,1}$ et absolument négligeables dans le cas des conditions C. La contribution de N₂ à sa propre dissociation est donc très faible. Il n'est en effet pas nécessaire de faire intervenir N₂ dans les processus élémentaires pour permettre une dissociation de l'azote moléculaire conforme à ce qu'Appleton *et al.* ont pu mettre en évidence d'un point de vue expérimental.

N'oublions pas, cependant, que les expériences d'Appleton *et al.* ont été réalisées dans l'Argon. Le fait d'obtenir par CoRaM-N₂ dans les mêmes conditions thermodynamiques des résultats remarquablement corrélés à ceux d'Appleton *et al.* suggèrent que l'Argon joue un rôle très faible dans le processus de dissociation globale comme N₂ en joue un lui-même dans sa propre dissociation. Dans l'analyse de leurs résultats expérimentaux,

Appleton *et al.* avaient d'ailleurs déduit une efficacité faible pour l'Argon par rapport à N₂ ($\eta_{\text{Ar}/\text{N}_2} = 0,37$) et par rapport à N ($\eta_{\text{Ar}/\text{N}} = 0,09$) pour la dissociation de l'Azote moléculaire.

On peut donc conclure cette étude des expériences d'Appleton *et al.* par les points suivants :

1. très près du front de choc, le mélange semble ne pas être dans des conditions quasi stationnaires,
2. vers $\mathcal{M}_1 \approx 15$, $p_1 \approx 2000$ Pa et $T_{A1} \approx 290$ K, la contribution de N₂ à sa propre dissociation est faible.

III.4.2 Travaux de Cary [46] et Byron [41]

D'autres résultats expérimentaux ont été acquis dans N₂ pur un peu avant Appleton *et al.* par Cary à l'aide de méthodes interférométriques. Ces résultats ont été publiés dans **Physics of Fluids** en 1965. Les expériences en question ont été réalisées derrière l'onde de choc en propagation alors que celles d'Appleton *et al.* l'étaient derrière l'onde réfléchie. Les méthodes interférométriques mises en œuvre permettent la détermination des profils de l'indice de réfraction n derrière l'onde de choc reliés à ceux des constituants principaux i par l'équation de Gladstone-Dale

$$n - 1 = \sum_i b_i \rho_i \quad (\text{III.4.6})$$

où b_i est la constante de Gladstone-Dale du constituant i de masse volumique ρ_i . Cary obtient la **Fig.3** reproduite en **FIGURE III.4.2** dans ce mémoire dans les conditions expérimentales du tir n°1 de l'article (correspondant à N₂ pur dans les conditions thermodynamiques $\mathcal{M}_1 = 12,7$, $p_1 = 1380$ Pa et $T_{A1} = 292,1$ K).

Nous avons reproduit les conditions du tir n°1 de Cary à l'aide de CoRaM-N₂ et calculé, dans le référentiel du laboratoire, le profil de l'indice de réfraction à l'aide des constantes de Gladstone-Dale utilisées par Cary ($b_{\text{N}}^{\text{Cary}} = 0,150 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ et $b_{\text{N}_2}^{\text{Cary}} = 0,299 \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$). Le profil résultant pour $n - 1$ est reproduit sur la **FIGURE III.4.2** pour permettre une comparaison directe. On constate que l'accord est assez bon, même si l'écart pour les points $x_{lab} = 3,5 \cdot 10^{-3}$ m et $x_{lab} = 8,2 \cdot 10^{-3}$ m est important. Les calculs ont également été menés sans la dissociation induite par les collisions avec N₂ : le profil obtenu est le même, ce qui signifie que N₂ joue un rôle négligeable dans ces conditions dans le processus de dissociation globale.

Nous avons procédé à une étude bibliographique détaillée des constantes de Gladstone-Dale pour les espèces produites lors du passage d'une onde de choc dans N₂. Ces constantes ne sont pas systématiquement l'objet d'études de sorte qu'on trouve parfois des informations relatives à la polarisabilité électronique dipolaire α_i reliée à la constante de Gladstone-Dale en rapport par l'équation :

$$b_i = 2\pi \frac{\alpha_i}{m_i} \quad (\text{III.4.7})$$

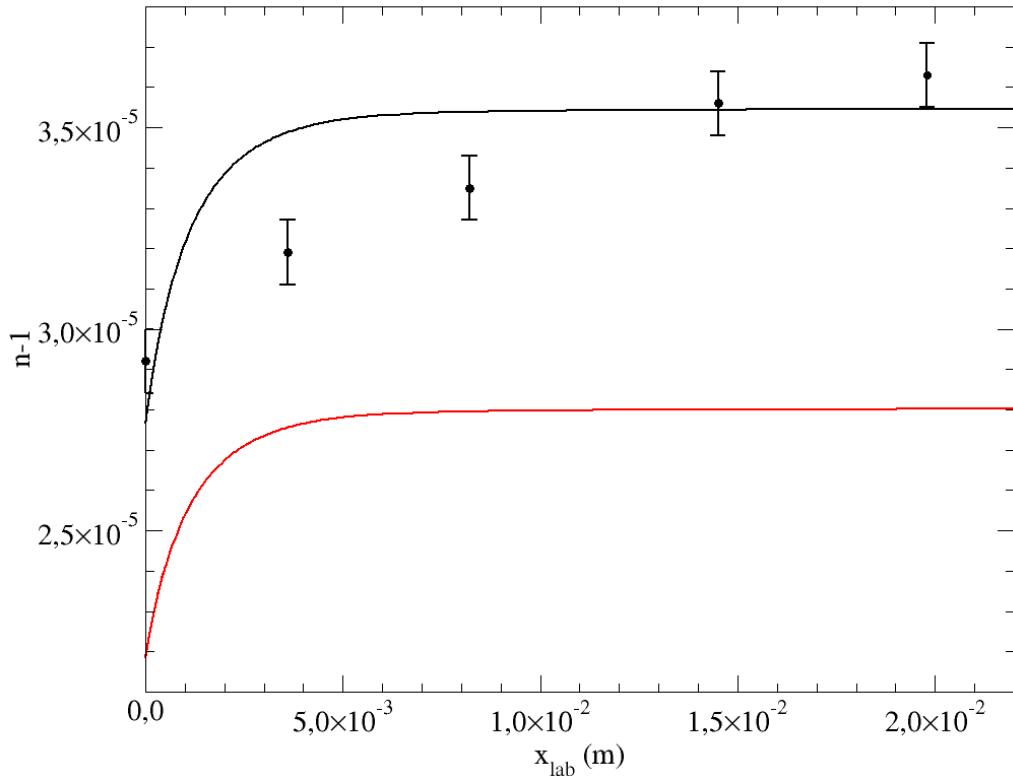


FIGURE III.4.2 – **Fig.3** de l'article de Cary [46] consacré à la détermination expérimentale du taux global de dissociation de N₂ en tube à choc montrant l'évolution de $n - 1$ en fonction de x_{lab} où n est l'indice de réfraction et x_{lab} la position par rapport au choc dans le référentiel du laboratoire. Les résultats expérimentaux de Cary (tir n°1 de l'article réalisé dans N₂ pur dans les conditions $\mathcal{M}_1 = 12,7$, $p_1 = 1380$ Pa et $T_{A1} = 292,1$ K) correspondent aux points noirs. Les barres d'incertitude sont reproduites. La courbe continue noire correspond aux résultats de CoRaM-N₂ dans les mêmes conditions avec les constantes de Gladstone-Dale mentionnées par Byron et utilisées par Cary, et la courbe continue rouge avec les constantes de Gladstone-Dale rassemblées dans la TABLE III.4.1. Les calculs réalisés sans la dissociation induite par les collisions avec N₂ (cf. FIGURE III.4.1) se confondent avec la courbe noire.

où m_i est la masse de la particule concernée. Le croisement des travaux de Alpher and White [3], Ben-Dor [17], Hibbert *et al.* [83], Kharitonov *et al.* [93], et Wettlaufer and Glass [183] permettent d'établir la TABLE III.4.1.

Il est intéressant de comparer ces données et celles utilisées par Cary. Les différences sont très importantes. Les constantes sont mutuellement dans une relation d'ordre inversé. A partir des profils déterminés par CoRaM-N₂, le calcul de la distribution de $n - 1$ va donc mener à des différences importantes par rapport à ce qu'obtient Cary si l'on utilise les données de la TABLE III.4.1. On le constate aisément sur la FIGURE III.4.2 où la courbe en rapport est largement située sous les points expérimentaux.

Les constantes de Gladstone-Dale adoptées par Cary sont reprises par Byron [41] dans sa propre étude expérimentale où la propagation d'ondes de choc dans N₂ pur et

Espèce i	b_i ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)	b_i^{Cary} ($\text{m}^3 \text{kg}^{-1}$)
N_2	$0,238 \cdot 10^{-3}$	$0,299 \cdot 10^{-3}$
N	$0,305 \cdot 10^{-3}$	$0,191 \cdot 10^{-3}$
N_2^+	$0,195 \cdot 10^{-3}$	0
N^+	$0,146 \cdot 10^{-3}$	0
e^-	$-\frac{e^2}{8\pi^2\epsilon_0 c^2 m_e^2} \lambda^2$	0

TABLE III.4.1 – Constantes de Gladstone-Dale b_i (références [3, 17, 83, 93, 183]) des espèces produites par une onde de choc dans N_2 comparées à celles notées b_i^{Cary} utilisées par Cary [46]. λ est la longueur d'onde du rayonnement pour laquelle l'indice de réfraction du mélange est n .

des mélanges $\text{N}_2\text{-Ar}$ est étudiée. Notons que la constante de Gladstone-Dale de l'Argon utilisée par Byron est de $0,282 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ alors que les données les plus récentes montrent que cette valeur est de $0,152 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3 \text{ kg}^{-1}$ [68]. Ces grandes disparités du point de vue des constantes de Gladstone-Dale conduisent à devoir remettre en cause les taux globaux de dissociation de N_2 par impact de N et de N_2 mis en évidence par Byron et Cary. La concordance relativement satisfaisante obtenue entre la courbe noire et les points expérimentaux de la FIGURE III.4.2 pousse à conclure que les résultats obtenus par CoRaM- N_2 peuvent rendre compte des résultats expérimentaux.

On peut conclure cette étude des expériences de Cary et Byron par les points suivants :

1. les constantes de Gladstone-Dale utilisées par ces auteurs ne sont pas les bonnes, ce qui conduit à remettre en cause leur estimation des taux globaux de dissociation de N_2 ,
2. les évolutions obtenues par CoRaM- N_2 dans leurs conditions $\mathcal{M}_1 \approx 13$, $p_1 \approx 1400 \text{ Pa}$ et $T_{A1} \approx 290 \text{ K}$ sont compatibles avec leurs résultats expérimentaux.

III.4.3 Travaux de Kewley and Hornung [92]

Les travaux de Kewley and Hornung ont été publiés en 1974 dans **Chemical Physics Letters**. Ces travaux, réalisés dans N_2 pur, concernent la propagation d'ondes de choc à des niveaux de nombres de Mach assez différents de ceux de Byron et Cary pour lesquels \mathcal{M}_1 ne dépasse pas 13,5. Les points de fonctionnement étudiés par Kewley and Hornung embrassent l'intervalle $13,6 \leq \mathcal{M}_1 \leq 20,7$. Une méthode interférométrique est ici encore mise en œuvre pour déterminer les propriétés de l'écoulement après l'onde de choc. Les auteurs reportent l'évolution du décalage adimensionné noté f du système de franges en fonction de la position mesurée par rapport à l'onde de choc dans son référentiel. f est le rapport entre le décalage géométrique du système de franges induit par le passage de l'onde et l'interfrange :

$$f = (n - n_\infty) \frac{D}{\lambda} \quad (\text{III.4.8})$$

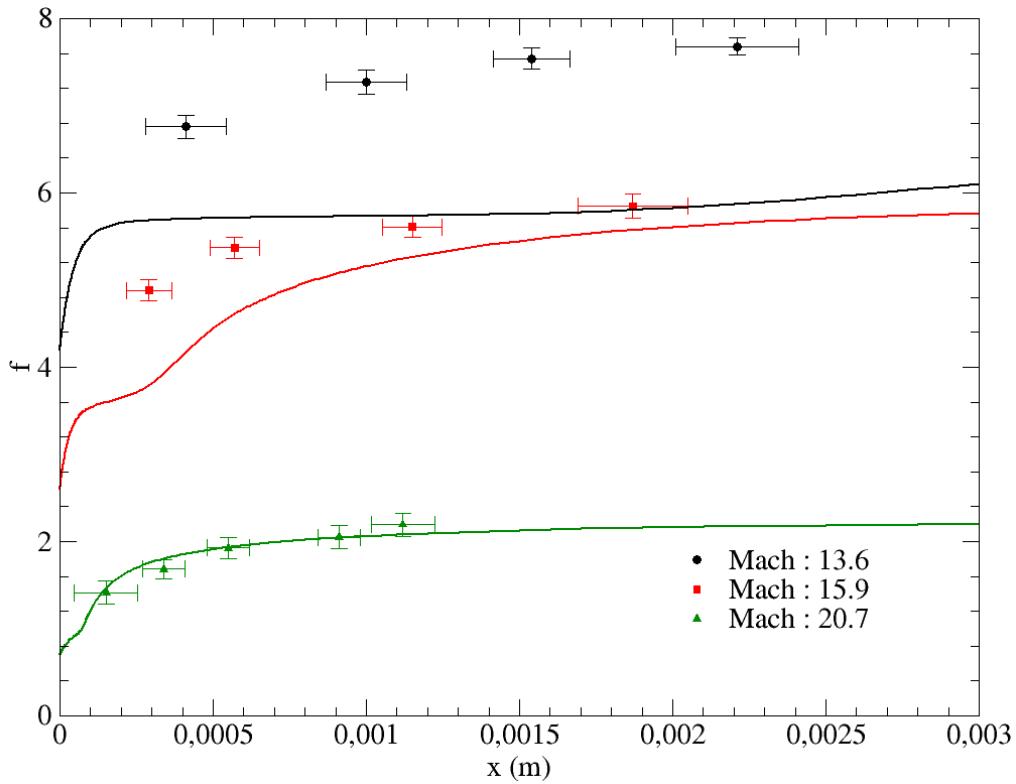


FIGURE III.4.3 – **Fig.3** de l'article de Kewley and Hornung [92] consacré à la détermination expérimentale du taux global de dissociation de N₂ en tube à choc montrant l'évolution du décalage du système de franges adimensionné [cf. équation (III.4.8)] en fonction de x mesurée dans le référentiel de l'onde de choc. Les trois nombres de Mach indiqués correspondent aux conditions $\mathcal{M}_1 = 13,6$, $p_1 = 4133$ Pa et $T_{A1} = 300$ K, $\mathcal{M}_1 = 15,9$, $p_1 = 2533$ Pa et $T_{A1} = 300$ K et $\mathcal{M}_1 = 20,7$, $p_1 = 667$ Pa et $T_{A1} = 300$ K. Les rectangles d'incertitude sont reproduits. Les courbes correspondent aux résultats de CoRaM-N₂.

où D est le diamètre du tube à choc, λ la longueur d'onde du rayonnement utilisé pour produire le système de franges et n_∞ l'indice de réfraction dans le gaz non encore modifié par le passage de l'onde de choc. La FIGURE III.4.3 reproduit les points expérimentaux reportés dans la **Fig.3** de l'article de Kewley and Hornung pour les trois conditions expérimentales étudiées.

Nous avons calculé les profils attendus dans ces conditions par CoRaM-N₂ à l'aide des constantes de Gladstone-Dale de la TABLE III.4.1 en renonçant à considérer celles de Byron et Cary du fait de la discussion de la section précédente. Les résultats obtenus sont intégrés à la FIGURE III.4.3. Ces résultats sont remarquablement proches de ceux de Kewley and Hornung à haut nombre de Mach et semblent s'en éloigner à mesure que \mathcal{M}_1 diminue. Ces résultats conduisent aux conclusions suivantes :

- le très bon accord obtenu pour le cas $\mathcal{M}_1 = 20,7$ justifie l'emploi des constantes de Gladstone-Dale résultant de la comparaison entre les valeurs citées dans les références [3, 17, 83, 93, 183] de la TABLE III.4.1 : dans le cas où celles de Cary sont utilisées, on ne réussit pas à obtenir un accord aussi bon pour les trois conditions

- $\mathcal{M}_1 = 13, 6, 15, 9$ et $20, 7$ étudiées,
- plus le nombre de Mach est faible et plus la dissociation s'opère lentement avec une influence importante des collisions inélastiques par impact de N_2 : si les taux élémentaires d'excitation et de dissociation par impact de N_2 sont sous-évalués, un retard à la dissociation peut être calculé, ce qui conduit à une sous-estimation des valeurs de f .

On peut donc conclure cette étude des expériences de Kewley and Hornung par les points suivants :

- l'influence des collisions inélastiques dues à N_2 dans sa propre dissociation est sous-évaluée par CoRaM- N_2 dans les conditions $\mathcal{M}_1 < 16$, $p_1 > 2500$ Pa et $T_{A1} \approx 300$ K,
- les évolutions obtenues par CoRaM- N_2 dans les conditions $\mathcal{M}_1 \approx 20$, $p_1 \approx 700$ Pa et $T_{A1} \approx 300$ K sont compatibles avec les résultats expérimentaux.

III.4.4 Travaux de Hanson and Baganoff [80]

Les travaux de Hanson and Baganoff ont été publiés dans l'**AIAA Journal** en 1972. Le but de ces travaux était de déterminer expérimentalement les taux globaux de dissociation de N_2 par impact de N_2 et de N en mesurant l'évolution de la pression $p(t)$ derrière l'onde de choc (où t est mesuré dans le laboratoire) dans différentes conditions du point de vue nombre de Mach. Les trois conditions retenues ($\mathcal{M}_1 = 12, 8$, $p_1 = 680$ Pa et $T_{A1} = 298$ K ; $\mathcal{M}_1 = 15, 3$, $p_1 = 280$ Pa et $T_{A1} = 298$ K ; $\mathcal{M}_1 = 20, 2$, $p_1 = 71$ Pa et $T_{A1} = 298$ K) sont proches des précédentes. Sans préciser les valeurs de la pression p_∞ lorsque la relaxation est achevée, les auteurs donnent l'évolution du rapport $p(t)/p_\infty$. Cette évolution est assez semblable d'un cas expérimental à l'autre de sorte que nous avons choisi de ne présenter que celui correspondant à $\mathcal{M}_1 = 15, 3$, $p_1 = 280$ Pa et $T_{A1} = 298$ K (nous avons reproduit la **Fig.4** de l'article de Hanson and Baganoff en **FIGURE III.4.4**). La similarité obtenue dans les profils par Hanson and Baganoff souligne le peu de sensibilité du rapport $p(t)/p_\infty$ vis-à-vis des conditions expérimentales : il aurait en fait mieux valu étudier les profils de pression absolue. Ces profils n'ayant pas été reproduits dans l'article [80], nous nous contenterons d'effectuer des comparaisons sur le profil $p(t)/p_\infty$.

La **FIGURE III.4.4** illustre les résultats obtenus. On peut constater que la pression juste derrière le front de choc (donc à $t = 0$) est assez différente de la pression obtenue à l'équilibre. Celle-ci ne nécessite qu'environ $6 \mu\text{s}$ pour être atteinte. Selon les auteurs, la précision du rapport $p(t)/p_\infty$ obtenu expérimentalement est de l'ordre de 3 % et tient principalement à la détermination de la vitesse du front de choc dans le référentiel du laboratoire et à la réponse des jauge de pression utilisées.

Les résultats obtenus par la mise en œuvre de CoRaM- N_2 dans les mêmes conditions $\mathcal{M}_1 = 15, 3$, $p_1 = 280$ Pa et $T_{A1} = 298$ K sont reproduits sur la **FIGURE III.4.4**. On constate des différences, notamment autour de $t = 0$. D'autre part, l'équilibre n'est pas encore atteint à $t = 6 \mu\text{s}$ alors qu'il l'est expérimentalement.

Les différences entre les résultats obtenus expérimentalement et ceux calculés à l'aide

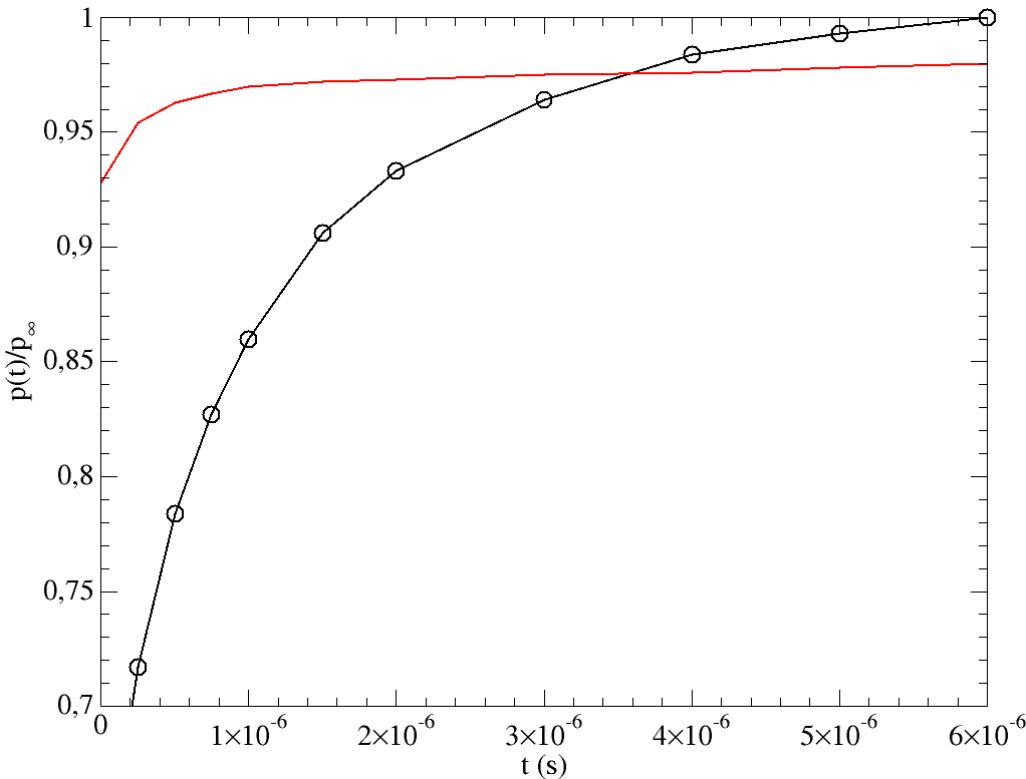


FIGURE III.4.4 – **Fig.4** de l'article de Hanson and Baganoff [80] consacré à la détermination expérimentale du taux global de dissociation de N₂ en tube à choc montrant l'évolution de la pression derrière l'onde de choc $p(t)$ divisée par la pression une fois l'équilibre post-shock atteint p_∞ . La courbe noire reproduite de l'article correspond aux conditions $\mathcal{M}_1 = 15,3$, $p_1 = 280$ Pa et $T_{A1} = 298$ K. La courbe rouge est le résultat obtenu à l'aide de CoRaM-N₂ dans les mêmes conditions.

de CoRaM-N₂ paraissent importantes. Elles doivent cependant être nuancées. En effet :

- les calculs avec CoRaM-N₂ sont réalisés dans l'hypothèse de Rankine-Hugoniot où le choc est considéré comme une discontinuité : la pression subit elle aussi une discontinuité en adoptant juste derrière le front de choc une valeur inférieure mais proche de sa valeur à l'équilibre. Dans la réalité, le front de choc présente toujours une certaine “épaisseur” où la pression et la température évoluent de manière très rapide, mais tout de même progressive. La comparaison des profils de pression autour de $t = 0$ présente donc une limite tenant aux modalités des calculs que nous avons réalisés,
- la précision des 3 % indiquée par les auteurs permet aux résultats expérimentaux et calculés d'être en accord dès $t = 3 \mu\text{s}$, soit sur 50 % de la durée étudiée par Hanson and Baganoff.

La comparaison à laquelle nous venons de procéder illustre le manque de pertinence des résultats choisis par les auteurs pour déterminer les taux globaux de dissociation. Elle illustre également la limite des calculs que nous pouvons réaliser dans le cadre de l'hypothèse de Rankine-Hugoniot dans le but d'une comparaison avec l'expérience. A ce titre, l'implémentation du modèle CR CoRaM-N₂ dans un code de “shock-capturing”, où

le front de choc est résolu, s'avèrerait particulièrement pertinent.

Les expériences, dont nous venons d'analyser une partie des résultats, ont été menées dans le but de déterminer les taux globaux de dissociation de N_2 et leur variation vis-à-vis de la température cinétique des lourds T_A . Disposant des données de base permettant de rendre compte de manière détaillée du mécanisme de peuplement progressif des états vibrationnels et de la dissociation qui en résulte, nous avons souhaité savoir à quelles valeurs des taux globaux de dissociation ces données peuvent conduire. La méthode permettant de déterminer ces taux globaux étant générale, nous avons alors mené une étude semblable concernant l'ionisation globale des atomes par impact électronique. La démarche adoptée a de plus été appliquée aux recombinaisons atomes → molécules puisqu'elle est basée sur la thermodynamique des phénomènes irréversibles. Les méthodes employées et les résultats obtenus font l'objet de la partie IV.

Quatrième partie

Réduction du modèle collisionnel-radiatif : calcul de taux globaux de réaction

Chapitre IV.1

Ionisation et recombinaison du Carbone, de l'Azote, de l'Oxygène et de l'Argon par impact électronique

Le calcul des taux globaux de cette partie porte en premier lieu sur l'ionisation et la recombinaison du Carbone, de l'Azote, de l'Oxygène et de l'Argon par impact électronique. Ces taux résultent de la dynamique des états excités résultant des conditions thermodynamiques dans lesquelles ces espèces sont placées. Dans la suite, ces états, les processus élémentaires considérés et la procédure de détermination d'un taux global sont décrits.

IV.1.1 Modèle développé

IV.1.1.a Diagramme d'énergie

Les diagrammes d'énergie du Carbone, de l'Azote, de l'Oxygène et de l'Argon proviennent directement de la base de données du NIST [177]. Tous les niveaux référencés en dessous de la limite d'ionisation sont donc pris en compte. Dans cette étude, les niveaux auto-ionisants ne sont pas considérés.

De manière générale, il est possible d'observer des abaissements de potentiel d'ionisation par écrantage du champ électrique. Cependant, ces effets sont totalement négligeables dans notre cas¹ : les densités électroniques observées sont trop faibles et ne dépassent que très rarement 10^{22} m^{-3} . Le plasma étudié est donc totalement idéal.

Du point de vue des ions C^+ , N^+ , O^+ et Ar^+ , un peu moins des dix premiers niveaux ont été retenus, ce qui correspond à une douzaine d'électrons-volts entre le niveau fondamental de l'ion et le dernier niveau excité. Ceci est suffisant pour les valeurs des températures considérées ($T_e < 20000 \text{ K}$). Les diagrammes d'énergie des quatre atomes sont résumés dans la TABLE IV.1.1.

1. La justification est donnée en section II.1.1 page 38

Atome	C	N	O	Ar
Etat fondamental	$2p^2 \ ^3P_0$	$2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	$2p^4 \ ^3P_2$	$3p^6 \ ^1S_0$
Etats métastables	$2p^2 \ ^3P_1$ (0.00203) $2p^2 \ ^3P_2$ (0.00538) $2p^2 \ ^1D_2$ (1.26373) $2p^2 \ ^1S_0$ (2.68401) $2p^3 \ ^5S_2^o$ (4.18263)	$2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$ (2.38353) $2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$ (2.38461) $2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$ (3.57557) $2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$ (3.57562)	$2p^4 \ ^3P_1$ (0.01962) $2p^4 \ ^3P_0$ (0.02814) $2p^4 \ ^1D_2$ (1.96736) $2p^4 \ ^1S_0$ (4.18975)	$3p^5 \ ^4s \ ^2[3/2]_2^o$ (11.54835) $3p^5 \ ^4s \ ^2[1/2]_0^o$ (11.72316)
Premier état radiatif	$2p \ 3s \ ^3P_0^o$ (7.48039)	$2p^2 \ 3s \ ^4P_{1/2}$ (10.32591)	$2p^3 \ 3s \ ^5S_2^o$ (9.14609)	$3p^5 \ ^4s \ ^2[3/2]_1^o$ (11.62359)
E_{ion}	11.26030	14.53413	13.61805	15.75961
Nombre total de niveaux atomiques	265	251	127	379
Nombre total de niveaux ioniques	8	9	8	7

TABLE IV.1.1 – Caractéristiques principales du diagramme d'énergie des atomes de Carbone, Azote, Oxygène et Argon utilisés pour notre étude. E_{ion} correspond à l'énergie d'ionisation. L'énergie est exprimée en eV.

IV.1.1.b Processus élémentaires, sections efficaces et taux élémentaires

Ecrivons X_m un atome X excité sur un niveau m et X_i^+ l'ion X^+ excité sur un niveau i . Par impact électronique, X_m et X_i^+ peuvent être excités par les processus élémentaires :



De plus, X_m peut être ionisé en X_i^+ selon le processus :



La fonction de distribution des vitesses des électrons étant à l'équilibre de Maxwell-Boltzmann, les taux élémentaires directs sont exprimés de la manière suivante :

$$k_{m \rightarrow n} = \bar{v}_e \int_a^{+\infty} y e^{-y} \sigma(y) dy \quad (\text{IV.1.4})$$

où :

- $\bar{v}_e = \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}}$ correspond à la vitesse d'agitation thermique des électrons,
- σ la section efficace du processus considéré,
- $y = \frac{\epsilon}{k_B T_e}$ l'énergie adimensionnée de l'électron incident,
- a l'énergie minimale adimensionnée de l'électron incident.

En vertu des règles de sélection pour les transitions d'excitation électronique, les processus (IV.1.1), (IV.1.2) et (IV.1.3) sont caractérisés par les différentes sections efficaces

données par Drawin [60]. On trouvera dans la section II.1.2.d page 67 l'expression mathématique de ces sections efficaces. Les taux élémentaires d'excitation qui en résultent prennent une forme analytique et valent :

$$k_{m \rightarrow n}^A = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^A \left(\frac{E_{ion}^H}{E_n - E_m} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{5}{4} \beta^A \right) \left(\frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a) \right) + \frac{\mathcal{E}_1(a)}{a} - G_2(a) \right] \quad (\text{IV.1.5})$$

pour une transition optiquement autorisée,

$$k_{m \rightarrow n}^P = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^P \left(\frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a) \right) \quad (\text{IV.1.6})$$

pour une transition interdite pour cause de parité et

$$k_{m \rightarrow n}^S = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^S (\mathcal{E}_2(a) - \mathcal{E}_4(a)) \quad (\text{IV.1.7})$$

pour une transition interdite pour cause de spin.

Pour l'ionisation, seule une section efficace est proposée par Drawin. La transition est considérée comme étant optiquement autorisée. Le taux élémentaire d'ionisation entre un niveau de l'atome vers un niveau de l'ion est exprimé analytiquement de la manière suivante :

$$k_{m \rightarrow i}^+ = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^+ \left(\frac{E_{ion}^H}{E_i - E_m} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{5}{4} \beta^+ \right) \left(\frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a) \right) + \frac{\mathcal{E}_1(a)}{a} - G_2(a) \right] \quad (\text{IV.1.8})$$

Ces taux élémentaires d'excitation et d'ionisation ont déjà été introduits en section II.1.2.d page 68. Les paramètres associés ont aussi été détaillés.

Les processus élémentaires inverses de (IV.1.1), (IV.1.2) et (IV.1.3) doivent également être pris en compte afin de pouvoir travailler en situation d'ionisation ou de recombinaison et d'obtenir en fin de calcul l'état d'équilibre du mélange étudié. Par impact électronique, X_m et X_i^+ peuvent se désexciter par les processus élémentaires inverses :



De plus, X_i^+ peut se recombiner en X_m selon le processus :



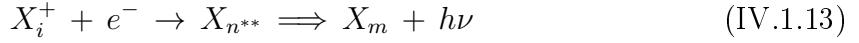
Les taux élémentaires des processus (IV.1.9), (IV.1.10) et (IV.1.11) sont calculés à l'aide des taux directs (IV.1.1), (IV.1.2), (IV.1.3) et des constantes d'équilibre élémentaires de Boltzmann $K_{n,m}^B$ et de Saha $K_{i,m}^S$ exprimées dans la section II.1.2.j page 75.

Du point de vue élémentaire, d'autres processus de recombinaison peuvent se produire. Le premier que nous pouvons citer est la recombinaison radiative :



qui correspond à la capture d'un électron lent par l'ion et émission de rayonnement.

Le second processus de recombinaison correspond à la recombinaison diélectronique. Ce processus est réalisé en deux étapes, d'abord par la capture de l'électron par l'ion sur un niveau auto-ionisant de l'atome puis avec émission de rayonnement :



Bien que ces processus puissent jouer un rôle important sur la cinétique du plasma produit lors d'une entrée atmosphérique, ils ne sont pas pris en compte dans notre étude. Notre objectif est en effet de calculer un taux global d'ionisation et de recombinaison purement collisionnel. Tout phénomène radiatif doit donc être exclu.

Les taux élémentaires directs et inverses ayant été calculés, nous établissons dans la suite les équations pilotant les évolutions temporelles des espèces impliquées.

IV.1.1.c Equation d'évolution d'une espèce sur un niveau électronique

Compte tenu des processus élémentaires pris en compte dans la section précédente, l'évolution temporelle dans un volume V du nombre de particules N_{X_m} de l'atome X sur un niveau m est pilotée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{X_m}}{dt} = & - \sum_{n>m} k_{m \rightarrow n} \left(1 - \frac{[X_n]}{[X_m] K_{n,m}^B} \right) [X_m] n_e \\ & + \sum_{n<m} k_{n \rightarrow m} \left(1 - \frac{[X_m]}{[X_n] K_{m,n}^B} \right) [X_n] n_e \\ & - \sum_i k_{m \rightarrow i}^+ \left(1 - \frac{[X_i^+] n_e}{[X_m] K_{i,m}^S} \right) [X_m] n_e \end{aligned} \quad (\text{IV.1.14})$$

L'évolution temporelle dans ce volume V du nombre de particules $N_{X_i^+}$ de l'ion X^+ sur un niveau i obéit à l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{X_i^+}}{dt} = & - \sum_{j>i} k_{i \rightarrow j} \left(1 - \frac{[X_j^+]}{[X_i^+] K_{j,i}^B} \right) [X_i^+] n_e \\ & + \sum_{j<i} k_{j \rightarrow i} \left(1 - \frac{[X_i^+]}{[X_j^+] K_{i,j}^B} \right) [X_j^+] n_e \\ & + \sum_m k_{m \rightarrow i}^+ \left(1 - \frac{[X_i^+] n_e}{[X_m] K_{i,m}^S} \right) [X_m] n_e \end{aligned} \quad (\text{IV.1.15})$$

Par conséquent, $[X_m] = N_{X_m}/V$ correspond à la densité de population de l'atome. Le volume V est dépendant du temps car pression et température sont maintenues constantes [150].

En sommant sur les niveaux électroniques de l'atome et de l'ion, les variations temporelles du nombre total de particules X et X^+ respectent les équations :

$$\frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = \sum_m \frac{1}{V} \frac{dN_{X_m}}{dt} \quad (\text{IV.1.16})$$

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \sum_i \frac{1}{V} \frac{dN_{X_i^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_{e^-}}{dt} \quad (\text{IV.1.17})$$

Les équations (IV.1.14) (IV.1.15) permettent ainsi d'effectuer des calculs temporels (0D) soit en situation d'ionisation soit en situation de recombinaison. Chaque niveau électronique est associé à une équation différentielle menant ainsi à la résolution d'un système d'équations différentielles ordinaires non-linéaires couplées déjà illustré dans la section II.3.2.a page 108. A partir de ces évolutions, un taux global de réaction peut être déduit. La démarche pour déterminer un taux global peut être décomposée en **5 étapes**. Elles sont décrites dans la section suivante.

IV.1.1.d Procédure de détermination du taux global d'ionisation et de recombinaison

Etape 1. Calcul préalable d'équilibre

Au préalable, nous devons fixer la pression et la température pour effectuer un calcul à l'équilibre du gaz étudié. Par exemple, dans le cas de l'étude de l'ionisation et de la recombinaison de l'oxygène par impact électronique, le calcul d'équilibre est effectué pour un gaz comprenant 3 espèces : O, O⁺ et les électrons. Ce calcul est effectué en exploitant les lois de Dalton (IV.1.18), d'équilibre de Saha (IV.1.19) et l'électroneutralité (IV.1.20) :

$$\frac{p}{k_B T} = [\text{O}]_{eq} + [\text{O}^+]_{eq} + (n_e)_{eq} \quad (\text{IV.1.18})$$

$$\frac{[\text{O}^+]_{eq}[e^-]_{eq}}{[\text{O}]_{eq}} = \frac{2 Z_{\text{O}}^+}{Z_{\text{O}}} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{k_B T}\right) = K_{\text{O}}^S \quad (\text{IV.1.19})$$

$$[\text{O}^+]_{eq} = (n_e)_{eq} \quad (\text{IV.1.20})$$

En combinant ces 3 équations fondamentales, nous obtenons au final :

$$[\text{O}]_{eq} = K_{\text{O}}^S \left(\sqrt{1 + \frac{p}{K_{\text{O}}^S k_B T}} - 1 \right)^2 \quad (\text{IV.1.21})$$

$$[\text{O}^+]_{eq} = (n_e)_{eq} = K_{\text{O}}^S \left(\sqrt{1 + \frac{p}{K_{\text{O}}^S k_B T}} - 1 \right) \quad (\text{IV.1.22})$$

Par exemple, les densités de population à 10⁵ Pa et 10000 K sont les suivantes :

$$[\text{O}]_{eq} = 6,955 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

$$[\text{O}^+]_{eq} = 1,437 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

$$(n_e)_{eq} = 1,437 \cdot 10^{22} \text{ m}^{-3}$$

Etape 2. Conditions initiales de déséquilibre

Pour déséquilibrer le gaz à pression et température choisies, nous devons modifier la valeur des densités de population des différentes espèces tout en respectant l'électroneutralité et la loi de Dalton. La température d'excitation électronique de l'atome ou de l'ion, définie par

$$T_{exc} = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_m} \left(\ln \frac{[X_m]}{g_m} \right) \right]_{lsl}} \quad (\text{IV.1.23})$$

peut aussi être modifiée. *lsl* signifie *least square line*. La température d'excitation est en effet calculée à l'aide d'un graphique de Boltzmann, par la méthode des moindres carrés. A 10^5 Pa et 10000 K, nous fixons par exemple $n_e(t = 0) = 10^{10} \text{ m}^{-3} < (n_e)_{eq}$. Par l'électroneutralité et la loi de Dalton, nous avons donc les conditions initiales de déséquilibre suivantes :

$$[\text{O}](t = 0) = 7,242 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

$$[\text{O}^+](t = 0) = 10^{10} \text{ m}^{-3}$$

$$n_e(t = 0) = 10^{10} \text{ m}^{-3}$$

$$T_{exc}(t = 0) = 6000 \text{ K}$$

Le mélange est donc en déséquilibre d'ionisation puisque la densité électronique initiale choisie est inférieure à celle calculée à l'équilibre. Le gaz, déficitaire en particules chargées, va devoir ainsi créer des ions et des électrons pour retrouver l'état d'équilibre de l'**Etape 1**, comme nous allons le voir dans l'**Etape 3**.

Etape 3. Evolution instationnaire du gaz étudié

Dans le cas où $n_e(t = 0) < (n_e)_{eq}$, comme dans l'exemple ci-dessus, les électrons produits sont donc issus de l'ionisation des différents niveaux électroniques de l'atome X . Le nombre total d'atomes X va ainsi diminuer pendant que celui des ions X^+ va augmenter. Cette situation d'ionisation peut être représentée globalement par la réaction :



où k_i représente le taux global d'ionisation. Le taux global est donc directement lié à la dynamique des niveaux excités par l'intermédiaire des processus élémentaires. La variation par unité de temps du nombre d'atomes X et du nombre d'ions X^+ placés dans V respecte alors l'équation :

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = k_i [X] n_e \quad (\text{IV.1.25})$$

Si la densité électronique initialement choisie est telle que $n_e(t = 0) > (n_e)_{eq}$, le cas

contraire est observé : nous sommes en situation de recombinaison. L'excès d'électrons dans le gaz conduit à des taux élevés pour les processus élémentaires de désexcitation et de recombinaison. Le gaz a donc globalement tendance à se recombiner, le nombre d'électrons et d'ions dans le volume V diminue alors que le nombre d'atomes augmente. Cette situation de recombinaison peut être représentée globalement par :



où k_r est le taux global de recombinaison. La variation par unité de temps du nombre d'atomes X et du nombre d'ions X^+ placés dans V vaut alors :

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = -k_r [X^+] n_e^2 \quad (\text{IV.1.27})$$

Les calculs effectués dans cette section sont réalisés à très basse pression afin de montrer clairement la dynamique temporelle sous-jacente et l'apparition d'un état particulier appelé état quasi stationnaire (QSS). Nous verrons par la suite l'importance de cet état.

Pour une pression $p = 10^{-3}$ Pa et une température $T_e = 6000$ K, la FIGURE IV.1.1 illustre une évolution typique des densités de population des niveaux électroniques excités de l'Oxygène pour une situation d'ionisation. Nous avons fixé $n_e(t=0) < (n_e)_{eq}$ et la température d'excitation égale à la température cinétique du gaz, soit 6000 K. Durant cette évolution temporelle, trois phases successives peuvent être observées :

- *Relaxation* : De $t = 0$ à $t \approx \tau_{QSS} = 8.10^3$ s, les niveaux électroniques se relaxent en fonction des conditions initiales choisies. L'absence d'électrons par rapport à l'équilibre conduit au pompage de l'état fondamental et des états excités : leur densité est donc en train de diminuer. En revanche, la densité des électrons et celle des états de l'ion augmentent.
- *Etat quasi stationnaire* : Entre $t \approx \tau_{QSS} = 8.10^3$ s et $t \approx 2.10^6$ s, les niveaux électroniques excités atteignent un état particulier appelé état quasi stationnaire. La densité de ces états ne varie plus pendant cette période. Néanmoins, la valeur des densités des niveaux excités est différente de celle obtenue à l'équilibre final : dans le cas de cette situation d'ionisation, nous obtenons des densités plus faibles par rapport à l'équilibre. La sous-population des états excités est due à la faible valeur de la densité électronique choisie par rapport à $(n_e)_{eq}$. Durant cette phase, la densité électronique et la densité des ions continuent d'augmenter. Si une situation de recombinaison était étudiée, le cas contraire serait observé : les densités de population des états excités seraient plus fortes que celles obtenues à l'équilibre. Nous verrons dans l'**Etape 4** que l'identification de cet état quasi stationnaire est primordiale pour la détermination du taux global de réaction.
- *Etat final d'équilibre* : Quand la densité électronique atteint une valeur proche de $(n_e)_{eq}$, les processus élémentaires de recombinaison jouent un rôle très important : les densités de population des niveaux atomiques, proche de la limite d'ionisation, augmentent. Pendant cette phase, la densité électronique n_e est suffisamment élevée pour induire une diminution conséquente de la densité de l'état fondamental et des premiers niveaux excités. A $t > 6.10^6$ s, la composition du mélange ne varie plus en fonction du temps, chaque densité de population est égale à celle correspondant à l'équilibre calculé initialement dans l'**Etape 1**.

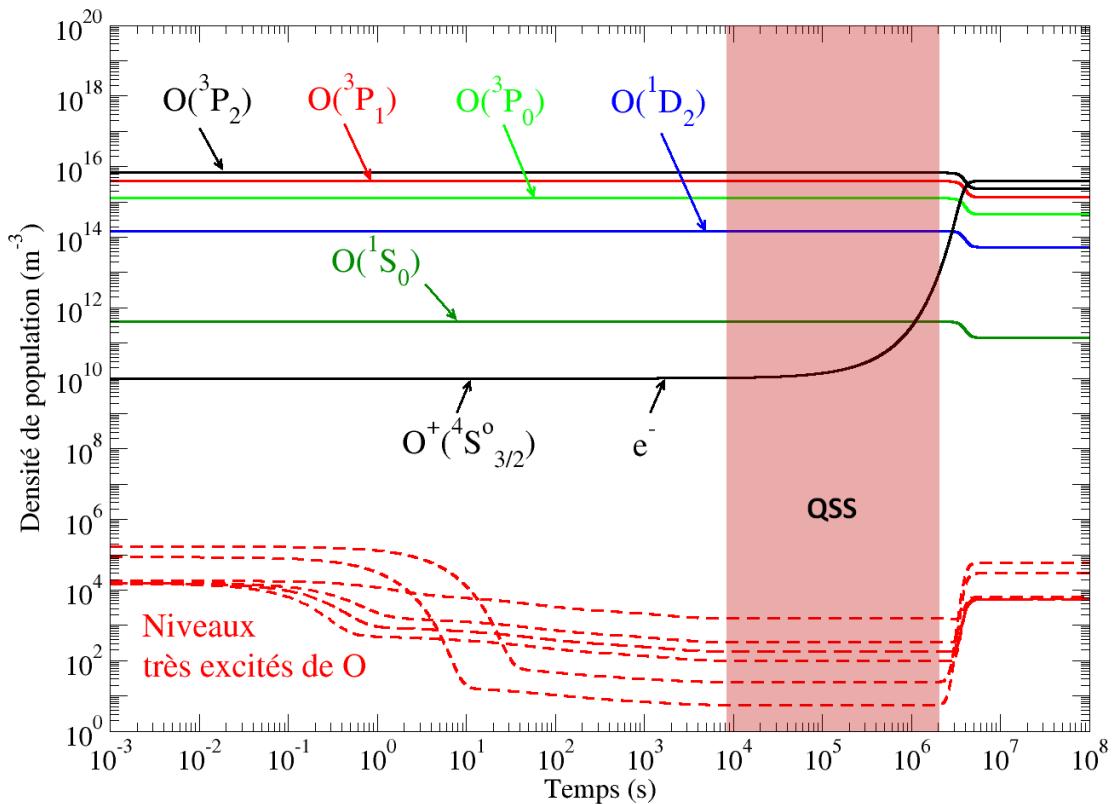


FIGURE IV.1.1 – Evolution temporelle pour une situation d’ionisation des densités de population de l’état fondamental (3P_2), des états métastables (3P_1 à 1S_0) et des états très excités de l’Oxygène à $T_e = 6000$ K et $p = 10^{-3}$ Pa. p et T_e sont constants pendant le calcul. La température initiale d’excitation définie par l’équation (IV.1.23) est telle que $T_{exc} = 6000$ K, la densité électronique initiale est égale à 10^{10} m $^{-3}$. Les trois phases successives sont observées : (1) la relaxation quand $0 < t < \tau_{QSS} = 8.10^3$ s, (2) l’état quasi stationnaire quand $\tau_{QSS} = 8.10^3$ s $< t < 2.10^6$ s (illustré par la zone grisée), (3) l’état d’équilibre final quand $t > 2.10^6$ s.

Etape 4. Détermination du taux global de d’ionisation et de recombinaison

L’équation (IV.1.25) peut être réécrite en terme de densité sous la forme :

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_i [X] n_e - \frac{[X]}{V} \frac{dV}{dt}$$

Pour déterminer le taux global d’ionisation k_i , nous devons tracer en fonction du temps le paramètre k_i^* , défini par :

$$k_i^*(t, T_e) = -\frac{1}{[X] n_e} \left(\frac{d[X]}{dt} + \frac{[X]}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{IV.1.28})$$

Les électrons étant les seuls partenaires de collision, k_i^* est donc une fonction dépendant de la température électronique.

La FIGURE IV.1.2 montre l’évolution du paramètre k_i^* dans les mêmes conditions que la FIGURE IV.1.1. Les trois phases discutées précédemment sont une nouvelle fois observées, en particulier l’état quasi stationnaire où le paramètre k_i^* n’est plus dépendant du

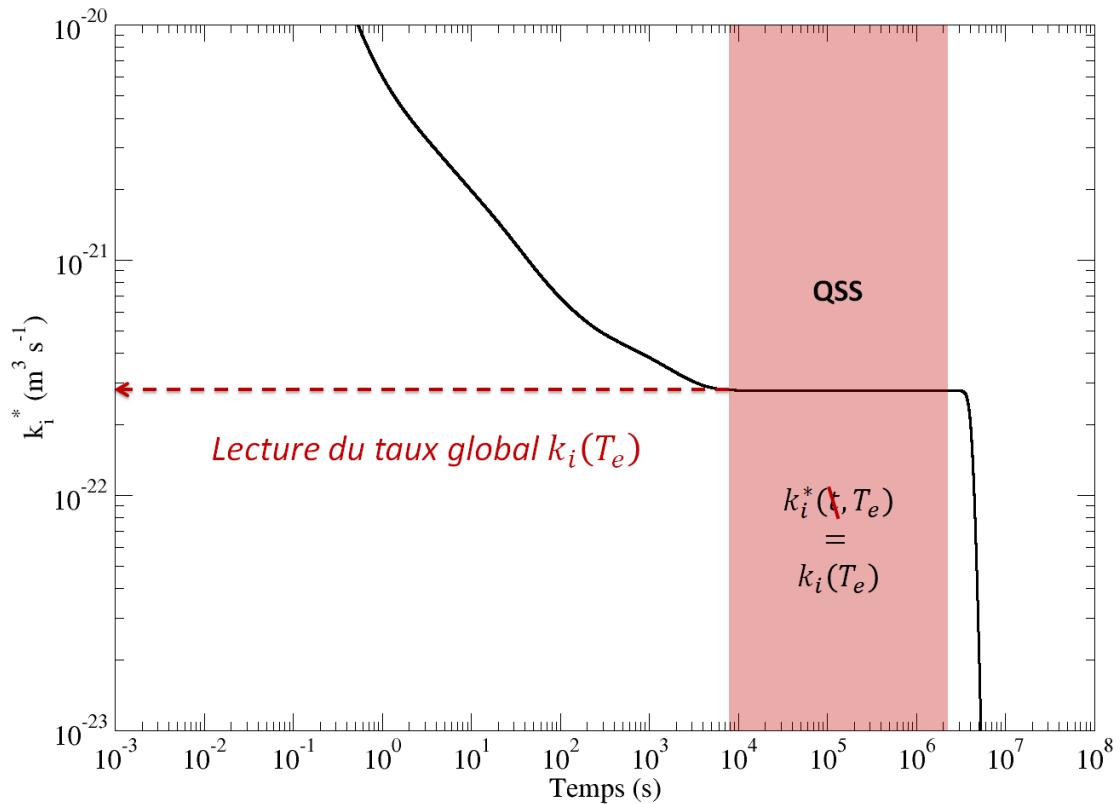


FIGURE IV.1.2 – Evolution temporelle du paramètre k_i^* définie par l'équation (IV.1.28) pour $T_e = 6000$ K, $p = 10^{-3}$ Pa pour l'Oxygène. Les conditions $n_e(t = 0) = 10^{10} \text{ m}^{-3}$, $T_{exc}(t = 0) = 6000$ K correspondent à la FIGURE IV.1.1. Les trois phases successives mises en évidence sur la FIGURE IV.1.1 sont observées.

temps, comme l'indique la présence du plateau. Ainsi, durant le QSS, k_i^* est uniquement dépendant de T_e . Par définition, un taux global de réaction doit dépendre uniquement de la température pour un plasma totalement idéal. Ces observations mènent à la conclusion que **k_i^* est égal au taux global de réaction k_i uniquement durant l'état quasi stationnaire**. Pour une température donnée, le taux global de réaction est donc déterminé par une lecture graphique du paramètre k_i^* pendant l'état quasi stationnaire (uniquement sur le plateau), comme l'indique la FIGURE IV.1.2. Cette procédure sera reconduite pour différentes valeurs de T_e afin d'obtenir la fonction $k_i(T_e)$. Quand $t > 2.10^6$ s, la valeur de k_i^* s'effondre jusqu'à devenir **nulle** quand l'équilibre final est atteint : ceci est parfaitement justifié mathématiquement par l'équation (IV.1.28) par le fait que $\frac{d[X]}{dt}$ et $\frac{dV}{dt}$ sont nuls à l'équilibre.

Il est intéressant d'étudier l'évolution de T_{exc} définie par l'équation (IV.1.23). Une trentaine de niveaux, situés entre 12 et 13 eV, ont été sélectionnés pour calculer T_{exc} . La FIGURE IV.1.3 montre l'évolution de la température d'excitation et de la température d'ionisation, dans les conditions de la FIGURE IV.1.1. La température d'ionisation est définie par :

$$T_{ioni} = \frac{E_{ion}}{k_B \ln \left[2 \frac{g_0^+}{g_0^-} \frac{[X_0]}{[X_0^+] n_e} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \right]} \quad (\text{IV.1.29})$$

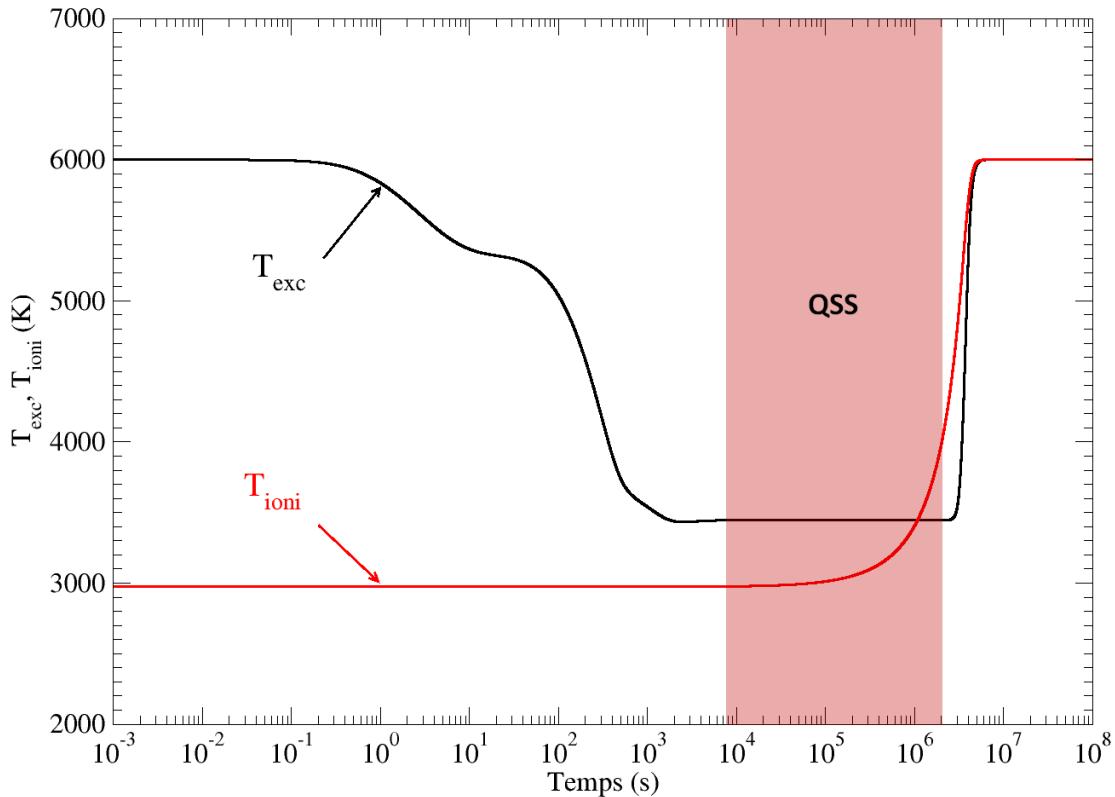


FIGURE IV.1.3 – Evolution temporelle de T_{exc} et T_{ioni} , définies respectivement par les équations (IV.1.23) et (IV.1.29), pour une situation d’ionisation. Les conditions initiales sont les mêmes que pour la FIGURE IV.1.1 ($p = 10^{-3}$ Pa, $T_e = 6000$ K, $n_e(t = 0) = 10^{10} \text{ m}^{-3}$, $T_{exc}(t = 0) = 6000$ K).

où l’indice 0 indique que la densité et le poids statistique correspondent à l’état fondamental. Cette température est proche de la température du gaz à l’équilibre qui possède le même degré d’ionisation.

Une nouvelle fois, les trois phases peuvent être facilement observées. Nous pouvons remarquer que la température d’excitation initialement choisie est bien égale à $T_{exc} = 6000$ K. T_{ioni} est inférieure à 6000 K initialement puisque nous nous sommes délibérément placés dans une situation d’ionisation [$n_e(t = 0) < (n_e)_{eq}$]. Durant l’état quasi stationnaire, T_{exc} et T_{ioni} sont plus faibles que la température électronique T_e . T_{exc} ne varie pas pendant le QSS, contrairement à T_{ioni} . Ceci est directement dû à la définition de T_{ioni} , faisant intervenir à la fois la densité des atomes et la densité des ions. Les conditions $T_{exc} \neq T_e$ et $T_{ioni} \neq T_e$ ne sont pas du tout surprenantes dans notre cas : le plasma est en effet en déséquilibre chimique durant son évolution. A partir de $t > 6.10^6$ s, l’équilibre final est atteint avec $T_{exc} = T_{ioni} = T_e$.

Pour une situation de recombinaison, T_{exc} et T_{ioni} sont supérieures à T_e pendant l’état quasi stationnaire. Le paramètre k_r^* est défini par :

$$k_r^*(t, T_e) = -\frac{1}{[X^+] n_e^2} \left(\frac{d[X^+]}{dt} + \frac{[X^+]}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{IV.1.30})$$

De manière symétrique avec l’ionisation, k_r^* est égal à k_r pendant l’état quasi station-

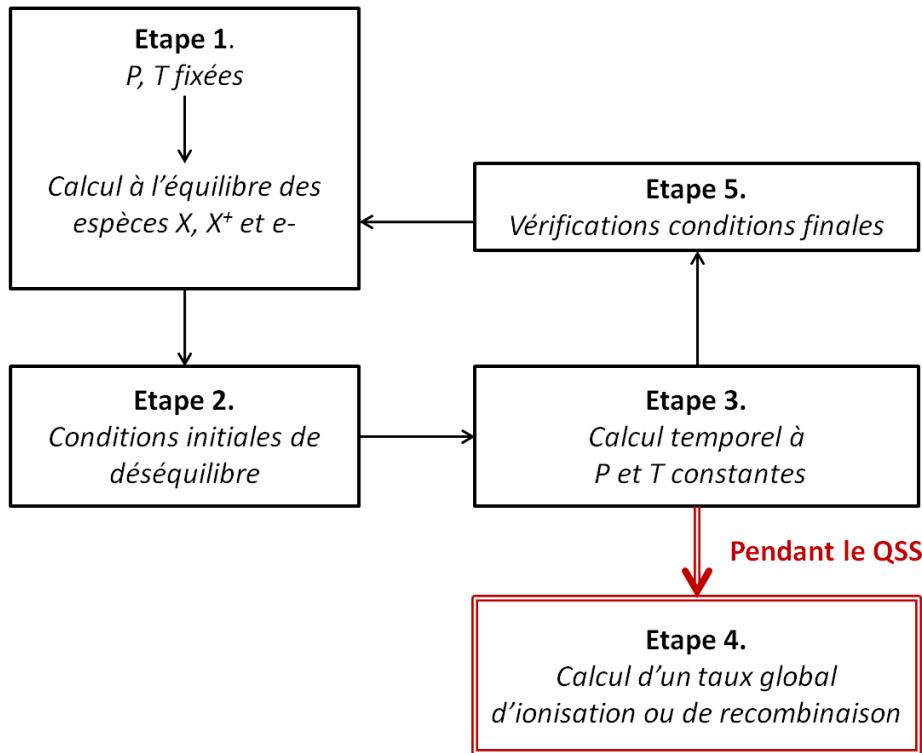


FIGURE IV.1.4 – Procédure permettant la détermination d'un taux global de réaction.

naire. La valeur du taux global de recombinaison dépend uniquement de la température du gaz choisie.

Etape 5. Vérification de l'équilibre final

Le calcul temporel étant terminé, l'état final du gaz doit obligatoirement être le même que celui calculé à l'équilibre (**Etape 1**), quelles que soient les conditions initiales de déséquilibre choisies. De plus, voulant obtenir un taux global uniquement collisionnel, le rayonnement est donc exclu : le gaz n'a donc pas perdu d'énergie vers l'extérieur durant la relaxation. Cette identité entre l'état final obtenu et l'état d'équilibre préalablement calculé permet de vérifier que la cinétique s'est déroulée correctement.

* * *

La procédure et les différentes étapes qui viennent d'être décrites pour déterminer un taux global de réaction sont résumées sur la FIGURE IV.1.4.

Dans la section qui suit, nous exposons les résultats obtenus concernant les taux globaux d'ionisation et de recombinaison pour les différents atomes pris en compte. Nous en profitons pour illustrer l'influence des conditions initiales choisies, de la pression, de la température et de la distribution des niveaux excités sur la valeur des taux obtenus.

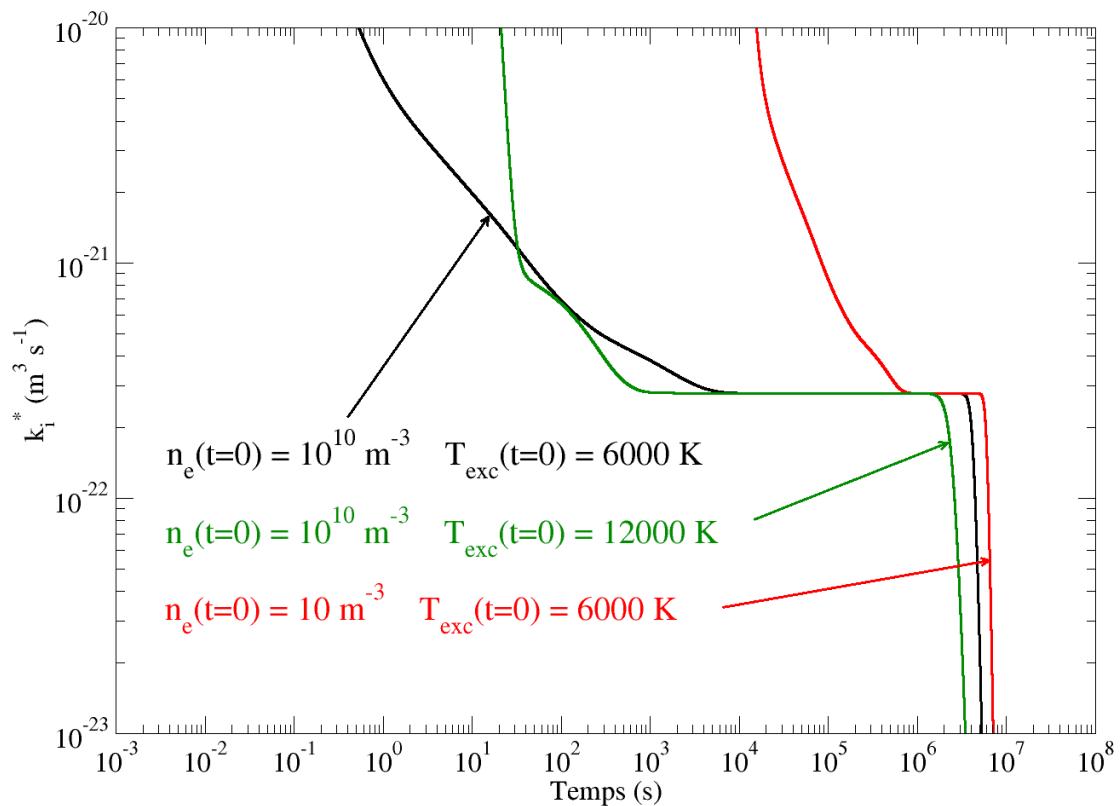


FIGURE IV.1.5 – Evolution temporelle du paramètre k_i^* définie par l'équation (IV.1.28) pour différentes conditions initiales à $T_e = 6000 \text{ K}$ et $p = 10^{-3} \text{ Pa}$ pour l'Oxygène.

IV.1.2 Résultats

IV.1.2.a Influence des conditions initiales

La FIGURE IV.1.5 montre l'évolution du paramètre k_i^* pour différentes conditions initiales fixées. Pour une densité électronique inférieure ou une température d'excitation initiale supérieure aux valeurs choisies dans la section précédente, nous obtenons des évolutions temporelles différentes des densités de population et donc directement de k_i^* . Néanmoins, durant l'état quasi stationnaire, la valeur du paramètre k_i^* est **exactement la même bien que les conditions initiales soient différentes**. Ainsi, même si les conditions initiales influent sur la dynamique des états électroniques de l'atome, nous montrons qu'elles n'ont **aucune influence sur la valeur du taux global**.

IV.1.2.b Influence de la pression

Le mélange considéré est totalement idéal. Ainsi, le diagramme d'énergie et les sections efficaces sont totalement indépendants de la densité, donc de la pression. Les taux globaux de réaction ne dépendent donc que de la température et sont **indépendants de la pression choisie**. Nous avons vérifié cette propriété fondamentale en effectuant des calculs à différents niveaux de la pression en situations d'ionisation et de recombinaison. L'augmentation ou la diminution de pression influe directement sur la fréquence de collision : les temps d'évolutions, la durée du QSS ou le temps d'atteinte de l'équilibre par exemple seront donc plus ou moins courts. Parfois, la réduction des échelles de temps

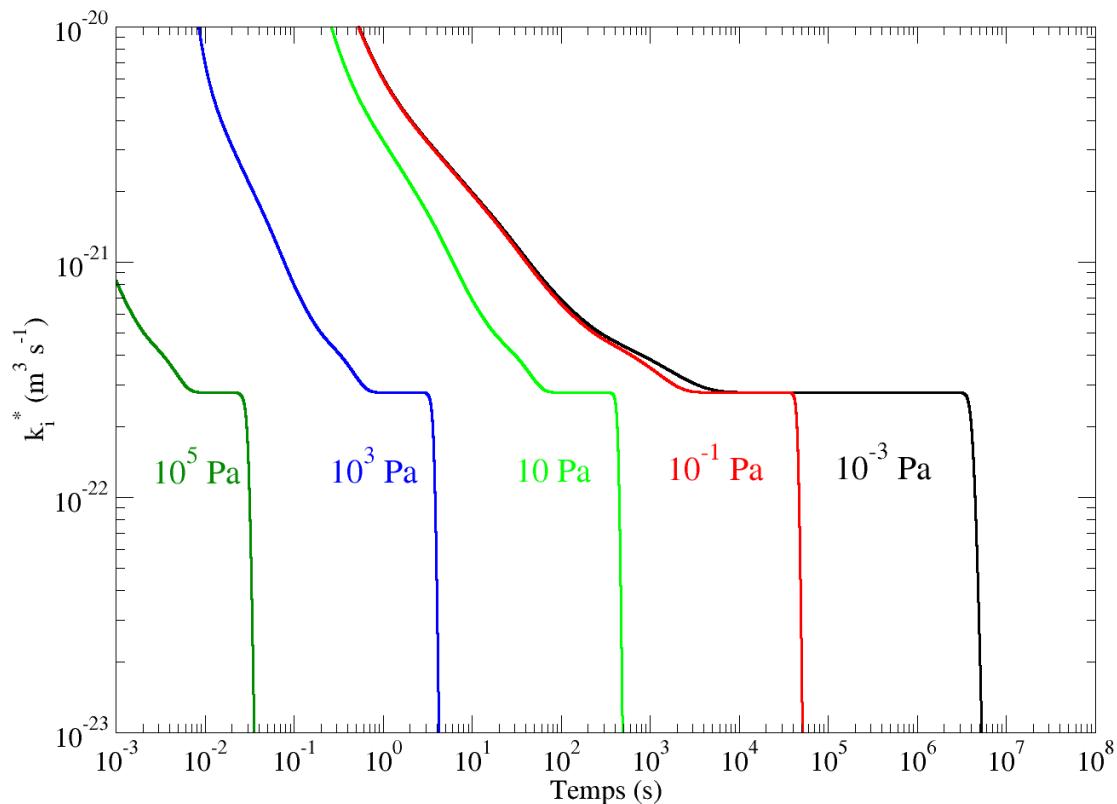


FIGURE IV.1.6 – Evolution temporelle de k_i^* définie par l'équation (IV.1.28) pour l'Oxygène et pour différents niveaux de pression entre 10^{-3} Pa et 10^5 Pa ($T_e = 6000$ K, $n_e(t=0) = 10^{10} \text{ m}^{-3}$, $T_{exc}(t=0) = 6000$ K).

est trop importante et empêche une bonne observation de l'état quasi stationnaire. C'est pourquoi une valeur très faible de la pression a été choisie précédemment afin de permettre au lecteur une identification claire de l'état quasi stationnaire.

La FIGURE IV.1.6 montre l'évolution de k_i^* obtenue pour la même température électronique $T_e = 6000$ K mais pour différentes valeurs de la pression. Nous remarquons une nouvelle fois que k_i^* présente un plateau pendant le QSS pour toutes les pressions choisies. Plus la pression diminue, plus le commencement et la durée de ce plateau augmentent. Cependant, **la valeur de k_i^* pendant le QSS est exactement la même pour n'importe quelle pression** : nous avons ainsi vérifié que le seul paramètre qui influence la valeur d'un taux global de réaction est la température.

IV.1.2.c Influence de la température

Dans la section précédente, nous avons montré que p n'avait aucune influence sur la valeur du taux global, que ce soit en ionisation ou en recombinaison. Le paramètre thermodynamique faisant varier le taux global est uniquement la température T_e . Dans la plupart des cas, une détermination précise des taux globaux k_i et k_r , par l'identification avec k_i^* et k_r^* lors de l'état quasi stationnaire est possible. Cette détermination est effectuée sur l'intervalle $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20000 \text{ K}$. Les températures limites de 3000 K et de 20000 K résultent de la difficulté d'observer un état quasi stationnaire en dehors de cet intervalle.

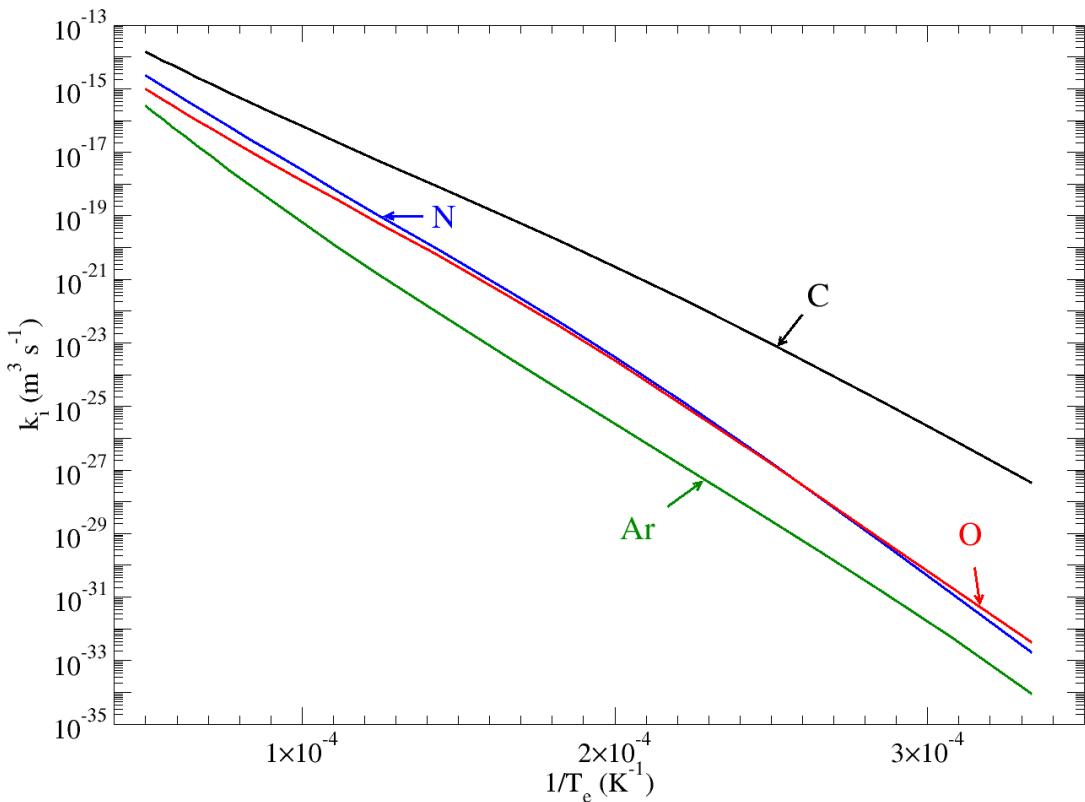


FIGURE IV.1.7 – Evolution du taux global d’ionisation k_i (identifié avec k_i^* en suivant la procédure de l’**Etape 4**) en fonction de T_e^{-1} pour le Carbone, l’Oxygène, l’Azote et l’Argon.

La FIGURE IV.1.7 illustre la dépendance de k_i en fonction de l’inverse de la température électronique T_e^{-1} . On peut noter une relation d’ordre entre les taux d’ionisation des différentes espèces telle que $k_i(\text{C}) > k_i(\text{O}) \approx k_i(\text{N}) > k_i(\text{Ar})$. Le taux global d’ionisation du Carbone est systématiquement le plus élevé. Les taux globaux associés à l’Oxygène et à l’Azote présentent des comportements très similaires tandis que celui de l’Argon est systématiquement le plus faible. L’énergie d’ionisation des différents atomes étudiés est ordonnée de la manière suivante : $E_{ion}(\text{C}) < E_{ion}(\text{O}) \lesssim E_{ion}(\text{N}) < E_{ion}(\text{Ar})$. Cette observation montre que le taux global d’ionisation est directement lié à l’énergie d’ionisation E_{ion} de l’atome, donc au diagramme d’énergie (cf. TABLE IV.1.1).

Les courbes de la FIGURE IV.1.7 montrent clairement qu’une interpolation par une loi Arrhenius modifiée

$$k_i = A_i T_e^{\alpha_i} \exp\left(-\frac{T_i}{T_e}\right) \quad (\text{IV.1.31})$$

peut être effectuée. Les valeurs correspondant à A_i , α_i , et T_i intervenant dans l’équation (IV.1.31) sont répertoriées dans la TABLE IV.1.2.

Il est intéressant de commenter les valeurs obtenues pour le paramètre T_i . Pour une interpolation Arrhenius, ce paramètre doit en effet correspondre, à k_B près, à l’énergie d’activation de la réaction. Ainsi, pour une situation d’ionisation, ce paramètre doit être égal à l’énergie d’ionisation de la réaction divisée par k_B . La TABLE IV.1.2 nous permet de comparer le rapport E_{ion}/k_B et le paramètre T_i issu de l’interpolation. Pour le Carbone,

Interpolation Arrhenius	$k_i = A_i T_e^{\alpha_i} e^{-T_i/T_e}$	$k_r = A_r T_e^{\alpha_r} e^{-T_r/T_e}$					
Réaction	A_i	α_i	T_i	$[E_{ion}/k_B]$	A_r	α_r	T_r
$C + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} C^+ + 2e^-$	$9,72 \cdot 10^{-3}$	-2,074	127510	[130670]	$4,27 \cdot 10^{-29}$	-2,487	-12260
$N + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} N^+ + 2e^-$	32	-2,856	168970	[168660]	$5,17 \cdot 10^{-25}$	-3,476	-5460
$O + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} O^+ + 2e^-$	$1,37 \cdot 10^{-2}$	-2,237	157840	[158030]	$2,87 \cdot 10^{-22}$	-4,135	1790
$Ar + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} Ar^+ + 2e^-$	$1,23 \cdot 10^{-19}$	1,511	141480	[182880]	$9,41 \cdot 10^{-44}$	0,368	-45430

TABLE IV.1.2 – Paramètres de l’interpolation Arrhenius modifiée de (IV.1.31) et (IV.1.32) pour k_i et k_r donnés respectivement en $m^3 s^{-1}$ et $m^6 s^{-1}$. Les valeurs de E_{ion}/k_B sont données afin de permettre une comparaison directe avec T_i . E_{ion}/k_B , T_i , et T_r sont exprimés en K.

l’Oxygène et l’Azote, l’accord entre E_{ion}/k_B et T_i est plutôt bon. Cet accord résulte d’une propriété fondamentale. La TABLE IV.1.1 montre que le diagramme d’énergie de ces atomes est relativement progressif dans la mesure où la différence d’énergie de deux niveaux successifs ne dépassent pas plus de 6,75 eV (cas de l’Azote). Ainsi, l’excitation et l’ionisation peuvent s’effectuer facilement. Pour l’Argon, la comparaison entre E_{ion}/k_B et T_i est moins satisfaisante. En effet, le diagramme d’énergie est nettement moins favorable à un bon couplage. La plus grande différence d’énergie entre deux niveaux successifs est égale à 11,5 eV, correspondant à la différence entre l’état fondamental et le premier niveau métastable $3p^5 4s$ de l’atome. Pour des températures faibles, le peuplement du premier état métastable est difficile et limite finalement fortement l’ionisation. Ainsi, ce nouveau seuil (entre le premier métastable et la limite d’ionisation) joue un rôle important sur la valeur de T_i . C’est pourquoi pour l’Argon, T_i est nettement inférieure à E_{ion}/k_B . Cet effet a déjà été discuté par Hoffert et Lien [85].

La FIGURE IV.1.8 illustre les résultats obtenus pour la recombinaison des ions C^+ , N^+ , O^+ et Ar^+ . La TABLE IV.1.2 liste les paramètres A_r , α_r et T_r permettant l’interpolation avec une loi Arrhenius modifiée :

$$k_r = A_r T_e^{\alpha_r} \exp\left(-\frac{T_r}{T_e}\right) \quad (\text{IV.1.32})$$

La recombinaison est un processus sans seuil. En effet, l’interaction entre l’électron et l’ion est toujours attractive. Dans ces conditions, la température T_r intervenant dans la loi Arrhenius doit être proche de 0. Nous pouvons remarquer que cette considération théorique est relativement en bon accord avec les résultats obtenus pour le Carbone, l’Azote et l’Oxygène. Une nouvelle fois, un écart est observé pour l’Argon pour les mêmes raisons que l’ionisation.

Globalement, l’interpolation des taux est très satisfaisante. Le plus grand écart observé entre la valeur réelle calculée et l’interpolation est d’un facteur 2.

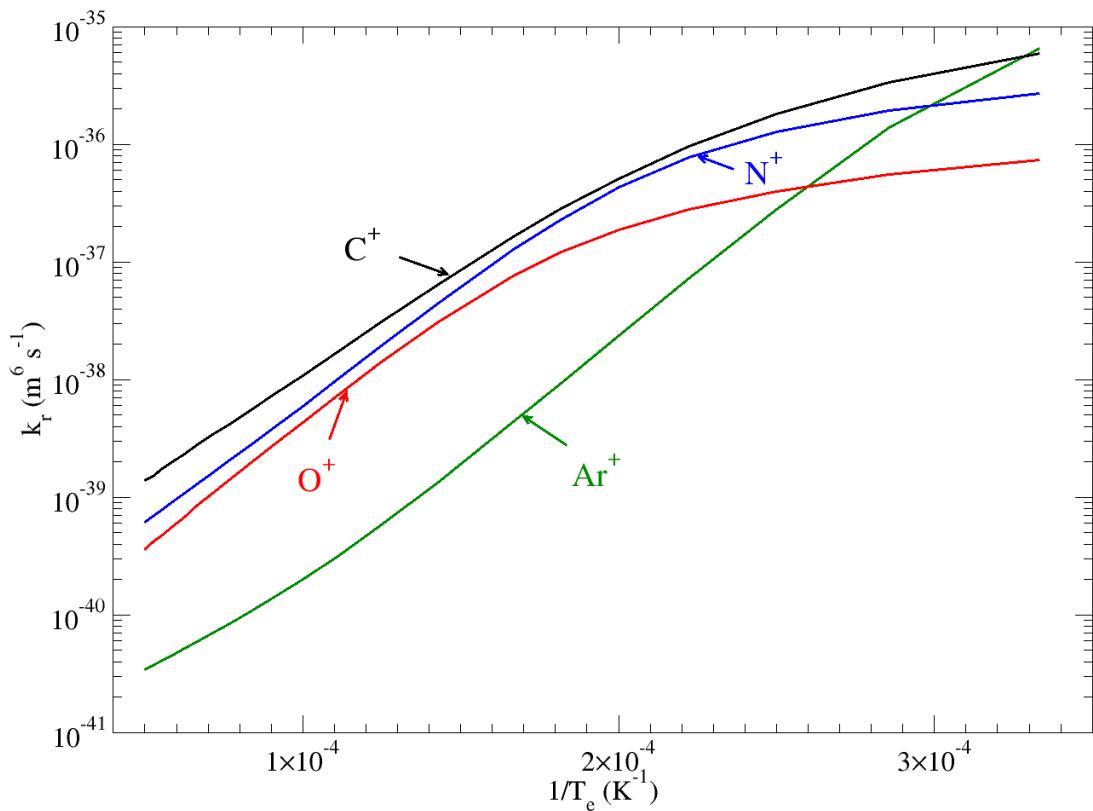


FIGURE IV.1.8 – Evolution du taux global de recombinaison k_r (identifié avec k_r^* en suivant la procédure de l’**Etape 4**) en fonction de T_e^{-1} pour C^+ , N^+ , O^+ , and Ar^+ .

Les discussions précédentes ont souligné l’importance de la distribution des états excités qui peut influencer les valeurs de T_i et T_r intervenant dans les lois Arrhenius. C’est un facteur que nous étudions dans la section suivante.

IV.1.2.d Influence de la distribution des états excités

L’Argon présente clairement un comportement différent en raison de son diagramme d’énergie particulier : nous nous concentrons donc sur cet atome dans cette section. Nous calculons les taux globaux d’ionisation de l’Argon en utilisant exactement la même méthode présentée précédemment, mais en traitant trois diagrammes d’énergie différents :

- *Diagramme 1.* Les niveaux électroniques ont été en partie regroupés en niveaux fictifs (diagramme issus de Vlček [180]). Le poids statistique équivalent est calculé en sommant les dégénérescences des niveaux regroupés.
- *Diagramme 2.* Le diagramme d’énergie du NIST a été complété par des niveaux de Rydberg supposés hydrogénoides [$E_n = E_{ion}(1 - 1/n^{*2})$] jusqu’au nombre quantique principal effectif $n^* \approx 700$), ce qui porte le nombre total de niveau à 1000. Le poids statistique de chaque niveau de Rydberg est fixé à 1.
- *Diagramme 3.* Le diagramme 2 est supposé, mais avec un poids statistique pour les niveaux de Rydberg égal à $2n^{*2}$. Ce diagramme est donc totalement hydrogénoidé entre le dernier niveau du NIST jusqu’à la limite d’ionisation de l’Argon.

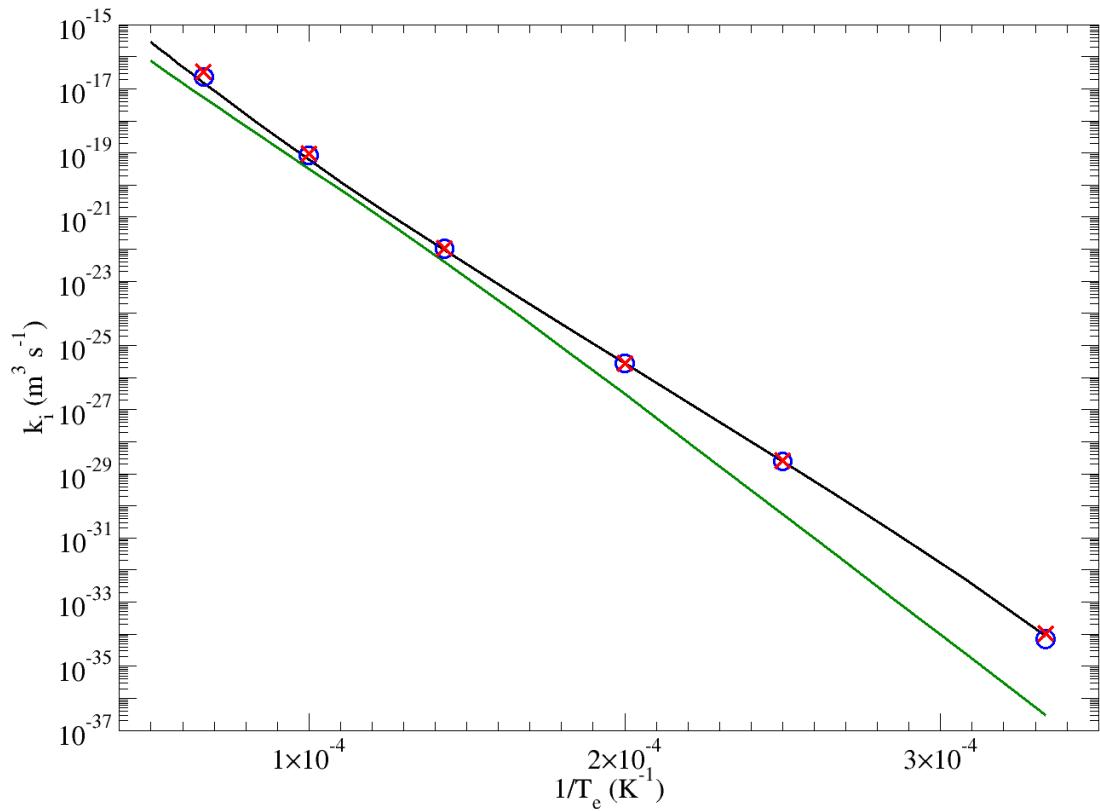


FIGURE IV.1.9 – Taux global d’ionisation k_i de l’Argon en prenant en compte (a) le diagramme d’énergie 1 (courbe verte), (b) le diagramme d’énergie 2 (croix rouges) et (c) diagramme d’énergie 3 (cercles bleus). Le résultat de référence de la FIGURE IV.1.8 correspond à la courbe noire.

La FIGURE IV.1.9 illustre les résultats obtenus pour les différents diagrammes d’énergie, comparés aux résultats de référence de la FIGURE IV.1.7.

Nous remarquons que le *diagramme 1* amène systématiquement à une sous-estimation du taux global d’ionisation, spécifiquement à basse température : à 3000 K, le désaccord est de 3 ordres de grandeur. Cependant, les écarts observés entre les résultats de référence et ceux obtenus avec les *diagrammes 2* et *3* sont très faibles. La différence entre le *diagramme 2* et le *diagramme 3* se situe uniquement au niveau du nombre d’états (fixé par le poids statistique) des niveaux de Rydberg. Par exemple, le dernier niveau excité juste avant la limite d’ionisation du *diagramme 2* a un poids statistique de 1 tandis que ce même niveau a un poids statistique de 10^8 pour le *diagramme 3*. Nous remarquons que cette importante augmentation du nombre d’états n’a pratiquement aucune influence sur la valeur du taux global d’ionisation comparé au résultat de référence. En conséquence, nous pouvons conclure que la valeur du taux global dépend fortement de la façon dont sont distribués les niveaux électroniques de l’atome. Néanmoins, elle est quasiment indépendante du nombre de niveaux de Rydberg rajoutés pour simuler un continuum près de l’ionisation et du poids statistique attribué pour ces niveaux.

IV.1.2.e Comparaison entre le rapport k_i/k_r et la constante d'équilibre de Saha d'une réaction globale

Très souvent, connaissant l'un des deux taux globaux, certains auteurs utilisent une loi "globale" d'équilibre (en l'occurrence la loi d'équilibre globale de Saha) pour déterminer le taux global inverse. Néanmoins, ce lien effectué entre k_i et k_r fait l'objet d'approximations [27, 85] et est discutable d'un point de vue théorique. C'est ce que nous étudions dans cette section.

Supposons théoriquement fondé le lien entre k_i , k_r et la constante globale d'équilibre de Saha K^S . A l'équilibre, nous devons donc écrire :

$$\frac{k_i}{k_r} = \left(\frac{[X^+] n_e}{[X]} \right)_{eq.} \equiv K^S = \frac{2Z_{X^+}}{Z_X} \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{ion}}{k_B T} \right) \quad (\text{IV.1.33})$$

où Z_X et Z_{X^+} représentent respectivement la fonction de partition interne de l'atome X et l'ion X^+ . Si l'équation (IV.1.33) est vraie, la variation temporelle de l'atome X ou de l'ion X^+ doit obligatoirement être écrite de la manière suivante :

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = k_i [X] n_e - k_r [X^+] n_e^2 \quad (\text{IV.1.34})$$

L'équation (IV.1.34) montre que temporellement, X peut globalement s'ioniser **ET** globalement se recombiner.

- *première incohérence* : la phrase précédente est un non-sens. Nous avons vu précédemment qu'un gaz en déséquilibre dans un volume V , faisant intervenir trois espèces chimiques X , X^+ et e^- , pouvait globalement s'ioniser **OU** globalement se recombiner (voir équation (IV.1.24) et (IV.1.26)).
- *deuxième incohérence* : il a été démontré dans l'**Etape 4** de la section IV.1.1.d, que k_i et k_r devaient être déterminés uniquement pendant l'état quasi stationnaire. Par ailleurs, k_i et k_r sont nuls à l'équilibre compte tenu de leur forme mathématique, ce qui rend l'équation (IV.1.33) mathématiquement incorrecte.
- *troisième incohérence* : selon l'équation (IV.1.33), les fonctions de partition internes Z_{X^+} et Z_X , faisant intervenir directement les densités de population électroniques de X et X^+ , doivent être calculées à l'équilibre. Or durant l'état quasi stationnaire, où la détermination de $k_{i,r}$ est possible, les densités de population ne sont pas les mêmes que celles obtenues à l'équilibre (cf. FIGURE IV.1.1). Cette dernière remarque peut donc finalement amener à une mauvaise estimation des fonctions de partition internes de X et X^+ et donc directement une mauvaise estimation du rapport k_i/k_r .

Afin de mieux comprendre cet aspect fondamental, nous allons comparer notre propre rapport k_i/k_r avec la constante globale de Saha donnée par l'équation (IV.1.33). La FIGURE IV.1.10 présente le rapport $\frac{k_i}{k_r K^S}$ en fonction de T_e .

Nous observons que ce rapport est pratiquement égal à l'unité si $T_e < 15000$ K. Ceci indique que k_i/k_r est très proche de K^S . Cependant, une différence commence à apparaître à partir de 15000 K et augmente avec T_e . Ainsi plus la température T_e est élevée, plus le rapport entre k_i/k_r s'écarte de K^S . On voit alors deux groupes se dessiner. Le premier

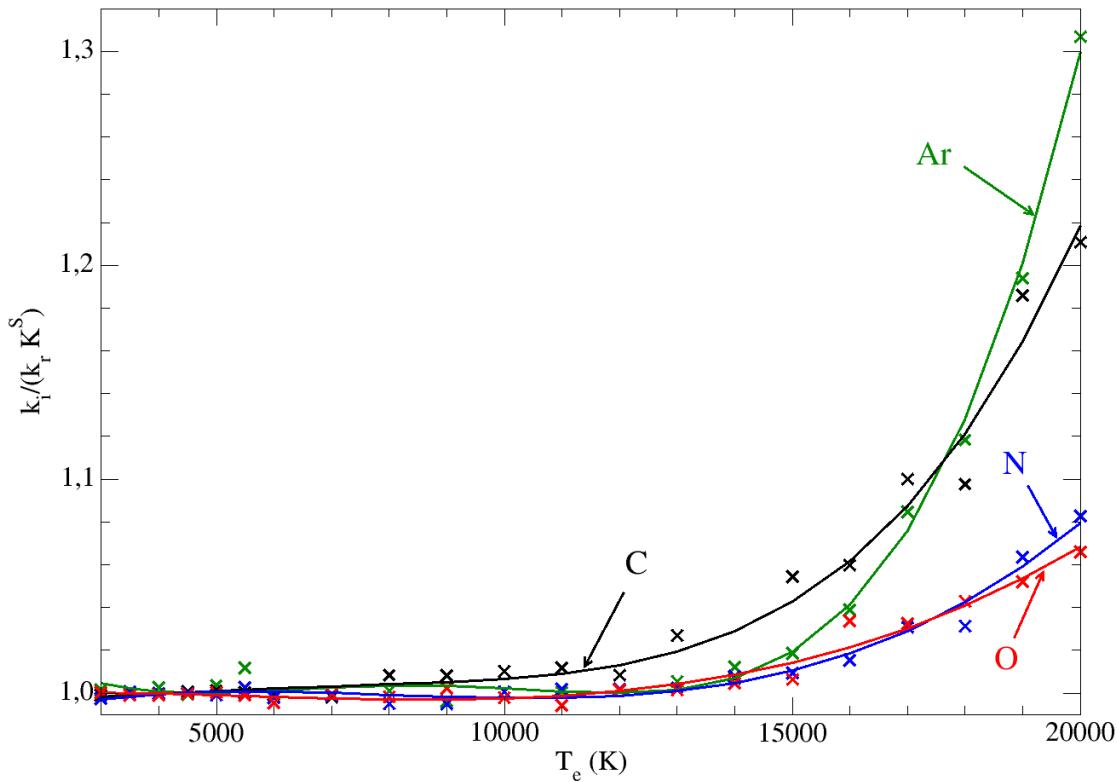


FIGURE IV.1.10 – Le rapport $\frac{k_i}{k_r K^S}$ est tracé en fonction de la température T_e . Les croix (Carbone, Azote, Oxygène, et Argon) correspondent aux résultats directement calculés. Les courbes représentent l'interpolation obtenue par un polynôme du troisième ordre sur la gamme $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20000 \text{ K}$. Le rapport s'éloigne de l'unité lorsque la température augmente : ceci indique que le taux global (k_i ou k_r) peut être déterminé à partir du taux global inverse (respectivement k_r ou k_i) en utilisant l'équation d'équilibre de Saha seulement à basse température.

est constitué de l’Azote et l’Oxygène qui présentent un comportement de $\frac{k_i}{k_r K^S}$ proche de l’unité avec une différence inférieure à 10% si $T_e < 20000 \text{ K}$. Le second groupe inclut le Carbone et l’Argon avec une différence plus importante atteignant 20% à 20000 K. Il faut savoir que de manière générale, la détermination des taux globaux peut être effectuée avec grande précision, ce qui explique la faible dispersion des points par rapport à la courbe de tendance. L’augmentation des différentes courbes en fonction de T_e n’est donc pas due à une mauvaise estimation des taux globaux direct et inverse.

L’Argon correspond à l’espèce ayant la plus forte dynamique. Afin de confirmer la tendance $\frac{d}{dT_e} \left(\frac{k_i}{k_r K^S} \right) > 0$, nous avons effectué des calculs à plus haute température pour cette espèce. A 35000 K, le rapport $\frac{k_i}{k_r K^S}$ est quasiment égal à 10, à 50000 K il est égal à 100. Ce dernier résultat est très intéressant car il montre qu’à haute température, l’écart entre k_i/k_r et K^S peut être conséquent. **Cela veut donc dire que plus la température augmente, moins il est fondé d’utiliser une loi globale d’équilibre pour déterminer un taux inverse.** Néanmoins, ce résultat est à prendre avec précaution : une étude plus détaillée doit être effectuée, notamment par la prise en compte du phénomène d’abaissement de potentiel d’ionisation des atomes. Ce phénomène peut en effet

être non négligeable quand la densité électronique est importante.

IV.1.3 Comparaison entre les taux globaux calculés et la littérature

Il existe pléthore de données dans la littérature concernant k_i ou k_r pour le Carbone, l’Azote, l’Oxygène et l’Argon. Cependant, pour la comparaison dont cette section fait l’objet, nous rejetons systématiquement les taux issus de l’équation (IV.1.4) où la section efficace correspond directement à l’ionisation de l’état fondamental de l’atome à celui de l’ion. En effet, ces taux ne sont pas des taux globaux puisqu’ils mettent en jeu seulement deux niveaux électroniques et non un couplage entre tous les niveaux électroniques de l’atome et de l’ion. La même sélection a été réalisée pour la recombinaison. Les données de la littérature les plus couramment utilisées sont généralement présentées par les auteurs sous des formes analytiques.

IV.1.3.a Carbone

Parmi les atomes étudiés dans cette section, le Carbone fait partie des espèces les moins étudiées. La FIGURE IV.1.11 expose les données de la littérature pour l’ionisation [74, 87, 132, 147] comparées à nos résultats. Excepté le résultat de Howe et Shaeffer [87], les taux sont relativement proches. Le meilleur accord avec la littérature est obtenu avec les travaux de Gökçen [74].

La FIGURE IV.1.12 montre quant à elle les données de la littérature concernant la recombinaison [51, 63, 87]. Nous remarquons que notre résultat assure la continuité entre les résultats expérimentaux de Dunn [63] à basse température et ceux de Chernyi et Losev [51] à haute température.

IV.1.3.b Azote

Le taux d’ionisation obtenu est comparé avec différentes données de référence [45, 51, 64, 79, 119, 132] sur la FIGURE IV.1.13. Nous pouvons remarquer que notre résultat correspond à la catégorie des auteurs dont les taux sont les plus forts. Notre résultat est en bon accord avec Carlson et Gally [45] et Gupta *et al.* [79] à basse température ainsi qu’à haute température.

La FIGURE IV.1.14 montre le taux de recombinaison obtenu, comparé à ceux de la littérature [32, 51, 64, 79, 142, 144]. L’accord avec les données de Bourdon et Vervisch [32] est plutôt bon à basse température alors que nos résultats sont très proches des données de Park [142] à plus haute température. Il est intéressant de noter que les taux de recombinaison de Park ont été obtenus expérimentalement [141] et confirmés théoriquement par l’utilisation des sections efficaces de Gryzinski [78].

IV.1.3.c Oxygène

La FIGURE IV.1.15 illustre les comparaisons entre nos résultats et ceux de la littérature [45, 64, 79, 87, 119, 144] pour l’ionisation. Une nouvelle fois, nos résultats sont très proches

de ceux de Park [144] pour toute la gamme de température considérée, et de ceux de Carlson et Gally [45] et de Gupta *et al.* [79] à haute température.

La FIGURE IV.1.16 illustre la comparaison pour la recombinaison de l’Oxygène [31, 51, 64, 87, 79, 144]. Les résultats de Chernyi et Losev [51] sont assez proches de nos résultats. Un très bon accord est aussi à noter avec les résultats de Park [144] à basse température.

IV.1.3.d Argon

L’évolution avec T_e du taux d’ionisation provenant de Nelson *et al.* [132] est présenté sur la FIGURE IV.1.17. Dans la publication de Nelson *et al.*, le taux global d’ionisation est donné pour l’Azote, le Carbone, l’Hydrogène et l’Argon. Malheureusement, ni la nature du partenaire de collision, ni la source à partir de laquelle le taux est calculé ne sont indiquées. Pour l’Azote, le taux global d’ionisation est le même que celui de Park [144] si le partenaire de collision est un électron. Nous faisons donc l’hypothèse que le processus d’ionisation de l’Argon donné par Nelson *et al.* met en jeu les électrons comme partenaire de collision. Nous pouvons remarquer un excellent accord avec notre résultat.

Pour la recombinaison, différents taux [16, 18, 21, 40, 139] sont présentés sur la FIGURE IV.1.18. Les résultats de Bates *et al.* [16] ont été obtenus grâce aux sections efficaces de Gryzinski [78] (qui ont été aussi en partie utilisées par Bourdon *et al.* [31, 32] pour l’étude de l’Azote et l’Oxygène). Les taux calculés par Bates *et al.* sont les plus forts, comparés aux autres auteurs. Les taux obtenus par Bultel *et al.* [40] en 2002 ont été déterminés en utilisant la même méthode décrite dans ce manuscrit. Nous remarquons que ces taux sont sous-estimés comparés à notre résultat. En effet, Bultel *et al.* utilisent un diagramme d’énergie où les niveaux électroniques excités ont été regroupés en niveaux fictifs, conformément au diagramme de Vlček [180]. Nous avons mis en évidence dans la section IV.1.2.d que le regroupement de niveaux, changeant ainsi la distribution du diagramme d’énergie de l’atome, pouvait avoir une forte influence sur la valeur du taux. Enfin, nous observons un bon accord avec Owano *et al.* [139] à basse température et avec Benoy *et al.* [18] à plus haute température.

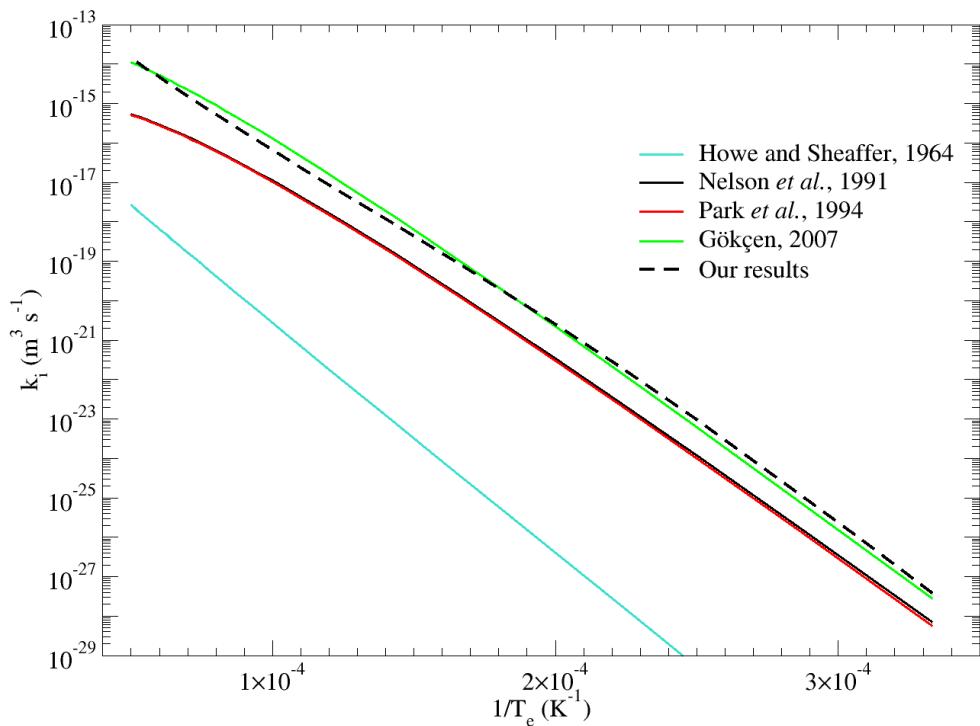


FIGURE IV.1.11 – Comparaison entre le taux global d’ionisation k_i du Carbone obtenu et les données de la littérature.

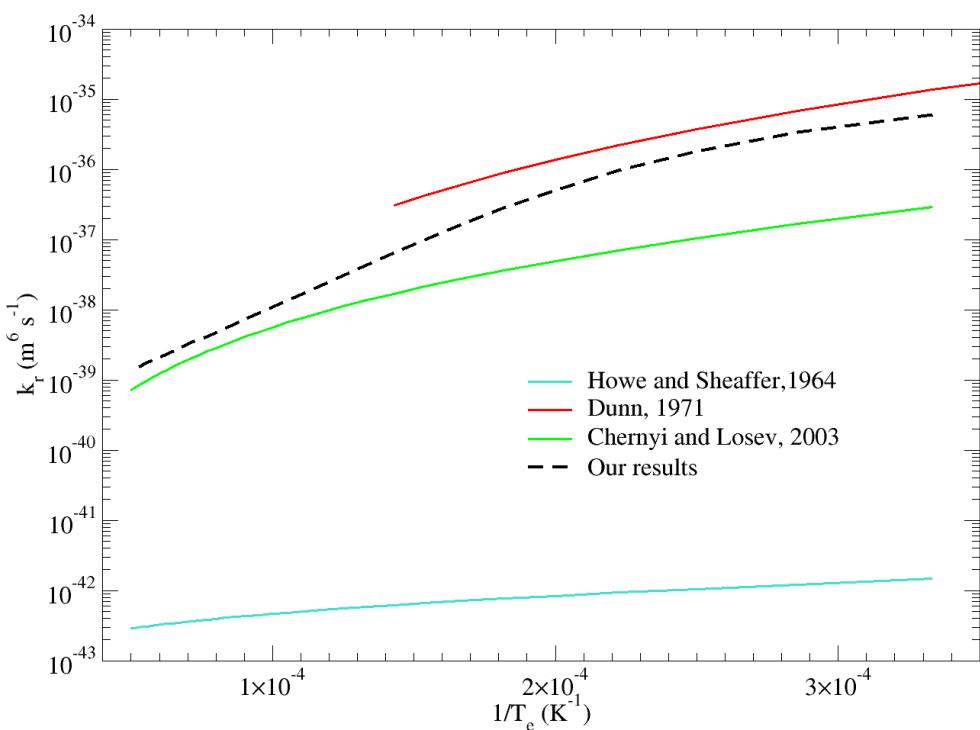


FIGURE IV.1.12 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de C⁺ obtenu et les données de la littérature.

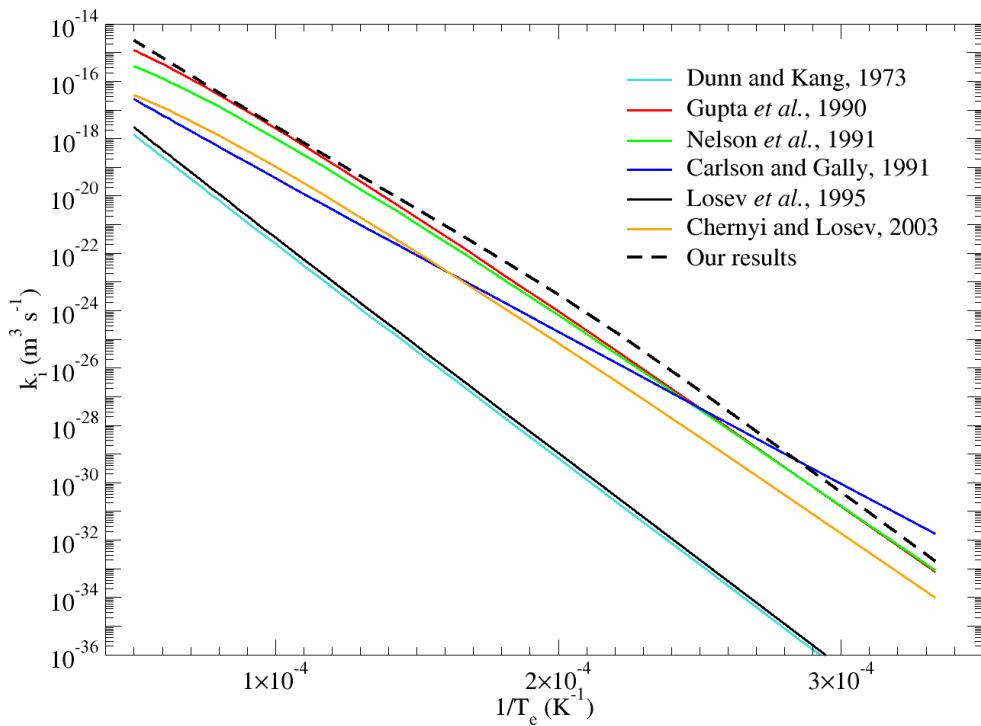


FIGURE IV.1.13 – Comparaison entre le taux global d’ionisation k_i de l’Azote obtenu et les données de la littérature.

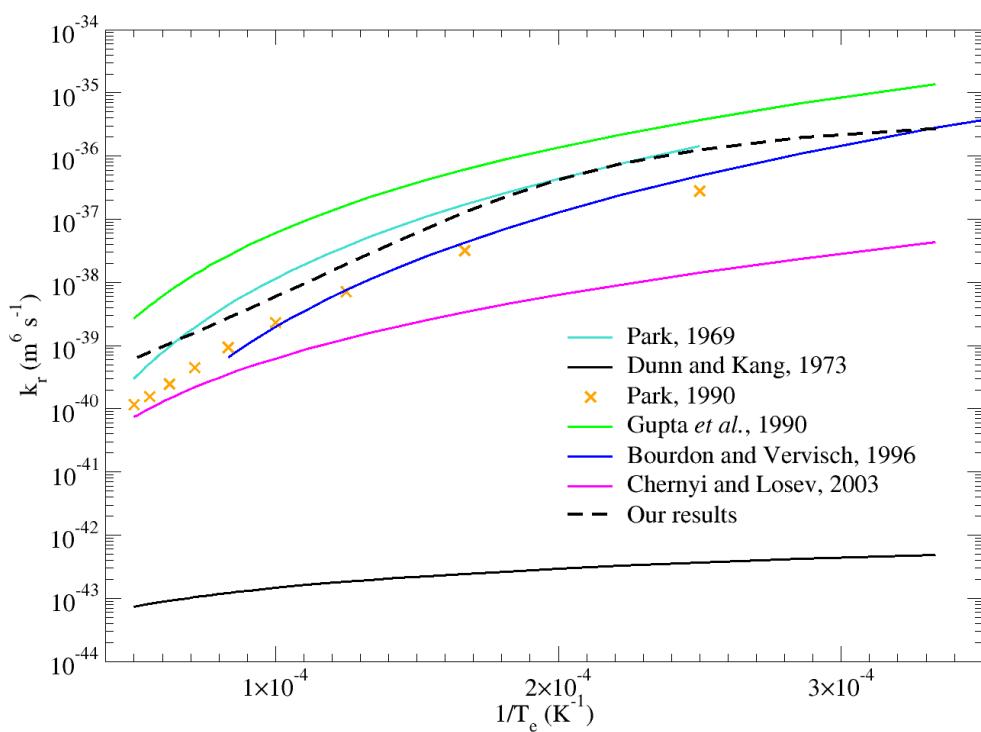


FIGURE IV.1.14 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de N^+ obtenu et les données de la littérature.

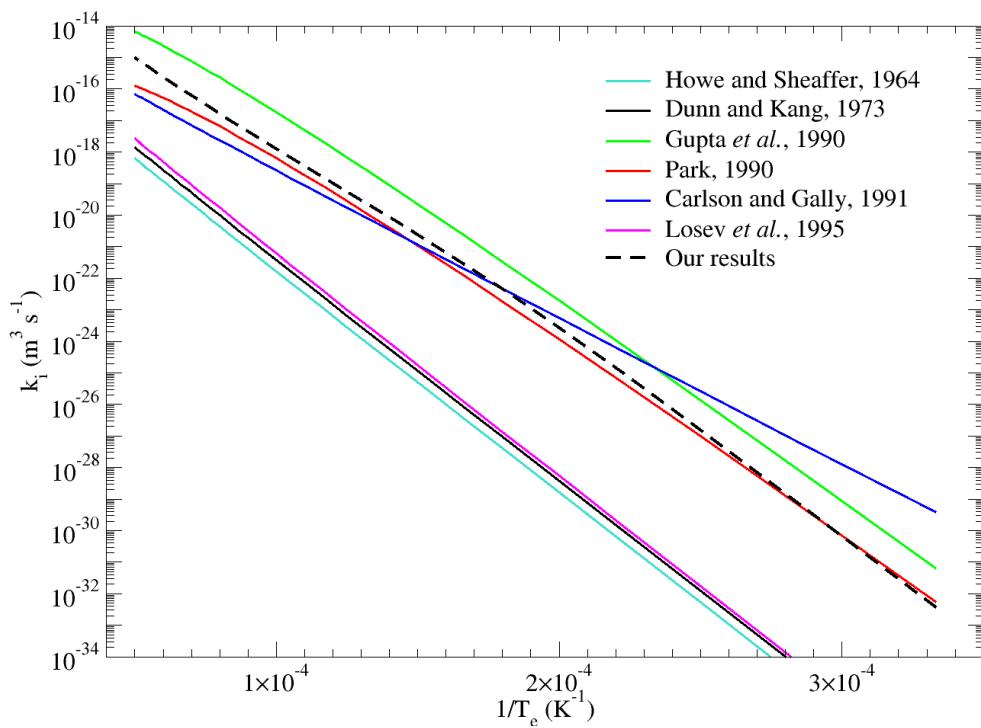


FIGURE IV.1.15 – Comparaison entre le taux global d’ionisation k_i de l’Oxygène obtenu et les données de la littérature.

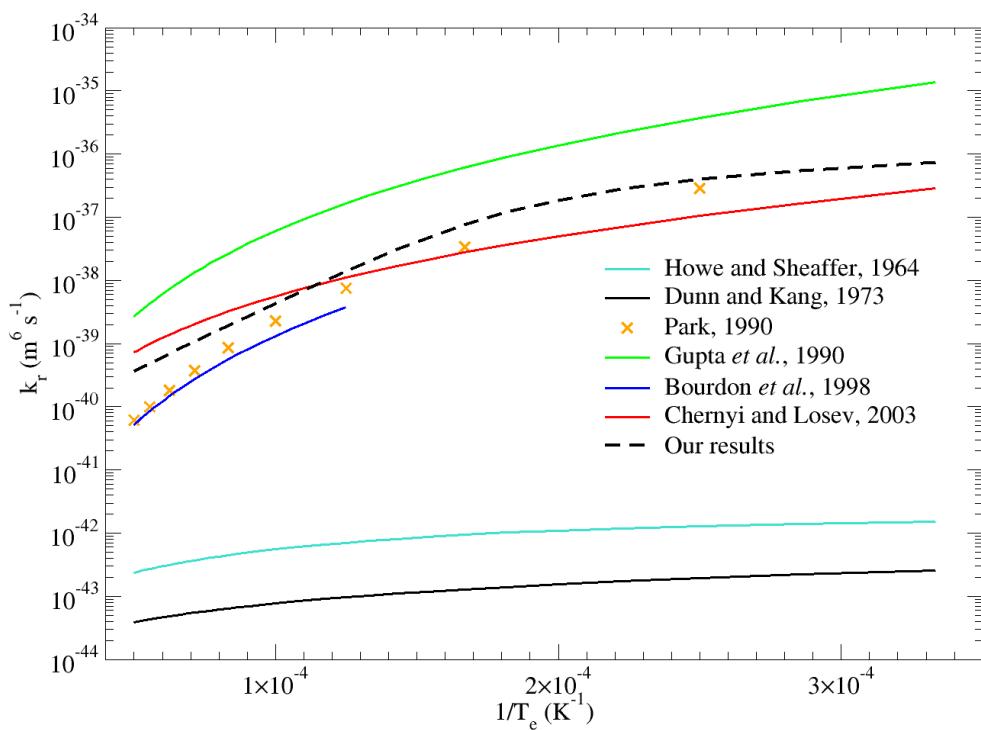


FIGURE IV.1.16 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de O^+ obtenu et les données de la littérature.

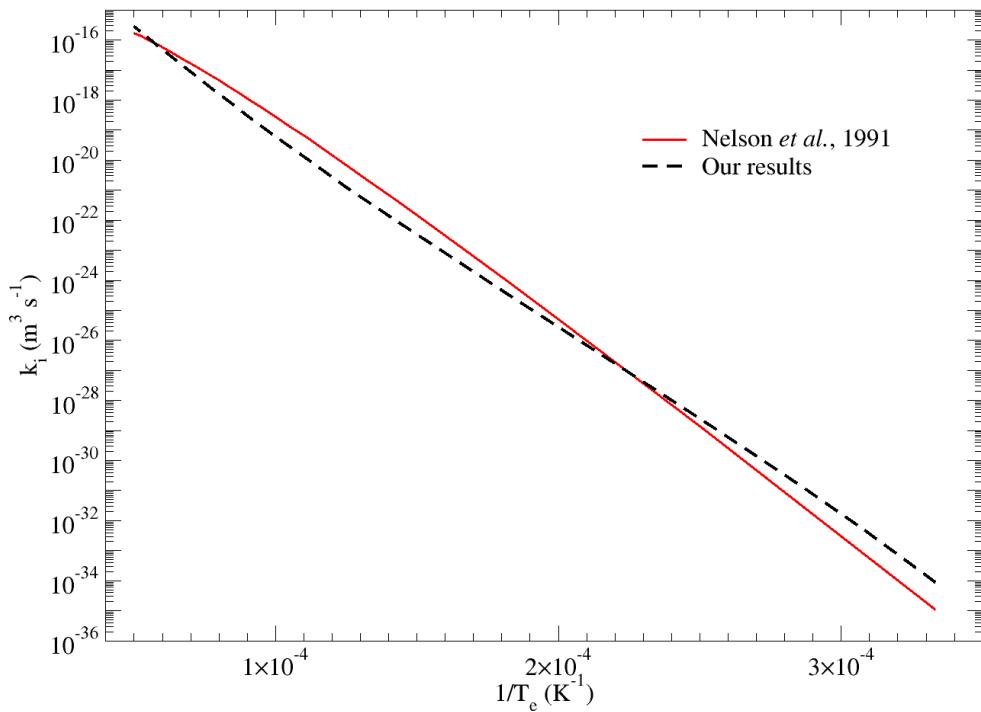


FIGURE IV.1.17 – Comparaison entre le taux global d’ionisation k_i de l’Argon obtenu et les données de la littérature.

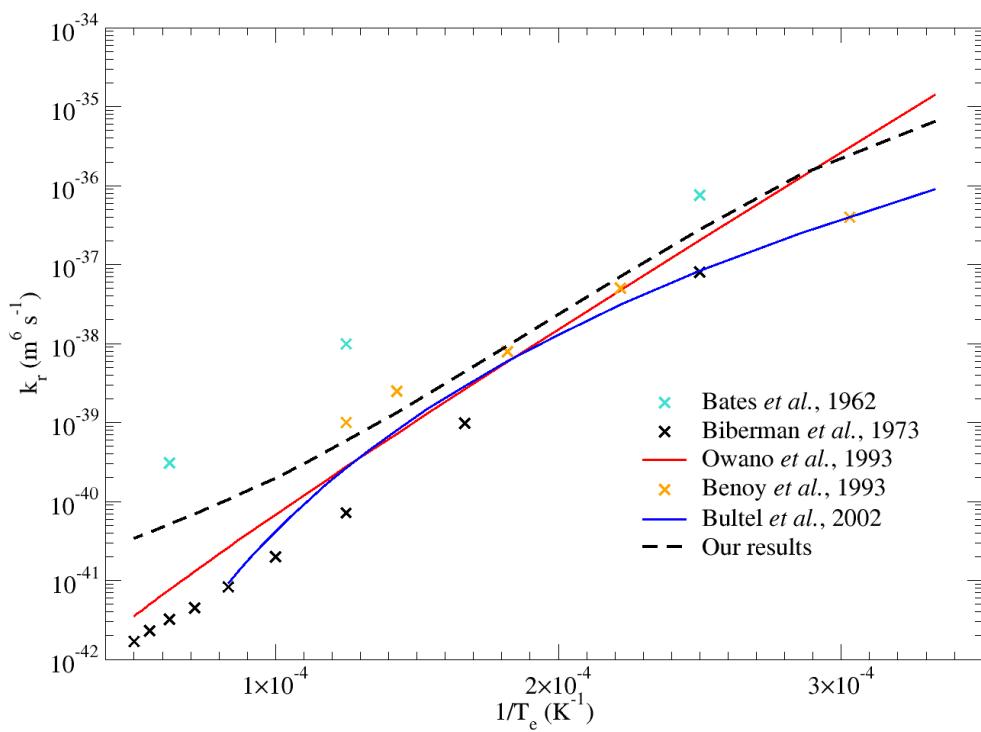


FIGURE IV.1.18 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de Ar^+ obtenu et les données de la littérature.

IV.1.4 Bilan et perspectives du chapitre IV.1

Au cours de cette section, nous avons déterminé les taux globaux d'ionisation et de recombinaison du Carbone, de l'Azote, de l'Oxygène et de l'Argon par impact électronique entre 3000 K et 20000 K. La totalité de cette étude a fait l'objet de la publication de l'article :

**Global rate coefficients for ionization
and recombination of carbon, nitrogen, oxygen, and argon**
Julien Annaloro, Vincent Morel, Arnaud Bultel, and Pierre Omaly

Phys. Plasmas, **19**, 073515 (2012)

Cette publication [5] est reportée en Annexe C.

Pour chaque atome et pour chaque ion, le diagramme du NIST a été utilisé. Nous avons pu observer que le changement de diagramme, notamment sur la façon dont sont distribués les niveaux d'énergie (section IV.1.2.d), pouvait influencer fortement la valeur des taux. Pour notre détermination des taux globaux, nous avons choisi le NIST comme base de référence. Elle est en effet très complète, essentiellement basée sur l'expérience et utilisée de manière systématique par la communauté de la physique atomique. Il serait éventuellement intéressant de prendre en compte les niveaux auto-ionisants des différents atomes, ce qui permettrait d'estimer leur influence. Bien qu'ils soient assez peu peuplés car assez hauts en énergie, ils peuvent très facilement s'ioniser par des processus super-élastiques. Ces niveaux sont très bien identifiés dans la base de donnée du NIST. Néanmoins, leur prise en compte ne serait pas simple car la littérature relate peu de données sur les sections efficaces ou sur les taux de réaction mettant en jeu ces niveaux si particuliers. Nous ne doutons pas malgré tout qu'un calcul soit possible. De même, des calculs réalisés à plus hautes densités seraient intéressants à réaliser pour des applications haute pression.

Concernant les sections efficaces d'excitation électronique ou d'ionisation, celles de Drawin ont été ici utilisées de manière systématique. Il existe bien entendu des données beaucoup plus précises et pertinentes sur l'excitation électronique des premiers niveaux des atomes ou sur l'ionisation. Cependant nous avons voulu rester cohérents dans cette étude, en ne testant uniquement qu'un seul jeu de sections efficaces. Nous avons ainsi montré qu'en dépit de l'hypothèse hydrogénoides sur lesquelles elles sont basées, les sections efficaces proposées par Drawin pouvaient donner de très bons résultats. Les taux globaux obtenus sont en effet très proches des données de la littérature. En dépit de ce bon accord, la suite logique de notre travail est de tester un autre jeu de sections efficaces. Nous avons mis sur pied une collaboration avec le Professeur D. Benredjem du Laboratoire Aimé Cotton (UPR CNRS 3321), concernant l'implémentation des sections efficaces calculées par le code HULLAC [15] basé sur des calculs quantiques.

La procédure de détermination d'un taux global développée dans ce chapitre peut bien entendu être adaptée à d'autres types de mécanismes cinétiques. La section qui suit sera ainsi concacrée à la dissociation et à la recombinaison des deux molécules N₂ et O₂ par impact de molécules ou d'atomes.

Chapitre IV.2

Dissociation et recombinaison de N₂ et O₂ par impact moléculaire et atomique

IV.2.1 Modèle développé

IV.2.1.a Diagramme d'énergie

La dissociation et la recombinaison de N₂ et de O₂ ont uniquement été étudiées sur les états électroniques fondamentaux N₂(X) et O₂(X). Contrairement à la section précédente où les niveaux électroniques des atomes devaient être pris en compte, ce sont ici les niveaux vibrationnels qui sont mis en jeu pour la dissociation et la recombinaison. Tous les niveaux vibrationnels ont été calculés par Armenise *et al.* pour N₂ [9] et par Esposito *et al.* pour O₂ [67] jusqu'à la limite de dissociation. Les diagrammes d'énergie de ces deux molécules sont résumés dans la TABLE IV.2.1.

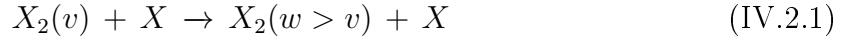
Molécule	N ₂	O ₂
Etat électronique fondamental	$X^1 \Sigma_g^+$	$X^3 \Sigma_g^-$
E_{dis} Produits de dissociation	9,757 N(⁴ S ^o) + N(⁴ S ^o)	6,115 O(³ P) + O(³ P)
Nombre total de niveaux vibrationnels	68	47

TABLE IV.2.1 – Caractéristiques principales du diagramme d'énergie des molécules N₂ et O₂. E_{dis} correspond à l'énergie de dissociation. L'énergie est exprimée en eV.

IV.2.1.b Processus élémentaires, sections efficaces et taux élémentaires

Afin de modéliser la dissociation et la recombinaison d'une molécule diatomique, différents processus vibrationnels élémentaires doivent être pris en compte.

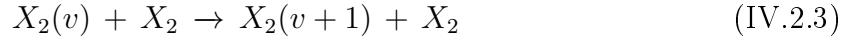
Ecrivons $X_2(v)$, une molécule diatomique X_2 excitée sur un niveau vibrationnel v . Par impact atomique, X_2 peut être excitée par le processus VT_a suivant :



Si le partenaire de collision X a suffisamment d'énergie, la molécule X_2 peut se dissocier selon le processus DVT_a :

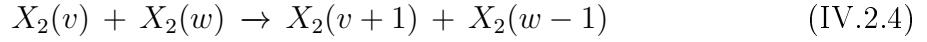


Par impact moléculaire, X_2 peut s'exciter vibrationnellement selon le processus VT_m :



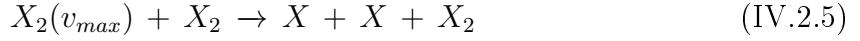
Il est à noter que, pour ce processus, la transition est mono-quantum.

Deux molécules X_2 peuvent aussi transférer leur énergie de vibration selon le processus VV :



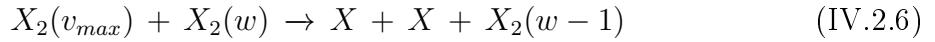
Ce processus est aussi mono-quantum.

La molécule X_2 peut se dissocier selon le processus DVT_m :



Ainsi, la dissociation s'effectue uniquement par le dernier niveau vibrationnel.

Enfin, par transfert d'excitation, une des deux molécules X_2 peut se dissocier selon le processus DVV :



Les taux élémentaires utilisés pour les processus (IV.2.1) à (IV.2.6) ont déjà été introduits et largement détaillés en section II.1.2.a page 39. La TABLE IV.2.2 résume les différentes références utilisées.

Les processus inverses de (IV.2.1) à (IV.2.6) doivent également être pris en compte. Les taux élémentaires inverses sont ainsi calculés à l'aide des taux élémentaires directs et des constantes d'équilibre élémentaires de Boltzmann $K_{w,v}^B$ et de Guldberg & Waage K_v^{GW} exprimées dans la section II.1.2.j page 75.

Nous établissons dans la suite les équations pilotant l'évolution temporelle du peuplement des espèces impliquées.

Molécule	N_2	O_2
k_{VT_a}, k_{DVT_a}	Esposito <i>et al.</i> 2006 [66]	Esposito <i>et al.</i> 2008 [67]
k_{VT_m}, k_{DVT_m}	Armenise <i>et al.</i> 1996 [8]	Capitelli <i>et al.</i> 1997 [42]
k_{VV}, k_{DVV}	Armenise <i>et al.</i> 1996 [8]	Capitelli <i>et al.</i> 1997 [42]

TABLE IV.2.2 – Taux élémentaires utilisés pour les processus VT_a (IV.2.1), DVT_a (IV.2.2), VT_m (IV.2.3), DVT_m (IV.2.4), VV (IV.2.5) et DVV (IV.2.6).

IV.2.1.c Equation d'évolution d'une espèce sur un niveau vibrationnel

Compte tenu des processus élémentaires pris en compte dans la section précédente, l'évolution temporelle, dans un volume V , du nombre de particules $N_{X_2(v)}$ de la molécule X_2 sur un niveau vibrationnel v est pilotée par l'équation suivante :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{X_2(v)}}{dt} = & - \sum_{w>v} k_{VT_a(v \rightarrow w)} \left(1 - \frac{[X_2(w)]}{[X_2(v)] K_{w,v}^B} \right) [X_2(v)] [X] \\ & + \sum_{w<v} k_{VT_a(w \rightarrow v)} \left(1 - \frac{[X_2(v)]}{[X_2(w)] K_{v,w}^B} \right) [X_2(w)] [X] \\ & - \sum_v k_{DVT_a(v)} \left(1 - \frac{[X] [X]}{[X_2(v)] K_v^{GW}} \right) [X_2(v)] [X] \end{aligned} \quad (\text{IV.2.7})$$

si le partenaire de collision est l'atome X . L'évolution temporelle de X s'écrit donc :

$$\frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = +2 \sum_v k_{DVT_a(v)} \left(1 - \frac{[X] [X]}{[X_2(v)] K_v^{GW}} \right) [X_2(v)] [X] \quad (\text{IV.2.8})$$

Si le partenaire de collision est cette fois-ci la molécule X_2 , l'évolution temporelle du nombre de particules $N_{X_2(v)}$ obéit à l'équation :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{X_2(v)}}{dt} = & - k_{VT_m(v \rightarrow v+1)} \left(1 - \frac{[X_2(v+1)]}{[X_2(v)] K_{v+1,v}^B} \right) [X_2(v)] [X_2] \\ & + k_{VT_m(v-1 \rightarrow v)} \left(1 - \frac{[X_2(v)]}{[X_2(v-1)] K_{v,v-1}^B} \right) [X_2(v-1)] [X_2] \\ & - k_{DVT_m(v_{max})} \left(1 - \frac{[X] [X]}{[X_2(v_{max})] K_{v_{max}}^{GW}} \right) [X_2(v_{max})] [X_2] \delta_{v,v_{max}} \\ & - \sum_w k_{VV(v,w \rightarrow v+1,w-1)} \left(1 - \frac{[X_2(v+1)] [X_2(w-1)] K_{w,w-1}^B}{[X_2(v)] [X_2(w)] K_{v+1,v}^B} \right) [X_2(v)] [X_2(w)] \\ & - \sum_w k_{DVV(v_{max},w)} \left(1 - \frac{[X] [X] [X_2(w-1)] K_{w,w-1}^B}{[X_2(v_{max})] [X_2(w)] K_{v_{max}}^{GW}} \right) [X_2(v_{max})] [X_2(w)] \delta_{v,v_{max}} \end{aligned} \quad (\text{IV.2.9})$$

où $\delta_{v,vmax}$ correspond au symbole de Kronecker. Dans ce cas, L'évolution temporelle de X est pilotée par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = & + 2 k_{DVT_m(v_{max})} \left(1 - \frac{[X] [X]}{[X_2(v_{max})] K_{v_{max}}^{GW}} \right) [X_2(v_{max})] [X_2] \\ & + 2 \sum_w k_{DVV(v_{max},w)} \left(1 - \frac{[X] [X] [X_2(w-1)] K_{w,w-1}^B}{[X_2(v_{max})] [X_2(w)] K_{v_{max}}^{GW}} \right) [X_2(v_{max})] [X_2(w)] \end{aligned} \quad (\text{IV.2.10})$$

En sommant sur les niveaux vibrationnels de la molécule, les variations temporelles du nombre total de particules X_2 respectent l'équation :

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X_2}}{dt} = \sum_v \frac{1}{V} \frac{dN_{X_2(v)}}{dt} \quad (\text{IV.2.11})$$

IV.2.1.d Procédure de détermination du taux global de dissociation et recombinaison

La procédure de détermination des taux globaux dans ce chapitre est quasiment identique à l'ionisation et la recombinaison des atomes. Elle est donc présentée succinctement dans la suite. Pour de plus amples détails, lire la section [IV.1.1.d Procédure de détermination du taux global d'ionisation et de recombinaison](#), page 201.

Etape 1. Calcul préalable d'équilibre

Dans le cadre de l'étude de la dissociation et de la recombinaison des molécules N₂ et O₂, le calcul d'équilibre est effectué pour un gaz contenant uniquement deux espèces : N₂(X) et N(⁴S^o) si la molécule étudiée est N₂ ou O₂(X) et O(³P) si la molécule étudiée est O₂. Dans la suite, N₂ sera systématiquement utilisé comme exemple. Ce calcul est effectué en exploitant les lois de Dalton ([IV.2.12](#)) et d'équilibre de Gulberg & Waage ([IV.2.13](#)) :

$$\frac{p}{k_B T} = [\text{N}_2(X)]_{eq} + [\text{N}({}^4\text{S}^o)]_{eq} \quad (\text{IV.2.12})$$

$$\frac{[\text{N}({}^4\text{S}^o)]_{eq} [\text{N}({}^4\text{S}^o)]_{eq}}{[\text{N}_2(X)]_{eq}} = \frac{g_e(\text{N}({}^4\text{S}^o)) g_e(\text{N}({}^4\text{S}^o))}{g_e(\text{N}_2(X)) Z_{rv}(\text{N}_2(X))} \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{E_{dis}}{k_B T}\right) = K_{\text{N}_2(X)}^{GW} \quad (\text{IV.2.13})$$

où :

- g_e correspond au poids statistique électronique,
- $Z_{rv}(\text{N}_2(X)) = Z_r(\text{N}_2(X)) Z_v(\text{N}_2(X))$ la fonction de partition rovibrationnelle de N₂,
- μ la masse réduite du produit de dissociation.

En combinant ces 2 équations fondamentales, nous obtenons :

$$[\text{N}_2(X)]_{eq} = \frac{K_{\text{N}_2(X)}^{GW}}{4} \left(\sqrt{1 + \frac{4p}{K_{\text{N}_2(X)}^{GW} k_B T}} - 1 \right)^2 \quad (\text{IV.2.14})$$

$$[N(^4S^o)]_{eq} = \frac{K_{N_2(X)}^{GW}}{2} \left(\sqrt{1 + \frac{4p}{K_{N_2(X)}^{GW} k_B T}} - 1 \right) \quad (\text{IV.2.15})$$

Par exemple, les densités de population à 10^5 Pa et 6000 K sont les suivantes :

$$[N_2(X)]_{eq} = 9,551 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

$$[N(^4S^o)]_{eq} = 2,250 \cdot 10^{23} \text{ m}^{-3}$$

Etape 2. Conditions initiales de déséquilibre

Pour déséquilibrer le gaz, nous modifions la valeur des densités de population des différentes espèces tout en respectant la loi de Dalton. A 10^5 Pa et 6000 K, nous fixons par exemple $[N(^4S^o)](t = 0) = 10^{15} \text{ m}^{-3} < [N(^4S^o)]_{eq}$. Nous avons donc les conditions initiales de déséquilibre suivantes :

$$[N_2(X)](t = 0) = 1,207 \cdot 10^{24} \text{ m}^{-3}$$

$$[N(^4S^o)](t = 0) = 10^{15} \text{ m}^{-3}$$

La température de vibration de la molécule peut aussi être modifiée. Elle est définie par :

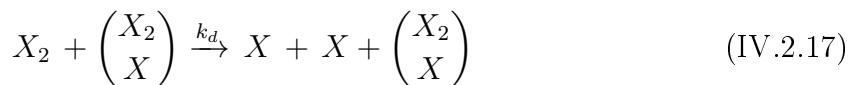
$$T_{vib} = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_v} (\ln([X_2(v)])) \right]_{lsl}} \quad (\text{IV.2.16})$$

Elle est ainsi calculée comme la température d'excitation (IV.1.23), à l'aide d'un graphique de Boltzmann, par la méthode des moindres carrés. Nous fixons par exemple :

$$T_{vib}(t = 0) = 1000 \text{ K}$$

Etape 3. Evolution instationnaire du gaz étudié

Si $[X](t = 0) < [X]_{eq}$ comme l'exemple ci-dessus, le gaz est déficitaire en atomes. La production d'atomes résulte de l'excitation successive des niveaux vibrationnels jusqu'à pouvoir dissocier la molécule. Globalement, le nombre total de molécules X_2 va diminuer tandis que le nombre total d'atomes X va augmenter. Cette situation de dissociation peut être représentée, en fonction du partenaire de collision, par la réaction chimique :

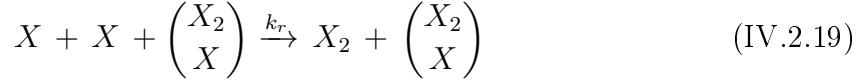


où k_d représente le taux global de dissociation. Pour cette situation, la variation par unité de temps du nombre de molécules X_2 et du nombre d'atomes X placés dans V respecte alors l'équation :

$$\frac{1}{2V} \frac{dN_X}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{X_2}}{dt} = k_d [X_2] [M] \quad (\text{IV.2.18})$$

où $[M]$ peut être égal à $[X_2]$ ou $[X]$ selon le partenaire de collision.

Si la densité en atomes initialement choisie est telle que $[X](t = 0) > [X]_{eq}$, nous sommes en situation de recombinaison :



où k_r est le taux global de recombinaison. L'excès d'atomes dans le gaz induit globalement une recombinaison et donc une augmentation du nombre de molécules X_2 et une diminution du nombre d'atomes X . Nous pouvons donc écrire :

$$\frac{1}{2V} \frac{dN_X}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{X_2}}{dt} = -k_r [X] [X] [M] \quad (\text{IV.2.20})$$

La FIGURE IV.2.1 illustre l'évolution des densités de population de différents niveaux vibrationnels de $N_2(X)$ et de l'atome $N(^4S^o)$. La pression est telle que $p = 10^5$ Pa et la température $T_A = 6000$ K. Nous avons fixé $[N(^4S^o)](t = 0) = 10^{15} \text{ m}^{-3} < [N(^4S^o)]_{eq}$ et une température de vibration égale à 1000 K : nous nous plaçons donc en situation de dissociation. Pour cet exemple, le partenaire de collision est uniquement $N_2(X)$. Ainsi, seuls les processus élémentaires VT_m (IV.2.3), DVT_m (IV.2.4), VV (IV.2.5) et DVV (IV.2.6) sont pris en compte.

De manière symétrique à l'ionisation et à la recombinaison des atomes étudiés précédemment, trois phases successives sont une nouvelle fois observées : *la Relaxation* de $t = 0$ à $t \approx \tau_{QSS} = 2.10^{-5}$ s, *l'Etat quasi stationnaire* entre $t \approx \tau_{QSS} = 5.10^{-5}$ s et $t \approx 10^{-1}$ s et *l'Etat final d'équilibre* à partir de $t \approx 10^1$ s.

Etape 4. Détermination du taux global de réaction

L'équation (IV.2.18) peut être réécrite en termes de densité sous la forme :

$$\frac{d[X_2]}{dt} = -k_d [X_2] [M] - \frac{[X_2]}{V} \frac{dV}{dt}$$

Pour déterminer le taux global de dissociation k_d , nous avons ainsi tracé en fonction du temps le paramètre k_d^* défini par :

$$k_d^*(t, T_A) = -\frac{1}{[X_2] [M]} \left(\frac{d[X_2]}{dt} + \frac{[X_2]}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (\text{IV.2.21})$$

où T_A est la température cinétique des lourds (atomes ou molécules).

La FIGURE IV.2.2 montre l'évolution du paramètre k_d^* dans les conditions de la FIGURE IV.2.1. Les trois phases successives sont bien observées, en particulier le QSS où le taux global de dissociation sera déterminé par une simple lecture sur l'axe des ordonnées.

Pour caractériser le déséquilibre thermodynamique durant le processus de dissociation global, étudier l'évolution de la température de vibration T_{vib} de $N_2(X)$ définie par l'équation (IV.2.16) est particulièrement éclairant. Nous étudions également l'évolution de la

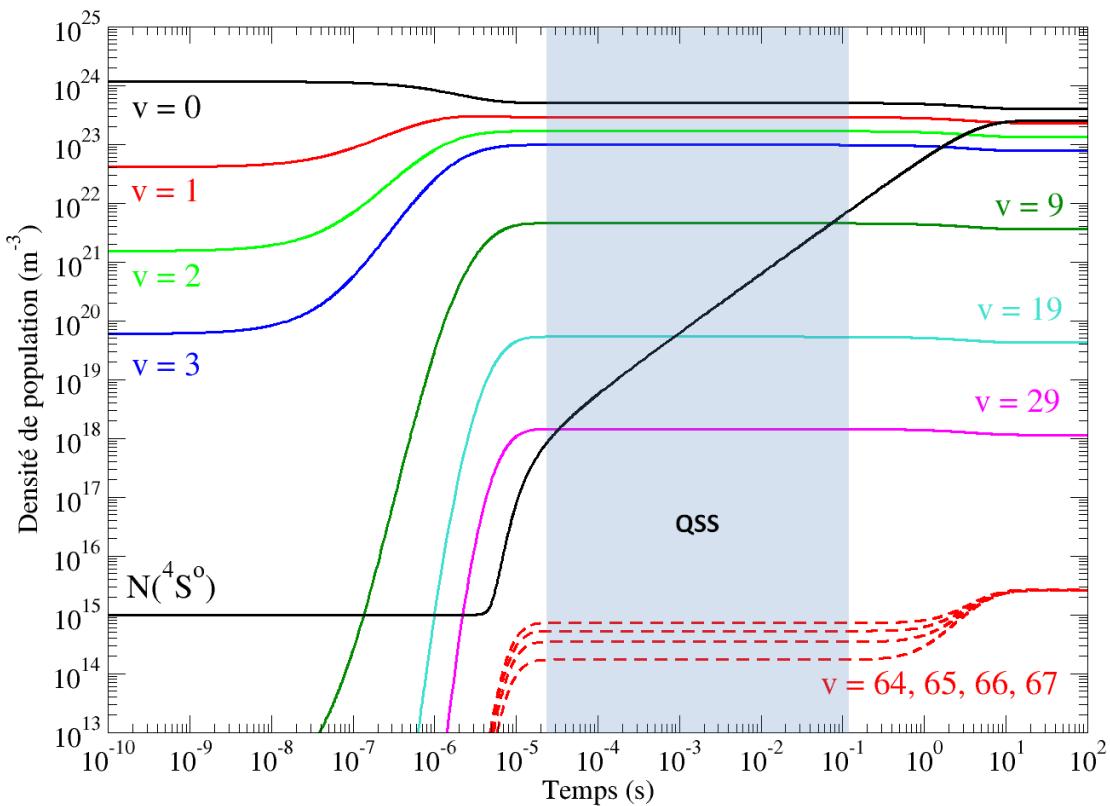


FIGURE IV.2.1 – Evolution temporelle des niveaux vibrationnels de $N_2(X)$ et de $N(^4S^0)$ pour une situation de dissociation. $T_A = 6000$ K, $p = 10^5$ Pa et la température initiale de vibration définie par l'équation (IV.2.16) est telle que $T_{vib} = 1000$ K. La densité initiale en atomes est égale à 10^{15} m⁻³.

température de dissociation T_{dis} définie par :

$$T_{dis} = \frac{E_{dis}}{k_B \ln \left[\frac{g_X^2}{Z_r(v=0)} \frac{[X_2(v=0)]}{[X]^2} \left(\frac{2\pi\mu k_B T_A}{h^2} \right)^{3/2} \right]} \quad (\text{IV.2.22})$$

La température de dissociation est à l'image de la température d'ionisation. Elle est proche de la température du gaz à l'équilibre qui possède le même degré de dissociation.

La FIGURE IV.2.3 illustre l'évolution de ces températures caractéristiques dans les conditions de la FIGURE IV.2.1, en sélectionnant deux groupes de niveaux vibrationnels pour le calcul de T_{vib} : les niveaux bas ($0 \leq v \leq 4$) et les niveaux hauts ($64 \leq v \leq 67$). Calculer cette température pour plusieurs groupes de niveaux permet la caractérisation fine du déséquilibre vibrationnel.

La température de vibration initialement choisie est bien égale à $T_{vib} = 1000$ K pour les niveaux bas. Pour les niveaux hauts, elle est difficilement calculable jusqu'à $t \approx 10^{-6}$ s. En effet, ce groupe de niveaux est en très fort déséquilibre en début de calcul puisqu'ils sont très près de la limite de dissociation : des inversions de population peuvent ainsi apparaître par l'intermédiaire des processus DVT_m et DVV , rendant impossible une bonne estimation de la température de vibration à l'aide d'un graphique de Boltzmann. Nous constatons que $T_{vib}(0 \rightarrow 4)$ est très rapidement couplée à la température

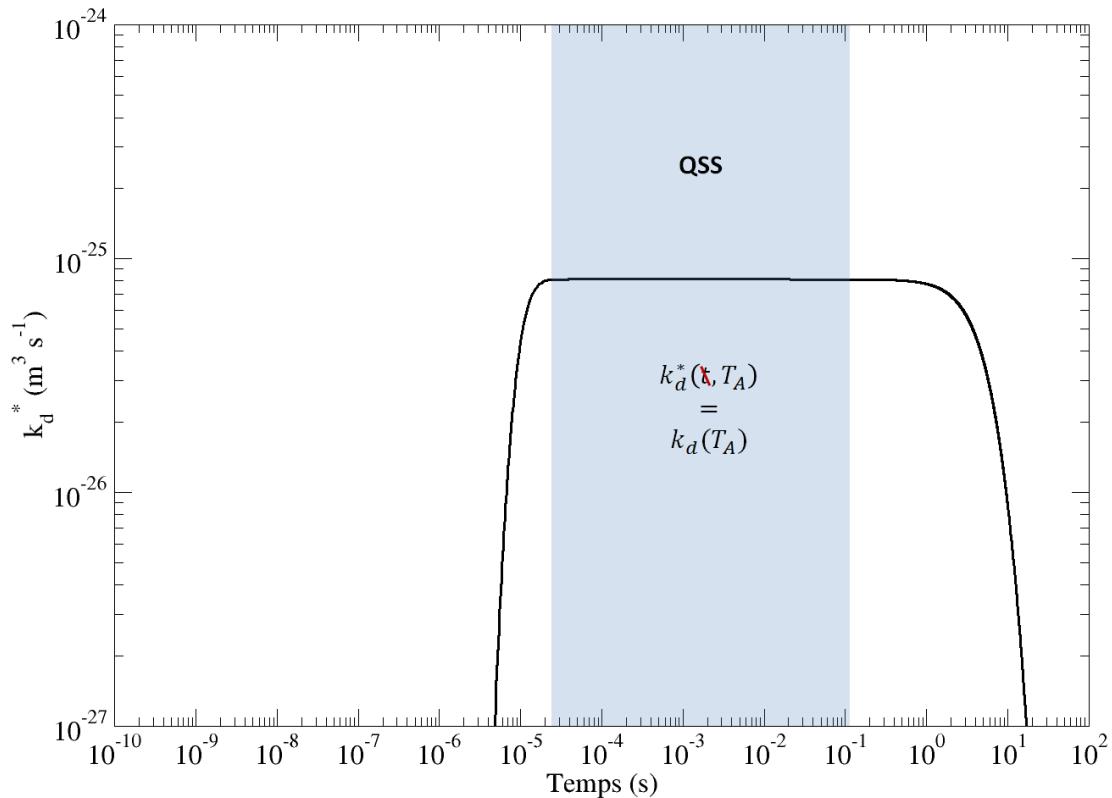


FIGURE IV.2.2 – Evolution temporelle du paramètre k_d^* définie par l'équation (IV.2.21) pour $T_A = 6000 \text{ K}$, $p = 10^5 \text{ Pa}$. Les conditions initiales correspondent à la FIGURE IV.2.1, c'est à dire $[\text{N}({}^4S^o)](t = 0) = 10^{15} \text{ m}^{-3} < [\text{N}({}^4S^o)]_{eq}$, $T_{vib} = 1000 \text{ K}$ et $\text{N}_2(X)$ comme unique partenaire de collision.

cinétique des lourds T_A . Durant le QSS, $T_{vib}(60 \rightarrow 67)$ ne varie pas et est très inférieure à $T_{vib}(0 \rightarrow 4)$: cette observation souligne le fait que les niveaux vibrationnels ne suivent clairement pas une distribution de Boltzmann. Initialement, T_{dis} est inférieure à la température T_A puisque le gaz est déficitaire en atomes : son degré de dissociation est en effet plus petit que celui à l'équilibre. Le contraire aurait été observé pour une situation de recombinaison. Finalement à partir de $t > 10^1 \text{ s}$, l'équilibre final est atteint avec $T_{vib} = T_{dis} = T_A$.

Etape 5. Vérification de l'équilibre final

Comme pour l'ionisation et la recombinaison des atomes, l'état final du gaz doit obligatoirement être le même que celui calculé à l'équilibre (**Etape 1**), quelles que soient les conditions initiales de déséquilibre choisies.

IV.2.2 Résultats

Comme pour le cas de l'ionisation, la pression et les conditions initiales n'ont pas d'influence sur la valeur de k_d^* à l'état quasi stationnaire. Par conséquent, seule l'influence de la température T_A peut être étudiée.

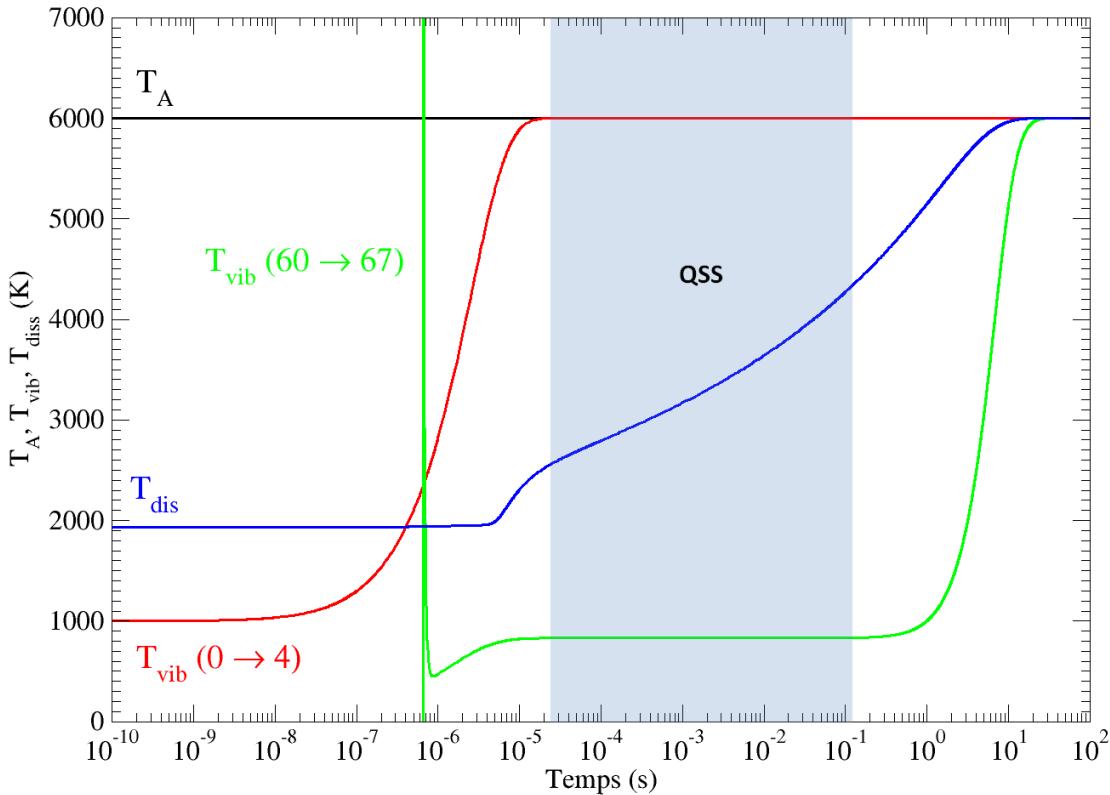
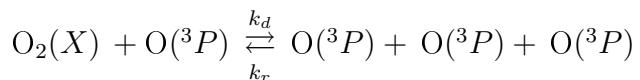
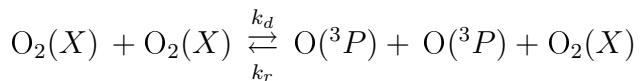
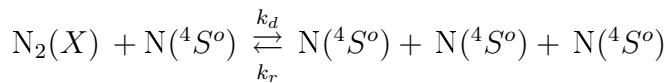
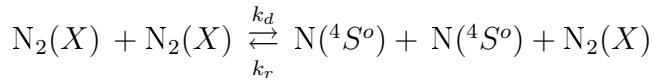


FIGURE IV.2.3 – Evolution temporelle de T_{vib} et T_{dis} , définies respectivement par les équations (IV.2.16) et (IV.2.22), pour une situation de dissociation. Les conditions initiales sont les mêmes que pour la FIGURE IV.2.1 $p = 10^5$ Pa, $T_A = 6000$ K, $[N(^4S^o)](t = 0) = 10^{15} \text{ m}^{-3} < [N(^4S^o)]_{eq}$, $T_{vib} = 1000$ K et $N_2(X)$ comme unique partenaire de collision.

IV.2.2.a Influence de la température

Les taux globaux de dissociation et recombinaison ont été déterminés pour les processus suivants :



Pour la dissociation, la détermination du taux a pu être réalisée précisément sur l'intervalle $2000 \text{ K} \leq T_A \leq 20000 \text{ K}$. En revanche, l'identification de l'état quasi stationnaire et la présence du plateau du paramètre k_r^* est parfois difficile. Nous avons donc restreint l'intervalle pour la recombinaison.

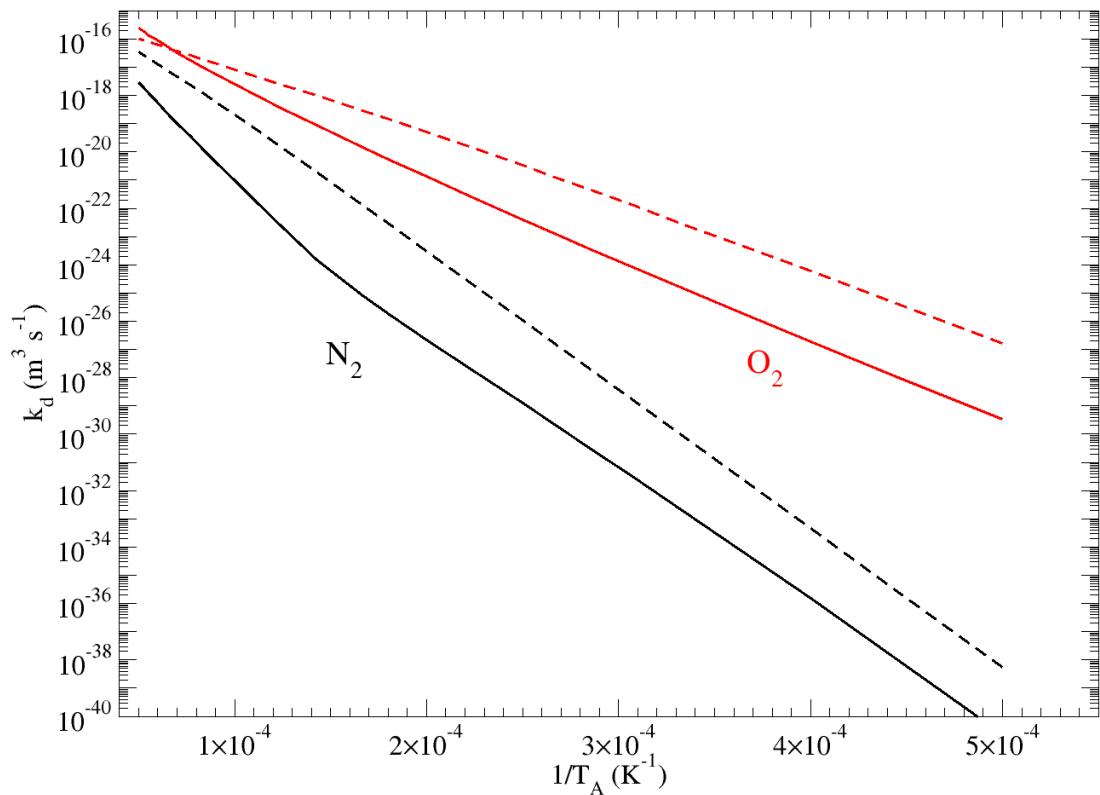


FIGURE IV.2.4 – Evolution du taux global de dissociation k_d en fonction de T_A^{-1} pour $N_2(X)$ [courbe noire si le partenaire de collision est $N_2(X)$, noire pointillée si le partenaire de collision est $N(^4S^o)$] et $O_2(X)$ [courbe rouge si le partenaire de collision est $O_2(X)$, rouge pointillée si le partenaire de collision est $O(^3P)$].

La FIGURE IV.2.4 illustre la dépendance du taux global de dissociation k_d en fonction de l'inverse de la température des lourds T_A^{-1} . On peut remarquer que le taux global de dissociation de $O_2(X)$ est supérieur au taux de $N_2(X)$ quelle que soit la température. Les énergies de dissociation de ces deux molécules sont en effet assez différentes : $E_{dis}(N_2(X)) \approx 1,6 E_{dis}(O_2(X))$. A l'image de l'ionisation des atomes, le taux global de dissociation est donc directement lié à l'énergie de dissociation E_{dis} de la molécule. De plus, nous pouvons observer que les taux globaux faisant intervenir un atome comme partenaire de collision, sont supérieurs à ceux où une molécule est partenaire de collision. Les atomes sont donc plus efficaces que les molécules pour dissocier. En effet, un atome contient moins de modes internes de stockage (excitation électronique) qu'une molécule (excitation électronique, vibrationnelle, rotationnelle) et peut donc transférer plus facilement son énergie. Cette justification peut être appuyée par le fait que les processus élémentaires VT_a sont multi-quanta alors qu'ils sont mono-quantum pour les processus VT_m . De plus, l'efficacité de collision élastique entre deux particules de masse m_1 et m_2 étant proportionnelle à $\frac{m_1 m_2}{(m_1 + m_2)^2}$, plus la différence de masse est importante entre partenaires et plus la probabilité d'une collision inélastique est forte.

Les courbes de la FIGURE IV.2.4 peuvent être interpolées par une loi Arrhenius modifiée :

$$k_d = A_d T_A^{\alpha_d} \exp\left(-\frac{T_d}{T_A}\right) \quad (\text{IV.2.23})$$

Interpolation Arrhenius	$k_d = A_d T_A^{\alpha_d} e^{-T_d/T_A}$	$k_r = A_r T_A^{\alpha_r} e^{-T_r/T_A}$					
Réaction	A_i	α_i	T_i	$[E_{ion}/k_B]$	A_r	α_r	T_r
$N_2(X) + N_2(X) \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} 2N(^4S^o) + N_2(X)$	$6,96 \cdot 10^{-35}$	4,333	95225	[113181]	$2,41 \cdot 10^{-41}$	-2,111	1430
$N_2(X) + N(^4S^o) \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} 3N(^4S^o)$	$7,56 \cdot 10^{-11}$	-0,891	116035	[113181]	$1,32 \cdot 10^{-45}$	0,048	143
$O_2(X) + O_2(X) \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} 2O(^3P) + O_2(X)$	$1,80 \cdot 10^{-25}$	2,418	58583	[59345]	$1,30 \cdot 10^{-39}$	-2,140	7448
$O_2(X) + O(^3P) \xrightleftharpoons[k_r]{k_d} 3O(^3P)$	$2,29 \cdot 10^{-11}$	-0,936	60249	[59435]	$5,19 \cdot 10^{-41}$	-1,141	-2226

TABLE IV.2.3 – Paramètres de l’interpolation Arrhenius modifiée de (IV.2.23) et (IV.2.24) pour k_d et k_r donnés respectivement en $m^3 s^{-1}$ et $m^6 s^{-1}$. Les valeurs de E_{dis}/k_B sont données afin de permettre une comparaison directe avec T_d . E_{dis}/k_B , T_d , et T_r sont donnés en K.

Les valeurs de A_d , α_d , et T_d sont répertoriées dans la TABLE IV.2.3. Le paramètre T_d doit correspondre à k_B près, à l’énergie de dissociation de la réaction. La TABLE IV.2.3 nous permet de comparer le rapport E_{dis}/k_B et le paramètre T_d issu de l’interpolation. Quand le partenaire de collision est un atome, T_d est très proche de E_{dis}/k_B . Les processus élémentaires VT_a et DVT_a sont multi-quanta, l’excitation et la dissociation peuvent donc s’effectuer facilement. Quand le partenaire de collision est une molécule, T_d s’écarte un peu de E_{dis}/k_B mais reste tout de même proche. Les processus élémentaires VT_m , DVT_m , VV et DVV sont mono-quantum. La dissociation peut donc uniquement être réalisée par le dernier niveau vibrationnel v_{max} . Ainsi, l’énergie d’activation est modifiée et ne correspond plus à la différence d’énergie entre le niveau fondamental vibrationnel et la limite de dissociation.

La FIGURE IV.2.5 illustre les résultats obtenus pour la recombinaison de $N_2(X)$ et $O_2(X)$. La TABLE IV.2.3 liste les paramètres A_r , α_r et T_r permettant l’interpolation avec une loi Arrhenius modifiée :

$$k_r = A_r T_A^{\alpha_r} \exp\left(-\frac{T_r}{T_A}\right) \quad (\text{IV.2.24})$$

La recombinaison étant un processus sans seuil, T_d doit être proche de 0. Cette considération est en très bon accord quand le partenaire de collision est un atome. Une nouvelle fois, un écart est observé quand le partenaire de collision est une molécule pour les mêmes raisons avancées pour la dissociation.

Comme pour le cas de l’ionisation, l’interpolation des taux est très satisfaisante. Le plus grand écart observé entre la valeur calculée et celle résultant de l’interpolation est d’un facteur 2.

Pour la détermination des taux globaux, le diagramme d’énergie utilisé pour les niveaux vibrationnels de N_2 a toujours été le même [9], ainsi que pour O_2 [67]. Il existe néanmoins d’autres diagrammes d’énergie proposés par d’autres auteurs. Nous avons voulu tester l’influence de ces différents diagrammes sur le taux global de dissociation. Ces tests sont présentés dans la section suivante.

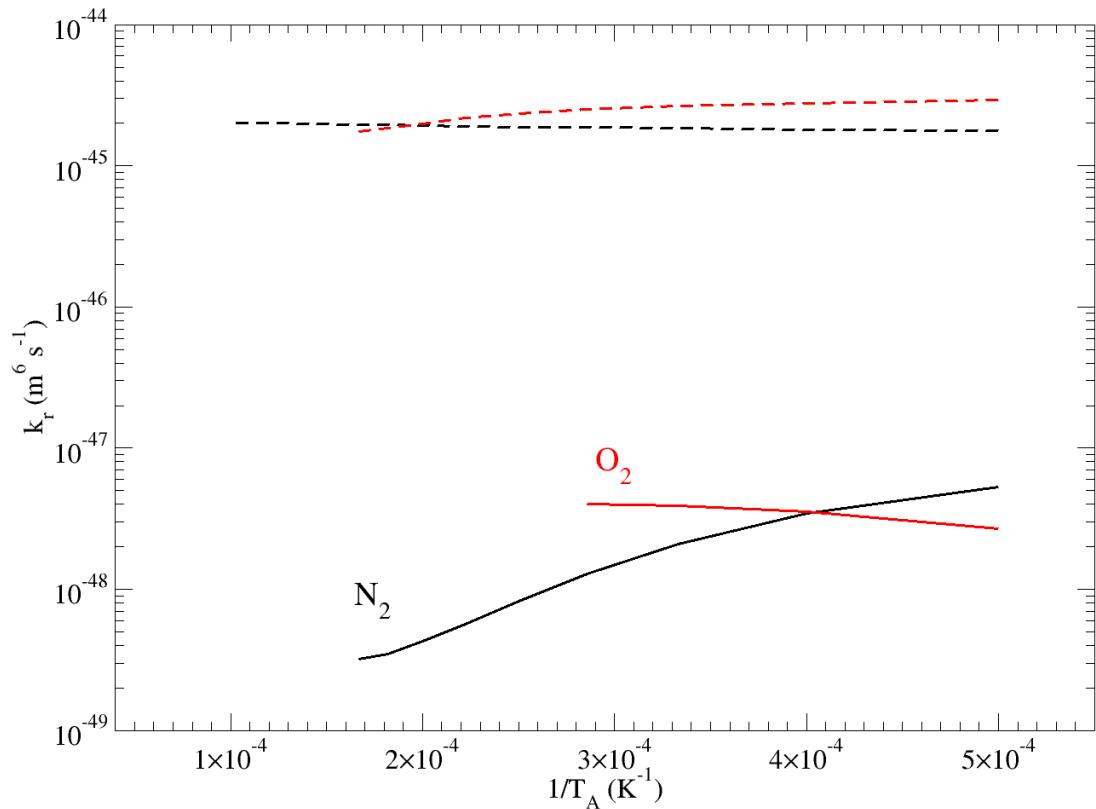


FIGURE IV.2.5 – Evolution du taux global de recombinaison k_r en fonction de T_A^{-1} pour $N_2(X)$ [courbe noire si le partenaire de collision est $N_2(X)$, noire pointillée si le partenaire de collision est $N(^4S^o)$] et $O_2(X)$ [courbe rouge si le partenaire de collision est $O_2(X)$, rouge pointillée si le partenaire de collision est $O(^3P)$].

IV.2.2.b Influence du diagramme d'énergie vibrationnel

Quatre diagrammes d'énergie ont été retenus pour N_2 : les diagrammes proposés par Herzberg *et al.* [88], Le Roy *et al.* [111], Lino da Silva *et al.* [116] et Armenise *et al.* [9]. Pour O_2 , deux diagrammes ont été retenus : ceux de Herzberg *et al.* [88] et de Esposito *et al.* [67]. La TABLE IV.2.4 et la TABLE IV.2.5 donnent les différentes constantes spectroscopiques et l'énergie de dissociation permettant le calcul de l'énergie des niveaux vibrationnels pour les différents diagrammes selon :

$$E_v = \sum_i a_i (v + 1/2)^i \quad (\text{IV.2.25})$$

Bien que les énergies de dissociation soient assez proches, les constantes spectroscopiques amènent à des valeurs assez différents de v_{max} . La plus petite valeur (en bleu) est issue du diagramme de Herzberg ($v_{max} = 47$) tandis que la plus grande (en rouge) est issue du diagramme d'Armenise ($v_{max} = 67$) pour N_2 . Pour O_2 , la différence est de dix niveaux entre les deux diagrammes.

D'autres auteurs proposent des constantes spectroscopiques, comme par exemple Chauveau *et al.* [48]. Ce diagramme d'énergie proposé pour N_2 et O_2 est peu différent de celui de Herzberg : il n'a donc pas été étudié.

Constantes spectros- copiques	Herzberg <i>et al.</i> [88]	Le Roy <i>et al.</i> [111]	Lino da Silva <i>et al.</i> [116]	Armenise <i>et al.</i> [9]
v_{max}	47	50	57	67
a_0	0	0	0	$1,05460 \cdot 10^{-2}$
$a_1 = \omega_e$	$2,92400 \cdot 10^{-1}$	$2,92420 \cdot 10^{-1}$	$2,94846 \cdot 10^{-1}$	$2,92410 \cdot 10^{-1}$
$a_2 = \omega_e x_e$	$-1,77600 \cdot 10^{-3}$	$-1,77304 \cdot 10^{-3}$	$-2,29569 \cdot 10^{-3}$	$-2,15740 \cdot 10^{-3}$
$a_3 = \omega_e y_e$	0	$-8,08624 \cdot 10^{-7}$	$3,30566 \cdot 10^{-5}$	$-7,70540 \cdot 10^{-8}$
$a_4 = \omega_e z_e$	0	$7,43904 \cdot 10^{-9}$	$-7,70275 \cdot 10^{-7}$	$1,25920 \cdot 10^{-9}$
$a_5 = \omega_e a_e$	0	$-8,86486 \cdot 10^{-10}$	$4,27388 \cdot 10^{-9}$	$-7,75520 \cdot 10^{-12}$
E_{dis}	9,7594	9,7537	9,7701	9,7566

TABLE IV.2.4 – Constantes spectroscopiques intervenant dans l'équation (IV.2.25) des quatre diagrammes d'énergie vibrationnelle sélectionnés pour $N_2(X)$. Nous avons interpolé le diagramme d'Armenise *et al.* par un polynôme d'ordre 5. a_i et E_{dis} sont exprimés en eV.

Nous avons calculé le taux global de dissociation de N_2 et O_2 par impact moléculaire en utilisant les différents diagrammes présentés précédemment. Ainsi, la TABLE IV.2.6 et la TABLE IV.2.7 donnent respectivement les taux globaux calculés pour N_2 et O_2 en fonction de la température. La valeur du taux est en bleu si elle est la plus petite en fonction des différents auteurs, en rouge si elle est la plus grande.

On remarque que pour une température fixée, l'écart entre les différents taux est assez faible. Ce résultat peut paraître surprenant compte tenu de la différence obtenue d'un diagramme à l'autre pour v_{max} . Cependant, les distributions des niveaux vibrationnels des différents diagrammes sont assez similaires. La différence porte uniquement sur le nombre de niveaux très proches de la limite de dissociation. Nous avons vu pour l'ionisation des atomes que rajouter des niveaux très proches de la limite d'ionisation avait peu d'influence sur la valeur du taux global tant que la discréétisation énergétique est suffisamment fine (section IV.1.2.d). C'est ce que nous observons une nouvelle fois dans cette section, dans le cas de la dissociation.

A faible température, le taux global le plus faible (bleu) est associé au diagramme ayant le plus petit v_{max} . Le taux global le plus fort (rouge) est associé au diagramme ayant le plus grand v_{max} . Plus le nombre de niveaux vibrationnels est important, plus l'écart entre deux niveaux est faible, ce qui facilite finalement l'excitation et la dissociation. Ainsi, plus v_{max} est fort, plus le taux global est fort.

A haute température, le cas inverse est observé. Plus v_{max} est faible, plus le taux global est fort. L'analyse de ces comportements n'a pas été approfondie : elle dépasse en effet le cadre de la thèse et nécessite des travaux supplémentaires.

Constantes spectros- copiques	Herzberg <i>et al.</i> [88]	Esposito <i>et al.</i> [67]
v_{max}	36	46
a_0	0	$2,71180.10^{-4}$
$a_1 = \omega_e$	$1,95919.10^{-1}$	$1,94910.10^{-1}$
$a_2 = \omega_e x_e$	$-1,48545.10^{-3}$	$-7,96010.10^{-4}$
$a_3 = \omega_e y_e$	$5,88552.10^{-6}$	$-1,11311.10^{-4}$
$a_4 = \omega_e z_e$	$-1,57832.10^{-7}$	$1,43830.10^{-5}$
$a_5 = \omega_e a_e$	0	$-1,21180.10^{-6}$
$a_6 = \omega_e b_e$	0	$6,32840.10^{-8}$
$a_7 = \omega_e c_e$	0	$-2,06860.10^{-9}$
$a_8 = \omega_e d_e$	0	$4,11300.10^{-11}$
$a_9 = \omega_e e_e$	0	$-4,54870.10^{-13}$
$a_{10} = \omega_e f_e$	0	$2,14460.10^{-15}$
E_{dis}	5, 1156	5, 1153

TABLE IV.2.5 – Constantes spectroscopiques intervenant dans l'équation (IV.2.25) des deux diagrammes d'énergie vibrationnelle sélectionnés pour $O_2(X)$. Nous avons interpolé le diagramme d'Esposito *et al.* par un polynôme d'ordre 10. a_i et E_{dis} sont exprimés en eV.

$T_A (K)$	Herzberg <i>et al.</i> [88]	Le Roy <i>et al.</i> [111]	Lino da Silva <i>et al.</i> [116]	Armenise <i>et al.</i> [9]
2000	$7,030.10^{-42}$	$8,515.10^{-42}$	$8,193.10^{-42}$	$2,332.10^{-41}$
3500	$2,471.10^{-31}$	$2,464.10^{-31}$	$1,870.10^{-31}$	$3,019.10^{-31}$
5000	$3,338.10^{-27}$	$2,954.10^{-27}$	$1,953.10^{-27}$	$2,157.10^{-27}$
7000	$3,532.10^{-24}$	$2,928.10^{-24}$	$1,777.10^{-24}$	$1,530.10^{-24}$
10000	$1,889.10^{-21}$	$1,611.10^{-21}$	$1,060.10^{-21}$	$9,284.10^{-22}$
15000	$3,099.10^{-19}$	$2,736.10^{-19}$	$2,016.10^{-19}$	$1,808.10^{-19}$
20000	$4,371.10^{-18}$	$3,974.10^{-18}$	$3,154.10^{-18}$	$2,916.10^{-18}$

TABLE IV.2.6 – Taux global de dissociation ($m^3 s^{-1}$) de N_2 par impact moléculaire pour les différents diagrammes présentés.

$T_A (K)$	Herzberg <i>et al.</i> [88]	Esposito <i>et al.</i> [67]
2000	$1,984 \cdot 10^{-30}$	$3,288 \cdot 10^{-30}$
3500	$3,546 \cdot 10^{-24}$	$3,485 \cdot 10^{-24}$
5000	$1,534 \cdot 10^{-21}$	$1,317 \cdot 10^{-21}$
7000	$1,073 \cdot 10^{-19}$	$8,672 \cdot 10^{-20}$
10000	$3,130 \cdot 10^{-18}$	$2,488 \cdot 10^{-18}$
15000	$5,539 \cdot 10^{-17}$	$4,537 \cdot 10^{-17}$
20000	$2,820 \cdot 10^{-16}$	$2,406 \cdot 10^{-16}$

TABLE IV.2.7 – Taux global de dissociation ($\text{m}^3 \text{s}^{-1}$) de O_2 par impact moléculaire pour les différents diagrammes présentés.

IV.2.2.c Comparaison entre le rapport k_d/k_r et la constante d'équilibre de Gulberg & Waage d'une réaction globale

La discussion sur l'utilisation d'une constante globale d'équilibre, pour déterminer un taux global direct ou inverse a été largement présenté dans la section IV.1.2.e. Nous souhaitons ainsi l'étudier une nouvelle fois dans le cadre de la dissociation et la recombinaison.

Supposons théoriquement fondé le lien entre k_d , k_r et la constante globale d'équilibre de Gulberg & Waage, notée K^{GW} . A l'équilibre, nous devons donc écrire :

$$\frac{k_d}{k_r} = \left(\frac{[X] [X]}{[X_2]} \right)_{eq.} \equiv K^{GW} = \frac{g_{e_X} g_{e_X}}{g_{e_{X_2}} Z_v(X_2) Z_r(X_2)} \left(\frac{2\pi\mu k_B T}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{dis}}{k_B T} \right) \quad (\text{IV.2.26})$$

Ainsi, la variation temporelle de l'espèce X_2 et X doit s'écrire de la manière suivante selon le partenaire de collision choisi :

$$-\frac{1}{V} \frac{dN_{X_2}}{dt} = \frac{1}{2V} \frac{dN_X}{dt} = k_d [X_2] \frac{[X_2]}{[X]} - k_r [X] \frac{[X_2]}{[X]} \quad (\text{IV.2.27})$$

Ces deux équations ci-dessous amènent une nouvelle fois à trois incohérences fondamentales. On trouvera les justifications en section IV.1.2.e, puisqu'elles s'appliquent aussi dans le cadre de la dissociation et la recombinaison.

La FIGURE IV.2.6 présente le rapport $\frac{k_d}{k_r K^{GW}}$ en fonction de T_A . Quand le partenaire de collision est un atome, le rapport est égal à l'unité sur toute la gamme de température considérée. L'étude à plus haute température n'a pas pu être réalisée car elle s'est heurtée à la difficulté d'obtention de l'état quasi stationnaire. Néanmoins le résultat montre qu'il est correct d'utiliser la loi globale d'équilibre de Gulberg & Waage pour lier les taux globaux de dissociation et de recombinaison jusqu'à 10000 K pour N_2 et 6000 K pour O_2 .

Dans le cas où le partenaire de collision est une molécule, le résultat obtenu est très différent. Pour N_2 , le rapport est de 3 à 5000 K alors qu'il est de 5 à 3500 K pour O_2 . Finalement, c'est seulement à très basse température (750 K-1000 K) que le rapport est

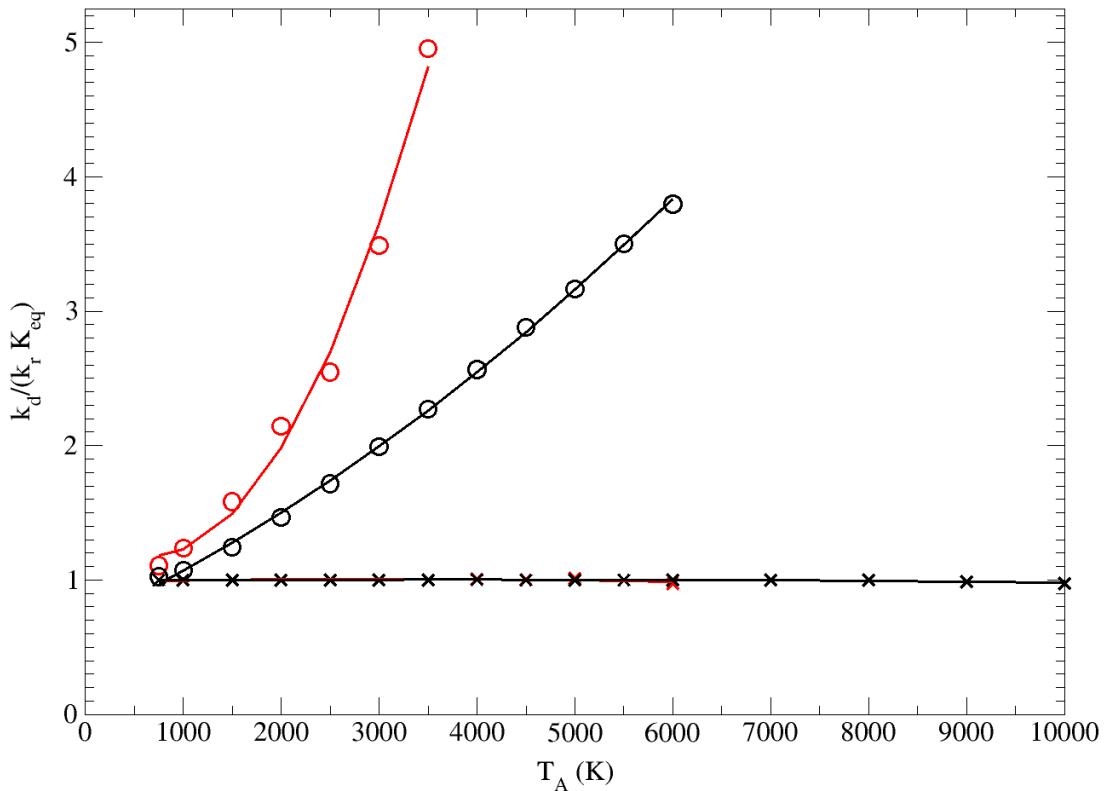


FIGURE IV.2.6 – Le rapport $\frac{k_d}{k_r K_{GW}}$ est tracé en fonction de la température T_A . Les croix (N_2 , O_2) correspondent aux résultats calculés si le partenaire de collision est un atome contrairement aux cercles (N_2 , O_2), si le partenaire de collision est une molécule. Les courbes représentent l’interpolation obtenue par un polynôme du deuxième ordre.

proche de 1. Ce résultat montre donc qu’il est incorrect d’utiliser la loi globale d’équilibre de Gulberg & Waage dans les domaines de températures considérés pour lier les taux globaux de dissociation et de recombinaison. Même si des résultats n’ont pas pu être exposés à plus hautes températures, les courbes de tendance montrent que le rapport continuerait fortement d’augmenter.

La FIGURE IV.2.6 nous montre ainsi que la dynamique du rapport $\frac{k_d}{k_r K_{GW}}$ est complètement différente si le partenaire de collision est un atome ou une molécule. Actuellement, nous n’avons pas d’explication à cette dynamique qui nécessitera par conséquent dans l’avenir des développements supplémentaires.

IV.2.3 Comparaison entre les taux globaux calculés et la littérature

Un nombre important de données existe sur la dissociation de N_2 et O_2 et peut faire l’objet d’une comparaison. Parmi ces données, nous avons décidé de tenir compte des taux globaux issus des modèles chimiques les plus connus, utilisés pour simuler des entrées dans l’atmosphère de la Terre ou de Mars (Dunn & Kang [64], Gupta [79], Park [147] ...) ou calculés directement par l’intermédiaire de taux élémentaires vibrationnels issus de modèles **FHO** *Forced Harmonic Oscillator* (Macheret et Adamovich [121], Lino da Silva

et al. [115]) ou de modèles **QCT** - *Quasi-Classical Calculations* (Esposito *et al.* [66, 67]). Les taux globaux antérieurs aux années 80 n'ont pas été considérés car ils sont très souvent intégrés dans les modèles chimiques les plus connus.

Les FIGURES IV.2.7 et IV.2.8 exposent les données de la littérature pour la dissociation de N₂ [64, 115, 119, 121, 123, 147, 166] et O₂ [64, 119, 121, 123, 147] par impact moléculaire, comparées à nos résultats. Qu'il s'agisse de N₂ ou O₂, les auteurs sont en très bon accord à basse température. A haute température, des rapports pouvant aller jusqu'à deux ordres de grandeur sont tout de même à noter. Nos résultats sont en désaccord avec les auteurs dans pratiquement toute la gamme de température considérée. A haute température, nos résultats obtenus convergent vers les autres données de la littérature.

Les FIGURES IV.2.9 et IV.2.10 illustrent la dissociation de N₂ [64, 66, 119, 123, 147, 166] et O₂ [64, 67, 119, 123, 147, 166] par impact atomique. Nos taux globaux sont en meilleur accord avec les données de la littérature tout en étant inférieures. Pour N₂, nos résultats sont en bon accord avec les taux de Park *et al.* et Makarov. Pour O₂, nos taux globaux sont proches avec ceux de Makarov sur toute la gamme de température.

Les FIGURES IV.2.11 et IV.2.12 exposent la comparaison entre nos taux de recombinaison par impact moléculaire de l'Azote et de l'Oxygène et les taux issus de la littérature. Comme pour la dissociation par impact moléculaire, nos résultats sont assez éloignés des autres taux globaux proposés par les différents auteurs [64, 97, 123]. Une nouvelle fois les taux globaux que nous présentons sont plus faibles. Le rapport entre nos résultats et ceux de la littérature peut aller jusqu'à quatre ordres de grandeur.

Les FIGURES IV.2.13 et IV.2.14 illustrent la comparaison des taux globaux de recombinaison par impact atomique. Nos résultats sont en bien meilleur accord avec les autres auteurs. Pour la recombinaison de l'Azote, notre taux est assez proche des travaux de Makarov à basse température et rejoints les travaux de Dunn & Kang à haute température. Pour la recombinaison de l'Oxygène, notre résultat est très proche du taux de Dunn & Kang sur toute la gamme de température considérée.

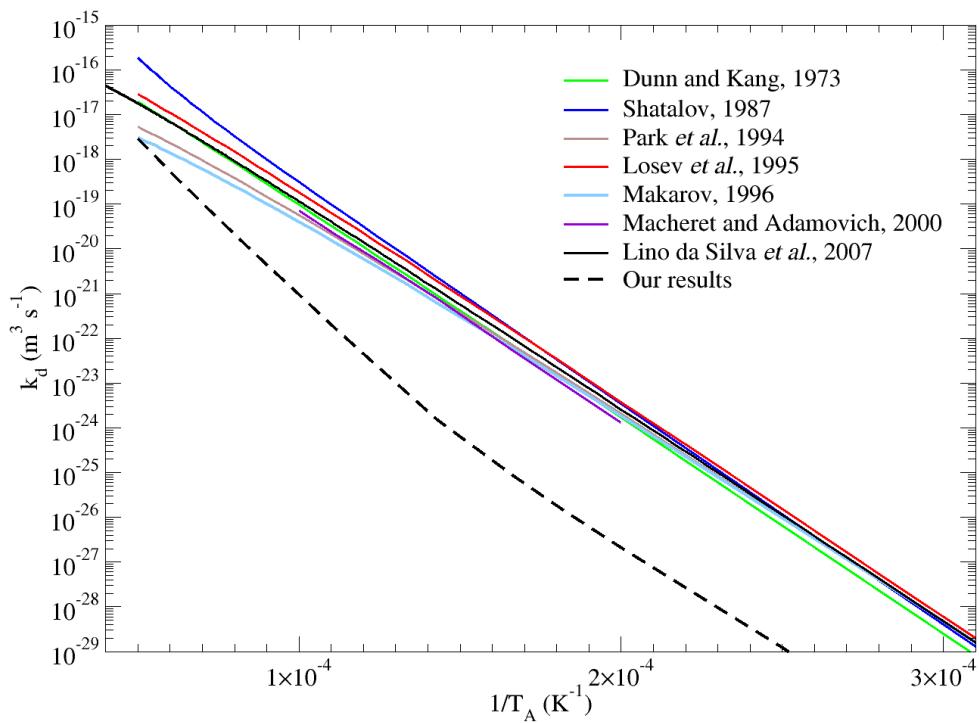


FIGURE IV.2.7 – Comparaison entre le taux global de dissociation k_d de N_2 par impact de N_2 obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

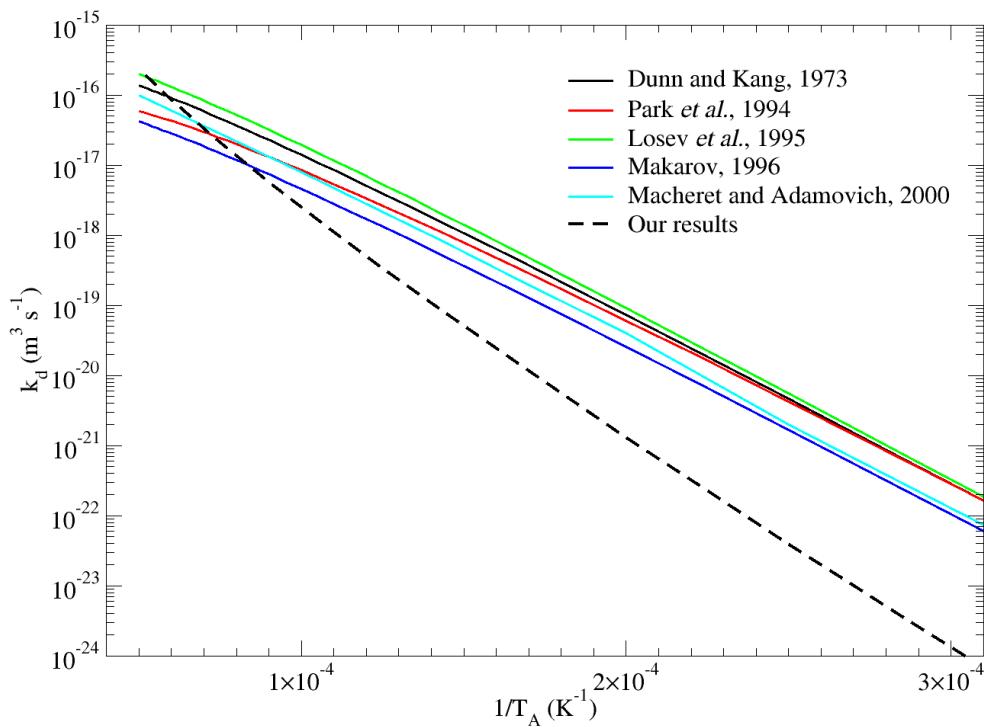


FIGURE IV.2.8 – Comparaison entre le taux global de dissociation k_d de O_2 par impact de O_2 obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

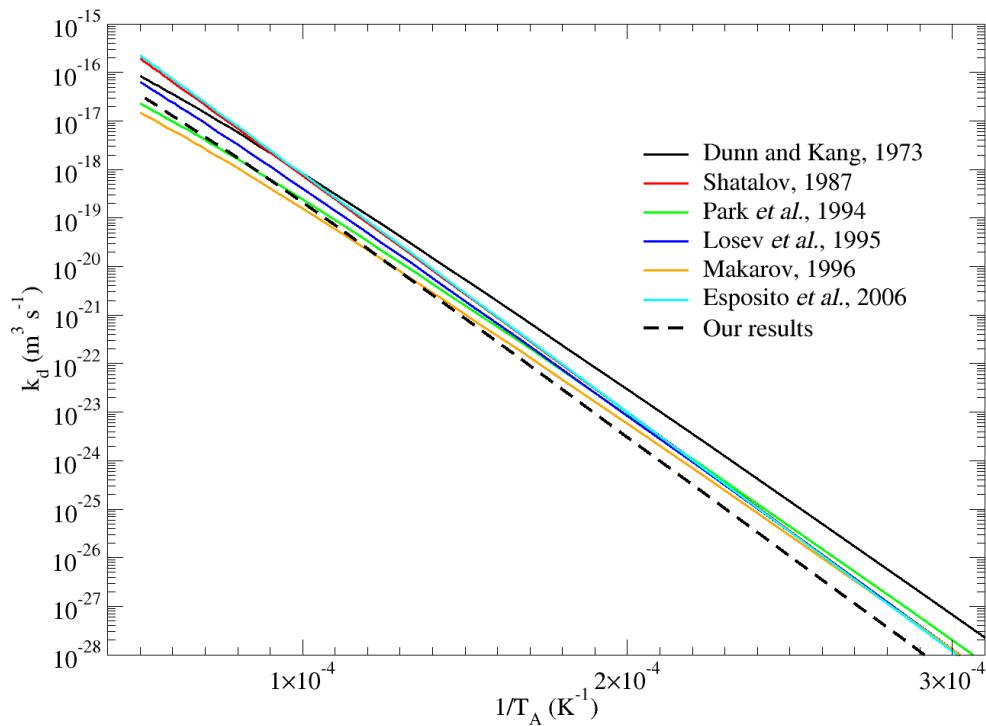


FIGURE IV.2.9 – Comparaison entre le taux global de dissociation k_d de N_2 par impact de N obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

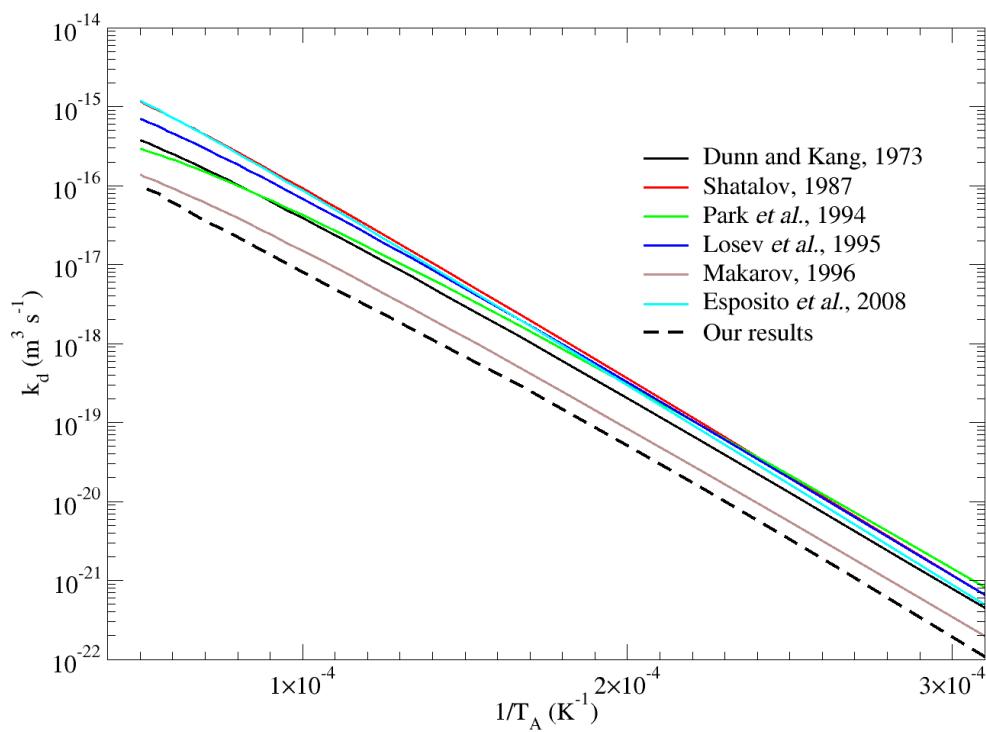


FIGURE IV.2.10 – Comparaison entre le taux global de dissociation k_d de O_2 par impact de O obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

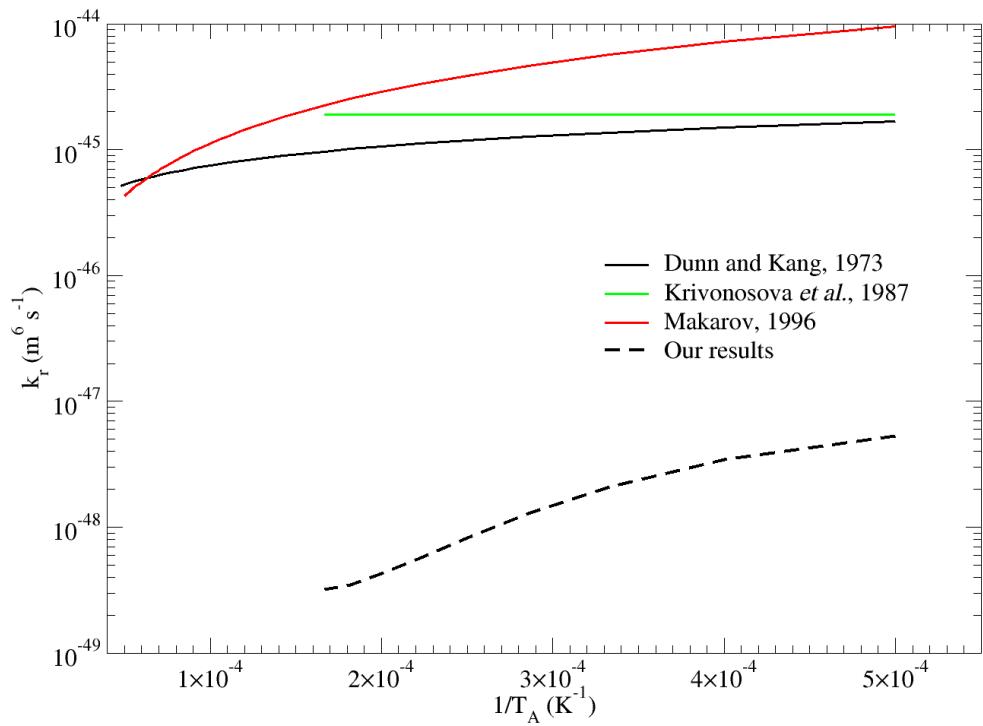


FIGURE IV.2.11 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de l’Azote par impact de N_2 obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

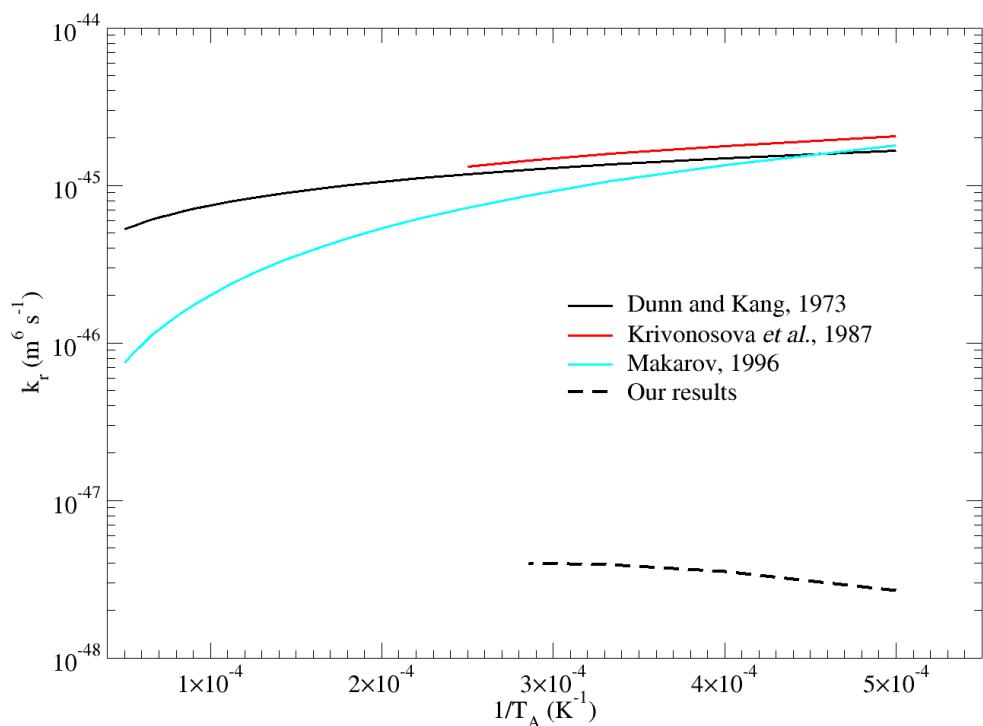


FIGURE IV.2.12 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de l’Oxygène par impact de O_2 obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

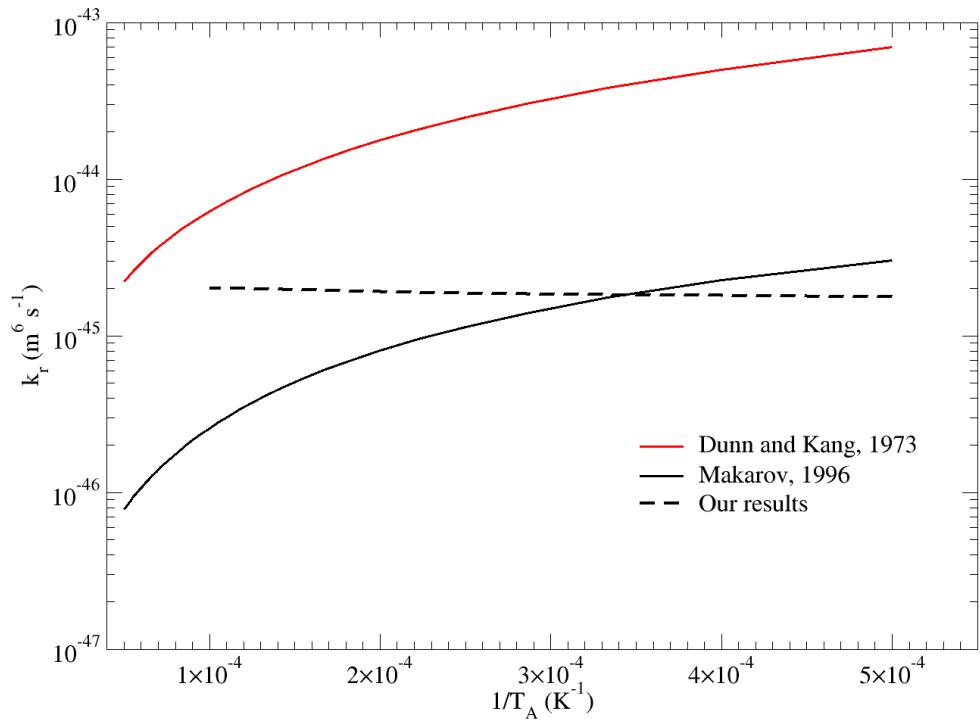


FIGURE IV.2.13 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de l’Azote par impact de N obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

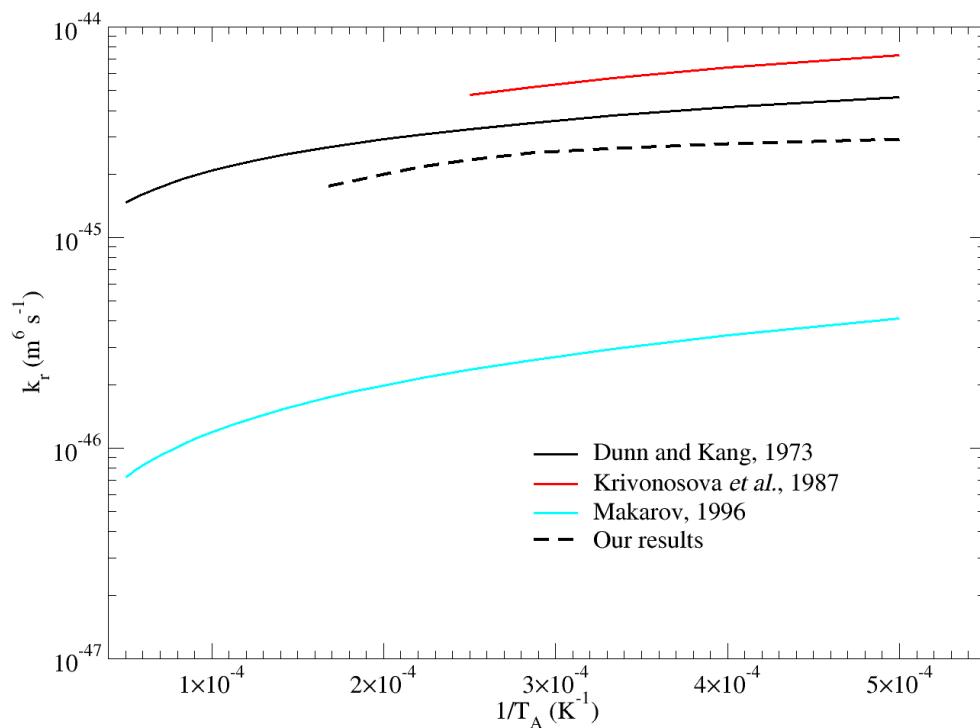


FIGURE IV.2.14 – Comparaison entre le taux global de recombinaison k_r de l’Oxygène par impact de O obtenu dans ce travail et les données de la littérature.

Les comparaisons auxquelles nous venons de procéder montrent que l'accord entre les taux déterminés par notre approche dynamique et les résultats de la littérature est très variable selon le partenaire de collision considéré, le type de processus étudié et le niveau de température auquel les taux se réfèrent. La dispersion illustrée par les figures précédentes nécessite une analyse détaillée.

La comparaison à laquelle nous venons de nous livrer résulte de la mise en rapport des taux obtenus avec des données antérieures relatées dans la littérature. Le calcul de ces taux a nécessité (1) la collection de données de base relatives aux processus élémentaires, (2) leur implantation dans un code cinétique reproduisant la dynamique irréversible du mélange permettant la mise en évidence d'un état quasi stationnaire et l'identification des taux globaux. La comparaison entre taux a nécessité (3) la mise en perspective des taux ainsi déterminés avec des données de la littérature considérées comme des données de référence. Analysons chacune de ces **trois** étapes.

1. Base de données des processus élémentaires

Les taux de réaction des processus élémentaires vibrationnels sont issus des travaux de Billing basés sur la mise en œuvre de modèles **QCT** [24, 25, 23]. Ces taux sont en très bon accord avec l'expérience. Ils ont été depuis lors étendus à des gammes de température plus larges par Armenise *et al.* [8] et Capitelli *et al.* [42]. A l'heure actuelle, il n'existe aucun élément qui tendrait à devoir les remettre en cause.

2. Reproduction de la dynamique irréversible du mélange

La méthode que nous avons développée est théoriquement fondée dans la mesure où elle entre dans le cadre de la thermodynamique des phénomènes irréversibles dont relève une réaction globale puisque cette méthode reproduit le fort déséquilibre du mélange résultant des processus élémentaires dont il est le siège. Bien que les taux élémentaires direct et inverse aient un rapport égal à la constante d'équilibre correspondante, cette égalité n'est observée concernant les taux globaux que lorsque le déséquilibre est de faible amplitude. Il n'existe aucun élément qui tendrait à devoir remettre cette méthode en cause.

3. Données de référence issues de la littérature

Les données de référence en question peuvent être classées en deux grandes catégories. La première peut être qualifiée de *statistique* et la seconde porte sur le traitement de données expérimentales assez anciennes.

La méthode *statistique* est utilisée par exemple par Macheret et Adamovich [121], Lino da Silva *et al.* [115] et Esposito *et al.* [66, 67]. Elle repose sur la connaissance du taux élémentaire $k_{D,v}$ de la dissociation



menant au taux global par la sommation

$$k_d(T_A) = \frac{\sum_v [X_2(v)] k_{D,v}(T_A)}{\sum_v [X_2(v)]} \quad (\text{IV.2.29})$$

La distribution vibrationnelle est alors supposée à l'équilibre de Boltzmann ou bien calculée à l'aide d'un solver 0D. Dans le cas où la distribution vibrationnelle est supposée à l'équilibre de Boltzmann, les niveaux proches de la limite de dissociation sont ainsi largement surestimés en termes de densités de population. Nous avons vu en effet qu'en cas de dissociation globale, les densités de population de ces niveaux sont sous-peuplés par rapport à l'équilibre, parfois d'un rapport 10 (cf. FIGURE IV.2.1). Même si la fraction molaire de ces niveaux est très faible, leur contribution au taux global calculé par l'équation (IV.2.29) n'est pas négligeable car le taux élémentaire de dissociation de ces niveaux est très élevé par rapport à celui des niveaux proches du fondamental vibrationnel. Ceci est particulièrement vrai pour la dissociation par impact moléculaire pour laquelle seul le dernier niveau vibrationnel excité permet la dissociation. L'application de l'équation (IV.2.29) peut donc mener à une surestimation du taux global de dissociation. Notons au passage que les taux globaux calculés par Esposito *et al.* en 2006 et 2008 utilisent l'équation (IV.2.29) avec les taux élémentaires que nous avons repris dans notre propre étude. On constate donc l'effet direct de l'utilisation de cette définition du taux global : les résultats qu'ils ont obtenus sont tous supérieurs aux nôtres.

Dans le cas où la distribution vibrationnelle est calculée à l'aide d'un solver 0D, un état quasi stationnaire est également recherché. Des densités de population hors équilibre sont alors obtenues. Cependant, la dynamique de dissociation n'est pas prise en compte dans l'équation (IV.2.29) puisqu'elle ne retient que les processus directs de dissociation en négligeant la recombinaison élémentaire qui va naturellement limiter la vitesse avec laquelle le mélange emprunte le chemin de la dissociation. L'équation (IV.2.29) mène ainsi une nouvelle fois à une surestimation du taux global de dissociation.

Analysons désormais les taux de référence issus du traitement de données expérimentales assez anciennes. Les taux globaux retenus par Dunn & Kang [64] et Park *et al.* [147] reposent sur des résultats expérimentaux acquis en grande partie avant 1975. Pour la dissociation de N₂, on peut citer les résultats en tube à choc de Cary, Byron, Appleton *et al.*, Hanson and Baganoff et Kewley and Hornung. L'estimation de ces taux a de plus évolué au fil du temps au gré de nouveaux résultats expérimentaux ne portant pas sur la dissociation en elle-même mais au contraire sur des résultats indirects essentiellement radiatifs (Park). De ces études expérimentales est né le concept d'efficacité de dissociation η_d permettant de rendre compte de la variation du taux global de réaction résultant du changement de la nature du partenaire de collision. Ce concept joue un rôle important et nous reviendrons sur lui dans la suite.

L'analyse des résultats expérimentaux de Appleton *et al.*, Byron, Cary, et Kewley and Hornung a mené à la valeur des taux globaux de dissociation de N₂ utilisés aujourd'hui. Rappelons rapidement l'essentiel du contenu des expériences en question dont on trouve une étude plus détaillée dans le chapitre III.4.

(a) Expériences de Cary (1965)

A l'aide de méthodes interférométriques, l'auteur étudie les gradients d'indice de réfraction derrière l'onde produite dans un tube à choc soit en azote pur, soit dans des mélanges N₂-gaz rares. La gamme de température étudiée est 6000 K < T_A < 10000 K.

(b) Expériences de Byron (1966)

L'auteur procède au même type d'études expérimentales que Cary sur une gamme de température quasi identique $6000 \text{ K} < T_A < 9000 \text{ K}$.

(c) Expériences de Appleton *et al.* (1968)

Les auteurs réalisent des tirs dans un tube à choc et étudient la réflexion de l'onde produite au fond du dispositif. Ils s'intéressent en particulier aux gradients initiaux (à proximité du front de choc) de la densité en N déterminée par spectroscopie VUV. La gamme de température étudiée est $8000 \text{ K} < T_A < 15000 \text{ K}$.

(d) Expériences de Hanson and Baganoff (1972)

Sur la gamme de température $5700 \text{ K} < T_A < 12000 \text{ K}$, les auteurs analysent la distribution de pression derrière une onde de choc produite dans N_2 pur.

(e) Expériences de Kewley and Hornung (1974)

Les auteurs étudient le déplacement de franges d'interférences imposé par le passage d'une onde de choc dans N_2 sur la gamme de température $6000 \text{ K} < T_A < 14000 \text{ K}$.

Le point commun à ces études expérimentales réside dans le couplage que réalisent les auteurs avec une approche théorique permettant de déterminer les taux globaux. Comme les auteurs tentent systématiquement de retrouver les profils expérimentaux par cette approche de l'immédiat voisinage du front de choc jusqu'à l'équilibre final, ils sont contraints d'utiliser les taux inverses de recombinaison et de les intégrer aux équations de bilan. Ces taux inverses étant inconnus, les auteurs posent l'hypothèse que le bilan détaillé est également vérifié pour les processus globaux. La constante d'équilibre K^{GW} ainsi introduite permet alors d'obtenir l'équation d'évolution de la fraction massique en azote atomique y_N derrière le front de choc sous la forme :

$$u \frac{dy_N}{dx} = \frac{m_{N_2}}{\rho} \left(k_d^{N_2, N_2} [N_2] + k_d^{N_2, N} [N] \right) \left([N_2] - \frac{[N]^2}{K^{GW}} \right) \quad (\text{IV.2.30})$$

Supposant que les constantes de dissociation $k_d^{N_2, N}$ et $k_d^{N_2, N_2}$ de l'azote (par impact de N et de N_2 respectivement) suivent avec la température des évolutions de type Arrhenius modifié (IV.2.23), les auteurs n'ont plus qu'à déterminer les paramètres A_d , α_d et T_d permettant de retrouver au mieux les profils post-shock mesurés.

Nous avons montré dans la section IV.2.2.c que le bilan détaillé n'est pas vérifié pour les processus globaux. Les résultats mis en évidence dans cette section ont même montré que le rapport entre les taux globaux de dissociation et de recombinaison peut être très éloigné de la constante d'équilibre de Guldberg et Waage. Postuler que le bilan détaillé est vérifié introduit ainsi un biais qui peut donc conduire à une mésestimation importante du taux global de dissociation. Dans ces conditions, on ne doit pas être surpris des différences entre les taux globaux que nous avons calculés et ceux issus de la procédure de traitement des résultats expérimentaux. Ces taux ainsi déterminés "expérimentalement" apparaissent par conséquent davantage comme des taux effectifs résultant de la situation étudiée (celle d'une onde choc traversant un gaz d'azote froid) plutôt que comme des taux de dissociation proprement définis par

la thermodynamique chimique. En l'absence de données alternatives, leur utilisation et les résultats induits dans un contexte différent doivent donc être envisagés avec beaucoup de prudence.

Nous avons précédemment introduit le concept d'efficacité η_d du partenaire de collision dans la dissociation. Les travaux d'Appleton *et al.* que nous venons de mentionner exploitent cette notion en postulant qu'elle est indépendante de la température sur la gamme étudiée. La simplicité de ce concept a séduit nombre d'auteurs. Supposant connu le taux global de dissociation par impact atomique, Krivonosova *et al.* Park *et al.* [147] et Losev *et al.* [119] utilisent une constante pour déduire directement le taux global de dissociation par impact moléculaire. Poser une hypothèse de cet ordre introduit là encore beaucoup d'incertitudes de sorte qu'une comparaison directe avec les taux globaux que nous avons déterminés ne peut conduire qu'à constater des écarts importants. A titre d'illustration, la TABLE IV.2.8 liste l'efficacité de collision $\eta_d^{\text{N}_2/\text{N}}(\text{N}_2)$ de dissociation de N_2 par impact de N_2 par rapport à l'impact de N pour différents niveaux de température et pour différentes sources classées par ordre chronologique. On peut constater la grande disparité des valeurs qui y sont mentionnées. Nous obtenons les valeurs les plus faibles alors que les valeurs les plus fortes sont dues à Shatalov. L'efficacité augmente globalement avec la température lorsqu'elle en dépend, à l'exception des données de Krivonosova *et al.* pour lesquelles une diminution est au contraire observée. En vue d'une étude future spécifiquement dévolue aux efficacités, nous avons interpolé à l'aide de polynômes pour $2000 \text{ K} \leq T_A \leq 20000 \text{ K}$ celles dues à :

- Dunn & Kang [64] par :

$$\eta_d^{\text{N}_2/\text{N}}(\text{N}_2)_{DK} = \frac{k_d^{\text{N}_2,\text{N}_2}(T_A)}{k_d^{\text{N}_2,\text{N}}(T_A)} = 1,1506 \cdot 10^{-5} T_A \quad (\text{IV.2.31})$$

- Shatalov [166] par :

$$\eta_d^{\text{N}_2/\text{N}}(\text{N}_2)_S = 0,1694 + 5,5249 \cdot 10^{-5} T_A - 5,2927 \cdot 10^{-9} T_A^2 + 2,2742 \cdot 10^{-13} T_A^3 \quad (\text{IV.2.32})$$

- notre étude thermodynamique développée dans la section IV.2.2.a par :

$$\begin{aligned} \eta_d^{\text{N}_2/\text{N}}(\text{N}_2) = & 1,2527 \cdot 10^{-2} - 5,9835 \cdot 10^{-6} T_A + 1,1502 \cdot 10^{-9} T_A^2 \\ & - 1,1404 \cdot 10^{-13} T_A^3 + 6,1388 \cdot 10^{-18} T_A^4 - 1,0554 \cdot 10^{-22} T_A^5 \end{aligned} \quad (\text{IV.2.33})$$

Les difficultés que nous rencontrons concernant la dissociation de N_2 (disparités importantes avec les résultats expérimentaux notamment pour la dissociation par impact atomique, expériences anciennes réalisées dans des conditions spécifiques dont le traitement fait intervenir la constante d'équilibre et l'interpolation sur toute la zone de déséquilibre, introduction du concept d'efficacité dont les valeurs dépendent peu ou pas de la température) se présentent à nouveau concernant la dissociation de O_2 . Nous ne rentrerons pas davantage ici dans la discussion. En complément de la TABLE IV.2.8, nous présentons la TABLE IV.2.9 relative à la dissociation de

$T_A(K)$	Dunn & Kang (1973) [64]	Shatalov (1987) [166]	Krivonosova et al. (1987) [97]	Park et al. (1994) [147]	Losev et al. (1995) [119]	Notre travail
2000	0,0230	0,26	0,448	0,23	0,451	0,0043
5000	0,0575	0,34	0,448	0,23	0,451	0,0006
8000	0,0920	0,39	0,338	0,23	0,451	0,0016
11000	0,1256	0,44	0,246	0,23	0,451	0,0070
14000	0,1611	0,53	0,193	0,23	0,451	0,0203
17000	0,1956	0,70	0,159	0,23	0,451	0,0458
20000	0,2301	0,98	0,135	0,23	0,451	0,0851

TABLE IV.2.8 – Evolution avec la température de l'efficacité $\eta_d^{N_2/N}(N_2)$ de dissociation de N_2 par impact de N_2 par rapport à l'impact de N. En bleu et en rouge sont reportées les valeurs respectivement les plus faibles et les plus fortes.

$T_A(K)$	Dunn & Kang (1973) [64]	Krivonosova et al. (1987) [97]	Park et al. (1994) [147]	Losev et al. (1995) [119]	Notre travail
2000	0,36	0,28	0,20	0,282	0,0020
5000	0,36	0,28	0,20	0,282	0,0254
8000	0,36	0,28	0,20	0,282	0,1443
11000	0,36	0,28	0,20	0,282	0,4162
14000	0,36	0,28	0,20	0,282	0,8651
17000	0,36	0,28	0,20	0,282	1,4827
20000	0,36	0,28	0,20	0,282	2,4128

TABLE IV.2.9 – Evolution avec la température de l'efficacité $\eta_d^{O_2/O}(O_2)$ de dissociation de O_2 par impact de O_2 par rapport à l'impact de O. En bleu et en rouge sont reportées les valeurs respectivement les plus faibles et les plus fortes.

l'Oxygène. Sur la gamme $2000 K \leq T_A \leq 20000 K$, l'efficacité que nous obtenons est très correctement interpolée par le polynôme :

$$\begin{aligned} \eta_d^{O_2/O}(O_2) = & 0,89722 - 5,5997 \cdot 10^{-5} T_A + 9,6641 \cdot 10^{-9} T_A^2 \\ & - 3,024 \cdot 10^{-13} T_A^3 + 1,2319 \cdot 10^{-17} T_A^4 \end{aligned} \quad (\text{IV.2.34})$$

IV.2.4 Bilan et perspectives du chapitre IV.2

Dans cette section, nous avons appliqué à la dissociation et à la recombinaison de N_2 et O_2 par impact de la molécule ou de l'atome parent la méthode thermodynamique décrite et utilisée à la section IV.1 pour l'ionisation et la recombinaison des atomes C, N, O et Ar. Une approche vibrationnelle état par état a été développée. La dissociation

résulte dans cette approche du peuplement progressif des niveaux vibrationnels excités. Les taux de dissociation globaux n'étant thermodynamiquement définis qu'à l'état quasi stationnaire, celui-ci a été mis en évidence et les taux de dissociation k_d résultants ont été déterminés entre 2000 K et 20000 K. Les taux de recombinaison k_r ont été également déterminés, mais seulement entre 2000 K et 6000 K en raison de la difficulté à laquelle nous avons été confronté en ce qui concerne l'observation de l'état quasi stationnaire.

Néanmoins, les taux k_d et k_r ayant été déterminés de manière indépendante, le rapport a pu être confronté à la constante d'équilibre de dissociation globale de Guldberg et Waage. Le comportement déjà observé sur les atomes pour l'ionisation et la recombinaison est à nouveau observé ici : plus la température est élevée et plus le rapport des taux s'éloigne de la constante d'équilibre. Mais contrairement au cas des atomes, des écarts importants sont observés dès les basses températures.

Les taux k_d et k_r ont été enfin confrontés aux résultats reportés dans la littérature. Les taux obtenus ici sont globalement tous inférieurs à ceux de référence. Nous avons analysé les différences entre ces résultats et les nôtres. Les conclusions auxquelles nous sommes parvenus sont les suivantes :

1. la détermination expérimentale des taux globaux de dissociation est réalisée en tube à choc sur toute la zone de relaxation jusqu'à l'équilibre final. Elle nécessite par conséquent l'introduction de la constante d'équilibre, la recombinaison dont le taux est inconnu devant être naturellement prise en compte. Vu l'écart très important entre le rapport k_d/k_r et la constante d'équilibre de Guldberg et Waage, il n'est pas surprenant d'obtenir des différences très importantes entre les taux globaux résultant de l'expérience et ceux que nous avons déterminés,
2. la détermination expérimentale des taux globaux en tube à choc fait parfois intervenir le concept d'efficacité de collision considérée fréquemment comme une constante sur l'intervalle en température concerné par l'onde de choc. Là encore, cette hypothèse très simplificatrice ne peut conduire qu'à des écarts importants avec nos résultats.

Dans ces circonstances, nous ne pouvons que rester très prudents sur les conclusions à tirer concernant la validation de nos résultats. Il apparaît en effet nécessaire de s'interroger sur la signification physique des taux globaux déterminés expérimentalement dans une situation de tube à choc où toute la zone de relaxation est considérée. Nous pensons que ces taux sont finalement plutôt des taux effectifs relatifs à la situation étudiée, c'est-à-dire celle d'un front de choc se propageant dans un gaz initialement froid, que des taux globaux dans leur acceptation thermodynamique. Dans la modélisation de ce genre de situation de passage de choc, il serait ainsi du plus haut intérêt de calculer par les méthodes que nous avons développées une pseudo constante d'équilibre K'^{GW} définie par exemple pour la dissociation de N₂ par l'équation :

$$K'^{GW} = K^{GW} f \left(T_A, \frac{dy_N}{dt} \right) \equiv \frac{k_d}{k_r} \quad (\text{IV.2.35})$$

qui, une fois la fonction f déterminée, permettrait de déduire des résultats expérimentaux les taux globaux par exploitation de la zone de relaxation derrière le front de choc

jusqu'à l'équilibre final. Dans l'équation (IV.2.35), l'intervention de la dérivée dy_N/dt permet d'obtenir une composition d'équilibre lorsque les conditions d'équilibre sont atteintes ($f(T_A, 0) = 1$). Ce travail dépasse le strict cadre de ce mémoire de thèse et en constituerait une très intéressante perspective.

Dans la même perspective, l'exploitation des résultats expérimentaux pourrait être menée d'une façon différente. Derrière le front de choc où, par exemple pour l'azote, $dy_N/dx \neq 0$ et [N₂] est largement supérieure à [N]²/K^{GW}, on pourrait envisager de déterminer les taux de dissociation par interpolation des résultats expérimentaux avec l'équation :

$$u \frac{dy_N}{dx} = \frac{m_{N_2}}{\rho} \left(k_d^{N_2, N_2} [N_2] + k_d^{N_2, N} [N] \right) [N_2] \quad (\text{IV.2.36})$$

qui n'est rien d'autre que l'équation (IV.2.30) écrite sans la partie recombinaison. De cette manière, les taux de réaction ainsi déterminés seraient plus proches de leur définition thermodynamique. La comparaison gagnerait ainsi en pertinence.

Les pistes que nous venons de proposer sont intéressantes dans la mesure où l'utilisation de taux globaux s'avère indispensable pour la modélisation d'écoulements à haute enthalpie. Tant que les écoulements en question sont monodimensionnels, nous pensons qu'elle n'est pas requise. En effet, les progrès des méthodes numériques et de la puissance des serveurs de calcul autorisent désormais des approches état par état en situation monodimensionnelle. Nous avons développé une approche de ce genre pour simuler le passage d'un front de choc dans l'azote à l'aide de CoRaM-N₂ dans la section III.2. Pour des applications 2D (par exemple dans le contournement d'obstacles), elle s'avère en revanche indispensable. Il est donc nécessaire de poursuivre dans la voie ouverte ici de calcul des taux globaux et de travailler sur leur implémentation dans les codes d'écoulements à haute enthalpie :

1. il serait intéressant de déterminer des taux globaux de dissociation à partir des approches **FHO** (*Forces Harmonic Oscillator*) que nous avons déjà mentionnées et qui sont souvent plus pertinentes à haute température,
2. de déterminer en parallèle les sections efficaces de collision d'excitation vibrationnelle et de dissociation à l'aide de méthodes spécifiquement quantiques en établissant un lien fort avec la communauté des **chimistes quantiques**,
3. employer nos méthodes pour déterminer les taux globaux de dissociation de **NO** par impact de **N** ou de **O**,
4. déterminer les taux globaux de dissociation de N₂, O₂ et NO par **impact électrique**.

Chapitre IV.3

Dissociation et recombinaison du Dioxyde de Carbone par impact moléculaire et atomique

La connaissance des processus collisionnels élémentaires de la molécules CO_2 est moins avancée que celle relative à N_2 , O_2 , C , N , O ou Ar dont nous avons rendu compte dans les chapitres IV.1 et IV.2. La détermination d'un taux global de dissociation de CO_2 par une approche théorique peut donc à priori paraître hors de portée. Cependant, nous avons souhaité déterminer à quelles valeurs notre approche pouvait conduire à partir de peu de données existantes. Ce chapitre porte ainsi sur cette détermination. L'étude reportée ici doit être considérée comme préliminaire même si les résultats peuvent être considérés comme très satisfaisants.

IV.3.1 Modèle développé

IV.3.1.a Diagramme d'énergie

La molécule de Dioxyde de Carbone est une molécule triatomique. Elle peut stocker de l'énergie sous forme électronique, vibrationnelle et rotationnelle, comme les molécules diatomiques. Cependant, l'excitation vibrationnelle de CO_2 peut s'effectuer selon trois modes d'excitations : le mode non dégénéré d'étirement asymétrique (*asymmetric stretching mode*) qui sera appelé par la suite mode **1**, le mode dégénéré de pliage (*bending mode*) qui sera appelé mode **2** et le mode non dégénéré d'étirement symétrique (*symmetric stretching mode*) qui sera appelé le mode **3**.

La dissociation de CO_2 s'effectue par peuplement successif des niveaux d'énergie vibrationnelle des différents modes, jusqu'à atteindre la limite de dissociation ($E_{dis} = 5,52 \text{ eV}$) pour former du Monoxyde de Carbone et de l'Oxygène atomique.

Il est donc impératif d'identifier le diagramme d'énergie vibrationnelle du Dioxyde de Carbone pour les 3 modes. Ce diagramme est assez bien connu pour les énergies les plus basses mais est nettement moins connu pour les énergies les plus hautes. Pour l'étude préliminaire présentée ici, une approche simplifiée a été adoptée pour déterminer les différents niveaux vibrationnels. Nous avons utilisé un modèle de type oscillateur harmonique [100] pour chaque mode. L'énergie totale de vibration s'écrit donc comme la somme de

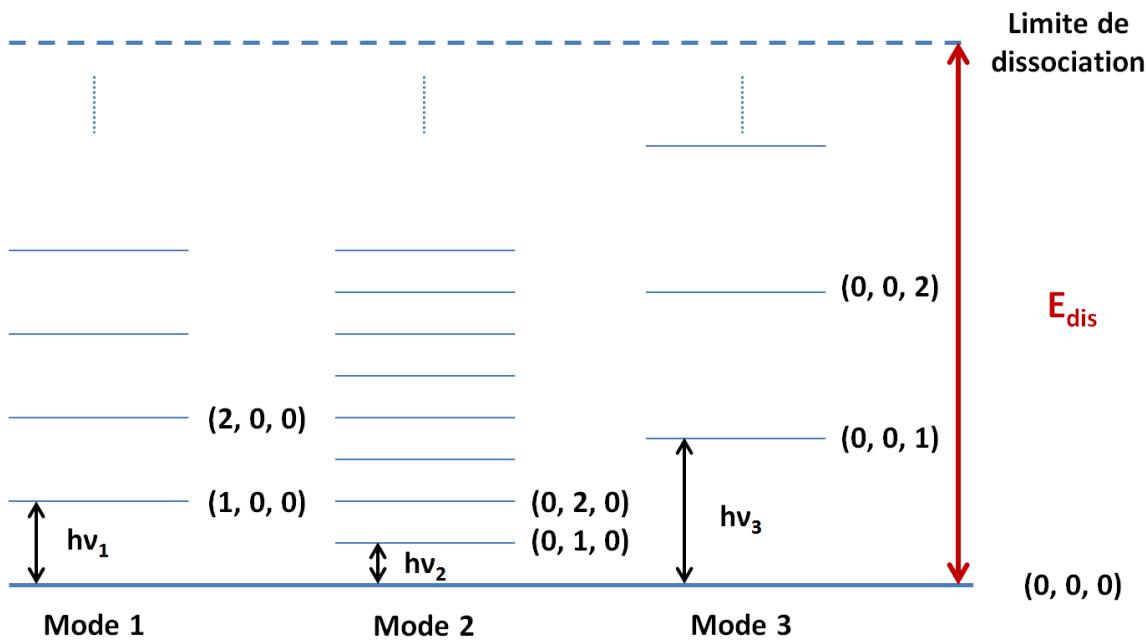


FIGURE IV.3.1 – Illustration du diagramme d'énergie vibrationnelle du Dioxyde de Carbone. On y distingue les 3 modes de vibration supposés se comporter comme des oscillateurs harmoniques de fréquences fondamentales ν_1 , ν_2 et ν_3 .

l'énergie de trois oscillateurs harmoniques tels que :

$$E_{vib} = h \nu_1 \left(v_1 + \frac{g_1}{2} \right) + h \nu_2 \left(v_2 + \frac{g_2}{2} \right) + h \nu_3 \left(v_3 + \frac{g_3}{2} \right) \quad (\text{IV.3.1})$$

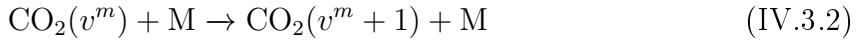
où :

- ν_1 , ν_2 , ν_3 sont les fréquences fondamentales des modes 1, 2 et 3 ($\nu_1 = 0,172$ eV, $\nu_2 = 0,0827$ eV, $\nu_3 = 0,291$ eV [172]),
- v_1 , v_2 , v_3 les nombres quantiques de vibration des modes 1, 2 et 3,
- g_1 , g_2 , g_3 les dégénérescences des modes 1, 2 et 3 ($g_1 = g_3 = 1$, $g_2 = 2$).

Pour simplifier le problème, nous faisons l'hypothèse que seul un mode de vibration peut être excité à la fois. Par l'équation (IV.3.1), nous avons ainsi obtenu 32 niveaux d'énergie vibrationnelle pour le mode 1, 66 niveaux pour le mode 2 et 18 niveaux pour le mode 3. Le niveau fondamental vibrationnel sera noté $(0, 0, 0)$. Le mode 1 sera quant à lui noté $(i, 0, 0)$ avec $i \in [0; 32]$, le mode 2 $(0, j, 0)$ avec $j \in [0; 66]$ et le mode 3 $(0, 0, k)$ avec $k \in [0; 18]$. La FIGURE IV.3.1 illustre le diagramme d'énergie vibrationnel de CO₂ ainsi simplifié.

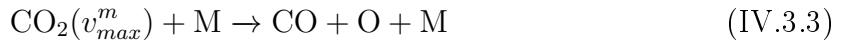
IV.3.1.b Processus élémentaires, sections efficaces et taux élémentaires

Nous faisons l'hypothèse que les transitions entre les niveaux vibrationnels dans un mode m ($m = 1, 2, 3$) s'effectuent selon le processus élémentaire de type VT :

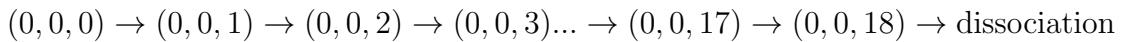
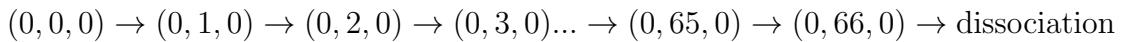
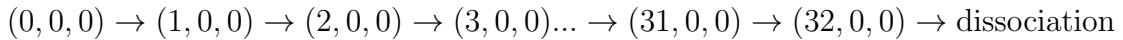


où M est le partenaire de collision qui peut être CO_2 , CO ou O .

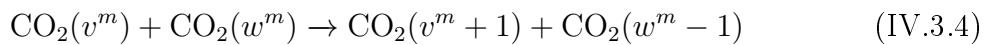
Si le partenaire M a suffisamment d'énergie, la molécule de CO_2 peut se dissocier uniquement à partir de son dernier état lié :



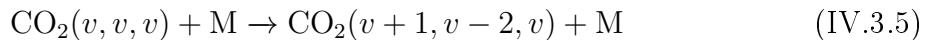
Dans cette étude, nous avons négligé les phénomènes de couplage entre les modes. Les transitions sont supposées n'avoir lieu que dans un mode (les deux autres resteront non excités) et sont mono-quanta. Ainsi la dissociation est possible par les trois canaux différents et indépendants suivants :



Il existe bien entendu d'autres processus élémentaires que nous avons négligés qui n'ont pas été pris en compte. Comme pour les molécules diatomiques, il est possible d'observer du transfert d'excitation vibrationnel dans un même mode entre deux molécules de CO_2 . Ce processus est appelé VV intra-mode :



Il est aussi possible d'observer des transferts d'excitation entre les différents modes. Ces processus sont appelés VV' inter-mode. Le plus probable correspond à un échange d'énergie entre le mode 1 et le mode 2 tel que :



Ce processus hautement probable résulte de la résonance de Fermi $h\nu_1 \approx 2h\nu_2$.

D'autres processus VV' existent pour le Dioxyde de Carbone, notamment des échanges entre les modes 2-3 et entre les modes 1-2-3. Leurs probabilités restent tout de même plus faibles que le processus (IV.3.5) mais non négligeables [100].

En ce qui concerne les taux élémentaires vibrationnels, ils existent quelques données expérimentales, déterminées dans le cadre des applications lasers à CO_2 [172]. Cependant,

ils concernent seulement les niveaux d'énergie les plus bas et sont mesurés à basse température. Afin de pouvoir calculer ces taux élémentaires, nous avons utilisé les expressions semi-empiriques de Blauer et Nickerson [26] :

$$k_{(0,1,0) \rightarrow (0,0,0)} = \Phi \exp \left(A + B T_A^{-1/3} + C T_A^{-2/3} \right) \quad (\text{IV.3.6})$$

- A, B, C et Φ sont des constantes,
- T_A la température cinétique du gaz.

Les données sont valables sur l'intervalle $300 \text{ K} \leq T_A \leq 3000 \text{ K}$ et ont été utilisés dans cette étude quel que soit le type de partenaire de collision M.

De plus nous faisons l'hypothèse que le taux élémentaire super-élastique entre le premier niveau vibrationnel et le fondamental est le même pour chaque mode :

$$k_{(1,0,0) \rightarrow (0,0,0)} = k_{(0,0,1) \rightarrow (0,0,0)} \equiv k_{(0,1,0) \rightarrow (0,0,0)} \quad (\text{IV.3.7})$$

car l'énergie impliquée joue un rôle probablement négligeable dans les processus superélastiques correspondants.

Pour les taux élémentaires caractérisant une transition d'un niveau $v+1$ à un niveau v , nous utilisons la théorie SSH [164] basée sur la théorie de perturbation du premier ordre. Pour un diagramme d'énergie de type oscillateur harmonique, nous obtenons donc :

$$k_{(v+1,0,0) \rightarrow (v,0,0)} = k_{(1,0,0) \rightarrow (0,0,0)} (v+1) \quad (\text{IV.3.8})$$

$$k_{(0,v+1,0) \rightarrow (0,v,0)} = k_{(0,1,0) \rightarrow (0,0,0)} (v+1) \quad (\text{IV.3.9})$$

$$k_{(0,0,v+1) \rightarrow (0,0,v)} = k_{(0,0,1) \rightarrow (0,0,0)} (v+1) \quad (\text{IV.3.10})$$

Les taux élémentaires inverses des processus (IV.3.2) sont calculés grâce au taux élémentaires directs et à la constante d'équilibre de Boltzmann :

$$k_{(v,0,0) \rightarrow (v+1,0,0)} = k_{(v+1,0,0) \rightarrow (v,0,0)} K_{(v+1,0,0),(v,0,0)}^B = k_{(v+1,0,0) \rightarrow (v,0,0)} \exp \left(-\frac{h \nu_1}{k_B T_A} \right) \quad (\text{IV.3.11})$$

$$k_{(0,v,0) \rightarrow (0,v+1,0)} = k_{(0,v+1,0) \rightarrow (0,v,0)} K_{(0,v+1,0),(0,v,0)}^B = k_{(0,v+1,0) \rightarrow (0,v,0)} \frac{g_{v+1}}{g_v} \exp \left(-\frac{h \nu_2}{k_B T_A} \right) \quad (\text{IV.3.12})$$

$$k_{(0,0,v) \rightarrow (0,0,v+1)} = k_{(0,0,v+1) \rightarrow (0,0,v)} K_{(0,0,v+1),(0,0,v)}^B = k_{(0,0,v+1) \rightarrow (0,0,v)} \exp \left(-\frac{h \nu_3}{k_B T_A} \right) \quad (\text{IV.3.13})$$

avec g_v le poids statistique vibrationnel tel que $g_v = v+1$.

Quant aux processus (IV.3.3), les taux élémentaires inverses sont calculés à l'aide des taux élémentaires directs et de la constante d'équilibre de Guldberg & Waage :

$$k_{D \rightarrow (v_{max}, 0, 0)} = \frac{k_{(v_{max}, 0, 0) \rightarrow D}}{K_{(v_{max}, 0, 0)}^{GW}} = k_{(v_{max}, 0, 0) \rightarrow D} \frac{g_e(\text{CO}_2) Z_r(\text{CO}_2)}{g_e(\text{CO}) Z_r(\text{CO}) g_e(\text{O})} \exp\left(\frac{E_{dis} - E_{(v_{max}, 0, 0)}}{k_B T_A}\right) \quad (\text{IV.3.14})$$

$$k_{D \rightarrow (0, v_{max}, 0)} = \frac{k_{(0, v_{max}, 0) \rightarrow D}}{K_{(0, v_{max}, 0)}^{GW}} = k_{(0, v_{max}, 0) \rightarrow D} \frac{g_e(\text{CO}_2) g_{v_{max}}(\text{CO}_2) Z_r(\text{CO}_2)}{g_e(\text{CO}) Z_r(\text{CO}) g_e(\text{O})} \exp\left(\frac{E_{dis} - E_{(0, v_{max}, 0)}}{k_B T_A}\right) \quad (\text{IV.3.15})$$

$$k_{D \rightarrow (0, 0, v_{max})} = \frac{k_{(0, 0, v_{max}) \rightarrow D}}{K_{(0, 0, v_{max})}^{GW}} = k_{(0, 0, v_{max}) \rightarrow D} \frac{g_e(\text{CO}_2) Z_r(\text{CO}_2)}{g_e(\text{CO}) Z_r(\text{CO}) g_e(\text{O})} \exp\left(\frac{E_{dis} - E_{(0, 0, v_{max})}}{k_B T_A}\right) \quad (\text{IV.3.16})$$

où :

- g_e et g_v correspondent au poids statistique électronique et vibrationnel ($g_e(\text{CO}_2) = g_e(\text{CO}) = 1$, $g_e(\text{O}) = 5$, $g_{v_{max}}(\text{CO}_2) = v_{max} + 1$),
- Z_r la fonction de partition rotationnelle calculée selon l'hypothèse du rotateur rigide : $Z_r = k_B T_A (B_e \sigma)^{-1}$ où $B_e(\text{CO}_2) = 4,854 \cdot 10^{-5}$ eV et $B_e(\text{CO}) = 2,394 \cdot 10^{-4}$ eV.

IV.3.1.c Equation d'évolution d'une espèce sur un niveau vibrationnel

Nous avons vu précédemment que le niveau vibrationnel fondamental (0, 0, 0) était couplé avec le premier niveau excité pour chacun des modes. Ainsi, la variation temporelle du nombre de molécules dans le volume V sur le niveau fondamental s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{(0,0,0)}}{dt} = & -k_{(0,0,0) \rightarrow (1,0,0)} \left(1 - \frac{[(1, 0, 0)]}{[(0, 0, 0)] K_{(1,0,0),(0,0,0)}^B} \right) [(0, 0, 0)] [M] \\ & -k_{(0,0,0) \rightarrow (0,1,0)} \left(1 - \frac{[(0, 1, 0)]}{[(0, 0, 0)] K_{(0,1,0),(0,0,0)}^B} \right) [(0, 0, 0)] [M] \\ & -k_{(0,0,0) \rightarrow (0,0,1)} \left(1 - \frac{[(0, 0, 1)]}{[(0, 0, 0)] K_{(0,0,1),(0,0,0)}^B} \right) [(0, 0, 0)] [M] \end{aligned} \quad (\text{IV.3.17})$$

Soit v , un niveau vibrationnel de CO_2 quelconque dans le mode m . La variation temporelle du nombre de molécules dans le volume V placées sur ce niveau est pilotée par :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{v^m}}{dt} = & -k_{v^m \rightarrow v^{m+1}} \left(1 - \frac{[v^m + 1]}{[v^m] K_{v^m+1,v^m}^B} \right) [v^m] [M] \\ & + k_{v^{m-1} \rightarrow v^m} \left(1 - \frac{[v^m]}{[v^m - 1] K_{v^m,v^{m-1}}^B} \right) [v^m - 1] [M] \end{aligned} \quad (\text{IV.3.18})$$

Enfin, CO et O peuvent être produits par excitation du dernier niveau vibrationnel v_{max} pour chacun des modes m . L'évolution temporelle de Monoxyde de Carbone et de l'Oxygène s'écrit :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{CO}}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{O}}}{dt} = & + k_{(v_{max}, 0, 0) \rightarrow D} \left(1 - \frac{[\text{CO}] [\text{O}]}{[(v_{max}, 0, 0)] K_{(v_{max}, 0, 0)}^{GW}} \right) [(v_{max}, 0, 0)] [M] \\ & + k_{(0, v_{max}, 0) \rightarrow D} \left(1 - \frac{[\text{CO}] [\text{O}]}{[(0, v_{max}, 0)] K_{(0, v_{max}, 0)}^{GW}} \right) [(0, v_{max}, 0)] [M] \\ & + k_{(0, 0, v_{max}) \rightarrow D} \left(1 - \frac{[\text{CO}] [\text{O}]}{[(0, 0, v_{max})] K_{(0, 0, v_{max})}^{GW}} \right) [(0, 0, v_{max})] [M] \end{aligned} \quad (\text{IV.3.19})$$

Dans les équations (IV.3.17) à (IV.3.19), [M] figure la densité de CO₂, CO ou O. Puisque la nature du partenaire de collision ne joue aucun rôle, on a :

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{\text{CO}}}{dt} &= k_d [\text{CO}_2] [\text{CO}_2] + k_d [\text{CO}_2] [\text{CO}] + k_d [\text{CO}_2] [\text{O}] \\ &= k_d [\text{CO}_2] ([\text{CO}_2] + [\text{CO}] + [\text{O}]) \\ &= k_d [\text{CO}_2] \frac{p}{k_B T_A} \end{aligned} \quad (\text{IV.3.20})$$

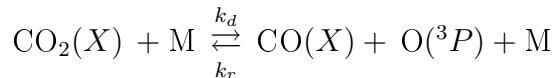
à la pression p et à la température T_A choisies. k_d correspond au taux global de dissociation.

IV.3.2 Résultats

Les différents étapes pour déterminer les taux globaux de dissociation et de recombinaison de CO₂ ne sont pas détaillées ici. Elles sont effet identiques à celles présentées pour la dissociation/recombinaison de N₂ et O₂ (cf. section IV.2.1.d page 226).

Dans cette section *Résultats*, nous ne montrerons que l'influence de la température sur les résultats obtenus. Une nouvelle fois, il n'existe aucune influence des conditions initiales et de la pression sur les taux globaux calculés. On trouvera la discussion dans la section *Résultats* IV.1.2 (page 208) portant sur l'ionisation/recombinaison des atomes.

Les taux globaux de dissociation et recombinaison ont donc été déterminés pour les processus suivants :



avec M étant CO₂, CO et O.

IV.3.2.a Analyse du déséquilibre vibrationnel

Afin d'illustrer la dynamique des niveaux vibrationnels de CO₂, nous avons souhaité seulement montrer l'évolution de différents températures de vibration pour une situation

de dissociation. Comme pour les molécules diatomiques, la température de vibration est calculée par l'intermédiaire d'un graphique de Boltzmann :

$$T_{vib} = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_v} (\ln([CO_2(v)])) \right]_{lsl}} \quad (IV.3.21)$$

Plusieurs groupes de niveaux vibrationnels ont été sélectionnés pour chaque mode : (1) les niveaux inférieurs, constitués du fondamental $(0, 0, 0)$ auquel se rajoutent les 3 premiers niveaux excités ; pour ce regroupement, les températures sont donc nommées $T_{vib_{inf}}(m)$, avec $m = 1, 2, 3$ correspondant au mode sélectionné, (2) les niveaux supérieurs, constitués des 3 derniers niveaux vibrationnels avant la limite de dissociation. Pour ce dernier regroupement, les températures sont notées $T_{vib_{sup}}(m)$.

La FIGURE IV.3.2 représente les différents températures de vibration $T_{vib_{inf}}(m)$ et $T_{vib_{sup}}(m)$ pour une situation de dissociation correspondant à $p = 10^5$ Pa et $T_A = 6000$ K. La densité en CO₂ à l'instant initial a donc été choisie telle que $[CO_2(t = 0)] > [CO_2]_{eq}$. La température de vibration initiale pour l'ensemble des niveaux vibrationnels a été fixée à 10 K.

Cette figure montre un comportement quasi identique aux évolutions des températures de vibration de N₂ (cf. FIGURE IV.2.3 page 231). Les niveaux vibrationnels bas se couplent très rapidement à la température cinétique T_A : à $t \approx 10^{-7}$ s, $T_{vib_{inf}}(m) = T_A$.

Pour les niveaux hauts, on remarque qu'aux temps très courts ($t \approx 5.10^{-9}$ s), la température de vibration n'a pas de sens physique. A cet instant, les niveaux sont très peu peuplés et des inversions de population se produisent.

Nous pouvons très bien identifier un état quasi stationnaire entre 10^{-7} s et 3.10^{-5} s par l'identification du plateau de k_d^* qui n'est pas présentée ici. Pendant le QSS, nous remarquons que les niveaux vibrationnels ne sont pas à l'équilibre de Boltzmann : $T_{vib_{inf}}(2) < T_{vib_{sup}}(1) < T_{vib_{sup}}(3) < T_A$.

Finalement à $t \approx 2.10^1$ s, le gaz étudié est à l'équilibre à la température T_A : nous obtenons donc $T_{vib_{sup}}(m) = T_{vib_{sup}}(m) = T_A, \forall m$.

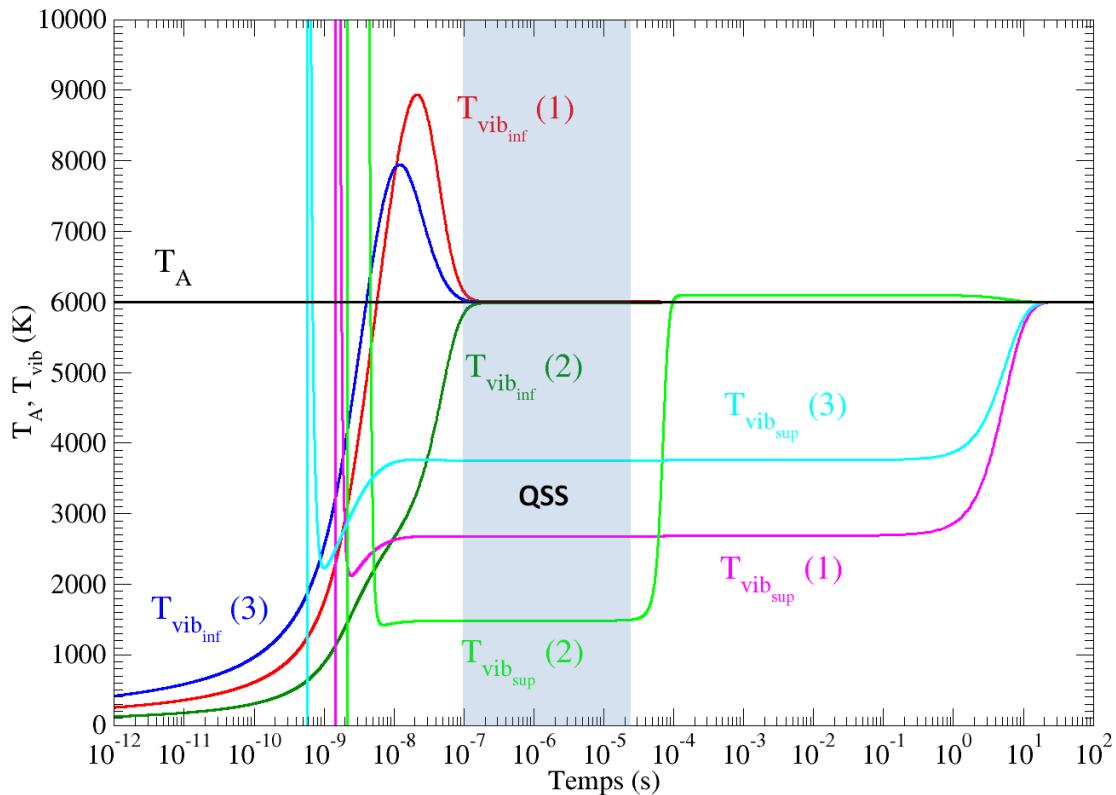


FIGURE IV.3.2 – Evolution temporelle des différentes températures de vibration, définies par l'équation (IV.3.21) pour une situation de dissociation. Les conditions initiales sont $p = 10^5$ Pa, $T_A = 6000$ K, $[\text{CO}_2(t = 0)] > [\text{CO}_2]_{eq}$ et $T_{vib}(t = 0) = 10$ K quel que soit le mode et le groupe dans le mode considéré.

IV.3.2.b Comparaison des taux globaux obtenus

Pour la dissociation de CO₂, la détermination du taux a pu être réalisée précisément sur l'intervalle $2000\text{ K} \leq T_A \leq 20000\text{ K}$. Pour la recombinaison, l'intervalle est un peu plus restreint compte tenu de la difficulté à identifier l'état quasi stationnaire à haute température. Cet intervalle vaut donc $2000\text{ K} \leq T_A \leq 10000\text{ K}$ pour la recombinaison.

La FIGURE IV.3.3 illustre la comparaison entre le taux global de dissociation obtenu dans cette étude et les données de la littérature [65, 124, 147]. Nous remarquons qu'à basse température, notre résultat est en très bon accord avec les résultats expérimentaux de Ebrahim et Sanderman. A haute température, le taux global est très bien encadré par les travaux de Park *et al.* et McKenzie.

Enfin, bien que cette étude soit encore préliminaire, le taux global de dissociation de CO₂ a été interpolé par la loi Arrhénius modifiée :

$$k_d^{\text{CO}_2} = 8,97 \cdot 10^{-10} T_A^{-1,407} \exp\left(-\frac{64012}{T_A}\right) \quad (\text{m}^3 \text{s}^{-1}) \quad (\text{IV.3.22})$$

Il est intéressant d'observer que la température d'activation (64012 K) apparaissant dans l'équation (IV.3.22) est remarquablement proche de la température de dissociation de

CO_2 (64025 K).

En ce qui concerne la recombinaison, il n'existe à notre connaissance aucune donnée de référence. Il a bien sûr été exclu d'utiliser des constantes globales d'équilibre pour déduire des taux globaux de recombinaison, à partir de taux globaux de dissociation. La FIGURE IV.3.4 expose donc les résultats pour la recombinaison. Une nouvelle fois, une interpolation de type Arrhénius modifiée est réalisé. Nous obtenons :

$$k_r^{\text{CO}_2} = 1,43 \cdot 10^{-41} T_A^{-1,787} \exp\left(-\frac{1681}{T_A}\right) \quad (\text{m}^6 \text{s}^{-1}) \quad (\text{IV.3.23})$$

La température d'activation (1681 K) est cette fois proche de 0, ce qui doit être le cas pour un processus globalement de type superélastique.

En ce qui concerne la dissociation et la recombinaison du Dioxyde de Carbone, les interpolations sont excellentes. Le plus grand écart observé entre la valeur interpolée et la valeur réelle est de 15 %.

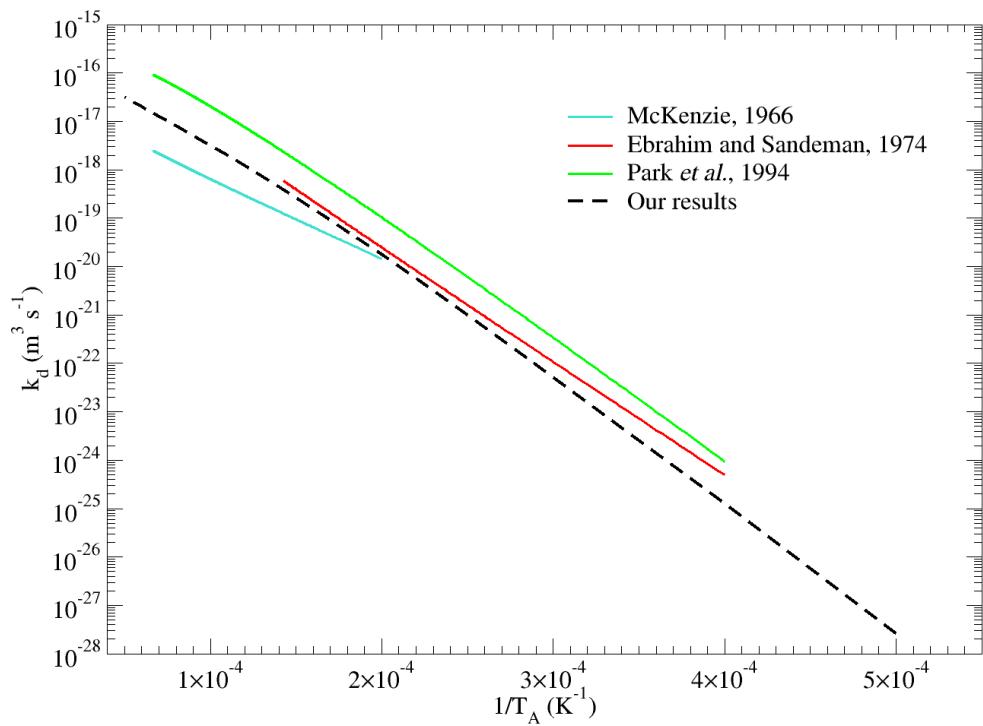


FIGURE IV.3.3 – Comparaison entre le taux global de dissociation k_d de CO₂ obtenu dans cette étude et les données de la littérature.

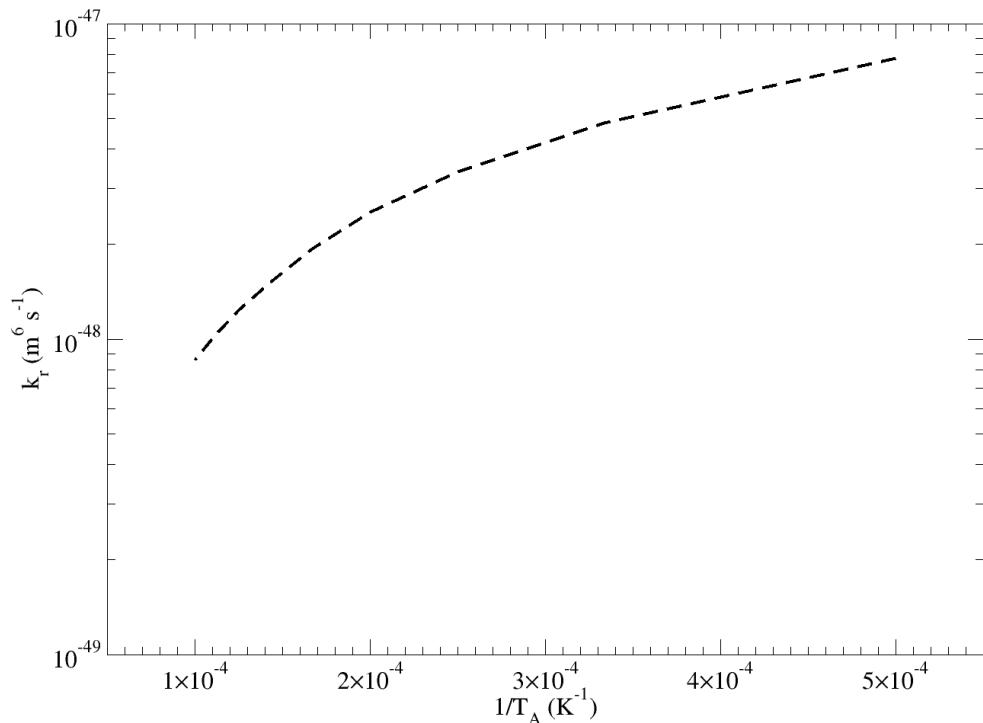


FIGURE IV.3.4 – Taux global de recombinaison k_r obtenu dans cette étude.

IV.3.3 Bilan et perspectives du chapitre IV.3

Nous avons déterminé dans cette section, les taux globaux de dissociation et de recombinaison du Dioxyde de Carbone par impact de lourd. Pour la dissociation, la gamme de température considérée pour notre domaine d'étude est $2000\text{ K} < T_A < 20000\text{ K}$. Elle est un peu plus restreinte pour la recombinaison : $2000\text{ K} < T_A < 10000\text{ K}$.

Malgré les hypothèses fortes qui ont été posées, les résultats obtenus sont très intéressants. A basse température, les taux globaux sont en effet très proches des résultats expérimentaux. A haute température, ils sont en bon accord avec les données de la littérature. Cependant il reste des améliorations importantes à apporter au modèle afin qu'il soit plus réaliste sur les mécanismes de dissociation et de recombinaison du Dioxyde de Carbone.

Tout d'abord, rappelons que le diagramme d'énergie a été déterminé par l'intermédiaire d'une hypothèse de type oscillateur harmonique. Nous avons ensuite posé qu'un seul mode pouvait être excité à la fois, tous phénomènes de couplage entre les modes étant par conséquent exclus. Ce modèle simple nous a ainsi permis de restreindre à 120 le nombre total de niveaux vibrationnels à traiter.

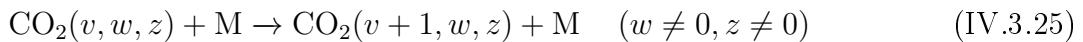
Afin d'obtenir un diagramme d'énergie beaucoup plus réaliste, nous avons décidé de prendre appui sur les travaux de Tashkun *et al.* [170], ayant permis le calcul de l'Hamiltonien des niveaux rovibrationnels de CO₂. En supposant une excitation rotationnelle et en négligeant tous les phénomènes de couplage entre la vibration et la rotation, l'énergie d'un niveau vibrationnel s'écrit de la manière suivante :

$$\begin{aligned} E_{vib} = & \sum_i \omega_i \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) + \sum_{ij} x_{ij} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \\ & + \sum_{ijk} y_{ijk} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \left(v_k + \frac{g_k}{2} \right) \\ & + \sum_{ijmn} z_{ijmn} \left(v_i + \frac{g_i}{2} \right) \left(v_j + \frac{g_j}{2} \right) \left(v_m + \frac{g_m}{2} \right) \left(v_n + \frac{g_n}{2} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.3.24})$$

où ω_i , x_{ij} , y_{ijk} , z_{ijmn} sont des constantes données dans l'article de Tashkun *et al.*.

Par l'équation (IV.3.24), nous avons calculé au total 10251 niveaux vibrationnels. Cette augmentation considérable du nombre de niveaux pose problème : le temps de calcul pour déterminer un taux global est considérablement augmenté puisqu'un système de plus de 10000 équations différentielles ordinaires couplées doit être résolu. Mais cette voie est réaliste et nécessite d'être explorée.

En ce qui concerne les processus élémentaires, seuls les processus VT ont été pris en compte. Il serait intéressant que plusieurs modes puissent être excités à la fois. Par exemple, nous pourrions prendre en compte des processus VT du type :



Il serait aussi intéressant de prendre en considération les processus VV et VV', rendant compte d'un transfert d'excitation vibrationnelle au sein d'un même mode ou entre

différents modes. Le processus le plus probable et qui doit être intégré en priorité est la conséquence de la résonance de Fermi [cf. équation ([IV.3.5](#)) page [253](#)].

Les taux élémentaires utilisés proviennent des expressions semi-empiriques de Blauer et Nickerson. Une extrapolation de type SSH a été effectuée pour connaître les taux élémentaires des niveaux hauts. Obtenir des données élémentaires pertinentes pour étudier la dissociation/recombinaison de CO₂ à haute température est un véritable problème puisque les informations requises font défaut dans la littérature. Ces taux élémentaires sont en effet obtenus généralement pour quelques transitions de niveaux vibrationnels peu excités et à assez basse température. Par exemple, il n'existe à notre connaissance aucune mesure de taux élémentaire concernant le couplage mode 1 \leftrightarrow mode 2 résultant de la résonance de Fermi.

Conclusions et perspectives

Les travaux de thèse reportés dans ce mémoire ont porté sur l'impact de la dynamique des états excités sur le **comportement de mélanges complexes atomiques et moléculaires dans le cadre des entrées atmosphériques planétaires terrestre et martienne**. Ils peuvent être regroupés en trois ensembles permettant d'en comprendre les enjeux :

- **développement de modèles collisionnels-radiatifs (CR) CoRaM.**

Deux modèles collisionnels-radiatifs ont été élaborés (partie II). Le premier, baptisé CoRaM-AIR, concerne les entrées atmosphériques terrestres. Il prend en compte N₂, O₂, NO, N, O, Ar, N₂⁺, O₂⁺, NO⁺, N⁺, O⁺, Ar⁺ et les électrons. Il est *électronique* spécifique et *vibrationnel* spécifique pour les états électroniques fondamentaux de N₂, O₂ et NO. Il résulte d'une remise à jour d'un modèle CR antérieurement mis au point au CORIA pour ce qui est des états électroniques excités et d'une re-fonte complète pour le rendre *vibrationnel* spécifique. Le second modèle CR, baptisé CoRaM-MARS, concerne les entrées atmosphériques martiennes et prend en compte CO₂, N₂, O₂, C₂, NO, CO, CN, N, O, C, Ar, N₂⁺, O₂⁺, C₂⁺, NO⁺, CO⁺, CN⁺, N⁺, O⁺, C⁺, Ar⁺ et les électrons. Il est également *électronique* spécifique et *vibrationnel* spécifique sur les fondamentaux électroniques des molécules neutres (CO₂ exceptée). Vu leur complexité, ces modèles n'ont pas pu être implantés dans un code aérodynamique 1D : seule leur relaxation à pression et température constantes a pu être étudiée, notamment dans des cas où ces niveaux de pression et température représentent bien, en approche lagrangienne, les profils attendus dans les couches de choc.

Trois enseignements majeurs peuvent être tirés de cette mise en œuvre :

1. le scénario auquel obéit l'évolution du plasma produit est systématiquement le même. L'excitation vibrationnelle est progressivement observée, suivie de près par la dissociation puis l'ionisation du mélange.
2. l'excitation vibrationnelle ralentit l'évolution du mélange par rapport à l'utilisation de taux globaux de dissociation.
3. l'influence du rayonnement sur la chimie est systématiquement très faible, ce qui permet à l'état final de correspondre à l'équilibre.

- **intégration d'un modèle CR à un code aérodynamique hypersonique.**

En attendant une future implantation de CoRaM-AIR ou CoRaM-MARS dans un code de passage de choc 1D stationnaire dans l'hypothèse de Rankine-Hugoniot, celle-ci a été réalisée pour un modèle CR simplifié, tiré de ces modèles et ne concernant que l'Azote. Ce modèle CR, prenant ainsi en compte N₂, N, N₂⁺, N⁺ et les électrons, est baptisé CoRaM-N₂. Il est *électronique* spécifique et *vibrationnel* spécifique sur l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$ de N₂. Sa mise en œuvre, couplée avec le rayonnement par l'intermédiaire de facteurs d'échappement, a été réalisée pour deux types d'écoulements dans la partie III : la relaxation d'un plasma dans une tuyère divergente et le passage d'un front de choc dans des conditions hypersoniques en amont.

Trois enseignements majeurs peuvent être tirés des calculs réalisés :

1. la dynamique vibrationnelle joue un rôle de premier plan en ce qui concerne les situations de dissociation (passage de choc), alors qu'elle semble plutôt inopérante dans le cas de l'écoulement supersonique en tuyère divergente où la dynamique de recombinaison ions → atomes et ions → molécules est en revanche très rapide.
2. dans les deux cas d'écoulement étudiés, le facteur cinétique limitant est la dynamique vibrationnelle.
3. l'influence du rayonnement sur la chimie est nulle.

• **détermination de taux globaux d'ionisation, de dissociation et de recombinaison.**

Pour renouveler les données chimiques utilisées dans des calculs aérodynamiques basés sur une approche Navier-Stokes, un certain nombre de taux globaux, intégrant et rendant compte de la dynamique des états excités, ont été déterminés à l'aide d'une méthode rigoureuse basée sur une approche thermodynamique dans la partie IV. Les résultats ont porté sur l'ionisation et la recombinaison par impact électronique de C, N, O et Ar, et sur la dissociation et la recombinaison de N₂, O₂ et CO₂.

Les résultats mis en évidence permettent de tirer du calcul de ces taux les enseignements suivants :

1. en situation d'ionisation ou de dissociation, les états excités concernés sont systématiquement sous-peuplés par rapport à l'équilibre. Dans la situation complémentaire, l'inverse est observé : en situation de recombinaison, les états excités se retrouvent surpeuplés par rapport à l'équilibre.
2. le bilan détaillé n'est pas observé pour les taux globaux à partir de températures assez élevées pour l'ionisation-recombinaison (environ 15000 K) et à partir de températures parfois très faibles (2000 K) pour la dissociation-recombinaison.

L'ensemble de ces résultats a pu être mis en évidence grâce aux données de cinétique élémentaires disponibles dans la littérature et amplement relatées dans ce mémoire. Cependant, un certain nombre de ces données indispensables pour l'élaboration de nos modèles CR, ont dû faire l'objet d'hypothèses qui, bien que raisonnables, doivent néanmoins être revues. La révision de ces données constitue une première perspective des travaux présentés dans ce mémoire. Pour permettre une révision pertinente, il nous semble indispensable d'entamer ou continuer dans le cas où elle est déjà engagée, une **collaboration étroite avec la communauté des chimistes quantiques** à propos des processus suivants :

1. la recombinaison radiative des ions C⁺, N⁺, O⁺ et Ar⁺,
2. la recombinaison dissociative (ou le processus inverse l'ionisation associative) à haute température de CO⁺, N₂⁺ et O₂⁺,
3. l'échange neutre vibrationnel spécifique,
4. l'excitation et l'ionisation atomique par impact de lourd ou électronique,
5. l'excitation électronique en vibrationnel spécifique par impact de lourd ou électrique,

6. les processus VT_m , VT_a , VV , V_e pour l'excitation vibrationnelle et la dissociation sur des gammes de température plus large,
7. ces mêmes processus pour le cas de la molécule CO_2 pour ces trois modes de vibration.

En parallèle de ces efforts consacrés aux données élémentaires, d'autres doivent être développés dans la continuité de l'implantation des modèles CR dans des codes aérodynamiques :

- 1. Implantation de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS en passage de choc 1D stationnaire dans l'hypothèse de Rankine-Hugoniot.**

L'implantation de CoRaM- N_2 a constitué de ce point de vue une "répétition générale" réussie. Les ressources informatiques nécessaires disponibles au CORIA se sont révélées suffisantes. Néanmoins, le passage de CoRaM-AIR et CoRaM-MARS nécessite de passer à l'échelle supérieure. Les ressources informatiques du CRIHAN (Centre de Ressources Informatiques de Haute Normandie, <http://www.crihan.fr>) seront mises à contribution. Le travail devra être réalisé en permettant également l'étude d'écoulement supersonique en tuyère divergente.

- 2. Modélisation de couche de choc ou d'écoulement de tube à choc en *shock-capturing*.**

L'hypothèse de Rankine-Hugoniot est trop simplificatrice et interdit d'accéder à des informations au niveau du front de choc. Les techniques de *shock-capturing* évitent ces désagreements et devront être mises en œuvre.

- 3. Identification de schémas cinétiques réduits en vue de l'implantation dans des codes Navier-Stokes.**

Cette identification aura lieu grâce à une étude détaillée des modèles CR déjà disponibles et des situations pour lesquelles ils sont mis en œuvre. En particulier, des études de sensibilité portant sur l'influence des processus devront être menés.

- 4. Détermination de taux globaux.**

En lien avec l'identification de schémas cinétiques réduits, la détermination de taux globaux s'avère indispensable. La méthode thermodynamique que nous avons mis en œuvre a permis de mettre en évidence le délicat problème du bilan détaillé non-respecté pour les taux globaux, qui rend difficile leur implantation dans une situation quelconque.

Annexes

Annexe A

Constantes spectroscopiques moléculaires utilisées pour CoRaM-AIR et CoRaM-MARS

Nous présentons dans cette annexe toutes les constantes spectroscopiques pour les molécules diatomiques présentes dans les modèles collisionnels-radiatifs CoRaM-AIR et CoRaM-MARS.

Si l'exposant * apparaît dans la colonne des produits de dissociation, c'est que l'information n'a pu être trouvée dans la littérature. Pour obtenir les produits de dissociation, la règle de Wigner-Witmer ainsi que la conservation du spin ont été utilisées.

Afin d'assurer la cohérence du diagramme d'énergie, les énergies de dissociation des niveaux excités ont été recalculées en fonction des constantes spectroscopiques du niveau concerné et des produits de dissociation qui en résultent.

Si l'exposant ** apparaît au niveau des constantes spectroscopiques, cela nous informe que le diagramme d'énergie n'a pas été déterminé par une expression analytique. Les énergies des niveaux vibrationnels ont donc directement été donnés par les auteurs et repris dans la base de données.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^1\Sigma_g^+$	0,000	0,2300	$1,681 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,257 \cdot 10^{-4}$	6,115	C(3P)+C(3P)
$a^3\Pi_u$	0,089	0,2035	$1,447 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,024 \cdot 10^{-4}$	6,040	C(3P)+C(3P)
$b^3\Sigma_g^-$	0,798	0,1823	$1,387 \cdot 10^{-3}$	0,000	$1,858 \cdot 10^{-4}$	5,341	C(3P)+C(3P)
$A^1\Pi_u$	1,040	0,1994	$1,497 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,004 \cdot 10^{-4}$	5,090	C(3P)+C(3P)
$c^3\Sigma_u^+$	1,650	0,2432	$1,699 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,319 \cdot 10^{-4}$	4,458	C(3P)+C(3P)
$d^3\Pi_g$	2,482	0,2217	$2,038 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,173 \cdot 10^{-4}$	3,637	C(3P)+C(3P)
$C^1\Pi_g$	4,248	0,2243	$1,960 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,211 \cdot 10^{-4}$	4,397	C(1D)+C(1D)
$e^3\Pi_g$	5,058	0,1372	$4,868 \cdot 10^{-3}$	0,000	$1,478 \cdot 10^{-4}$	2,367	C(3P)+C(1D)
$D^1\Sigma_u^+$	5,361	0,2268	$1,728 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,273 \cdot 10^{-4}$	4,703	C(1D)+C(1S)

TABLE A.1 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule C₂.

Données de Babou [10]
 Données de Hubert et Herzberg [88]
 Données de Lino da Silva [114]
 Données que nous adoptons

TABLE A.2 – Légende de la table A.1.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^4\Sigma_g^-$	0,000	0,1684	$1,506 \cdot 10^{-3}$	$2,950 \cdot 10^{-6}$	$1,728 \cdot 10^{-4}$	5,225	C(3P)+C ⁺ (2P)
$1^2\Pi_u$	0,610	0,2002	$2,080 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,041 \cdot 10^{-4}$	4,599	C(3P)+C ⁺ (2P)
${}^4\Pi_u$	1,220	0,2374	$1,572 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,164 \cdot 10^{-4}$	3,971	C(3P)+C ⁺ (2P)
$1^2\Sigma_g^+$	1,670	0,1333	$1,180 \cdot 10^{-3}$	0,000	$1,619 \cdot 10^{-4}$	3,573	C(3P)+C ⁺ (2P)
$2^2\Pi_u$	1,900	0,1686	$8,680 \cdot 10^{-4}$	0,000	$1,549 \cdot 10^{-4}$	3,325	C(3P)+C ⁺ (2P)
$\tilde{B}^4\Sigma_u^-$	2,436	0,1870	$1,573 \cdot 10^{-3}$	0,000	$1,918 \cdot 10^{-4}$	2,780	C(3P)+C ⁺ (2P)
$1^2\Sigma_u^+$	3,620	0,2325	$3,348 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,315 \cdot 10^{-4}$	1,573	C(3P)+C ⁺ (2P)

TABLE A.3 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule C₂⁺.

Données de Bruna et Wright [36]
 Données de Maier et Rösslein [122]
 Données de Petrongolo *et al.* [153]
 Données de Wang *et al.* [182]
 Données que nous adoptons

TABLE A.4 – Légende de la table A.3.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^2\Sigma^+$	0,000	0,2565	$1,624 \cdot 10^{-3}$	$-1,537 \cdot 10^{-6}$	$2,355 \cdot 10^{-4}$	7,720	C(3P)+N(4S)
$A^2\Pi$	1,146	0,2248	$1,583 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,127 \cdot 10^{-4}$	6,590	C(3P)+N(4S)
$B^2\Sigma^+$	3,193	0,2680	$2,259 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,441 \cdot 10^{-4}$	6,905	C(3P)+N(2D)
$D^2\Pi$	6,755	0,1246	$1,089 \cdot 10^{-3}$	0,000	$1,441 \cdot 10^{-4}$	1,031	C(3P)+N(4S) [*]
$E^2\Sigma^+$	7,334	0,2085	$4,463 \cdot 10^{-4}$	0,000	$1,844 \cdot 10^{-4}$	2,793	C(3P)+N(2D) [*]
$F^2\Delta$	7,451	0,1537	$1,581 \cdot 10^{-3}$	0,000	$1,715 \cdot 10^{-4}$	2,703	C(3P)+N(2D) [*]

TABLE A.5 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule CN.

Données de Babou [10]
Données de Hubert et Herzberg [88]
Données que nous adoptons

TABLE A.6 – Légende de la table A.5.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^1\Sigma^+$	0,000	0,2514	$1,880 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,338 \cdot 10^{-4}$	7,194	C(2P)+N(2D)
$a^3\Pi$	0,404	0,2118	$1,860 \cdot 10^{-3}$	0,000	$2,039 \cdot 10^{-4}$	4,426	C(2P)+N(4S)
${}^1\Delta$	2,189	0,1603	$1,250 \cdot 10^{-3}$	0,000	$1,725 \cdot 10^{-4}$	5,050	C(2P)+N(2D)
$c^1\Sigma^+$	2,767	0,1642	$1,066 \cdot 10^{-4}$	0,000	$1,741 \cdot 10^{-4}$	5,361	C(3P)+N(3P)

TABLE A.7 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule CN⁺.

Données de Peterson [152]
Données de Polák et Fišer [155]
Données que nous adoptons

TABLE A.8 – Légende de la table A.7.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^1\Sigma^+$	0,000	- **	- **	- **	$2,394.10^{-4}$	11,096	C(3P)+O(3P)
$a^3\Pi$	6,036	0,2162	$1,780.10^{-3}$	0,000	$2,097.10^{-4}$	5,086	C(3P)+O(3P)
$a'\Sigma^+$	6,921	0,1523	$1,298.10^{-3}$	0,000	$1,667.10^{-4}$	4,233	C(3P)+O(3P)
$d^3\Delta$	7,578	0,1453	$1,319.10^{-3}$	0,000	$1,625.10^{-4}$	3,580	C(3P)+O(3P)
$e^3\Sigma^-$	7,964	0,1386	$1,325.10^{-3}$	0,000	$1,591.10^{-4}$	3,197	C(3P)+O(3P)
$A^1\Pi$	8,068	0,1882	$2,405.10^{-3}$	0,000	$1,998.10^{-4}$	3,069	C(3P)+O(3P)
$I^1\Sigma^-$	8,069	0,1354	$1,327.10^{-3}$	0,000	$1,575.10^{-4}$	3,094	C(3P)+O(3P)
$D^1\Delta^-$	8,174	0,1356	$1,265.10^{-3}$	0,000	$1,558.10^{-4}$	2,989	C(3P)+O(3P)
$b^3\Sigma^+$	10,376	0,2894	$7,270.10^{-3}$	0,000	$2,462.10^{-4}$	0,711	C(3P)+O(3P)
$B^1\Sigma^+$	10,777	0,2680	$4,939.10^{-3}$	0,000	$2,432.10^{-4}$	0,320	C(3P)+O(3P)

TABLE A.9 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule CO.

Données de Babou [10]
Données de Hubert et Herzberg [88]
Données de Krupenie [98]
Données que nous adoptons

TABLE A.10 – Légende de la table A.9.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^2\Sigma^+$	0,000	0,2745	$1,871.10^{-3}$	$-1,451.10^{-6}$	$2,451.10^{-4}$	8,342	C(2P)+O(3P)
$A^2\Pi$	2,570	0,1936	$1,585.10^{-3}$	0,000	$1,971.10^{-4}$	5,812	C(2P)+O(3P)
$B^2\Sigma^+$	5,688	0,2151	$3,463.10^{-3}$	$4,070.10^{-5}$	$2,231.10^{-4}$	4,650	C(2P)+O(1D)
$C^2\Delta$	7,812	0,1418	$4,129.10^{-3}$	0,000	$1,682.10^{-4}$	0,597	C(2P)+O(3P)

TABLE A.11 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule CO⁺.

Données de Babou [10]
Données de Hubert et Herzberg [88]
Données de Krupenie [98]
Données de Okada et Iwata [137]
Données que nous adoptons

TABLE A.12 – Légende de la table A.11.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^1\Sigma_g^+$	0,000	- **	- **	- **	$2,477.10^{-4}$	9,757	$N(^4S)+N(^4S)$
$A^3\Sigma_u^+$	6,224	0,1811	$1,733.10^{-3}$	0,000	$1,803.10^{-4}$	3,599	$N(^4S)+N(^4S)$
$B^3\Pi_g$	7,392	0,2150	$1,787.10^{-3}$	0,000	$2,031.10^{-4}$	4,797	$N(^4S)+N(^2D)$
$W^3\Delta_u$	7,415	0,1861	$1,438.10^{-3}$	0,000	$1,823.10^{-4}$	4,788	$N(^4S)+N(^2D)$
$B'^3\Sigma_u^-$	8,217	0,1881	$1,510.10^{-3}$	0,000	$1,827.10^{-4}$	5,178	$N(^4S)+N(^2P)$
$a'^1\Sigma_u^-$	8,450	0,1897	$1,497.10^{-3}$	$1,500.10^{-6}$	$1,835.10^{-4}$	6,135	$N(^2D)+N(^2D)$
$a^1\Pi_g$	8,590	0,2100	$1,729.10^{-3}$	0,000	$2,005.10^{-4}$	5,985	$N(^2D)+N(^2D)$
$w^1\Delta_u$	8,939	0,1933	$1,489.10^{-3}$	0,000	$1,854.10^{-4}$	5,644	$N(^2D)+N(^2D)$
$G^3\Delta_g$	10,898	0,0921	$1,469.10^{-3}$	$2,500.10^{-6}$	$1,151.10^{-4}$	1,352	$N(^4S)+N(^2D)$
$C^3\Pi_u$	11,052	0,2539	$3,588.10^{-3}$	0,000	$2,265.10^{-4}$	1,118	$N(^4S)+N(^2D)$
$E^3\Sigma_g^+$	11,885	0,2709	0,000	0,000	$2,390.10^{-4}$	0,276	$N(^4S)+N(^2D)$

TABLE A.13 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule N_2 .

Données de Capitelli <i>et al.</i> [43]
Données de Chauveau [48]
Données de Hubert et Herzberg [88]
Données de Lofthus et Krupenie [118]
Données que nous adoptons

TABLE A.14 – Légende de la table A.13.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^2\Sigma_g^+$	0,000	0,2737	$2,012.10^{-3}$	$-4,959.10^{-7}$	$2,395.10^{-4}$	8,710	$N(^4S)+N^+(^3P)$
$A^2\Pi_u$	1,137	0,2360	$1,873.10^{-3}$	$2,000.10^{-6}$	$2,163.10^{-4}$	7,592	$N(^4S)+N^+(^3P)$
$B^2\Sigma_u^+$	3,157	0,3002	$2,984.10^{-3}$	0,000	$2,585.10^{-4}$	5,540	$N(^4S)+N^+(^3P)$
$a^4\Sigma_u^+$	3,158	0,2973	$1,736.10^{-3}$	0,000	$2,568.10^{-4}$	5,540	$N(^4S)+N^+(^3P)$
$D^2\Pi_g$	6,487	0,1125	$1,477.10^{-3}$	$5,000.10^{-6}$	$1,380.10^{-4}$	2,303	$N(^4S)+N^+(^3P)$
$C^2\Sigma_u^+$	8,010	0,2566	$1,029.10^{-3}$	0,000	$1,872.10^{-4}$	3,091	$N(^2D)+N^+(^3P)$

TABLE A.15 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule N_2^+ .

Données de Chauveau [48]
Données de Hubert et Herzberg [88]
Données de Lofthus et Krupenie [118]
Données que nous adoptons

TABLE A.16 – Légende de la table A.15.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^2\Pi$	0,000	-	**	-	**	2,114.10 $^{-4}$	N(4S)+O(3P)
$a^4\Pi$	4,766	0,1261	1,364.10 $^{-3}$	0,000	1,398.10 $^{-4}$	1,785	N(4S)+O(3P)
$A^2\Sigma^+$	5,451	0,2944	1,997.10 $^{-3}$	0,000	2,475.10 $^{-4}$	3,400	N(2D)+O(3P) *
$B^2\Pi$	5,695	0,1292	9,637.10 $^{-4}$	0,000	1,394.10 $^{-4}$	3,238	N(2D)+O(3P)
$b^4\Sigma^-$	6,036	0,1495	1,860.10 $^{-3}$	0,000	1,656.10 $^{-4}$	2,465	N(4S)+O(1D)
$C^2\Pi$	6,469	0,2952	1,947.10 $^{-3}$	0,000	2,499.10 $^{-4}$	2,381	N(2D)+O(3P) *
$D^2\Sigma^+$	6,582	0,2881	2,837.10 $^{-3}$	0,000	2,483.10 $^{-4}$	2,272	N(2D)+O(3P) *
$B'^2\Delta$	7,484	0,1509	1,935.10 $^{-3}$	0,000	1,651.10 $^{-4}$	1,438	N(2D)+O(3P) *
$E^2\Sigma^+$	7,517	0,2945	2,037.10 $^{-3}$	0,000	2,463.10 $^{-4}$	1,333	N(2D)+O(3P) *
$F^2\Delta$	7,662	0,2968	2,480.10 $^{-3}$	0,000	2,457.10 $^{-4}$	1,187	N(2D)+O(3P) *

TABLE A.17 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule NO.

Données de Chauveau [48]
 Données de Capitelli *et al.* [43]
 Données de Gilmore [73]
 Données de Hubert et Herzberg [88]
 Données que nous adoptons

TABLE A.18 – Légende de la table A.17.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^1\Sigma^+$	0,000	0,2946	2,016.10 $^{-3}$	6,000.10 $^{-7}$	2,476.10 $^{-4}$	10,850	N(4S)+O $^+(^4S)$
$a^3\Sigma^+$	6,471	0,1603	1,419.10 $^{-3}$	0,000	1,697.10 $^{-4}$	4,446	N(4S)+O $^+(^4S)$
$b^3\Pi$	7,345	0,2120	1,736.10 $^{-3}$	0,000	2,026.10 $^{-4}$	5,445	N $^+(^3P)$ +O(3P)
$W^3\Delta$	7,672	0,1628	1,314.10 $^{-3}$	7,100.10 $^{-7}$	1,707.10 $^{-4}$	5,143	N $^+(^3P)$ +O(3P)
$b'^3\Sigma^-$	8,396	0,1592	1,327.10 $^{-3}$	0,000	1,682.10 $^{-4}$	4,421	N $^+(^3P)$ +O(3P)
$A'^1\Sigma^+$	8,622	0,1591	1,450.10 $^{-3}$	0,000	1,690.10 $^{-4}$	4,195	N $^+(^3P)$ +O(3P)
$W^1\Delta$	8,859	0,1585	1,550.10 $^{-3}$	0,000	1,687.10 $^{-4}$	3,958	N $^+(^3P)$ +O(3P)
$A^1\Pi$	9,109	0,1986	2,505.10 $^{-3}$	0,000	1,966.10 $^{-4}$	3,688	N $^+(^3P)$ +O(3P)

TABLE A.19 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule NO $^+$.

Données de Albritton *et al.* [1]
 Données de Hubert et Herzberg [88]
 Données que nous adoptons

TABLE A.20 – Légende de la table A.19.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^3\Sigma_g^-$	0,000	-	**	-	**	1,792.10 ⁻⁴	5,116 O(³ P)+O(³ P)
$a^1\Delta_g$	0,982	0,1839	1,599.10 ⁻³	0,000	1,769.10 ⁻⁴	4,140	O(³ P)+O(³ P)
$b^1\Sigma_g^+$	1,636	0,1776	1,736.10 ⁻³	0,000	1,736.10 ⁻⁴	3,489	O(³ P)+O(³ P)
$c^1\Sigma_u^-$	4,099	0,0985	1,579.10 ⁻³	0,000	1,135.10 ⁻⁴	1,066	O(³ P)+O(³ P)
$A'^3\Delta_u$	4,301	0,1054	2,480.10 ⁻³	0,000	1,190.10 ⁻⁴	0,860	O(³ P)+O(³ P)
$A^3\Sigma_u^+$	4,389	0,0991	1,508.10 ⁻³	0,000	1,129.10 ⁻⁴	0,775	O(³ P)+O(³ P)
$B^3\Sigma_u^-$	6,174	0,0880	1,354.10 ⁻³	0,000	1,015.10 ⁻⁴	0,963	O(³ P)+O(¹ D)
$f^1\Sigma_u^+$	9,434	0,2389	2,356.10 ⁻³	0,000	2,111.10 ⁻⁴	1,818	O(¹ D)+O(¹ S) *

TABLE A.21 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule O₂.

Données de Chauveau [48]
Données de Van Vroonhoven et Groenenboom [179]
Données de Hubert et Herzberg [88]
Données de Krupenie [99]
Données que nous adoptons

TABLE A.22 – Légende de la table A.21.

Etats	T_e	ω_e	$\omega_e x_e$	$\omega_e y_e$	B_e	E_{dis}	Produits
$X^2\Pi_g$	0,000	0,2362	2,016.10 ⁻³	0,000	2,097.10 ⁻⁴	6,662	O(³ P)+O ⁺ (⁴ S)
$a^4\Pi_u$	4,087	0,1284	1,288.10 ⁻³	0,000	1,370.10 ⁻⁴	2,629	O(³ P)+O ⁺ (⁴ S)
$A^2\Pi_u$	5,042	0,1114	1,683.10 ⁻³	0,000	1,316.10 ⁻⁴	1,682	O(³ P)+O ⁺ (⁴ S)
$b^4\Sigma_g^-$	6,144	0,1484	2,119.10 ⁻³	1,800.10 ⁻⁷	1,596.10 ⁻⁴	2,529	O(¹ D)+O ⁺ (⁴ S)

TABLE A.23 – Constantes spectroscopiques des différents niveaux électroniques de la molécule O₂⁺.

Données de Hubert et Herzberg [88]
Données de Krupenie [99]
Données que nous adoptons

TABLE A.24 – Légende de la table A.23.

Annexe B

*Elaboration of collisional-radiative
models for flows related to planetary
entries into Earth and Mars
atmospheres*

Elaboration of collisional–radiative models for flows related to planetary entries into the Earth and Mars atmospheres

Arnaud Bultel and Julien Annaloro

CORIA, UMR CNRS 6614, Université de Rouen, Site universitaire du Madrillet, BP 12, 76801 Saint-Etienne du Rouvray, France

E-mail: Arnaud.Bultel@coria.fr

Received 2 September 2012, in final form 12 February 2013

Published 1 March 2013

Online at stacks.iop.org/PSST/22/025008

Abstract

The most relevant way to predict the excited state number density in a nonequilibrium plasma is to elaborate a collisional–radiative (CR) model taking into account most of the collisional and radiative elementary processes. Three examples of such an elaboration are given in this paper in the case of various plasma flows related to planetary atmospheric entries. The case of theoretical determination of nitrogen atom ionization or recombination global rate coefficients under electron impact is addressed first. The global rate coefficient can be implemented in multidimensional computational fluid dynamics calculations. The case of relaxation after a shock front crossing a gas of N₂ molecules treated in the framework of the Rankine–Hugoniot assumptions is also studied. The vibrational and electronic specific CR model elaborated in this case allows one to understand how the plasma reaches equilibrium and to estimate the role of the radiative losses. These radiative losses play a significant role at low pressure in the third case studied. This case concerns CO₂ plasma jets inductively generated in high enthalpy wind tunnels used as ground test facilities. We focus our attention on the behaviour of CO and C₂ electronic excited states, the radiative signature of which can be particularly significant in this type of plasma. These three cases illustrate the elaboration of CR models and their coupling with balance equations.

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

A spacecraft coming close to a planet or a planetary satellite can be gravitationally captured [1]. Under particular conditions, this capture leads to a free fall at high velocity compatible with a final landing. The order of magnitude of the velocity reached by the spacecraft during this free fall is 10 km s⁻¹ and challenges the integrity of the spacecraft if the planet or the satellite is surrounded by an atmosphere [2]. In fact, the resulting atmospheric entry occurs with a velocity largely higher than the speed of sound, which induces a strong compression of the incident gas near the fuselage over a shock layer (SL), the thickness of which is several centimetres [3]. Figure 1 is a schematic view of the flow structure around the body. The order of magnitude of the temperatures reached in

the shock layer is 10 000 K [4] and leads to the gas → plasma transition with a strong heat transfer to the wall [5]. Under these conditions, the fuselage can be dramatically destroyed if no thermal protection system (TPS) is used.

The sizing of this TPS, the material of which must be appropriately chosen, results from the different contributions to the heat transfer. Owing to the low characteristic time scales of the compression with respect to equilibration time scales, the flow in the SL is in thermal and chemical nonequilibrium [6]. The heat transfer at the wall can then be separated into three parts. The first part results from the relaxation to the wall of internal modes of energy storage such as translation or vibration driven by transport coefficients such as thermal conductivity [7]. The second part is due to the relaxation to the wall of dissociation energy released by adsorbed atoms

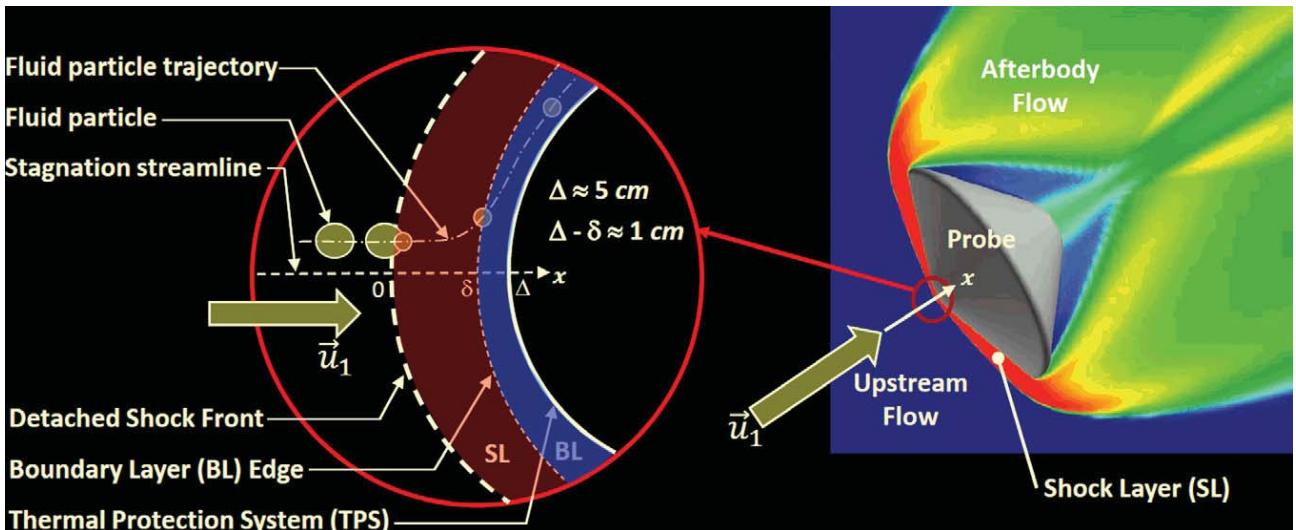


Figure 1. Schematic view of the flow around an incoming body. The structure of the flow along the stagnation streamline is detailed. A shock layer (SL) is formed between a detached shock front and the body surface over the thickness Δ (typically several centimetres). Inside the SL in the close vicinity of the body surface, a boundary layer (BL) is formed (thickness $\Delta - \delta$) corresponding to the energy release to the thermal protection system (TPS). Crossing the shock front, a fluid particle undergoes a strong compression leading to a significant increase in temperature.

recombining in molecules [8]. It is important to note that this part equals zero at equilibrium since the wall temperature ranges between 1000 and 2000 K for which the equilibrium dissociation degree of the concerned plasma is negligibly small. The third part results from the photons whose mean free path overcomes the SL thickness [9] and which are absorbed by the wall. These photons are produced by spontaneous emission from upper states of atomic and molecular excited species, the number density of which departs from equilibrium. This radiative contribution can be the most important part of the total heat flux [10].

Each previous contribution greatly depends on the excited state population densities and their distribution over the SL. A detailed description of their dynamics is therefore mandatory. In the past, global approaches have been developed for computational fluid dynamics (CFD) calculations of the flow. These approaches were based on the use of global (effective) rate coefficients treating the species as a whole, therefore by lumping all the states together. The resulting databases were implemented with specific routines allowing the calculation of the excited state number density with the help of relevant excitation temperatures [11]. Since the end of the last century, a renewed method of investigation has begun in order to reduce the number of assumptions on which previous works were based by considering detailed (state-to-state) chemistry and couplings with the Boltzmann equation [12, 13]. This approach requires a huge amount of elementary data and cannot be performed for every situation. In addition, in the case of two-dimensional flow field modelling, they lead to prohibitive calculation times and have not been successfully performed so far. Our contribution to this new method deals with the elaboration of collisional–radiative (CR) models, the purpose of which is to highlight the specific behaviour of excited states and the role they are playing in the chemistry. This work is based on the thorough treatment of the source term of the individual balance equations.

In this paper, three situations are studied from the simplest to the most complicated from the dimensional point of view. The first (0D) situation corresponds to the theoretical determination of global rate coefficients for atomic ionization or recombination resulting from the behaviour of the excited states for implementation in multidimensional CFD calculations. The concept of global rate coefficient is analysed. The second situation (1D) is described, in which a complete coupling with the flow is implemented in the case of the crossing of a shock front in pure N₂ in relation to entry in the Earth's atmosphere. The state-to-state approach developed in this case enables one to emphasize the time scales of energy storage in the different modes. The last situation (axisymmetric pseudo-2D) concerns CO₂ plasma jets produced with high enthalpy wind tunnels (HEWTs) used as ground test facilities to test TPS materials in the context of Mars atmospheric entries. The characteristic scales required for equilibrium, and the influence of radiation and transport on equilibrium, can then be estimated.

2. Case 0D: atomic CR model for ionization or recombination

2.1. Treatment of the balance equation

The balance equation for a species X in its excited state i is classically written in the form

$$\frac{\partial \rho_{X_i}}{\partial t} + \vec{\nabla} \cdot (\rho_{X_i} \vec{u} + \vec{J}_{X_i}) = \dot{\rho}_{X_i}, \quad (1)$$

where ρ_{X_i} is the X_i mass density, \vec{u} is the barycentric velocity, \vec{J}_{X_i} is the diffusion mass flux density vector of X_i and $\dot{\rho}_{X_i}$ is the mass source term of X_i . This source term results from the collisional and radiative elementary processes and can be mathematically obtained as the sum $(\dot{\rho}_{X_i})_C + (\dot{\rho}_{X_i})_R$ whose terms are relative to each contribution.

Three characteristic time scales can be defined for the transport term of equation (1). The convective time scale is defined as

$$\tau_c = \pm \frac{\rho_{X_i}}{(\vec{\nabla} \rho_{X_i}) \cdot \vec{u}}. \quad (2)$$

Expansion or contraction of the flow can lead to variations of the local density for X_i . The related time scale reads

$$\tau_{ec} = \pm \frac{1}{\vec{\nabla} \cdot \vec{u}}. \quad (3)$$

The characteristic time scale for diffusion is given by

$$\tau_d = \pm \frac{\rho_{X_i}}{\vec{\nabla} \cdot \vec{J}_{X_i}}. \quad (4)$$

In previous equations, the positive sign or the negative sign has to be used if the sign of the denominator is positive or negative, respectively.

Equation (1) is then modified. Noting $[X_i] = \rho_{X_i}/m_{X_i}$ the number density for which m_{X_i} is the particle mass, one obtains after some algebra

$$\frac{\partial [X_i]}{\partial t} \pm \frac{[X_i]}{\tau_c} \pm \frac{[X_i]}{\tau_{ec}} \pm \frac{[X_i]}{\tau_d} = [\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R. \quad (5)$$

In the case where the source term is dominant, number density gradients play a minor role ($\partial/\partial t \equiv d/dt$) and the characteristic time scale of the source term is largely shorter than τ_c and τ_d . The asymptotic limit corresponds to a uniform system, therefore to the 0D case. Equation (5) is simplified under the form

$$\frac{d[X_i]}{dt} \pm \frac{[X_i]}{\tau_{ec}} = [\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R. \quad (6)$$

Considering a closed volume V without inner swirls, we have $\vec{\nabla} \cdot \vec{u} = \frac{1}{V} \frac{dV}{dt}$, which leads to

$$\frac{d[X_i]}{dt} + \frac{[X_i]}{V} \frac{dV}{dt} = [\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R. \quad (7)$$

The number of particles X_i inside V is denoted N_{X_i} . Finally, the balance equation is

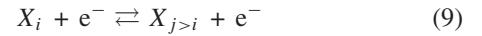
$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X_i}}{dt} = [\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R. \quad (8)$$

2.2. CR source term

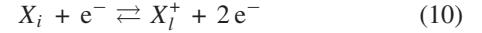
The previous form of the balance equation is particularly appropriate for the theoretical determination of global rate coefficients. We illustrate this determination in the following. Such rate coefficients are used in multidimensional CFD calculations when a relevant prediction of the species considered as a whole is required. In plasmas formed during entries into Earth's or Mars' atmosphere, atoms such as C, N, O and Ar are produced. They can be ionized under electron impact and lead to modifications of the ionization degree. The excitation and ionization elementary processes have to be considered simultaneously insofar as collisions between atoms

and electrons can also lead to electronic excitation and play a significant role in the global process of ionization.

Thus, each elementary collisional coupling with another excited state j of the atom



and with another excited state l of the ion



allows the global ionization inside V if the initial electron density is less than the equilibrium value

$$n_e^S = K^S \left(\sqrt{1 + \frac{p}{K^S k_B T_e}} - 1 \right) \quad (11)$$

given by pressure p and electron temperature T_e initially chosen. Ionic excitation processes are also included. In the previous equation, K^S is the Saha equilibrium constant.

The backward elementary processes of deexcitation and recombination in (9) and (10) involve the following writing of the collisional source term of equation (8):

$$\begin{aligned} [\dot{X}_i]_C = & - \sum_{j>i} k_{i \rightarrow j} \left(1 - \frac{[X_j]}{[X_i] K_{j,i}^B} \right) [X_i] n_e \\ & + \sum_{j<i} k_{j \rightarrow i} \left(1 - \frac{[X_i]}{[X_j] K_{i,j}^B} \right) [X_j] n_e \\ & - \sum_i k_{i \rightarrow l} \left(1 - \frac{[X_l^+] n_e}{[X_i] K_{l,i}^S} \right) [X_i] n_e \end{aligned} \quad (12)$$

using the concept of detailed balance totally relevant from the elementary point of view. $K_{i,j}^B$ (and $K_{j,i}^B$) and $K_{l,i}^S$ are the elementary Boltzmann and Saha equilibrium constants, respectively. n_e is the electron density. The elementary rate coefficients $k_{i \rightarrow j}$ and $k_{j \rightarrow i}$ refer to excitation and $k_{i \rightarrow l}$ is related to ionization.

In many situations, the collision frequency is sufficiently high and the radiative source term $[\dot{X}_i]_R$ is negligibly small in equation (8). The species variation rate, therefore purely collisional, is then deduced from

$$\frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = \sum_i \frac{1}{V} \frac{dN_{X_i}}{dt} = \sum_i [\dot{X}_i]_C \quad (13)$$

for the neutrals and from

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \sum_l \frac{1}{V} \frac{dN_{X_l^+}}{dt} = \sum_l [\dot{X}_l^+]_C \quad (14)$$

for the ions inside V .

2.3. Excited state dynamics and global rate coefficient

We have used the same well-known cross section set due to Drawin [14] to calculate the elementary rate coefficients $k_{i \rightarrow j}$, $k_{j \rightarrow i}$ and $k_{i \rightarrow l}$ of equation (12) in a unified approach for $X \equiv C$, N, O and Ar (see table 1). The energy diagram of these atoms is taken from the NIST database [15] and is summarized in table 2.

Table 1. Rate coefficients for elementary processes of excitation and ionization used in section 2.3 and based on cross sections given by Drawin [14].

Elementary process	Transition type	Rate coefficient
$X_i + e^- \rightarrow X_{j>i} + e^-$	Allowed	$\bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^A (\frac{E_{ion}^H}{E_j - E_i})^2 I_2(a, \beta^A)$ with $\bar{v}_e = \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}}, a = \frac{E_j - E_i}{k_B T_e},$ a_0 is the first Bohr radius, $\alpha^A = 1$, E_{ion}^H is the ionization energy of hydrogen atom, $I_2(a, \beta^A) = I_1(a) \ln(\frac{5}{4}\beta^A) + \frac{\mathcal{E}_1(a)}{a} - G_2(a),$ $\beta^A = 1$, $\mathcal{E}_1(a)$ order 1 exponential integral, $G_2(a)$ order 2 generalized exponential integral.
$X_i + e^- \rightarrow X_{j>i} + e^-$	Parity forbidden	$\bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^P I_1(a)$ with $\alpha^P = 0.05, I_1(a) = \frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a).$
$X_i + e^- \rightarrow X_{j>i} + e^-$	Spin forbidden	$\bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^S I_3(a)$ with $\alpha^S = 0.1, I_3(a) = \mathcal{E}_2(a) - \mathcal{E}_4(a),$ $\mathcal{E}_2(a)$ order 2 exponential integral, $\mathcal{E}_4(a)$ order 4 exponential integral.
$X_i + e^- \rightarrow X_l^+ + e^-$	Allowed	$\bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^+ (\frac{E_{ion}^H}{E_n - E_m})^2 I_2(a, \beta^+)$ with $\alpha^+ = 0.67, \beta^+ = 1.$

Table 2. Energy diagram of C, N, O and Ar used in section 2.3 [15].

Atom	Ground state	Excited states	Number of atomic states	Ground ionic state	Number of ionic states
C	3P_0	$^3P_1, ^3P_2, ^1D_2, \dots$	265	$^2P_{1/2}^0$	8
N	$^4S_{3/2}^0$	$^2D_{5/2}^0, ^2D_{3/2}^0, ^2P_{1/2}^0, \dots$	251	3P_0	9
O	3P_2	$^3P_1, ^3P_0, ^1D_2, \dots$	127	$^4S_{3/2}^0$	8
Ar	1S_0	$^2[\frac{3}{2}]_2^0, ^2[\frac{1}{2}]_0^0, ^2[\frac{3}{2}]_1^0, \dots$	379	$^2P_{3/2}^0$	7

Drawin's cross sections lack accuracy with respect to experimental cross sections for transitions between low-lying levels. However, we preferred to work with them because they form a self-consistent set which can be used for C, N, O and Ar. In addition, their accuracy is satisfactory from the order of magnitude point of view as illustrated by the comparison of the global three-body recombination rate coefficient calculated with them [16] and with experimental cross sections [17] (discrepancy less than 30% over the range $4500 \text{ K} < T_e < 8300 \text{ K}$ for argon). Moreover, the direct influence of the energy diagram can be easily studied. We have shown that lumping the levels over an energy width ΔE_l of the order of the thermal energy quantum $k_B T_A$ does not change the results greatly. Such a procedure is therefore used in section 3.2. Using Drawin's cross sections whatever the species remains a stopgap solution. Over the last two decades, the HULLAC package (in part based on the distorted wave approximation) has been elaborated [28]. Its intensive use will shortly provide the required cross sections which will be implemented instead of those due to Drawin after systematic comparisons with available experimental data. This work is in progress.

Figure 2 illustrates the time evolution of representative states of N under the typical entry conditions $p = 10000 \text{ Pa}$ and $T_e = 10000 \text{ K}$ in an ionization situation ($n_e(t=0) = 10^{10} \text{ m}^{-3} < n_e^S \simeq 5 \times 10^{21} \text{ m}^{-3}$). The calculation is performed

without coupling with energy balance, therefore by keeping constant pressure and electron temperature. Three successive phases can be observed. First, the excited states relax owing to the initial conditions ($0 < t < \tau_{QSS} \simeq 2 \times 10^{-6} \text{ s}$). Then, the excited states reach a quasi-steady state (QSS) corresponding to lower densities with respect to equilibrium. During this second phase, electron density (equal to the N^+ density by virtue of electroneutrality) increases until n_e reaches a value close to n_e^S . The recombination elementary processes begin to play a significant role which leads to an increase in the excited state number density and to a decrease in the ground state density. In fact, the total density does not evolve since pressure and electron temperature are taken constant. The third phase is then reached at time $t \simeq 2 \times 10^{-5} \text{ s}$ and densities are constant. This phase corresponds to equilibrium since the source term $[X_i]_R$ has been neglected in the present case.

Figure 2 clearly shows that a dynamical coupling takes place during the QSS. Each excited level i is populated by excitation from lower levels and depopulated by excitation to more excited levels or by direct ionization. The total rate of the populating elementary processes counterbalances rigorously the total rate of the depopulating elementary processes which leads to a net rate close to 0 for each excited level i . As a result, the excited state number density temporary stabilizes. This leads to a particular distribution of the excited state population

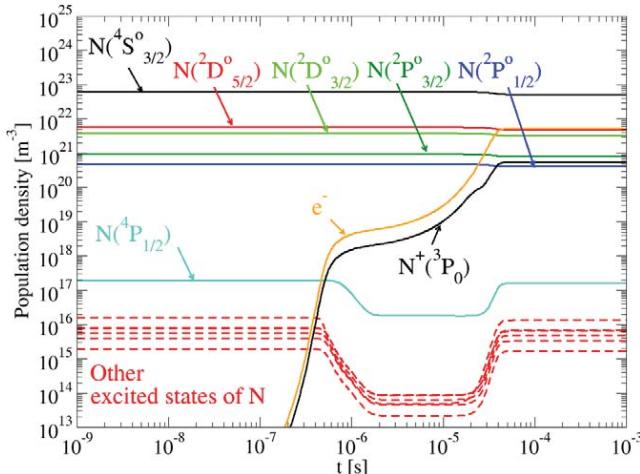


Figure 2. Time evolution of the population density of the ground state (${}^4S_{3/2}^o$), metastable states (${}^2D_{5/2}^o$, ${}^2D_{3/2}^o$, ${}^2P_{3/2}^o$, and ${}^2P_{1/2}^o$ in order of increasing energy), and other excited states of nitrogen for an ionization configuration at $T_e = 10\,000\text{ K}$ and $p = 10\,000\text{ Pa}$. The initial excitation temperature is $T_{\text{exc}} = 10\,000\text{ K}$ and the initial electron density is 10^{10} m^{-3} . p and T_e are constant. The three successive phases described in section 2.3 are observed: (1) relaxation $0 < t < \tau_{\text{QSS}} \approx 2 \times 10^{-6}\text{ s}$, (2) quasi-steady state $\tau_{\text{QSS}} < t \lesssim 2 \times 10^{-5}\text{ s}$, (3) final equilibrium state $t \gtrsim 2 \times 10^{-5}\text{ s}$. For clarity, only the ground state 3P_0 of N^+ is shown.

density, and therefore to the aforementioned coupling. This coupling depends neither on the initial conditions nor on the pressure. It is particularly well displayed by the parameter

$$k_i^*(t) = -\frac{1}{[N] n_e} \left(\frac{d[N]}{dt} + \frac{[N]}{V} \frac{dV}{dt} \right), \quad (15)$$

the time evolution of which is illustrated by figure 3. The QSS corresponds to the plateau of k_i^* at a value depending on T_e only. Under the present conditions, we have $k_{i,\text{QSS}}^* = 2.8 \times 10^{-18}\text{ m}^3\text{ s}^{-1}$.

The global rate coefficient of nitrogen ionization is defined as the steady T_e -dependent parameter k_i that links the species variation rate and the densities by the classical differential equation

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{N^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_N}{dt} = k_i [N] n_e. \quad (16)$$

From this equation, we deduce

$$k_i = -\frac{1}{[N] n_e} \left(\frac{d[N]}{dt} + \frac{[N]}{V} \frac{dV}{dt} \right). \quad (17)$$

Since k_i is time-independent, the comparison between equations (15) and (17) leads to identifying k_i with $k_{i,\text{QSS}}^*$. The global rate coefficient is therefore determined.

We have used the previous procedure over the range $3000\text{ K} < T_e < 20\,000\text{ K}$ and determined the global rate coefficient, the evolution of which is displayed in figure 4. This evolution is compatible with the modified (three-parameter) Arrhenius law

$$k_i = 32 T_e^{-2.856} e^{-168\,970/T_e} \text{ m}^3\text{ s}^{-1}, \quad (18)$$

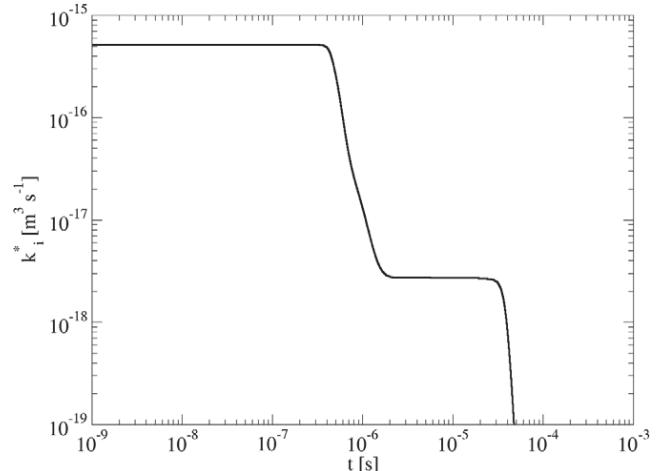


Figure 3. Time evolution of parameter k_i^* defined by equation (15) for the conditions $T_e = 10\,000\text{ K}$ and $p = 10\,000\text{ Pa}$ for N. The initial conditions ($n_e(t = 0) = 10^{10}\text{ m}^{-3}$, $T_{\text{exc}}(t = 0) = 10\,000\text{ K}$) correspond to figure 2. The three successive phases already seen in figure 2 are observed. In particular, the QSS characterized by $\partial k_i^*/\partial t = 0$ is obvious near 10^{-5} s .

which can be easily used in CFD calculations. In the rate coefficient (18), temperatures are expressed in K. Note that the activation temperature 168 970 K in the exponential term is close to E_{ioni}/k_B where E_{ioni} is the ionization limit of N (14.534 13 eV) and k_B is the Boltzmann constant.

Figure 4 also displays the literature reference data [18–23] for comparison. Our results correspond to high values within the range given by the literature. Since atomic nitrogen cannot be easily obtained experimentally under conditions appropriate to its thermal ionization by electron collisions, recombination experiments are performed instead. Many authors assume the detailed balance fulfilled for the global rate coefficients by writing

$$\frac{k_i}{k_r} = K^S, \quad (19)$$

where the global rate coefficient for recombination is denoted k_r . k_i is then deduced from that related to recombination. The comparison between our results and those of the literature are therefore indirect and includes uncertainties resulting from the calculation of K^S . Consequently, a more valuable comparison between recombination rate coefficients has to be performed directly.

Our approach can also be used for recombination. Such a recombination situation can be easily obtained by assuming an initial value for n_e higher than the equilibrium value given by equation (11) resulting from the chosen p and T_e values. It is then possible to compare directly global rate coefficients with experimental results.

During a recombination situation, the excited states present a behaviour similar to that illustrated previously for ionization. Instead of being underpopulated with respect to equilibrium during the QSS, the excited states are overpopulated. The transient parameter

$$k_r^*(t) = -\frac{1}{[N^+] n_e^2} \left(\frac{d[N^+]}{dt} + \frac{[N^+]}{V} \frac{dV}{dt} \right) \quad (20)$$

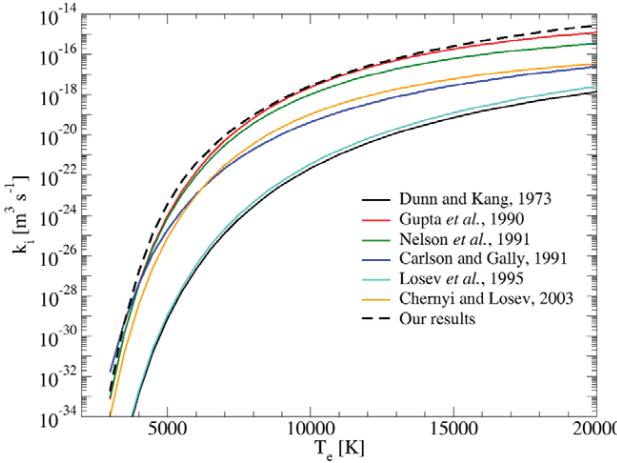


Figure 4. Comparison between the nitrogen global ionization rate coefficient k_i obtained following the procedure of section 2.3 (---) and existing data.

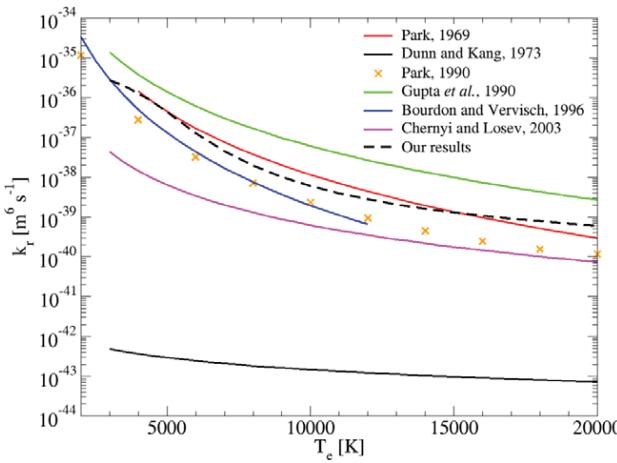


Figure 5. Comparison between the N^+ global recombination rate coefficients k_r obtained in this study (---) and existing data.

is constant during the QSS and corresponds to the recombination global rate coefficient defined as rate coefficient k_r in

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{\text{N}^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = -\frac{1}{V} \frac{dN_{\text{N}}}{dt} = -k_r [\text{N}^+] n_e. \quad (21)$$

For T_e ranging from 3000 K to 20 000 K, the k_r values have been determined following the previous procedure. The resulting evolution of k_r with T_e is displayed in figure 5. Our results show a good agreement with most literature reference data [18, 19, 23–27]. In addition, the agreement is excellent with the experimental results of Park [26, 27]. This excellent agreement validates the theoretical approach developed in this study.

Similar calculations for ionization and recombination have been performed for carbon, oxygen and argon atoms, the results of which are displayed and discussed in [16].

2.4. Limit of the global rate coefficient concept

The previous ionization and recombination rate coefficients can be used in entry plasma CFD calculations based on

Navier–Stokes codes if (1) information on species is only required, (2) the electron temperature is low, and (3) the chemical nonequilibrium is moderate. In fact, if the flow is in strong chemical nonequilibrium, the coupling between excited states emphasized previously and put forward to explain the QSS no longer takes place. Moreover, the higher the temperature T_e , the higher the excited state departure from excitation equilibrium. Therefore, the ratio k_i/k_r departs from K^S and equation (19) is not observed. We have verified this basic property and shown that k_i/k_r exceeds K^S by a factor higher than 8% for $T_e > 20 000$ K [16]. The excited states play such an important role that their behaviour has to be directly modelled. In addition, radiation may also play a significant role for high T_e values and cannot be disregarded any longer in the balance equation (5). In order to illustrate these types of conditions, the next section illustrates the elaboration of a CR model appropriate to a strong nonequilibrium situation resulting from the shock crossing in pure N_2 .

3. Case 1D: shock crossing in pure N_2

3.1. Coupling of balance equations

N_2 is the main component of the Earth's atmosphere. Thus, many experimental and theoretical works have been devoted to this molecule. As a result, N_2 molecules quickly became a benchmark for atmospheric entry studies. In a Lagrangian approach, the plasma formation near the wall can be understood as the result of the shock crossing behind which the flow undergoes a strong compression. From the point of view of ground test facilities, using shock tubes therefore became one of the most relevant ways to study entry plasmas [29]. In this section, we study the case of a steady shock propagating inside a shock tube which corresponds to the shock front crossing in front of the wall by a simple change in the coordinate system.

Under typical conditions, the plasma is found in thermal and chemical nonequilibrium over a distance of several centimetres which corresponds to the order of magnitude of the SL thickness [30]. The convective time scale τ_c is consequently shorter than the characteristic time scale of the source term $[\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R$ in equation (5). Therefore, each excited state i presents a behaviour less coupled than in the case of section 2 and requires an individual treatment.

The diffusion characteristic time scale is largely longer than the other ones in the balance equation (5) so that every diffusion process can be neglected. Defining the X_i mass fraction by

$$y_{X_i} = \frac{\rho_{X_i}}{\rho}, \quad (22)$$

the X_i balance equation can be written as

$$\frac{dy_{X_i}}{dx} = \frac{m_{X_i} ([\dot{X}_i]_C + [\dot{X}_i]_R)}{\rho u}. \quad (23)$$

The flow is along the x -axis with velocity u . This equation is coupled with the momentum balance equation

$$\frac{d}{dx} (p + \rho u^2) = 0, \quad (24)$$

Table 3. Species and states considered in the CR model presented in section 3 for pure N₂ shock crossing.

Species	States
N ₂	X ¹ Σ _g ⁺ (v = 0 → v _{max} = 67), A ³ Σ _u ⁺ , B ³ Π _g , W ³ Δ _u , B' ³ Σ _u ⁻ , a' ¹ Σ _u ⁻ , a ¹ Π _g , w ¹ Δ _u , G ³ Δ _g , C ³ Π _u , E ³ Σ _g ⁺
N ₂ ⁺	X ² Σ _g ⁺ , A ² Π _u , B ² Σ _u ⁺ , a ⁴ Σ _u ⁺ , D ² Π _g , c ² Σ _u ⁺
N	⁴ S _{3/2} ^o , ² D ^o = (² D _{5/2} ^o + ² D _{3/2} ^o), ² P ^o = (² P _{1/2} ^o + ² P _{3/2} ^o), ⁴ P _{1/2} , ..., (63 states)
N ⁺	³ P ₀ , ³ P ₁ , ³ P ₂ , ¹ D ₂ , ¹ S ₀ , ⁵ S ₂ ^o , ³ D ₃ ^o , ³ D ₂ ^o , ³ D ₁ ^o
e ⁻	—

where p is the pressure. The plasma remains weakly dense and can be considered as kinetic. As a result, pressure p can be calculated by

$$p = p_A + p_e \quad (25)$$

with $p_A = \rho k_B T_A \sum_{i \neq e^-} \frac{y_{x_i}}{m x_i}$ and $p_e = \rho k_B T_e \frac{y_e}{m_e}$ owing to the thermal nonequilibrium. T_A is the kinetic temperature of heavy particles and T_e is the electron temperature.

The previous equations are finally coupled with the energy balances

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{e_A}{\rho} + \frac{p_A}{\rho} + \frac{\rho_A}{\rho} \frac{u^2}{2} \right) = \frac{Q_{A_e} - Q_R}{\rho u} \quad (26)$$

for heavy particles and

$$\frac{d}{dx} \left(\frac{e_e}{\rho} + \frac{p_e}{\rho} + \frac{\rho_e}{\rho} \frac{u^2}{2} \right) = -\frac{Q_{A_e}}{\rho u} \quad (27)$$

for electrons. In equations (26) and (27), $\rho_A = \rho \sum_{i \neq e^-} y_{x_i}$ and $\rho_e = \rho y_e$. e_A/ρ and e_e/ρ are the specific internal energy for heavy particles and electrons, respectively. Finally, Q_{A_e} is the energy exchanged per unit volume inside the flow between heavy particles and electrons (due to the elastic and inelastic/superelastic collisions) and Q_R is the energy lost by the flow per unit volume through radiation.

3.2. CR source term

Upstream from the shock front (subscript 1), the incident cold gas contains N₂ molecules only. The upstream Mach number $M_1 = u_1/c_1$, where c_1 is the upstream speed of sound, can easily reach $M_1 = 30$. Under these conditions, the flow can be strongly dissociated and ionized. The dissociation results from stepwise vibrational excitation. Vibrational states of N₂ have therefore to be individually accounted for. Moreover, electronic excited states can be populated and lead to significant radiative losses through deexcitation. As a result, the model is electronic and vibrational specific. The energy diagram also takes into account atoms, molecules and (atomic and molecular) ions which can be formed until equilibrium (or steady conditions in the case of strong radiative losses) is reached. Note that a degeneracy weighted procedure has been used to lump together real levels in fictitious levels to obtain the final number of N and N⁺ levels considered in the model [31]. These species and their states are listed in table 3. It is worth noting that the number of states considered in the present section is less than that used in section 2.3. This reduction does not change the dynamics shown in the following since $\Delta E_l \ll k_B T_A$.

The shock front is considered as a discontinuity across which the flow is frozen under the upstream chemical conditions. At this discontinuity in $x = 0$, Mach number, pressure, kinetic temperature of heavy particles and velocity suddenly jump from (M_1 , p_1 , T_{A1} , u_1) to (M_2 , p_2 , T_{A2} , u_2), respectively. This gap respects the classical Rankine–Hugoniot equations [32]. These equations assume an infinitely short characteristic time scale to reach the Maxwellian distribution for translation of any type of particle. They are based on the mass, momentum and energy balances across the discontinuity. They lead to values of T_{A2} ranging typically from 10 000 to 70 000 K. Electron temperature is frozen across the shock front because the electron gas sound speed exceeds largely the incident gas velocity which means that the flow is electronically subsonic [33].

The collisional elementary processes taken into account in the source term of equations (23), (26) and (27) are due to electron impact leading to excitation/deexcitation (9) and to ionization/recombination (10) of atoms or molecules. Since T_A is high and the ionization degree negligibly small at $x = 0$, inelastic collisions with heavy particles are also taken into account. In particular, they are responsible for the stepwise vibrational excitation through vibration–translation processes with atoms (VTa) and molecules (VTm) leading to the dissociation (VTa-d and VTm-d processes). Vibration–vibration (VV) elementary processes between molecules are also taken into account. Charge exchange processes can play a significant role and are accounted for. Particular processes between electrons and heavy particles are also accounted for, such as dissociative recombination, vibration-electron (Ve) processes and elastic collisions resulting from the thermal nonequilibrium. Only the vibrational excitation/deexcitation processes under N and electron-induced collisions account for multi-quanta jumps since the contribution of other collision partners is negligibly small [35]. The rate coefficient set of Armenise *et al* [35] and Esposito *et al* [36] based on a quasi-classical trajectory approach for the vibrational processes due to heavy particle impact has been implemented. No study on the sensitivity of the results to the database has been performed in this work. The Phys4Entry European project will shortly provide new data which will be tested in future works. Table 4 summarizes the different inelastic processes and the related sources from which the different rate coefficients have been derived. The backward rate coefficients are derived from the forward rate coefficients using the detailed balance principle.

The following radiative systems are taken into account in the source term: (1) the first and second positive systems of N₂ (transitions $B^3\Pi_g \rightarrow A^3\Sigma_u^+$ and $C^3\Pi_u \rightarrow B^3\Pi_g$,

Table 4. Elementary processes considered in the CR model presented in section 3 for pure N₂ shock crossing. *i*, *j* and *k* symbolize electronic excited states.

Type	Elementary processes	References
Vibrational processes	N ₂ (X, <i>v</i>) + e ⁻ → N ₂ (X, <i>w</i>) + e ⁻	[34]
	N ₂ (X, <i>v</i>) + e ⁻ → 2 N(⁴ S _{3/2} ^o) + e ⁻	[34]
	N ₂ (X, <i>v</i>) + (N ₂ or N) → N ₂ (X, <i>w</i>) + (N ₂ or N)	[35, 36]
	N ₂ (X, <i>v</i>) + N(⁴ S _{3/2} ^o) → 3 N(⁴ S _{3/2} ^o)	[35, 36]
	N ₂ (X, <i>v</i> _{max}) + N ₂ → 2 N(⁴ S _{3/2} ^o) + N ₂	[35, 36]
Electronic excitation	N ₂ (<i>X</i> , <i>v</i> ₁) + N ₂ (<i>X</i> , <i>v</i> ₂) → N ₂ (<i>X</i> , <i>w</i> ₁) + N ₂ (<i>X</i> , <i>w</i> ₂)	[35]
	N ₂ (<i>i</i>) + e ⁻ → N ₂ (<i>j</i>) + e ⁻	[37]
	N ₂ (<i>i</i>) + (N ₂ or N) → N ₂ (<i>j</i>) + (N ₂ or N)	[37–39]
	N ₂ ⁺ (<i>i</i>) + e ⁻ → N ₂ ⁺ (<i>j</i>) + e ⁻	[40]
	N(<i>i</i>) + e ⁻ → N(<i>j</i>) + e ⁻	[14, 41]
	N(<i>i</i>) + (N ₂ or N) → N(<i>j</i>) + (N ₂ or N)	[37–39, 42]
	N ⁺ (<i>i</i>) + e ⁻ → N ⁺ (<i>j</i>) + e ⁻	[14]
Excitation transfer	N ₂ (<i>A</i>) + N ₂ (<i>A</i>) → N ₂ (<i>X</i>) + N ₂ (<i>B</i>)	[37]
	N ₂ (<i>A</i>) + N ₂ (<i>A</i>) → N ₂ (<i>X</i>) + N ₂ (<i>C</i>)	[43]
	N ₂ (<i>A</i>) + N ₂ (<i>B</i>) → N ₂ (<i>X</i>) + N ₂ (<i>C</i>)	[42]
	N ₂ (<i>A</i>) + N(⁴ S _{3/2} ^o) → N ₂ (<i>X</i>) + N(² P ^o)	[37]
	N ₂ (<i>B</i>) + N(⁴ S _{3/2} ^o) → N ₂ (<i>X</i>) + N(² P ^o)	[42]
Dissociation	N ₂ (<i>i</i> ≠ <i>X</i>) + e ⁻ → N(<i>j</i>) + N(<i>k</i>) + e ⁻	[40]
	N ₂ ⁺ (<i>i</i>) + e ⁻ → N(<i>j</i>) + N ⁺ (<i>k</i>) + e ⁻	[40]
	N ₂ (<i>i</i>) + e ⁻ → N ₂ ⁺ (<i>j</i>) + 2 e ⁻	[40]
Ionisation	N ₂ (<i>i</i>) + (N ₂ or N) → N ₂ ⁺ (<i>j</i>) + e ⁻ + (N ₂ or N)	[38, 39]
	N(<i>i</i>) + e ⁻ → N ⁺ (<i>j</i>) + 2 e ⁻	[14, 41, 44]
	N(<i>i</i>) + (N ₂ or N) → N ⁺ (<i>j</i>) + e ⁻ + (N ₂ or N)	[38, 39]
Charge exchange	N ₂ (<i>X</i>) + N ⁺ (³ P ₀) → N ₂ ⁺ (<i>X</i>) + N(⁴ S _{3/2} ^o or ² P ^o)	[43]
	N ₂ (<i>X</i>) + N ⁺ (³ P ₀) → N ₂ ⁺ (<i>A</i>) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	[43]
Dissociative recombination	N ₂ ⁺ (<i>X</i>) + e ⁻ → N(⁴ S _{3/2} ^o) + N(² D ^o or ² P ^o)	[45]
	N ₂ ⁺ (<i>X</i>) + e ⁻ → N(² D ^o) + N(² D ^o)	[45]
Radiation	N ₂ (<i>B</i> ³ Π _g) → N ₂ (<i>A</i> ³ Σ _u ⁺) + hν (first positive)	[41, 46]
	N ₂ (<i>C</i> ³ Π _u) → N ₂ (<i>B</i> ³ Π _g) + hν (second positive)	[41, 46]
	N ₂ ⁺ (<i>B</i> ² Σ _u ⁺) → N ₂ ⁺ (<i>X</i> ² Σ _g ⁺) + hν (first negative)	[41, 46]
	N(<i>i</i>) → N(<i>j</i> < <i>i</i>) + hν	[15]
	N ⁺ (<i>i</i>) → N ⁺ (<i>j</i> < <i>i</i>) + hν	[15]

respectively) and (2) the first negative system of N₂⁺ (transition *B* ²Σ_u⁺ → *X* ²Σ_g⁺). N and N⁺ lines are also implemented, the equivalent Einstein coefficients of which have been calculated from the NIST database. The degeneracy weighted procedure is used to calculate these equivalent Einstein coefficients since real levels are lumped together in fictitious levels. In addition, escape factors are used because transitions are not necessarily optically thin [47].

3.3. Post-shock relaxation

The conditions retained to illustrate the results obtained from the previous CR model correspond to those of the FIRE (Flight Investigation of Reentry Environment) II probe flight. This probe was equipped with spectral and total radiometers, and calorimeters able to measure the TPS heat flux on both front and rear sides of the probe [48]. Launched in 1965 in the framework of the Apollo program, this probe experienced a

reentry at hypersonic velocity with $\mathcal{M}_1 > 30$. Although the experiment was performed 50 years ago, the FIRE II test case is still intensively studied. This test case has led to many theoretical and experimental studies, especially in pure N₂ since this molecule is the main component of the Earth's atmosphere. Shock tube experiments in particular have been performed [49].

The calculated shock tube-like flow corresponds to the FIRE II stagnation streamline. From the typical conditions $\mathcal{M}_1 = 33$, $p_1 = 33$ Pa, $T_{A1} = 255$ K corresponding to time $t = 1640$ –1641 s from the launch of the probe during the reentry at an altitude of $z = 59$ km [51], heavy particle kinetic temperature behind the shock front reaches 50 000 K while the chemical composition and the electron temperature are the same as in the upstream flow. These conditions have been chosen because they have been widely studied theoretically [29] and experimentally [50] since they are close to the peak heating undergone by the TPS of the probe. The flow is thus

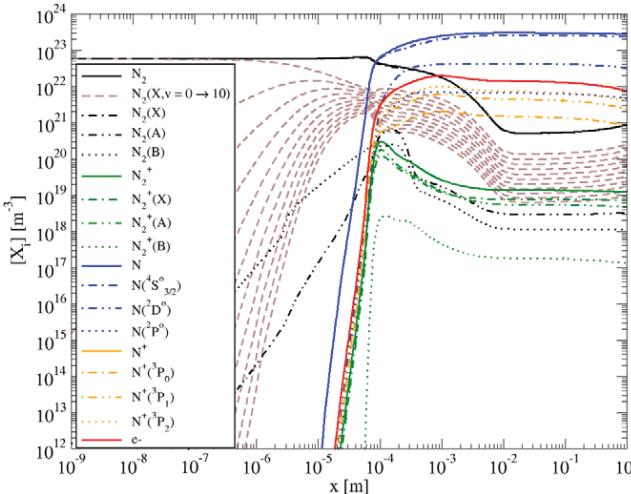


Figure 6. Relaxation of chemical composition behind a shock front in N_2 with the upstream conditions $\mathcal{M}_1 = 33$, $p_1 = 33 \text{ Pa}$, $T_{A1} = 255 \text{ K}$ related to the trajectory point $t = 1640\text{--}1641 \text{ s}$ of the FIRE II flight experiment [51].

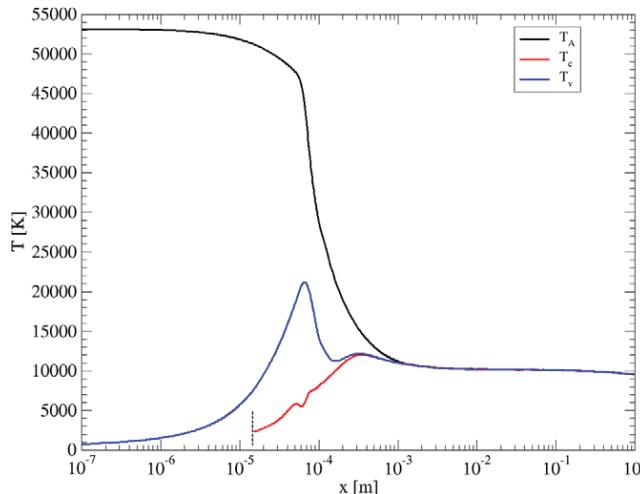


Figure 7. Spatial evolution of characteristic temperatures of the flow behind the shock front under the conditions of figure 6. For $x \lesssim 10^{-5} \text{ m}$, the electron density is negligibly small: electron temperature T_e is irrelevant. Beyond the vertical black dashed segment, n_e is high enough ($n_e > 10^8 \text{ m}^{-3}$) and T_e is plotted.

in chemical and thermal nonequilibrium. Then, elementary processes listed in table 4 are no longer counterbalanced by the corresponding backward elementary processes and lead to the relaxation displayed in figure 6. The underlying dynamics cannot be explained without analysing the temperature time evolution of the flow illustrated by figure 7.

The high temperature of N_2 molecules just behind the shock front leads to the progressive excitation of their vibrational levels. This excitation is illustrated by the increase in the vibrational temperature arbitrarily defined in our case as the excitation temperature of the first five vibrational levels

$$T_v = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_{X,v}} (\ln[N_2(X, v)]) \right]_{\text{lsl}}} \quad (28)$$

where lsl means that the derivative is the slope of the least square line and $E_{X,v}$ is the vibrational energy. The vibrational

temperature is thus defined like any excitation temperature using a Boltzmann plot. Since the low-lying levels are the most populated vibrational levels, this excitation temperature is representative of the energy stored in the vibrational motion and can be directly compared with experimental results when they are available.

The vibrational excitation requires energy taken from translation and explains the slight decrease in T_A . The set of vibrational elementary processes listed in table 4 allows the dissociation of N_2 in N atoms, the density of which undergoes a strong increase near $x = 10^{-5} \text{ m}$. Since this global dissociation is strongly driven by the vibrational elementary processes, the dissociation degree does not reach significant values before the vibrational temperature has sufficiently increased. In the meantime, the heavy particle-induced collisions lead to the ionization of the flow. Electronic excitation also takes place. The electron temperature concept is irrelevant for $x \lesssim 10^{-5} \text{ m}$ since electron density is negligibly small ($n_e < 10^8 \text{ m}^{-3}$) [42]. Nevertheless, T_e increases afterwards owing to the vibration-electron and inelastic processes. When the mole fraction of electrons reaches a value around 10^{-5} at $x \approx 5 \times 10^{-5} \text{ m}$, electron-induced processes take over. Afterwards, the coupling of the vibrational levels is complete and they behave as a whole. The vibrational thermal coupling is achieved at $x \approx 4 \times 10^{-4} \text{ m}$ with T_e , and at $x \approx 10^{-3} \text{ m}$ with T_A . The final step is then characterized by the end of the dissociation phase until $x \approx 10^{-2} \text{ m}$ beyond which a quasi-uniform zone is observed. This zone corresponds to local thermodynamic equilibrium because the flow radiative losses are negligibly small. Nevertheless, these losses play a role because they induce a very slow relaxation until the plasma is uniform. Note that a geometrical characteristic length of 5 cm has been chosen to calculate escape factors. This length corresponds to the typical radius of shock tubes and to the usual thickness of the SL previously described in section 1.

It is interesting to further study how the plasma reaches equilibrium. The Boltzmann diagram for N atoms is plotted in figure 8 for $x = 3 \times 10^{-5}$, 7×10^{-5} , 10^{-4} , 5×10^{-4} and 10^{-3} m . We can see the progressive coupling of the population densities starting from a significant underpopulation with respect to equilibrium calculated at the translation temperature of the main collision partner. Such an underpopulation during ionization has already been discussed in section 2.3 about the calculation of nitrogen ionization global rate coefficients. In the present case of post-shock flow calculation, the common treatment of the energy and momentum balances with the mass balance does not affect this fundamental characteristic. But the situation is complicated by collisions with heavy particles, whose temperature remains high. We have also plotted in figure 8 dashed lines corresponding to partial equilibrium with an excitation temperature (calculated in the same way as equation (28)) of $T_{\text{exc}} = 8000$, $11\,000$ and $28\,000 \text{ K}$. These values correspond to the translation temperature of the main inelastic collision partner for the x -position concerned. We see that, starting from a significant dispersion around a distribution with $T_{\text{exc}} \approx T_A$, the excited states close to the ionization limit reach excitation equilibrium when the thermal equilibrium

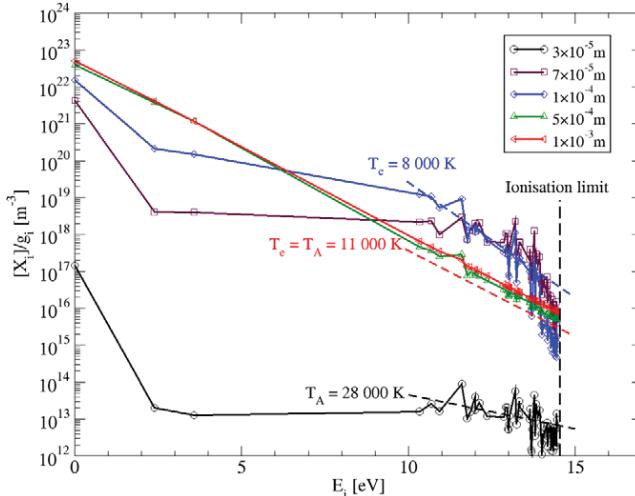


Figure 8. Boltzmann plot of N atoms at $x = 3 \times 10^{-5}$, 7×10^{-5} , 10^{-4} , 5×10^{-4} and 10^{-3} m under the conditions of figure 6. In dashed lines are plotted distributions corresponding to equilibrium at the translation temperature of heavy particles or electrons of the x -position concerned. The red dashed line is plotted under the actual distribution at $x = 10^{-3}$ m for clarity.

($T_e = T_A$) is achieved. Although many transitions are optically thin, the departure from the Boltzmann equilibrium is negligibly small for $x = 10^{-3}$ m. Collisions strongly constrain the plasma to equilibrium.

The case of post-shock flows in $\text{N}_2\text{-O}_2$ mixtures related to entry into the Earth's atmosphere has been treated recently by Panesi *et al* [52, 53] using the concept of global dissociation or recombination. The attention was focused on the behaviour of excited electronic levels of atoms and molecules. These works constitute an important step in the understanding of plasmas produced by shockwaves. Another more complete model accounting for the vibrational states of N_2 , O_2 , NO (obtained by Zeldovich neutral exchange processes) and electronic excited states of Ar has been elaborated [54]. For the moment, only relaxation calculations at constant pressure and temperature can be performed. Its coupling with energy and momentum balances for post-shock calculations is in progress.

4. Pseudo-2D case: CO_2 flows in HEWTs

4.1. Treatment of the balance equation

In contrast to the case of Earth atmospheric reentries for which many experiments have been performed, the case of Martian atmospheric entries has been much less studied. Owing to the distance between Earth and Mars, it is impossible to send specific probes such as FIRE II to study the entry by itself. It is more convenient to equip the landing spacecraft with sensors as often as possible and to therefore profit from any Martian entry to collect information. The successful entry experienced by the Curiosity rover on 5 August 2012 illustrates this philosophy since its TPS was equipped with 14 temperature and pressure instruments in order to improve understanding of the entry environment and material response [55].

Nevertheless, a complete study has to be performed prior to the actual landing. In this context, experiments performed in ground test facilities are a valuable alternative. In addition to experiments in shock tubes mentioned in section 3, those performed in HEWTs using high frequency power supplies are particularly valuable. These HEWTs generate a subsonic and axisymmetric plasma jet across a hole in a test chamber maintained at a sufficiently low pressure level using a high rate pumping system. A plasma similar to the one obtained near the edge of boundary layers close to the TPS can be formed under steady, therefore comfortable, conditions. TPS materials can then be tested and boundary layers can be probed. This type of experiment cannot be performed with shock tubes owing to their short running time scale (several tenths of microseconds [56]).

The composition of the plasma interacting with a material used for TPS has to be determined, especially for CO_2 . In fact, this triatomic molecule leads to many other species such as CO , C_2 , O_2 , C and O when the dissociation degree becomes significant [57]. The relative density of these species plays a significant role in the parietal heat flux. In addition, the radiative losses are higher than those observed in air under similar conditions. The flow can then significantly depart from equilibrium. A detailed study of the flow is therefore required.

In parallel with experiments performed in the VKI [58] and CORIA [59] HEWTs, we have elaborated a time-dependent CR model devoted to this detailed study. In addition, this model provides an estimate of the CO_2 flow characteristic time scale to reach steady state. The mass balance is not treated under the form of equation (1) owing to the complexity of the source term. This balance equation is therefore modified as follows.

Equation (1) is averaged over the cross section Σ of the flow, the radius R of which evolves slightly with the longitudinal coordinate x . This property $d\Sigma/dx \simeq 0$ results from the weak opening of the flow. The resulting cylindrical symmetry leads to approximate any averaged value $\bar{\rho}_{X_i}(x, t)$ over Σ by

$$\bar{\rho}_{X_i}(x, t) = \rho_{X_i}(x, r, t) \frac{B}{J_0(\lambda_1 \frac{r}{R})}, \quad (29)$$

where $\lambda_1 = 2.405$ is the first root of the zeroth-order Bessel function J_0 and $B = \frac{2}{R^2} \int_0^R J_0(\lambda_1 \frac{r}{R}) r dr$ [60].

The density gradients inside the jet are weak. In addition, the excited state number density is weak with respect to that of the corresponding species ground state. The diffusion phenomena normally modelled by the Stefan–Maxwell laws [61] can be simplified by considering the classical Fick's law involving the species-dependent D_{X_i} diffusion coefficient, which leads to

$$\frac{1}{J_0} \frac{\partial}{\partial r} (\bar{J}_{X_i} J_0) = \lambda_1^2 D_{X_i} \frac{\bar{\rho}_{X_i}}{R^2}. \quad (30)$$

The previous simplification does not basically change the estimate of the diffusion characteristic time scale [62]. Neglecting the longitudinal diffusion, the balance equation becomes

$$\frac{\partial \bar{\rho}_{X_i}}{\partial t} + \frac{\partial}{\partial x} (\bar{\rho}_{X_i} u) + \lambda_1^2 D_{X_i} \frac{\bar{\rho}_{X_i}}{R^2} = \bar{\rho}_{X_i}. \quad (31)$$

Table 5. Species and states considered in the CR model presented in section 4 for pure CO₂ HEWT plasmas. Electrons are considered as collision partners only for inelastic processes.

Species	States
CO ₂	$X^1\Sigma_g^+$
CO	$X^1\Sigma_g^+, a^3\Pi, a'^3\Sigma^+, d^3\Delta_i, e^3\Sigma^-, A^1\Pi, D^1\Delta^-, b^3\Sigma^+, B^1\Sigma^+$
C ₂	$X^1\Sigma_g^+, a^3\Pi_u, b^3\Sigma_g^-, A^1\Pi_u, c^3\Sigma_u^+, d^3\Pi_g, C^1\Pi_g, e^3\Pi_g, D^1\Sigma_u^+$
O ₂	$X^3\Sigma_g^-, a^1\Delta_g, b^1\Sigma_g^+, A^3\Sigma_u^+, b^3\Sigma_u^-$
C	${}^3P_0, {}^3P_1, {}^3P_2, {}^1D_2, {}^1S_0, {}^5S_0, {}^3D_0^o, {}^3D_1^o, {}^3D_2^o, \dots$ (268 states)
O	${}^3P_2, {}^3P_1, {}^3P_0, {}^1D_2, {}^1S_0, {}^5S_2, {}^3S_1^o, {}^5P_1, {}^5P_2, \dots$ (127 states)
e ⁻	—

The excited state number density gradients along the x -axis being negligibly small, we have

$$\frac{\partial}{\partial x}(\bar{\rho}_{X_i} u) \simeq \bar{\rho}_{X_i} \frac{\partial u}{\partial x} \quad (32)$$

where the term $\partial u / \partial x$ can be reasonably approximated by $-u/x$ since the flow is weakly compressible, laminar and quasi-isothermal [63]. At the distance from the hole of injection equal to R in order of magnitude, the final form of the balance equation for the number densities is

$$\left(\frac{\partial [\bar{X}_i]}{\partial t} \right)_{x \sim R} \simeq \left(\frac{[\bar{X}_i] u}{R} - \lambda_1^2 D_{X_i} \frac{[\bar{X}_i]}{R^2} + [\bar{X}_i]_C + [\bar{X}_i]_R \right)_{x \sim R}. \quad (33)$$

The right-hand side of the previous equation depends on time since densities are considered at a given location. This equation can then be written under the form of the differential equation

$$\left(\frac{d[\bar{X}_i]}{dt} \right)_{x \sim R} \simeq \left(\frac{[\bar{X}_i] u}{R} - \lambda_1^2 D_{X_i} \frac{[\bar{X}_i]}{R^2} + [\bar{X}_i]_C + [\bar{X}_i]_R \right)_{x \sim R}. \quad (34)$$

The resulting set of time-dependent equations can be solved and leads to an estimation of the characteristic time scale required by the mixture to reach a steady state.

4.2. Elementary processes

In pure CO₂ plasmas produced in HEWTs, the radiative signature is mainly due to CO and C₂ bands, and to C and O lines [64]. The CR model development reported in this section is therefore focused on the excited states of these species. Table 5 lists the molecular states considered. The dissociation of CO₂ is considered as taking place inside the inductively coupled zone. As in the case of N₂ used as working gas, its dissociation degree is assumed close to its equilibrium value a few centimetres downstream before entering the test chamber [65]. Therefore, the development of a vibrational specific model of CO₂ is not required and a global dissociation rate coefficient can be used. We assumed that all vibrational modes are coupled together with the same vibrational temperature T_v equal to electron temperature T_e . The vibrational temperature of the diatomic molecules is also assumed equal to T_e . Electrons are considered as collision partners only for inelastic processes. The ion effect is totally ignored.

Table 6 presents the different collisional and radiative elementary processes taken into account in our model. In contrast to the case of collisional processes involving CO for which many rate coefficients are available, those involving C₂ have been less studied. We have stated hypotheses for most of them.

The case of collisions corresponding to optically allowed (OAT) or forbidden (OFT) transitions is treated separately and the concept of efficiency is used to estimate the collision partner-dependent rate coefficient. Deexcitation processes due to particle M induced collisions are assumed driven by the rate coefficient

$$k^M(T) = \eta_M \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi \mu}} \sigma_{10^4 K} \left(\frac{T}{10^4} \right)^m \quad (35)$$

where η_M is the efficiency of M as collision partner (with the Maxwellian distribution at T), μ is the reduced mass between collision partners, $\sigma_{10^4 K}$ is the mean cross section at 10⁴ K and m an exponent. If the deexcitation process corresponds to an OAT, the rate coefficient is high and the value $m = 0.5$ is stated. Conversely, if the deexcitation process corresponds to an OFT, the rate coefficient is lower and the value $m = 0$ is adopted. The cross section $\sigma_{10^4 K}$ is put equal to $4 \times 10^{-19} \text{ m}^2$ for allowed transitions and $\sigma_{10^4 K} = 10^{-20} \text{ m}^2$ for forbidden transitions. These assumptions are compatible with mean behaviours put forward by Surzhikov [66], Park [67] and Losev and Shatalov [77]. Park also showed that atoms are 20 times as efficient as molecules in the excitation of N₂ and O₂. We therefore assumed $\eta_{CO_2} = \eta_{CO} = \eta_{O_2} = \eta_{C_2} = 1 = \eta_C/20 = \eta_O/20$. For electrons, the cross sections proposed by Drawin [14] are used assuming that atoms and molecules have the same behaviour when no experimental data are available (see the review of Brunger and Buckman [78]).

For the dissociation, the rate coefficient is written in the form

$$k^M(T, T_v) = \eta_M A \left(1 - e^{-\frac{\omega_e}{k_B T_v}} \right) e^{-\frac{E_d}{k_B T_v} + 3 \left(\frac{T}{T_v} - 1 \right)} \quad (36)$$

by analogy with the nonequilibrium vibration-translation dissociation rate coefficient of N₂ and O₂ used by Losev and Shatalov [77]. ω_e is the first vibrational spectroscopic constant and the dissociation energy of the involved state is E_d . The efficiency of atom-induced dissociation is assumed eight times as high as for molecules ($\eta_{CO_2} = \eta_{CO} = \eta_{O_2} = \eta_{C_2} = 1 = \eta_C/8 = \eta_O/8$) and $A = 10^{-15} \text{ m}^3 \text{ s}^{-1}$ which allows a

Table 6. Elementary processes considered in the CR model presented in section 4 for pure CO₂ jet in HEWTs produced by HF power supplies. i , j and k symbolize electronic excited states.

Type	Elementary processes	References
Excitation/ deexcitation	CO($a^3\Pi$) + CO ₂ → CO($X^1\Sigma_g^+$) + CO ₂	[66]
	CO(i) + (CO, O ₂ , O) → CO($j > i$) + (CO, O ₂ , O)	[67]
	CO(i) + $M_{\neq CO, O_2, O}$ → CO($j > i$) + $M_{\neq CO, O_2, O}$	[14, 67, 77]
	C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + M → C ₂ ($d^3\Pi_g$) + M	[68]
	C ₂ ($a^3\Pi_u$) + CO ₂ → C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + CO ₂	[69]
	C ₂ ($a^3\Pi_u$) + O ₂ → C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + O ₂	[70, 71]
	C ₂ ($a^3\Pi_u$) + O → C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + O	[72]
	C ₂ ($A^1\Pi_u$) + CO ₂ → C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + CO ₂	[73]
	C ₂ (i) + $M_{\neq CO_2, O_2, O}$ → C ₂ ($j > i$) + $M_{\neq CO_2, O_2, O}$	[39]
Exchange	CO($a^3\Pi$) + O → C + O ₂	[74]
	CO($a^3\Pi$) + CO → CO ₂ + C	[75]
	C ₂ ($d^3\Pi_g$) + O → CO($X^1\Sigma_g^+$) + C	[76]
Dissociation	CO(i) + (CO, O ₂ , O) → C(j) + O(k) + (CO, O ₂ , O)	[67]
	CO(i) + $M_{\neq CO, O_2, O}$ → C(j) + O(k) + $M_{\neq CO, O_2, O}$	[77]
	C ₂ (i) + M → C(j) + C(k) + $M_{\neq CO, O_2, O}$	[77]
Radiation	CO($a'^3\Sigma^+$) → CO($a^3\Pi$) + $h\nu$ (Asundi)	[85]
	CO($d^3\Delta_i$) → CO($a^3\Pi$) + $h\nu$ (triplet)	[85]
	CO($A^1\Pi$) → CO($X^1\Sigma^+$) + $h\nu$ (fourth positive)	[83]
	CO($b^3\Sigma^+$) → CO($a^3\Pi$) + $h\nu$ (third positive)	[83]
	CO($B^1\Sigma^+$) → CO($X^1\Sigma^+$) + $h\nu$ (Hopfield–Birge)	[83]
	CO($B^1\Sigma^+$) → CO($A^1\Pi$) + $h\nu$ (Angström)	[83]
	C ₂ ($A^1\Pi_u$) → C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + $h\nu$ (Philips)	[84]
	C ₂ ($D^1\Sigma_u^+$) → C ₂ ($X^1\Sigma_g^+$) + $h\nu$ (Mulliken)	[83]
	C ₂ ($C^1\Pi_g$) → C ₂ ($A^1\Pi_u$) + $h\nu$ (Deslandres–d’Azambuja)	[83]
	C ₂ ($b^3\Sigma_g^-$) → C ₂ ($a^3\Pi_u$) + $h\nu$ (Ballik and Ramsay)	[83]
	C ₂ ($d^3\Pi_g$) → C ₂ ($a^3\Pi_u$) + $h\nu$ (Swan)	[83]
	C ₂ ($e^3\Pi_g$) → C ₂ ($a^3\Pi_u$) + $h\nu$ (Fox–Herzberg)	[83]
	C(i) → C($j < i$) + $h\nu$	[15]
	O(i) → O($j < i$) + $h\nu$	[15]

dissociation rate coefficient of $C_2(X^1\Sigma_g^+)$ close to the value of Beck and Mackie [79] when $T_v \simeq T_A$. For dissociation under impact of electron with energy ϵ , the collision cross section is assumed to behave like

$$\sigma(\epsilon) = \pi r_e^2 \left(\frac{\epsilon}{\epsilon_0} \right)^{-1}, \quad (37)$$

where ϵ_0 is the dissociation energy and r_e is the equilibrium distance of the excited state potential curve.

As far as we know, the diffusion coefficient of excited molecules listed in table 5 has not been experimentally determined. We have therefore used the well-known approach of Hirschfelder *et al* [80] to estimate this parameter. Assuming an interaction potential between collision partners of the Lennard-Jones type (rigid sphere collision cross section $\pi\sigma^2$ and potential depth ϵ), the collision integral is calculated with the usual developments [81]. Except for CO–CO interactions the potential of which has been recently calculated [82], the Lennard-Jones parameters σ and ϵ are determined using the composition rules given by Hirschfelder *et al* based on C–C and C–O interactions for C₂ and CO molecules, respectively. The interaction between CO₂ and other species is assumed similar to the CO-other species interaction, the second oxygen atom of CO₂ being assumed sufficiently far. Table 7 lists the values used for σ and ϵ .

Table 7. Rigid spheres' collision radius σ and potential depth ϵ for the calculation of the diffusion coefficient [80, 81] of the excited species in interaction with the listed collision partners.

Collision partner	$\sigma (\times 10^{-10} \text{ m})$	$\epsilon (\text{eV})$
CO ₂	3.2	0.0186
CO	3.2	0.0186
O ₂	3.2	0.0186
C ₂	3.2	0.0186
C	2.1	0.3399
O	2.1	0.3084

Many radiative transitions are taken into account, the radiative lifetimes of which are due to Babou [83], Kirby and Cooper [84] and da Silva [85]. The related values are given in table 8. For atomic lines, the NIST database is used. For each radiative transition, an escape factor based on Doppler broadening is calculated to estimate the self-absorption.

4.3. Relaxation time scales and convective–diffusive–CR process contributions

Two test cases are discussed in the following. They are listed in table 9. The first case (*a*) corresponds to a low-pressure flow at high powers and the second case (*b*) to a high pressure

Table 8. Radiative lifetimes for the CO and C₂ excited states.

CO($j \rightarrow i$) transitions	System	$\tau_{j \rightarrow i} (\times 10^{-9} \text{ s})$	Ref.
$a' ^3\Sigma^+ \rightarrow a ^3\Pi$	Asundi	10 ⁵	[85]
$d ^3\Delta_i \rightarrow a ^3\Pi$	Triplet	2 500	[85]
$A ^1\Pi \rightarrow X ^1\Sigma^+$	fourth positive	10	[83]
$b ^3\Sigma^+ \rightarrow a ^3\Pi$	third positive	54	[83]
$B ^1\Sigma^+ \rightarrow X ^1\Sigma^+$	Hopfield–Birge	94	[83]
$B ^1\Sigma^+ \rightarrow A ^1\Pi$	Angström	50	[84]
C ₂ ($j \rightarrow i$) transitions	System	$\tau_{j \rightarrow i} (\times 10^{-9} \text{ s})$	Ref.
$A ^1\Pi_u \rightarrow X ^1\Sigma_g^+$	Philips	13×10^3	[83]
$D ^1\Sigma_u^+ \rightarrow X ^1\Sigma_g^+$	Mulliken	13	[83]
$C ^1\Pi_g \rightarrow A ^1\Pi_u$	Deslandres–d’Azambuja	28	[83]
$b ^3\Sigma_g^- \rightarrow a ^3\Pi_u$	Ballik and Ramsay	17×10^3	[83]
$d ^3\Pi_g \rightarrow a ^3\Pi_u$	Swan	102	[83]
$e ^3\Pi_g \rightarrow a ^3\Pi_u$	Fox–Herzberg	200	[83]

Table 9. Working conditions of the HEWT discussed in section 4.3. Electron parameters are estimated to $n_e \approx 10^{20} \text{ m}^{-3}$ and $T_e \approx 11 000 \text{ K}$.

Working conditions	Power P (kW)	Pressure p (Pa)	Temperature T_A (K)	Total density n_T (m^{-3})	Plasma velocity u (m s^{-1})	Plasma radius R (cm)
(a)	600	1 500	9000	1.2×10^{22}	500	8
(b)	300	20 000	6000	2.4×10^{23}	80	4

at low powers. In the following, the C and O atom excitation temperature is calculated by

$$T_{\text{exc}}(X_i) = -\frac{1}{k_B \left[\frac{d}{dE_i} \left(\ln \frac{[X_i]}{g_i} \right) \right]_{\text{ISL}}} \quad (38)$$

which is similar to equation (28) defining the vibrational temperature. The excitation temperature is calculated over the range $[E_{\text{ioni}} - 1 \text{ eV}, E_{\text{ioni}}]$. Conversely, the molecular excitation temperature of the state i is calculated by

$$T_{\text{exc}}(X_i) = \frac{E_{X_i} - E_{X_1}}{k_B \ln \left(\frac{Z_r(X_i) Z_v(X_i)}{Z_r(X_1) Z_v(X_1)} \frac{[X_1]}{[X_i]} \right)} \quad (39)$$

where subscript 1 refers to the ground electronic state, and Z_r and Z_v to the rotational and vibrational partition functions, respectively. This excitation temperature is the temperature of the plasma at equilibrium which would lead to the same $[X_i]/[X_1]$ ratio. When the plasma is in equilibrium, this excitation temperature converges to the same value whatever the excited state.

In each case, the relaxation of excited states is calculated using equation (34) starting from an excitation temperature of 10 000 K for C and O atoms [58]. Electron parameters are put equal to $n_e \approx 10^{20} \text{ m}^{-3}$ and $T_e \approx 11 000 \text{ K}$ as a result of the thermal conditions in the vicinity of the inductively coupled zone where the high enthalpy flow is produced [86]. Initially, excited states of CO and C₂ molecules are set equal to small population density. These initial conditions have a strong influence on the time evolution of the population densities, but they weakly influence the time required to reach the final steady state.

Figure 9 illustrates the relaxation thus obtained under the working conditions (a) focused on the $[10^{-14}; 10^{-2}] \text{ s}$

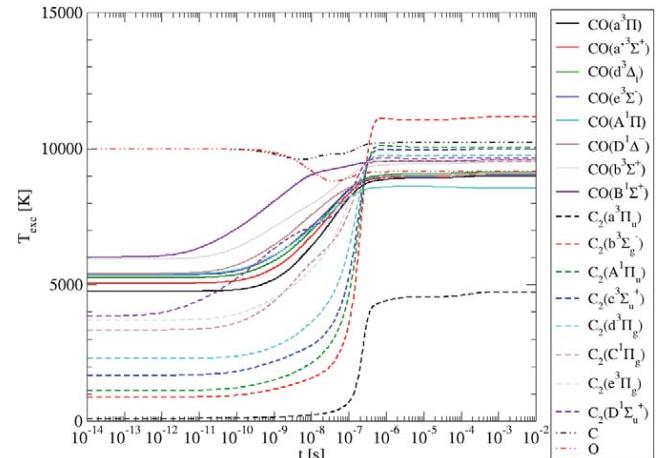


Figure 9. Time evolution of the excitation temperature of the different excited states of table 9 for the low-pressure high-power conditions (a).

interval for easier comparison with the results obtained in the second test case. After a slow evolution from the initial conditions, the excitation temperature roughly evolves around some 10^{-7} s until its final state. Before the actual steady state obtained for times largely longer than 10^{-7} s , the population densities slowly evolve as illustrated by figure 10. The whole evolution weakly depends on the convective term or the diffusive term in equation (34). This influence can be observed only by comparing the results when the values of the diffusion coefficient or the velocity are modified. These new evolutions have not been plotted on figures 9 and 10 in order to avoid an overabundance of detail. The evolution of the escape factors results from the variations of population densities. The molecular population densities are weak since the temperature

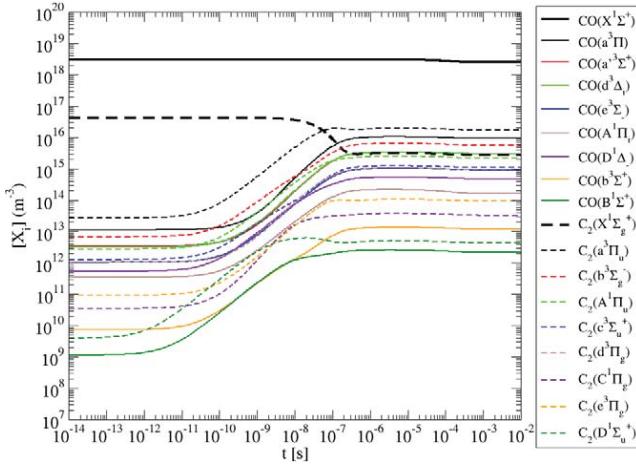


Figure 10. Evolution of the excited species number densities under the conditions of figure 9.

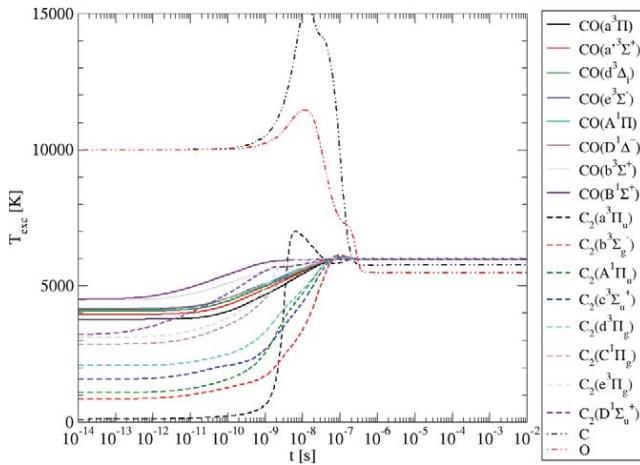


Figure 11. Time evolution of the excitation temperature of the different excited states of table 9 for the high-pressure low-power conditions (b).

is high and the pressure is low. Except for the fourth positive system of CO being partially self-absorbed, the plasma is optically thin for molecular systems. For atomic transitions, the O lines at 777 and 844 nm and the C line at 833 nm are self-absorbed. The other lines are all optically thin. These significant radiative losses lead to a plasma relatively far from equilibrium as illustrated by the final excitation temperatures which are different from one state to another.

The fact that population densities still evolve for times longer than $\tau = 10^{-4}$ s indicates that they are coupled over a characteristic length l_c largely higher than those required to respect the conditions of validity of equation (34). l_c can be estimated by the convective length $u\tau \approx 5$ cm at least. This corresponds to the plasma radius in order of magnitude. The conclusion is that the population number densities do not depend on local conditions only. A complete treatment of the aerodynamic field using equation (1) directly is therefore required and exceeds the scope of this paper. Finally, the present temporal approach is relevant to verify if the excited state number densities depend on the local conditions only but it cannot substitute for the solution of the energy, mass and momentum balance equations.

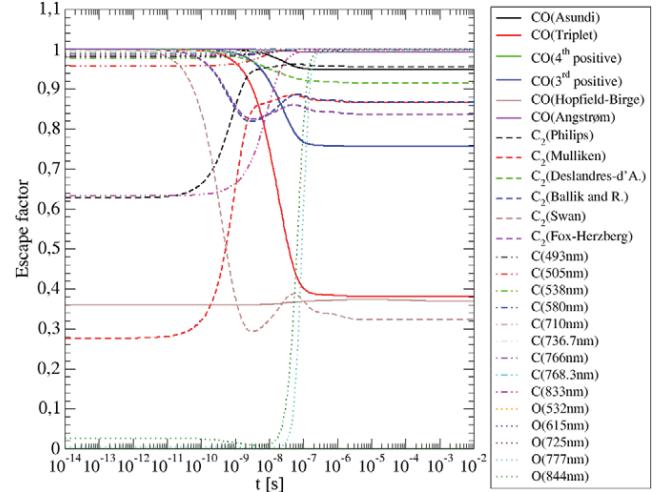


Figure 12. Same as figure 11, but for escape factors.

Figures 11 and 12 illustrate the results obtained for the test case (b) for the excitation temperatures and the escape factors, respectively. The characteristic time scale needed to reach the steady state is largely shorter than for the test case (a). At $\tau \approx 10^{-6}$ s, this steady state is reached. The convective length $l_c \approx u\tau$ is equal to approximately 100 μm. Our model can therefore be applied to the present situation. Here, we obtain a significant reduction of l_c mainly due to the increase in the collision frequency resulting from the total density nT multiplied by a factor of 20 with respect to the test case (a) (see table 9). This increase in the density also leads to a higher optical thickness of the plasma as illustrated by figure 12. As in the test case (a), the departure from equilibrium is mainly due to radiation, and convective and diffusive transport phenomena do not play a significant role. However, in the present case, this departure is smaller since the final excitation temperature is almost equal to T_A whatever the excited state.

We extended the study to the sensitivity of the results to the adopted values for the rate coefficients. We successively increased each value by a factor of 5 and calculated the averaged excitation temperature \bar{T}_{exc} and the standard deviation ΔT_{exc} for molecules in the final steady state (see table 10). This factor 5 has been chosen because it allows noticeable modifications of the results without causing changes in depth. For the test case (a), increasing the rates related to heavy particle-induced processes leads to the reduction of $\bar{T}_{\text{exc}} - T_A$ and ΔT_{exc} . Such an increase in the rate coefficients indeed constrains the mixture to be closer to equilibrium. Conversely, increasing the rate coefficients of the electron-induced processes leads in improving the coupling with electrons, which further connects T_{exc} with $T_e = 11\,000$ K and enlarge the difference $\bar{T}_{\text{exc}} - T_A$. For the test case (b), this change by the factor 5 does not basically modify the fact that the plasma is very close to equilibrium. In order to confirm the trends shown by the previous calculations, an effort in the theoretical calculation of the excitation cross sections of molecules under electron or heavy particle impact could be particularly valuable, for instance in the framework of the *Phys4Entry* project.

Table 10. Sensitivity of the results of the CR model presented in section 4 to a magnification of factor 5 of certain rate coefficients, the rate coefficients referenced in table 6 remaining unchanged. Deviation of the averaged molecular excitation temperature $\overline{T}_{\text{exc}}$ from temperature T_A and standard deviation ΔT_{exc} . For test cases (a) and (b) without factor 5, the related values for $(\overline{T}_{\text{exc}} - T_A, \Delta T_{\text{exc}})$ are (216 K, 1 292 K) and (−5.34 K, 10.16 K), respectively.

Process	Type of transition	Collision partner	Working conditions (a)		Working conditions (b)	
			$\overline{T}_{\text{exc}} - T_A$ (K)	ΔT_{exc}	$\overline{T}_{\text{exc}} - T_A$ (K)	ΔT_{exc}
Excitation	OAT	Heavy particles	126	1 055	−1.73	2.85
	OFT	Heavy particles	200	904	−2.96	5.71
	OAT	Electrons	501	1724	−4.42	8.10
	OFT	Electrons	533	1086	−5.17	9.83
Dissociation	—	Heavy particles	177	1249	−5.06	10.22
	—	Electrons	184	1324	−5.34	10.16

Comparisons between the present results and those derived from experiments in HEWTs of the Von Karman Institute and CORIA will be performed soon under rather low pressure conditions. They will contribute to validate the set of elementary data used in the present section. These data will then be used in the elaboration of a CR model for CO₂–N₂ mixtures able to be implemented in balance equations similar to equations (22)–(27) to simulate post-shock relaxations for Martian entries.

5. Conclusion

In this paper, we have given an insight into the capabilities of collisional–radiative models for the analysis of nonequilibrium plasmas. For the purpose of understanding the underlying dynamics involved in plasma flows related to planetary atmospheric entries, the elaboration of three specific collisional–radiative models has been reported.

In order to identify over a sufficiently large temperature range global rate coefficients which can be used in simplified computational fluid dynamics, a first model has been elaborated. Ionization and recombination of nitrogen atoms under electron impact have been investigated in particular. The model allows one to put forward quasi-steady states for which the global rate coefficient concept is relevant. The values thus derived are in good agreement with reference data and extend a part of them to wider temperature ranges. A departure from the Saha equilibrium constant increasing with temperature has been observed for the ratio between ionization and recombination rate coefficients. This illustrates the limit of the validity of the use of a global rate coefficient.

A second collisional–radiative model has been elaborated for simulating the plasma relaxation after the crossing of a strong shock front in a nitrogen molecule cold gas considered as a benchmark situation. The vibrational states of the ground electronic state of N₂ and the electronic excited states of N₂ and N₂⁺ molecules are taken into account as well as the electronic excited states of N and N⁺. A complete detailed chemistry has been reported. This vibrational and electronic specific model has been implemented in the flow equations (number densities, momentum and energy balances) coupled with radiative elementary processes. The flow relaxation takes place over several millimetres. Electronic excited states of

atomic nitrogen present a complex dynamics resulting from collisions due to heavy particles and electrons. Radiation weakly influences the plasma relaxation in the situation studied.

The third collisional–radiative model reported in this paper concerns the analysis of the CO₂ plasmas produced in high enthalpy wind tunnels to test materials used for thermal protection systems. The characteristic time scale to reach a steady state strongly depends on the pressure level of the flow. The excitation nonequilibrium of the plasma is mainly due to the radiative losses while diffusive and convective contributions remain negligibly small.

All these models required numerous elementary data and their elaboration underlines the importance of their reliability.

We can give some perspectives to the work presented here. These CR models have to be generalized in order to provide information on global dissociation/recombination rate coefficients and their time scales to describe the shock layer or the boundary layer chemistry in multidimensional simulations. Complete kinetic mechanisms involving specific vibrational and electronic elementary processes have to be also identified in order to allow at least 1D flow numerical simulations on the stagnation streamline. They should be implemented outside the limiting framework of the Rankine–Hugoniot assumptions. These models should be included in shock-capturing approaches which are more realistic than the classical Rankine–Hugoniot approach. These works are in progress.

Acknowledgments

The authors wish to thank the French Spatial Agency CNES, the ‘Région Haute-Normandie’, the European project *Phys4Entry* (Seventh Framework Programme), the European Space Agency, and the Von Karman Institute for their financial support. They also thank Dr Yacine Babou and Mr Damien Lequang from VKI for valuable discussions and common works on the section 4.3.

References

- [1] Hankey W L 1988 *Re-Entry Aerodynamics* (AIAA Education Series) (Washington, DC: AIAA Inc.)

- [2] Anderson J D 1989 *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics* (New York: McGraw-Hill)
- [3] Druguet M-C 2010 *Shock Waves* **20** 251
- [4] Olynick D R et al 1995 *J. Thermophys. Heat Transfer* **9** 586
- [5] Buccignani E and Pezzella G 2010 *Math. Comput. Simul.* **81** 565
- [6] Hash D, Olejniczak J, Wright M, Prabhu D, Pulsonetti M, Hollis B, Gnoffo P, Barnhardt L, Nompelis I and Candler G 2007 *45th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit (Reno, NV) 2007-605 p 1*
- [7] Rat V, Murphy A B, Aubreton J, Elchinger M F and Fauchais P 2008 *J. Phys. D: Appl. Phys.* **41** 183001
- [8] Bourdon A and Bultel A 2008 *J. Thermophys. Heat Transfer* **22** 168
- [9] Lamet J-M, Babou Y, Riviere P, Perrin M-Y and Soufiani A 2008 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **109** 235
- [10] Walpot L M, Caillault L, Molina R C, Laux C O and Blanquaert T 2006 *J. Thermophys. Heat Transfer* **20** 663
- [11] Park C, Howe J T, Jaffe R L and Candler G V 1994 *J. Thermophys. Heat Transfer* **8** 9
- [12] Capitelli M et al 2007 *Plasma Sources Sci. Technol.* **16** 830
- [13] Capitelli M et al 2011 *Plasma Phys. Control. Fusion* **53** 124007
- [14] Drawin H W 1966 *Collision and Transport Cross Sections* EUR-CEA-FC 383
- [15] www.nist.gov/pml/data/asd.cfm
- [16] Annaloro J, Morel V, Bultel A and Omaly P 2012 *Phys. Plasmas* **19** 073515
- [17] Bultel A, van Ootegem B, Bourdon A and Vervisch P 2002 *Phys. Rev. E* **65** 046406
- [18] Dunn M G and Kang S W 1973 *Theoretical and Experimental Studies of Reentry Plasmas* NASA CR 2232
- [19] Gupta R N, Yos J M, Thompson R A and Lee K P 1990 A *Review of Reaction Rates and Thermodynamic and Transport Properties for an 11 Species Air Model for Chemical and Thermal Nonequilibrium Calculations to 30 000 K* NASA RP 1232
- [20] Nelson H F, Park C and Whiting E E 1991 *J. Thermophys.* **5** 157
- [21] Carlson L A and Gally T A 1991 *J. Thermophys.* **5** 9
- [22] Losev S A, Makarov V N and Pogosbekyan M Y 1995 *Fluid Dyn.* **30** 299
- [23] Chernyi G G and Losev S A 2003 *Problems of Aerothermodynamics, Radiation Gasdynamics, Heat and Mass Transfer for Planet Sample Return Missions* ISTC 1549-00
- [24] Park C 1990 *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics* (New York: Wiley)
- [25] Bourdon A and Vervisch P 1996 *Phys. Rev. E* **54** 1888
- [26] Park C 1968 *AIAA J.* **6** 2090
- [27] Park C 1969 *AIAA J.* **7** 1653
- [28] Bar-Shalom A, Klapisch M and Oreg J 2001 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **71** 169
- [29] Panesi M 2009 *Physical Models for Nonequilibrium Plasma Flow Simulations at High Speed Re-Entry Conditions* (Rhode-Saint-Genese: Von Karman Institute for Aerodynamics)
- [30] Broc A, Joly V, Lafon J P and Marmignon C 1998 *Astrophys. Space Sci.* **260** 29
- [31] Morel V, Bultel A and Chéron B G 2010 *Spectrochim. Acta B* **65** 830
- [32] Kentzer C P 1986 *AIAA J.* **24** 691
- [33] Gross R A 1965 *Rev. Mod. Phys.* **37** 724
- [34] Bourdon A and Vervisch P 1997 *Phys. Rev. E* **55** 4634
- [35] Armenise I, Capitelli M, Colonna G and Gorse C 1996 *J. Thermophys. Heat Transfer* **10** 397
- [36] Esposito F, Armenise I and Capitelli M 2006 *Chem. Phys.* **331** 1
- [37] Capitelli M, Ferreira C M, Gordiets B F and Osipov A I 2000 *Plasma Kinetics in Atmospheric Gases* (Berlin: Springer)
- [38] Park C 1988 *J. Thermophys.* **2** 8
- [39] Lotz W 1968 *Z. Phys.* **216** 241
- [40] Teulet P, Sarrette J-P and Gomes A-M 1999 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **62** 549
- [41] Bultel A, Chéron B G, Bourdon A, Motapon O and Schneider I F 2006 *Phys. Plasmas* **13** 043502
- [42] Starik A M, Titova N S and Arsentiev I V 2010 *Plasma Sources Sci. Technol.* **19** 015007
- [43] Kossyi I A, Kostinsky A Yu, Matveyev A A and Silakov V P 1992 *Plasma Sources Sci. Technol.* **1** 207
- [44] Kim Y K and Desclaux J P 2002 *Phys. Rev. A* **66** 012708
- [45] Peterson J R et al 1998 *J. Chem. Phys.* **108** 1978
- [46] Laux C O and Kruger C H 1992 *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **48** 9
- [47] Holstein T 1947 *Phys. Rev.* **72** 1212
- [48] Cauchon D L 1972 *Radiative Heating Results from the FIRE II Flight Experiment at a Reentry Velocity of 11.4 Kilometers per Second* NASA TM-X-1402
- [49] Matsuda A, Fujita K, Shunichi S and Abe T 2004 *J. Thermophys. Heat Transfer* **18** 342
- [50] Johnston C O 2006 *Nonequilibrium Shock-Layer Radiative Heating for Earth and Titan Entries* (Blacksburg, VA: Virginia State University)
- [51] Cornette E S 1966 *Forebody Temperatures and Calorimeter Heating Rates Measured during Project FIRE II Reentry at 11.35 Kilometers per Second* NASA TM-X-1305
- [52] Panesi M, Magin T, Bourdon A, Bultel A and Chazot O 2009 *J. Thermophys. Heat Transfer* **23** 236
- [53] Panesi M, Magin T, Bourdon A, Bultel A and Chazot O 2011 *J. Thermophys. Heat Transfer* **25** 361
- [54] Bultel A, Annaloro J, Morel V and Omaly P 2012 *ESCAPEIG 2012 (Viana do Castelo, Portugal)* p 325
- [55] White T, Cozmuta I, Santos J A, Laub B and Mahzari M 2011 *42nd AIAA Thermophysics Conf. (Honolulu, HI)* AIAA 2011-3957 p 1
- [56] Rond C, Boubert P, Félio J-M and Chikhaoui A 2007 *Chem. Phys.* **340** 93
- [57] Rond C, Bultel A, Boubert P and Chéron B G 2008 *Chem. Phys.* **354** 16
- [58] Lequang D, Babou Y, Bultel A and Marraffa L 2011 *7th European Symp. on Aerothermodynamics (Bruges)*
- [59] Boubert P, Bultel A, Chéron B G and Vervisch P 2009 *J. Tech. Phys.* **50** 163
- [60] Koch B-P, Goepf N and Bruhn B 1997 *Phys. Rev. E* **56** 2118
- [61] Rini P, Vanden Abeele D and Degrez G 2006 *J. Thermophys. Heat Transfer* **20** 31
- [62] Sanchez A L, Balakrishnan G, Linan A and Williams F A 1996 *Combust. Flame* **105** 569
- [63] Pai S I 1954 *Fluid Dynamics of Jets* (New York: Van Nostrand)
- [64] Bykova N G and Kuznetsova L A 2004 *Plasma Phys. Rep.* **30** 962
- [65] Rini P, Vanden Abeele D and Degrez G 2007 *J. Thermophys. Heat Transfer* **21** 28
- [66] Surzhikov S T 2008 *Electronic Excitation in Air and Carbon Dioxide Gas (VKI Lecture Series)* RTO-EN-AVT-162
- [67] Park C 2008 *AIAA Paper 2008-1446* 1
- [68] Zalogin G N, Kozlov P V, Kuznetsova L A, Losev S A, Makarov V N, Romanenko Yu V and Surzhikov S T 2001 *Tech. Phys.* **46** 10
- [69] Reisler H, Mangir M S and Wittig C 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 2280
- [70] Mangir M S, Reisler H and Wittig C 1980 *J. Chem. Phys.* **73** 829
- [71] Baughcum S L and Oldenborg R C 1984 *ACS Symp. Ser.* **249** 257
- [72] Becker K H, Donner B, Freitas Dinis C M, Geiger H, Schmidt F and Wiesen P 2000 *Z. Phys. Chem.* **214** 503

- [73] Bauer W, Becker K H, Bielefeld M and Meuser R *Chem. Phys. Lett.* **123** 33
- [74] Smith G P et al www.me.berkeley.edu/gri_mech/
- [75] Gorse C, Cacciatore M and Capitelli M 1984 *Chem. Phys.* **85** 165
- [76] Aliat A 2008 *Physica A* **387** 4163
- [77] Losev S A and Shatalov O P 1990 *Sov. J. Chem. Phys.* **6** 3299
- [78] Brunger M J and Buckman S J 2002 *Phys. Rep.* **357** 215
- [79] Beck W H and Mackie J C 1975 *J. Chem. Soc.: Faraday Trans. I* **71** 1975
- [80] Hirschfelder J O, Curtis C F and Byron Bird R 1954 *Molecular Theory of Gases and Liquids* (New York: Wiley)
- [81] Neufeld P D, Janzen A R and Aziz R A 1972 *J. Chem. Phys.* **57** 1100
- [82] Vissers G W M, Heßelman A, Jansen G, Wormer P E S, van der Avoird A 2005 *J. Chem. Phys.* **122** 054306
- [83] Babou Y 2007 *Transferts Radiatifs dans les Plasmas de Mélanges CO₂-N₂ : Base de Données Expérimentale et Application aux Rentrées Atmosphériques* (Orsay: Université de Paris-Sud)
- [84] Kirby K and Cooper D L 1989 *J. Chem. Phys.* **90** 4895
- [85] da Silva M L 2004 *Simulation des Propriétés Radiatives du Plasma entourant un Véhicule traversant une Atmosphère Planétaire à Vitesse Hypersonique* (Orléans: Université d'Orléans)
- [86] Sumi T, Fujita K, Kurotaki T, Ito T, Mizuno M and Ishida K 2005 *Trans. Japan Soc. Aero. Space Sci.* **48** 40

Annexe C

*Global rate coefficients for ionization
and recombination of carbon, nitrogen,
oxygen, and argon*

Global rate coefficients for ionization and recombination of carbon, nitrogen, oxygen, and argon

Julien Annaloro,^{1,a)} Vincent Morel,^{1,b)} Arnaud Bultel,^{1,c)} and Pierre Omaly^{2,d)}

¹CORIA, UMR CNRS 6614, Université de Rouen, BP 12, Avenue de l'Université, 76801 Saint-Etienne du Rouvray Cedex, France

²CNES, 18 Avenue Edouard Belin, 31401 Toulouse Cedex 9, France

(Received 14 March 2012; accepted 17 June 2012; published online 23 July 2012)

The flow field modeling of planetary entry plasmas, laser-induced plasmas, inductively coupled plasmas, arcjets, etc., requires to use Navier-Stokes codes. The kinetic mechanisms implemented in these codes involve global (effective) rate coefficients. These rate coefficients result from the excited states coupling during a quasi-steady state. In order to obtain these global rate coefficients over a wide electron temperature (T_e) range for ionization and recombination of carbon, nitrogen, oxygen, and argon, the behavior of their excited states is investigated using a zero-dimensional (time-dependent) code. The population number densities of these electronic states are considered as independent species. Their relaxation is studied within the range $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20000 \text{ K}$ and leads to the determination of the ionization (k_i) and recombination (k_r) global rate coefficients. Comparisons with existing data are performed. Finally, the ratio k_i/k_r is compared with the Saha equilibrium constant. This ratio increases more rapidly than the equilibrium constant for $T_e > 15000 \text{ K}$. © 2012 American Institute of Physics. [http://dx.doi.org/10.1063/1.4737147]

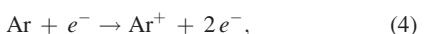
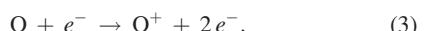
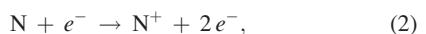
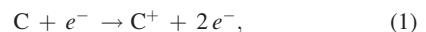
I. INTRODUCTION

The most relevant way to model plasmas in local thermodynamic nonequilibrium is to work directly with the Boltzmann equation. Unfortunately, this equation is of the integro-differential type and cannot be treated easily.¹ Nevertheless, this treatment is sometimes required. For instance, when the electric field is strong,² the Boltzmann equation has to be solved. The departure from equilibrium of the electron energy distribution function (EEDF) is then strong and the resolution of the Boltzmann equation leads to the EEDF determination. Elementary chemical processes rate coefficients can be derived from integration of cross sections over the EEDF.

In many situations, plasmas depart less strongly from equilibrium. The translation mode can be balanced independently for each type of particles. The EEDF and the heavy particles energy distribution function (HEDF) are Maxwellian with different kinetic temperatures. The plasma is then in thermal nonequilibrium. It can be studied with more usual balance equations in the framework of computational fluid dynamics (CFD) if continuum hypothesis is valid. This treatment is relevant when the mean free path λ of electrons or heavy particles is weak enough with respect to the characteristic size δ of the studied plasma. Dimensionless Knudsen number $Kn = \lambda/\delta$ has to be largely smaller than unity. In addition, electric and/or magnetic influence due to external sources has to be moderate. The plasma can then be modeled by using Navier-Stokes (NS) equations coupled with simplified Maxwell equations. From the chemical point of view, elementary process rate coefficients can be calculated using Maxwellian distributions.

Since their cross sections are lower than elastic collision cross section, their characteristic time scale is longer and the plasma can be in chemical nonequilibrium. As a result, modeling a plasma in thermochemical nonequilibrium requires to solve not only the hydrodynamics problem but also the electromagnetic and chemical problems.

The modeling effort required to solve the resulting partial differential equations is significant. This resolution is time-consuming even using highly efficient computational means.³ In this context, it was not possible so far to solve exactly the general problem considering a detailed chemistry, i.e., including explicitly the species excited states as independent variables. Nevertheless, some exceptions exist when the metastable states play a crucial role.^{4–7} Except for these specific cases, the chemistry is treated from the species point of view. In other words, the excited states of each species are lumped together and the balance equations treat these species as a whole. Despite this simplification, plasma flows modeling reproduces experimental results with a satisfactory agreement. Indeed, this approach has been successfully applied to reactive flow control,⁸ laser-induced plasmas,^{9–11} inductively coupled plasmas,^{12–16} arcjets,^{17–20} plasma reactors,^{21–23} pulsed arcs,²⁴ direct current and transient plasmas,^{25–27} plasma-surface boundary layers,^{28,29} cutting torches,³⁰ and magnetically controlled plasma flows.³¹ A thorough examination of the used kinetic models reveals that the following processes are systematically taken into account:



^{a)}Electronic mail: Julien.Annaloro@coria.fr.

^{b)}Electronic mail: Vincent.Morel@coria.fr.

^{c)}Electronic mail: Arnaud.Bultel@coria.fr. URL: http://www.coria.fr/~spip.php?auteur9.

^{d)}Electronic mail: Pierre.Omaly@cnes.fr.

and their backward processes as well, when the studied plasmas involve carbon, nitrogen, oxygen, or argon. Their rate coefficients are known with a large uncertainty.³² As a result, the determination of the rate coefficients is required using alternative strategy. Using updated values for modeling the different plasmas reviewed above, the modeling results may be closer to the experiments.

There is another important topic in which these processes play a significant role. Entering the atmosphere of a planet such as Earth or Mars, or a satellite such as Titan, a hypersonic body undergoes a strong heating due to the compression of the incident gas flow. Despite the low pressure of upper layers of atmosphere at which entry occurs, the compression is strong enough to reduce the mean free path considerably. The Knudsen number is then largely smaller than unity and the flow forms a shock layer around the body where the continuum assumption is valid. The modeling of the shock layer has been treated so far by considering the continuum approaches in thermochemical nonequilibrium. Electrons and heavy particles are considered as independent species with their own kinetic temperature. The entry parameters (type of atmosphere, velocity, altitude) depend strongly on the situation. The most studied case concerns Earth's reentry. For the Apollo capsule with velocity of 11 km s^{-1} at 75 km, the thickness of the shock layer is 5 cm. The maximum temperature is found just behind the shock front (5 cm from the body's surface) and corresponds to 30 000 K. At 2.5 cm, the temperature equals 10 000 K and the body's surface is at 2000 K typically. The pressure inside the shock layer is almost uniform at 5000 Pa. In these typical conditions, the flow can be modeled using NS equations.^{33–43}

Generally speaking, in many NS approaches, the chemistry is often modeled by considering only the different species where excited and ground states are lumped together in the same description. These approaches are developed also for the modeling of flows in shock tubes,^{44–47} high-enthalpy wind tunnels,⁴⁸ and nozzles^{43,49} used as ground test facilities. However, recent developments tend to separate the excited states having slow relaxation such as vibrational states for molecules or metastable states for atoms. For example, the work of Capitelli *et al.* is clearly aiming at overcoming the classical treatment of the entry plasmas by considering state-to-state approaches and couplings with Boltzmann equation.^{50,51} Unfortunately, they require a huge amount of elementary data which are not available for any situation. Moreover, they lead to prohibitive time calculations. The approach in terms of species is therefore widely used. State of the art CFD methods are based on shock capturing and shock fitting methodologies⁵² where NS equations are used and species are considered as a whole. They can be applied to complete 2D flows such as the one developed around blunt bodies. In addition, they are very robust to capture complicated phenomena such as shock-shock interaction and multiple shocks in the flow field. Therefore, the usual approach based on Navier-Stokes equations and species description is in continuous improvement. The proof is the significant number of CFD codes available to calculate this type of reactive flows. The most known codes are the CelHyO,⁵³ COOLFluiD,⁵⁴ DPLR,⁵⁵ LAURA,⁵⁶ LORE,⁵⁷ NERAT,⁵⁸ TINA,⁵⁹ URANUS,⁶⁰ US3D,⁶¹ and WIND⁶² codes.

The kinetic mechanisms used so far in these CFD codes involve the processes (1)–(4) for Earth, Mars, and Titan entries. Other ionization phenomena are also involved in these kinetic mechanisms such as charge exchange and molecular contributions. The rate coefficient of (1)–(4) is derived from the recombination rate coefficient determined experimentally and using the equilibrium constant. In addition, the rate coefficient is obtained by this way over a narrow range of electron temperature and is therefore extrapolated.^{32,46,47} The rate reliability is therefore questionable for entry CFD simulations. We have already mentioned above the uncertainty of these rates for other plasmas where (1)–(4) can play a role. Their new determination would be particularly valuable.

The present paper deals with this determination from a theoretical point of view, and with the comparison with existing data. Only the processes (1)–(4) are studied. As a result, the real ionization or recombination of entry plasmas is not directly modeled hereafter since charge exchange and molecular contributions are ignored. The mechanisms (1)–(4) are global because they concern species, including all excited states.⁶³ Each mechanism is characterized by a global rate coefficient. Each global rate coefficient strongly depends on the behavior of the excited states. Among the works devoted to the behavior of the excited states during an ionization or a recombination phase, we can cite the ones due to Kunc and Soon^{64,65} and Bourdon *et al.*^{66,67} for nitrogen and oxygen, Sawada and Fujimoto for hydrogen,⁶⁸ and Bultel *et al.*⁶⁹ for argon. All these works were essentially focused (a) on the influence of radiation on the nonequilibrium, (b) on the conditions of observation of the quasi-steady state (QSS), and (c) on the calculation of ionization and recombination rate coefficients on moderate electron temperature (T_e) ranges. As far as we know, no work has been devoted so far (1) to the nonequilibrium itself, (2) to the influence of the cross sections coupling the excited states on the nonequilibrium during the QSS and on the derived rate coefficients, and (3) to the influence of the energy diagram. In this paper, we propose therefore to focus our attention on the previous points by elaborating a time-dependent 0D collisional model based on a state-to-state description of carbon, nitrogen, oxygen, and argon in the purpose of calculating their global rate coefficient of ionization and recombination over a wide electron temperature range.

The paper presents first the model used and the cross sections adopted to describe the elementary processes between excited states. The concept of global rate coefficient is introduced and discussed. The mechanism of the ionization of oxygen is then analyzed and the procedure of identification of the global ionization rate coefficient is explained. The influence of pressure and temperature is discussed. The ionization or the recombination resulting from a stepwise mechanism, the influence of the distribution of the excited states, is also discussed. Although the elementary rate coefficients are driven by equilibrium constants, it is not necessary the case for global rates. We illustrate this peculiarity at high temperature. Finally, the global rate coefficients are interpolated under modified Arrhenius laws relevant for future implementation in CFD calculations, and they are discussed through a literature survey based on the most used data.

II. MODEL

A. Energy diagram

The energy diagrams of carbon, nitrogen, oxygen, and argon used in the present study are derived from the NIST database.⁷⁰ Table I summarizes their main characteristics. Generally speaking, density effects can be observed on the ionization potential by Debye shielding,⁷¹ on energy levels,⁷² and on elementary cross sections by dynamical screening.⁷³ With $n_e < 10^{21} \text{ m}^{-3}$, these effects are totally negligible. The plasma studied is, therefore, totally ideal. In the following, electron density does not exceed this limit value.

From the ionic point of view, only the ten first excited states are retained. All possible transitions between states until a dozen of eV above the ground state can then be taken into account. This is compatible with the values considered for the electron temperature T_e .

B. Elementary processes, cross sections, and rate coefficients

Electron-induced elementary processes (excitation/deexcitation and ionization/recombination) between previous ground and excited states induce the plasma ionization or recombination. The cross section of each elementary process has to be calculated. In the past, different approaches have been developed in order to calculate them. In particular, classical approaches due to Gryzinski⁷⁴ and Kingston⁷⁵ have been developed with a limited success owing to the quantum feature of the interaction between the incoming electron and the atomic electrons at low energy. Therefore, quantum approaches have been developed particularly in the framework of the approximations of Born for atoms, and of Coulomb-Born for ions. The models due to van Regemorter⁷⁶ and to Vainshtein⁷⁷ are well known. The Born approximation is still used.⁷⁸ For large relative energy between electron and target, the Bethe theory has been elaborated and modified⁷⁹ or combined with binary-encounter-dipole model.⁸⁰ Cross sections in distorted-wave approximation have also been calculated in the frame of Born approximation.^{81,82} More sophisticated methods exist. R-matrix approaches,^{83,84} close coupling,⁸⁵ convergent close-coupling,⁸⁶ or exterior complex scaling⁸⁷ generally

give very good results. Unfortunately, they require intensive calculations and cannot be used for any chemical element for any kind of collision. The number of published quantum calculations is moreover too weak in comparison with the total number of transitions required for state-to-state calculations. Over the last two decades, the integrated package HULLAC has been elaborated.⁸⁸ This code, based on relativistic quantum mechanical calculations including configuration interaction, calculates the structure of atoms or ions, collision cross sections, radiative decay rates, autoionization, and photoionization cross sections. Collisional cross sections are calculated in the distorted wave approximation. The number of configurations and transitions required for state-to-state calculations remains very important today and prevents at the moment the use of HULLAC for the present application.

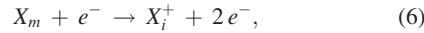
The limitations discussed above have in part motivated empirical, semi-empirical, or scaling approaches capable of sufficiently accurate prediction for any transition. The most known are due to Drawin,⁸⁹ Lotz,⁹⁰ and Vriens and Smeets.⁹¹ The Lotz approach has been recently updated by Bernshtam *et al.*⁹² Scaling approaches can be combined with quantum calculations⁹³ to obtain cross sections reliable to $\pm 20\%$. The cross sections proposed by Drawin present some advantages with respect to other data. Any kind of transitions (allowed transitions, spin forbidden, and parity forbidden transitions, ionization) can be considered. The cross sections are self-consistent. Their use avoids strong changes in elementary rate coefficients resulting from the implementation of different data sets and the use of unphysically correction factors.⁶⁶ Moreover, the Drawin's cross sections have shown their reliability in plasma physics. They have been used successfully to derive the global three-body recombination rate coefficient of Ar^+ with electrons⁶⁹ or to model the state-to-state chemistry behind strong shock waves.^{94–96} They have been used also in the development of collisional-radiative models for a wide range of species^{97–101} for different applications like laser-induced plasmas,^{102,103} plasma discharges,¹⁰⁴ and Hall thruster plasmas.¹⁰⁵ The Drawin's cross sections were therefore used in our study.

In the present work, we do not develop a modeling of one of the plasmas discussed above. We focus our attention on the electron-induced chemistry only. We consider a

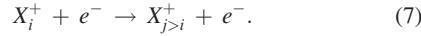
TABLE I. Main characteristics of the energy diagram of carbon, nitrogen, oxygen, and argon used in this study. Energy is given in eV.

	C	N	O	Ar
Ground state	$2p^2 \ ^3P_0$	$2p^3 \ ^4S_{3/2}^o$	$2p^4 \ ^3P_2$	$3p^6 \ ^1S_0$
Metastable	$2p^2 \ ^3P_1$ (0.00203)	$2p^3 \ ^2D_{3/2}^o$ (2.38353)	$2p^4 \ ^3P_1$ (0.01962)	$3p^5 \ ^4s^2 [3/2]_2^o$ (11.54835)
States (energy)	$2p^2 \ ^3P_2$ (0.00538)	$2p^3 \ ^2D_{5/2}^o$ (2.38461)	$2p^4 \ ^3P_0$ (0.02814)	$3p^5 \ ^4s^2 [1/2]_0^o$ (11.72316)
	$2p^2 \ ^1D_2$ (1.26373)	$2p^3 \ ^2P_{1/2}^o$ (3.57557)	$2p^4 \ ^1D_2$ (1.96736)	
	$2p^2 \ ^1S_0$ (2.68401)	$2p^3 \ ^2P_{3/2}^o$ (3.57562)	$2p^4 \ ^1S_0$ (4.18975)	
	$2p^3 \ ^5S_2^o$ (4.18263)			
First radiative state	$2p \ 3s \ ^3P_0^o$ (7.48039)	$2p^2 \ 3s \ ^4P_{1/2}$ (10.32591)	$2p^3 \ 3s \ ^5S_2^o$ (9.14609)	$3p^5 \ ^4s^2 [3/2]_1^o$ (11.62359)
First ionization limit E_{ioni}	11.26030	14.53413	13.61805	15.75961
Total number of atomic Levels	265	251	127	379
Total number of ionic levels	8	9	8	7

mixture of electrons, excited ions, and atoms of the same type in a uniform time-dependent closed volume V in order to study the collisional ionization or recombination of this mixture resulting from the elementary processes. Let us write X_m an atom in its excited state m and X_i^+ an ion in its excited state i . Under electron impact, X_m can be excited or ionized by the elementary processes



and X_i^+ can be excited according to the elementary process



By virtue of the selection rules for the dipolar transitions, the process (5) is characterized by different cross sections σ . Using the Drawin's cross sections, the calculation of the elementary rate coefficient under Maxwell-Boltzmann equilibrium for the kinetic energy ϵ for the electrons is analytical. The rate coefficient is expressed as

$$k_{m \rightarrow n} = \bar{v}_e \int_a^{+\infty} y e^{-y} \sigma(y) dy, \quad (8)$$

where $\bar{v}_e = \sqrt{\frac{8 k_B T_e}{\pi m_e}}$ is the thermal electron mean velocity and y is the non-dimensional energy ratio $\frac{\epsilon}{k_B T_e}$ the minimal value of which is a . After some algebra,^{103,106} this expression leads to the following rate coefficients:

$$k_{m \rightarrow n}^A = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^A \left(\frac{E_{ion}^H}{E_n - E_m} \right)^2 I_2(a, \beta^A), \quad (9)$$

$$k_{m \rightarrow n}^P = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^P I_1(a), \quad (10)$$

$$k_{m \rightarrow n}^S = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^S I_3(a), \quad (11)$$

$$k_{m \rightarrow i}^+ = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 a^2 \alpha^+ \left(\frac{E_{ion}^H}{E_i - E_m} \right)^2 I_2(a, \beta^+). \quad (12)$$

Respectively, these rate coefficients refer to allowed, parity forbidden, spin forbidden transitions, and ionization. They depend on the Boltzmann constant k_B , the electron mass m_e , the first Bohr radius a_0 , and the ionization energy of hydrogen atom E_{ion}^H . E_m , E_n , and E_i are the energy of the states m , n , and i , respectively. The functions $I_1(a)$, $I_2(a, \beta^{A,+})$, and $I_3(a)$ are defined by

$$I_1(a) = \frac{e^{-a}}{a} - \mathcal{E}_1(a), \quad (13)$$

$$I_2(a, \beta^{A,+}) = I_1(a) \ln \left(\frac{5}{4} \beta^{A,+} \right) + \frac{\mathcal{E}_1(a)}{a} - G_2(a), \quad (14)$$

$$I_3(a) = \mathcal{E}_2(a) - \mathcal{E}_4(a), \quad (15)$$

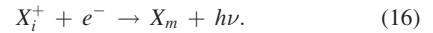
with $\mathcal{E}_p(a)$ the exponential integral of the order p and $G_2(a)$ the generalized exponential integral of the second order.¹⁰⁷

In Eqs. (9) to (12), the parameters α^A , α^P , α^S , α^+ , and $\beta^{A,+}$ are chosen as mean values resulting from the

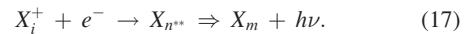
comparisons with available experimental cross sections ($\alpha^A = 1$, $\alpha^P = 0.05$, $\alpha^S = 0.1$, $\alpha^+ = 0.67$, $\beta^{A,+} = 1$).

The backward processes of (5)–(7) are taken into account in order to describe equilibrium, steady state, or recombination of the mixture (see Sec. II C).

From the elementary point of view, other types of processes can occur. The first one involves radiation during radiative recombination



The second recombination process involves autoionizing levels n^{**} of the atoms through the dielectronic recombination



These processes are disregarded in the present study since our approach has in part as main objective the estimate of global rate coefficients to be implemented in Navier-Stokes codes. These rates are consequently purely collisional and exclude the radiative phenomena. Moreover, the rate coefficients of (16) and (17) have a significant value only for transitions to low excited states and the ground state.^{108,109} Owing to the population density of these states, the radiation is anyway completely self-absorbed.

C. Backward processes and elementary balance equations

The rate coefficients of the backward processes of (5)–(7) are calculated using the elementary equilibrium constants, i.e., the Boltzmann $K_{n,m}^B$ and Saha $K_{i,m}^S$ equilibrium laws, respectively. From the definition of the reaction rate,¹¹⁰ we have

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \left(\frac{dN_{X_m}}{dt} \right)_{m \leftrightarrow n} &= -\frac{1}{V} \left(\frac{dN_{X_n}}{dt} \right)_{m \leftrightarrow n} \\ &= -k_{m \rightarrow n} \left(1 - \frac{[X_n]}{[X_m] K_{n,m}^B} \right) [X_m] n_e \end{aligned} \quad (18)$$

for the excitation/deexcitation between the two levels m and n . For the ionization/recombination between the two levels m and i , we have

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \left(\frac{dN_{X_m}}{dt} \right)_{m \rightarrow i} &= -\frac{1}{V} \left(\frac{dN_{X_i^+}}{dt} \right)_{m \rightarrow i} \\ &= -k_{m \rightarrow i}^+ \left(1 - \frac{[X_i^+] n_e}{[X_m] K_{i,m}^S} \right) [X_m] n_e. \end{aligned} \quad (19)$$

In both cases, the mixture is assumed to be uniform. In Eqs. (18) and (19), N_{X_m} is the number of atoms on the excited state m in the closed volume V (as a result, $[X_m] = N_{X_m}/V$ is their population density). This volume is time-dependent for reasons given in Sec. II D.

D. Global rate coefficients

Equations (18) and (19) written systematically for all combinations lead to

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{X_m}}{dt} = & - \sum_{n>m} k_{m \rightarrow n} \left(1 - \frac{[X_n]}{[X_m] K_{n,m}^B} \right) [X_m] n_e \\ & + \sum_{n<m} k_{n \rightarrow m} \left(1 - \frac{[X_n]}{[X_n] K_{m,n}^B} \right) [X_n] n_e \\ & - \sum_i k_{m \rightarrow i}^+ \left(1 - \frac{[X_i^+]}{[X_m] K_{i,m}^S} \right) [X_m] n_e \end{aligned} \quad (20)$$

and

$$\begin{aligned} \frac{1}{V} \frac{dN_{X_i^+}}{dt} = & - \sum_{j>i} k_{i \rightarrow j} \left(1 - \frac{[X_j^+]}{[X_i^+] K_{j,i}^B} \right) [X_i^+] n_e \\ & + \sum_{j<i} k_{j \rightarrow i} \left(1 - \frac{[X_i^+]}{[X_j^+] K_{i,j}^B} \right) [X_j^+] n_e \\ & + \sum_m k_{m \rightarrow i}^+ \left(1 - \frac{[X_i^+]}{[X_m] K_{i,m}^S} \right) [X_m] n_e \end{aligned} \quad (21)$$

by summation.

The species variation rate is then deduced from

$$\frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = \sum_m \frac{1}{V} \frac{dN_{X_m}}{dt}$$

for the neutrals and from

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \sum_i \frac{1}{V} \frac{dN_{X_i^+}}{dt} \quad (22)$$

for the ions inside V .

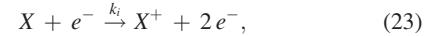
These equations allow the computation of either an ionization configuration or a recombination configuration. Once pressure p and the temperature T_e chosen, an ionization configuration is obtained if the initial electron density $n_e(t=0)$ is lower than the electron density at equilibrium n_e^S given by

$$n_e^S = K^S \left(\sqrt{1 + \frac{p}{K^S k_B T_e}} - 1 \right),$$

where K^S is the Saha equilibrium law. A recombination configuration is obtained if $n_e(t=0) > n_e^S$. Electroneutrality is assumed whatever the conditions.

Thus, the mixture is assumed in ionization nonequilibrium. If $n_e(t=0) < n_e^S$, the ionization elementary processes are not balanced by the recombination elementary processes as illustrated by Fig. 1 for oxygen. The lack of electrons leads to the ionization of all atomic states, therefore to the decrease of their number. Then, the elementary excitation processes are not balanced by the elementary deexcitation processes. Thus, the lack of electrons leads to the ionization from the neutral (ground and excited) states to the (ground and excited) ionic states. The total number of atoms is therefore decreasing while that of the ions is increasing.

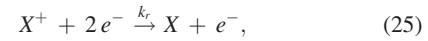
This ionization configuration can be globally represented by



where k_i is the global ionization rate. X and X^+ represent the atoms and ions inside V , including all their excited states. This rate coefficient therefore includes the influence of the excited states on ionization through elementary processes. Equation (23) indicates that the ionization inside V is a second order process. The ionization can then be mathematically described by the differential equation

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = - \frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = k_i [X] n_e. \quad (24)$$

When $n_e(t=0) > n_e^S$, the contrary case is observed. The excess of electrons leads to a higher rate for elementary recombination and deexcitation, then to the global recombination inside V according to



where k_r is the global recombination rate. The process is of third order and the differential equation similar to Eq. (24) is then

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = - \frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = -k_r [X^+] n_e^2. \quad (26)$$

It is customary to express the net change rate of ions or electrons in the form^{32,111}

$$\frac{1}{V} \frac{dN_{X^+}}{dt} = \frac{1}{V} \frac{dN_e}{dt} = - \frac{1}{V} \frac{dN_X}{dt} = k_i [X] n_e - k_r [X^+] n_e^2 \quad (27)$$

in order to describe in the same formalism either an ionization situation or a recombination situation. At equilibrium, we have $d/dt \equiv 0$ and (27) leads to

$$\frac{k_i}{k_r} = \left(\frac{[X^+] n_e}{[X]} \right)_{eq.} \equiv K^S, \quad (28)$$

if $k_i \neq 0$ and $k_r \neq 0$. This equation is generally accepted even if it is an approximation.^{112,113} However, Eq. (28) is basically incorrect. Indeed, in nonequilibrium when collisions are dominant, the excited states are overpopulated with respect to equilibrium in case of recombination or underpopulated with respect to equilibrium in case of ionization.^{96,114–117} As a result, the ratio k_i/k_r departs from an equilibrium constant. Therefore, the consistency between (27) and equilibrium requires $k_i = 0$ and $k_r = 0$ at equilibrium, which means that k_i and k_r have transient values. The excited states influence prevents, therefore, k_i and k_r from being constant.

Nevertheless, given the temperature, the excited states reach a quasi-steady state during ionization or recombination. This leads to constant values for k_i or k_r during these states. The rate coefficients can then be identified for the given temperature. The Saha equilibrium constant is pressure-dependent.¹¹⁸ In order to make comparisons between the resulting ratio k_i/k_r and K^S , therefore to test (28), we have performed our calculations also at given pressure.

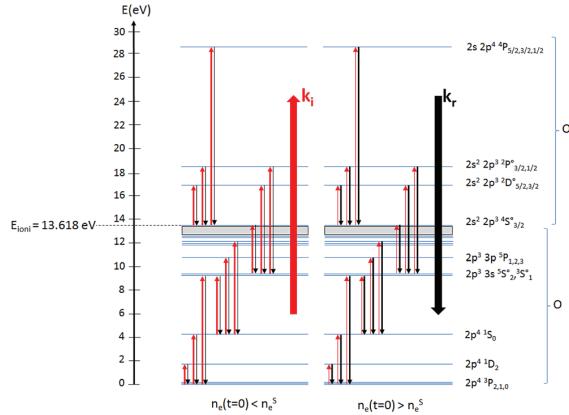


FIG. 1. Schematic view of the energy diagram of oxygen displaying the elementary couplings between all states. The Rydberg levels (close to the ionization limit) are in the gray box. Left, $n_e(t=0) < n_e^S$. Each level is coupled with all the others. For clarity, only a part of the possible transitions is given. Each corresponding rate is represented by an arrow in red for excitation or ionization, in black for deexcitation or recombination. The thickness of the arrows is proportional to the rate. The lack of electrons leads to the ionization from the neutral (ground and excited) states to the (ground and excited) ionic states. The total number of atoms is therefore decreasing while that of the ions is increasing. This global ionization process is then represented by k_i corresponding to the large red arrow.

Therefore, the total density is constant, which leads to the increase of V in case of ionization and to the decrease of V in case of recombination, because the total number N of particles inside V increases in case of ionization and decreases in case of recombination. Finally, coupling the previous equations with the energy balance is not required since pressure and temperature are kept constant.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Quasi-steady state and global rate coefficient

This section reports the results obtained at low pressure in order to show clearly the underlying dynamics. For $p = 10^{-3}$ Pa and $T_e = 6000$ K, Figure 2 illustrates a typical evolution of the population densities of oxygen in ionization configuration since $n_e(t=0) < n_e^S$. The initial level of population densities for the excited states has been chosen so that the excitation temperature defined as

$$T_{exc} = - \frac{1}{k_B} \left[\frac{d}{dE_m} \left(\ln \frac{[X_m]}{g_m} \right) \right]_{lsl} \quad (29)$$

is equal to 6000 K. In Eq. (29), lsl means that the derivative is the slope of the least square line.

Three successive phases can be observed. Their dynamics can be understood keeping in mind Fig. 1.

- *Relaxation:* From $t = 0$ until $t \approx \tau_{QSS} = 5 \times 10^3$ s, the excited states population densities relax owing to the initial conditions. The lack of electrons with respect to equilibrium leads to the pumping of atoms from the excited states. Their number density decreases. The depopulation propagates towards the ground state. Owing to the order

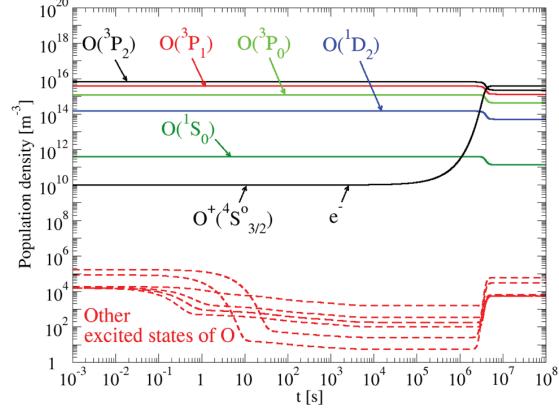


FIG. 2. Time evolution of the population density of the ground state (3P_2), metastable states (3P_1 to 1S_0), and other excited states of oxygen for an ionization configuration at $T_e = 6000$ K and $p = 10^{-3}$ Pa. The initial excitation temperature defined as Eq. (29) is $T_{exc} = 6000$ K and the initial electron density is 10^{10} m^{-3} . p and T_e are constant. The three successive phases are observed: (1) relaxation $0 < t < \tau_{QSS} = 5 \times 10^3$ s, (2) quasi-steady state $\tau_{QSS} = 5 \times 10^3$ s $< t < 2 \times 10^6$ s, (3) final equilibrium state $t > 2 \times 10^6$ s.

of magnitude for these densities, the influence of this global depopulation on metastable states 3P_1 to 1S_0 is negligible.

- *Quasi-steady state:* Between $t \approx \tau_{QSS} = 5 \times 10^3$ s and $t \approx 2 \times 10^6$ s, the excited states reach a quasi-steady value corresponding to lower densities with respect to equilibrium. The depopulation reached the ground state. During this phase, the $[X_m]$ density changes respect the condition

$$\frac{t}{[X_m]} \left| \frac{d[X_m]}{dt} \right| < 0.05.$$

The underpopulation of the excited states is maintained because the electron density is less than n_e^S . During this phase, the electron density (equal to the ionic density owing to the electroneutrality) increases. The changes of the metastable and ground states number densities are negligible as long as electron density is too small.

- *Final equilibrium state:* When the electron density reaches a value close to n_e^S , the recombination elementary phenomena begin to play an important role. This leads to an increase of the atomic population densities close to the ionization limit. In these conditions, the level of n_e is also sufficiently high to induce the decrease of the ground state density, the global density remaining constant. The equilibrium situation is quickly reached by this way, which is easily seen on Fig. 2. For $t > 6 \times 10^6$ s, the mixture does not evolve anymore and $n_e = n_e^S$.

In order to estimate the relevant conditions required to determine k_i , we follow in time parameter k_i^* defined as

$$k_i^* = - \frac{1}{[X] n_e} \left(\frac{d[X]}{dt} + \frac{[X]}{V} \frac{dV}{dt} \right). \quad (30)$$

Introducing the density in the left-hand side of Eq. (24), the latter equation becomes

$$\frac{d[X]}{dt} = -k_i [X] n_e - \frac{[X]}{V} \frac{dV}{dt},$$

the form of which allows the comparison between k_i^* and k_i .

Figure 3 displays the evolution of k_i^* in the conditions of Fig. 2. One can observe also for k_i^* the three phases put forward previously for the excited states population densities. In particular, we clearly see the QSS for which k_i^* is time-independent. In addition, when $t > 3 \times 10^6$ s, the value of k_i^* collapses because equilibrium is reached. On this figure, we also show the results obtained for other initial conditions. For a very small initial electron density, or a higher initial excitation temperature, we obtain other time evolutions for the excited states population densities and for k_i^* . Although the level of population densities is different during the QSS, the value derived for k_i^* is the same as the previous one during the quasi-steady state. During the QSS, k_i^* therefore depends on p and T_e only. These conditions lead to the conclusion that k_i must be identified with k_i^* during the quasi-steady state.

It is interesting to study the evolution of T_{exc} defined by Eq. (29). Figure 4 displays this evolution in the conditions of Fig. 2. The evolution of the ionization temperature defined as

$$T_{ioni} = \frac{E_{ioni}}{k_B \ln \left[2 \frac{g_0^+}{g_0^-} \frac{[X_0]}{[X_0^+] n_e} \left(\frac{2 \pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \right]}, \quad (31)$$

where subscript 0 indicates that the quantity is related to the ground state, is also displayed. The three phases can be easily observed. In particular, we can notice the initial excitation temperature chosen at $T_{exc} = 6000$ K. When the QSS is reached, both T_{exc} and T_{ioni} are lower than T_e . T_{exc} does not evolve during the QSS, conversely to T_{ioni} . This is due to the definition of T_{ioni} which involves both ionic and atomic densities. Conditions $T_{exc} \neq T_e$ and $T_{ioni} \neq T_e$ are not surprising in the present case. Indeed, Eqs. (18) and (19) indicate that

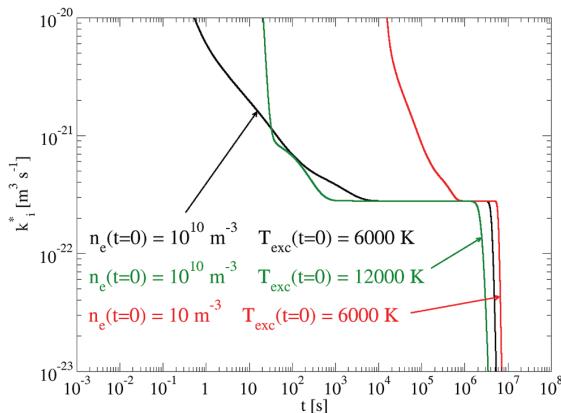


FIG. 3. Time evolution of the parameter k_i^* defined by Eq. (30) for different initial conditions at $T_e = 6000$ K and $p = 10^{-3}$ Pa for oxygen. The conditions ($n_e(t = 0) = 10^{10}$ m $^{-3}$, $T_{exc}(t = 0) = 6000$ K) correspond to Fig. 2. The three successive phases already seen on Fig. 2 are observed. In particular, the quasi-steady state characterized by $\partial k_i^*/\partial t = 0$ is obvious.

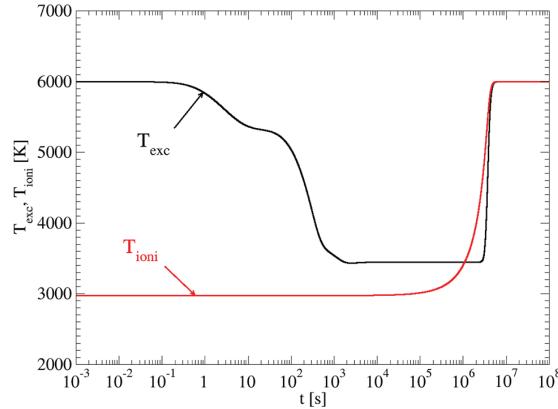


FIG. 4. Time evolution of T_{exc} and T_{ioni} , defined by Eqs. (29) and (31), respectively, for the ionization configuration of Fig. 2 ($p = 10^{-3}$ Pa, $T_e = 6000$ K, $n_e(t = 0) = 10^{10}$ m $^{-3}$, $T_{exc}(t = 0) = 6000$ K).

the parenthesis of their right-hand side would be equal to 0 if the equilibrium were fulfilled. However, the system evolving once again after the QSS means that this state does not correspond to equilibrium. Each forward elementary process is not therefore rigorously counterbalanced by the corresponding backward elementary process. The right-hand side of the previous equations does not equal 0. As a result, T_{exc} and T_{ioni} depart from T_e . Moreover, the electron density is smaller than the equilibrium value n_e^S during this phase. The ionization temperature is therefore less than the equilibrium value T_e . For $t > 6 \times 10^6$ s, the equilibrium is observed with $T_{exc} = T_{ioni} = T_e$.

In the case of recombination configurations, T_{exc} and T_{ioni} are higher than T_e during the QSS. The values of k_r^* , defined as

$$k_r^* = - \frac{1}{[X^+] n_e^2} \left(\frac{d[X^+]}{dt} + \frac{[X^+]}{V} \frac{dV}{dt} \right), \quad (32)$$

do not depend on the initial conditions during the quasi-steady state and can be consequently identified with k_r during the QSS.

B. Influence of the pressure

The mixture considered is an ideal gas since the independence of the energy diagram and the cross sections from density is complete. The rate coefficients have therefore to be independent from pressure p . We have verified this basic property by performing the calculations in different pressure levels. The increase of the pressure leads to an increase of the collision frequency. The characteristic time scales decrease and the time evolutions are faster. Sometimes, the reduction of the time scales is sufficiently large to prevent a correct observation of the quasi-steady state. This explains why such a weak value for p has been chosen previously in order to allow a clear view of the QSS. Nevertheless, in most cases, the quasi-steady state is obvious, as shown by Fig. 5 for oxygen. This figure displays the values of k_i^* obtained for the same temperature $T_e = 6000$ K with different pressure

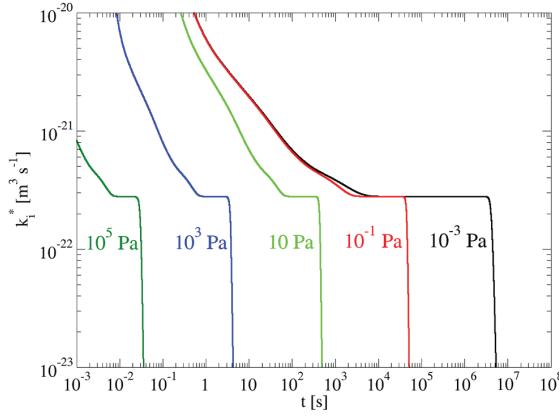


FIG. 5. Time evolution of k_i^* defined by Eq. (30) for oxygen at $T_e = 6000$ K, for different levels of pressure between 10^{-3} Pa and 10.5 Pa ($n_e(t=0) = 10^{10} \text{ m}^{-3}$, $T_{\text{exc}}(t=0) = 6000$ K).

values. A limit pressure of 10^5 Pa has been chosen, but the QSS can be observed at this temperature also for 10^6 Pa. We can notice the presence of a plateau, the start and duration of which increase when the pressure decreases. The corresponding value of k_i^* is the same in all cases. Since the value of k_i must depend on T_e only, the rate coefficient for ionization is therefore the one obtained during the QSS, that is during the plateau. Concerning the recombination, the situation is once again totally symmetric to the ionization. The values of k_r^* calculated with Eq. (32) present a plateau for the quasi-steady state, the value of which is only T_e -dependent. Rate coefficient k_r corresponds therefore to the value of k_r^* taken during the plateau.

C. Influence of the temperature

Section III B has shown that p does not influence the global rate coefficients either for ionization or for recombination. The thermodynamic parameter which modifies the global rate coefficient is only temperature T_e . Almost in all cases, the determination of rate coefficient k_i or k_r by identification during the quasi-steady state with k_i^* or k_r^* is possible. This determination is performed over the range $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20000 \text{ K}$. The temperature limit of 3000 K or 20000 K results from the weak values obtained for k_i and k_r at low and high temperatures, respectively.

The previous study of the dynamics of the excited states is systematically performed for the carbon, oxygen, nitrogen, and argon atoms listed in Table I over the range $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20000 \text{ K}$. In the following, we focus our attention on the global rate coefficients k_i and k_r only.

Figure 6 illustrates the T_e^{-1} dependence of k_i . We can notice that $k_i(\text{C}) > k_i(\text{O}) \simeq k_i(\text{N}) > k_i(\text{Ar})$. The carbon ionization rate coefficient is systematically higher than for nitrogen, oxygen, and argon. N and O present a very similar behavior and the ionization of Ar is more difficult, whatever the value of T_e . These characteristics result mainly from the energy diagrams summarized in Table I. Indeed, the ionization limit of the different atoms is ordered, such as $E_{\text{ioni}}(\text{C}) < E_{\text{ioni}}(\text{O}) \lesssim E_{\text{ioni}}(\text{N}) < E_{\text{ioni}}(\text{Ar})$.

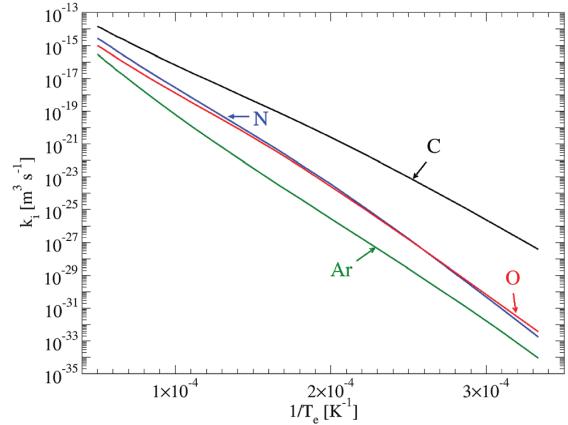


FIG. 6. Evolution of the global ionization rate coefficient k_i (identified with k_i^* following the procedure of Sec. III A) with respect to $1/T_e$ for carbon, nitrogen, oxygen, and argon.

The curve form of Fig. 6 clearly shows that an interpolation under a modified (three factors) Arrhenius law

$$k_i = A_i T_e^{\alpha_i} e^{-\frac{T_i}{T_e}} \quad (33)$$

is convenient. Indeed, the departure from a linear shape results from the order of magnitude of α_i . One can observe on Fig. 6 the weakness of this departure in every case. The corresponding values of A_i , α_i , and T_i required by Eq. (33) are given in Table II. Globally, they interpolate the rate coefficients calculated with our approach within a factor of 2 at maximum.

It is interesting to comment the values obtained for the characteristic temperature T_i . Table II also gives the values of E_{ioni}/k_B . They can be compared with T_i . For carbon, nitrogen, and oxygen, the agreement between T_i and E_{ioni}/k_B is very good. This is not surprising. Indeed, this agreement results from fundamental properties. Table I shows that the energy diagram of these atoms is relatively progressive, insofar as the energy difference between successive levels does not exceed 6.75 eV (case of nitrogen). Even for low temperatures, the excitation is relatively easy. The ionization being a process requiring a threshold in energy equal to the ionization limit, the characteristic temperature involved by the Arrhenius law is therefore this limit. A good agreement between E_{ion}/k_B and T_i has to be therefore observed. In the case of argon, the energy diagram is less favorable to a good coupling. Indeed, the most important energy difference between successive levels exceeds 11.5 eV, which corresponds to the gap between the ground state and the first metastable state $3p^5 4s$. In the case of low temperatures, the process of population of the first metastable state is therefore difficult and limits the ionization. As a result, this second threshold plays a role. This effect has been already discussed by Hoffert and Lien.¹¹³ Since the interpolation (33) is obtained over the range $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20000 \text{ K}$, the characteristic temperature T_i is then lower than E_{ioni}/k_B . This interpretation is emphasized by the asymptotic behavior of Eqs. (8)–(15). In case no excited state exists between the

TABLE II. Parameters of the Arrhenius interpolations (33) and (35) for k_i and k_r given in $\text{m}^3 \text{s}^{-1}$ and $\text{m}^6 \text{s}^{-1}$, respectively. The values of E_{ioni}/k_B are given for direct comparison with T_i . E_{ioni}/k_B , T_i , and T_r are given in K.

Arrhenius interpolation Process	$k_i = A_i T_e^{\alpha_i} e^{-T_i/T_e}$			$[E_{\text{ioni}}/k_B]$	$k_r = A_r T_e^{\alpha_r} e^{-T_r/T_e}$		
	A_i	α_i	T_i		A_r	α_r	T_r
$\text{C} + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} \text{C}^+ + 2e^-$	9.72×10^{-3}	-2.074	127 510	[130 670]	4.27×10^{-29}	-2.487	-12 260
$\text{N} + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} \text{N}^+ + 2e^-$	32	-2.856	168 970	[168 660]	5.17×10^{-25}	-3.476	-5460
$\text{O} + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} \text{O}^+ + 2e^-$	1.37×10^{-2}	-2.237	157 840	[158 030]	2.87×10^{-22}	-4.135	1790
$\text{Ar} + e^- \xrightleftharpoons[k_r]{k_i} \text{Ar}^+ + 2e^-$	1.23×10^{-19}	1.511	141 480	[182 880]	9.41×10^{-44}	0.368	-45 430

atomic and ionic ground states, global ionization rate coefficient k_i is close to $k_{m \rightarrow n}^+$ where m is the atomic ground state and n is the ionic ground state. Moreover, a equals $\frac{E_{\text{ioni}}}{k_B T_e}$ the value of which is relatively large ($a > 5$). In these conditions, we have¹¹⁹

$$\mathcal{E}_1(a) \cong e^{-a} \left(1 + \frac{1}{a}\right)$$

and

$$G_2(a) \cong \frac{g(a)}{a^2} e^{-a},$$

where $g(a)$ is a Chebyshev polynomial¹⁰⁷ slowly evolving with a . The rate coefficient finally writes as

$$k_i = \bar{v}_e 4\pi a_0^2 \alpha^+ \left(\frac{E_{\text{ion}}^H}{E_{\text{ioni}}}\right)^2 \left[1 - g\left(\frac{E_{\text{ioni}}}{k_B T_e}\right)\right] e^{-\frac{E_{\text{ioni}}}{k_B T_e}}, \quad (34)$$

where we can notice the presence of E_{ioni}/k_B in the exponential term comparable to T_i in the Arrhenius interpolation (33). Thus, the existence of states corresponding to high excitation energy causes the T_i departure from E_{ioni}/k_B .

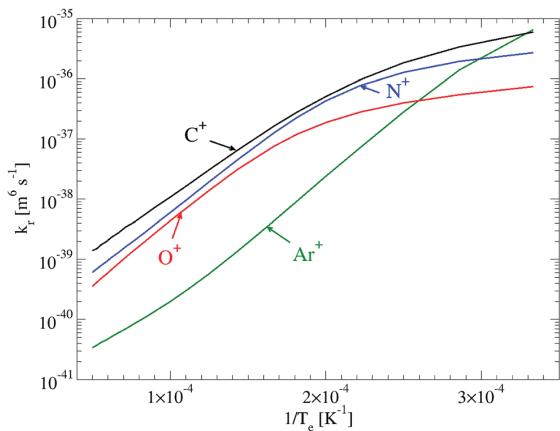


FIG. 7. Evolution of the global recombination rate coefficient k_r (identified with k_r^* following the procedure of Sec. III A) with respect to $1/T_e$ for C^+ , N^+ , O^+ , and Ar^+ .

Figure 7 displays the results obtained for the recombination of ions. Table II lists the parameters A_r , α_r , and T_r allowing the best interpolation with the modified Arrhenius form

$$k_r = A_r T_e^{\alpha_r} e^{-\frac{T_r}{T_e}}. \quad (35)$$

The recombination is a process without any threshold, the electron-ion interaction potential being attractive. In these conditions, the recombination temperature T_r has to be close to 0. Once again, we can notice that this theoretical consideration is in relatively good agreement with the results obtained for carbon, nitrogen, and oxygen. However, the discrepancy is higher in the case of argon. This discrepancy is ascribed to the same reason as for ionization.

D. Influence of the distribution of excited states

Since argon presents a behavior different from the other species studied in this paper owing to its particular energy diagram, we focus our attention in this section to this aspect. We have calculated the global rate coefficient for ionization k_i within the same approach as the one described in Sec. III A but by treating the three following alternative energy diagrams:

- *Diagram 1.* Real levels are in part lumped together in fictitious levels, the statistical weight of which corresponds to the summation of the individual degeneracy. Within this energy diagram (due to Vlček⁷), the value of energy results from a mean weighted by the degeneracy of the real levels starting from an effective principal quantum number of 11. The number of states is therefore conserved.
- *Diagram 2.* The NIST energy diagram is completed with Rydberg levels assumed of the hydrogenlike type until an effective principal quantum number $n^* \cong 700$ (the total number of levels is then 1000). The degeneracy of each Rydberg level is equal to unity.
- *Diagram 3.* Diagram 2 is assumed, but with individual degeneracies equal to $2n^{*2}$. The diagram fully belongs to the hydrogenlike type between the last level of the NIST database and the ionization limit.

Figure 8 illustrates the results obtained in each case, compared with the reference results of Fig. 6. We can notice that using energy *diagram 1* leads to a systematic underestimate of the ionization rate coefficient, especially important at low

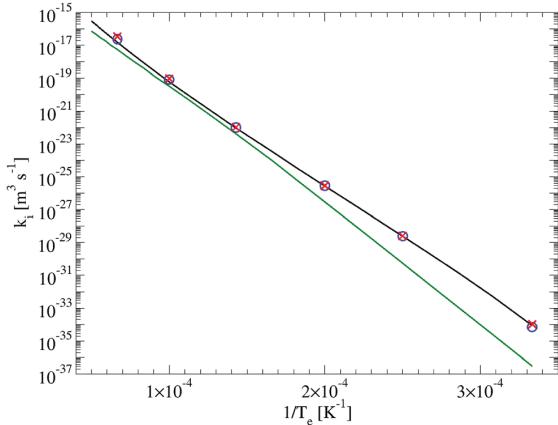


FIG. 8. Global ionization rate coefficient k_i of argon in the case of (a) the energy diagram 1 (green curve), (b) the energy diagram 2 (red crosses), and (c) the energy diagram 3 (blue circles). The reference results of Fig. 7 correspond to the black curve.

temperature. At 3000 K, the discrepancy is almost of three orders of magnitude. Conversely, the discrepancies between the reference results derived in Sec. III C and the ones assuming a partial or a complete hydrogenlike model are rather small. The main difference between *diagrams 2* and *3* lies in the number of states concerned. In the case of *diagram 3*, the number of states is considerably increased (by a factor of 10^8 in order of magnitude). We see that this very important increase does not change the value of the global ionization rate. As a result, the value of the global rate coefficient mainly depends on the distribution of levels between the ground state and the ionization limit, regardless of the statistical weights, therefore of the number of states. The energy diagrams of carbon, nitrogen, and oxygen are similar. The rate coefficients derived in our approach are then very close to each other for these three species.

E. Global rate coefficients and equilibrium constant

k_i and k_r values are often correlated to the Saha equilibrium constant K^S according to Eq. (28).^{32,120} We have previously indicated that this is not correct owing to the behavior of the excited states. We can illustrate this fundamental aspect by calculating the ratio $\frac{k_i}{k_r K^S}$. The results are displayed on Fig. 9. If $T_e < 15\,000$ K, the ratio is close to unity, which means that k_i/k_r is close to K^S . Conversely, a difference appears around 15 000 K, the value of which increases with T_e . The higher the temperature T_e , the higher k_i/k_r is in comparison with K^S . We can notice that two groups of species seem to constitute. The first group includes nitrogen and oxygen which present a similar behavior for $\frac{k_i}{k_r K^S}$ relatively close to unity with a discrepancy less than 10% for $T_e < 20\,000$ K. The second group includes carbon and argon with larger discrepancies reaching 20% at 20 000 K. The accurate determination of k_i and k_r is sometimes difficult for C so that the ratio $\frac{k_i}{k_r K^S}$ departs from unity at low temperature. This difficulty results from the behavior of the metastable states. The significant difference between C and the other species lies in the number of metastable states and their excitation energy.

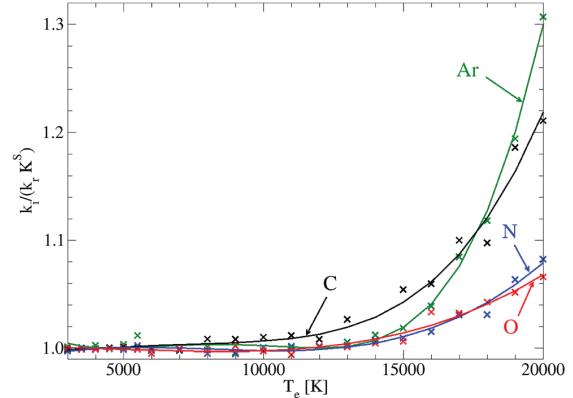


FIG. 9. Ratio $\frac{k_i}{k_r K^S}$ versus temperature T_e . The crosses (carbon-black, nitrogen-blue, oxygen-red, and argon-green) correspond to the results and the lines to trends given by interpolations using polynomials of the third order over the range $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20\,000 \text{ K}$. The ratio increases with T_e . This indicates that a global rate coefficient (k_i or k_r) can be derived from the complementary rate coefficient (k_r or k_i , respectively) using the Saha equilibrium law at low temperature only.

The five metastable states of C correspond to an intermediate energy, between 0.002 eV and 4.18 eV. Starting from a nonequilibrium configuration, one observes first a progressive coupling between the excited states and a part of the metastable states, especially state ${}^5S_2^o$. During this phase, the evolution of the other metastable states is small. Afterwards, their evolution is amplified until equilibrium is reached. The QSS is therefore not at all obvious and leads to an inaccurate estimate of the global rate coefficient. We estimated that the ratio $\frac{k_i}{k_r K^S}$ is then reliable at $\pm 5\%$ for C. As a result, the discrepancy between k_i/k_r and K^S is significant only for $T_e > 17\,000$ K as shown by Fig. 9.

Conversely, for the other species, the determination can be performed with a satisfactory precision. As a result, the ratio $\frac{k_i}{k_r K^S}$ presents a small dispersion around the mean evolution, and the increase with T_e is then significant for the entire range 3000 K–20 000 K. In order to confirm the trend $\frac{d}{dT_e} \left(\frac{k_i}{k_r K^S} \right) > 0$ for argon the dynamics of which is the strongest one, we have performed the calculation of k_i and k_r at higher temperatures. The resulting values for $\frac{k_i}{k_r K^S}$ are approximately equal to 10 at 35 000 K, and to 100 at 50 000 K. The ratio k_i/k_r increases more strongly with T_e than the equilibrium constant K^S . Generally speaking, ratio k_i/k_r therefore departs from K^S . The interpretation of this departure has to be studied more specifically, notably by extending the theoretical framework of our approach. For example, we have to account for the ionization potential lowering due to the Debye shielding resulting from high electron densities encountered at high temperature. This study is postponed for future work.

Nevertheless, the influence of the excited states can be discussed. The level of population density of these excited states during the quasi-steady state depends on pressure p , temperature T_e , and the initial conditions of n_e and T_{exc} . When n_e or T_{exc} is changed, the densities of excited states are different during the quasi-steady state. Nevertheless, p and T_e remaining unchanged, the rate coefficient (obtained

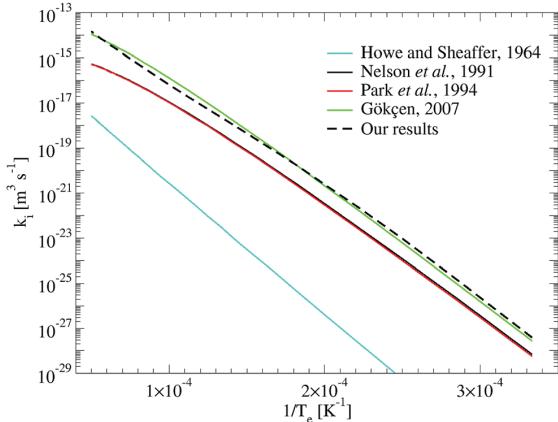


FIG. 10. Comparison between the carbon global ionization rate coefficients k_i obtained in this study and existing data.

by identification with $k_{i,r}^*$ during the QSS) also remains unchanged. As a result, the discrepancy between k_i/k_r and the Saha equilibrium constant K^S is the same. The values obtained for the population densities have therefore no influence on this discrepancy.

F. Global rate coefficients compared with other existing data

In the literature, many data are available concerning either k_i or k_r for carbon, nitrogen, oxygen, and argon so that an exhaustive comparison cannot be performed. Of course, we have systematically rejected the rate coefficients resulting from integration according to Eq. (8) of cross sections corresponding to the direct ionization from the atomic ground state to the ionic ground state and conversely for the recombination. Indeed, these rate coefficients [equal to (34) for ionization] do not describe the ionization or the recombination of the mixture due to the coupling between all the excited and ground states resulting from the elementary processes of Secs. II B and II C, and illustrated by Fig. 1. This leads to a drastic reduction of rate coefficients, the

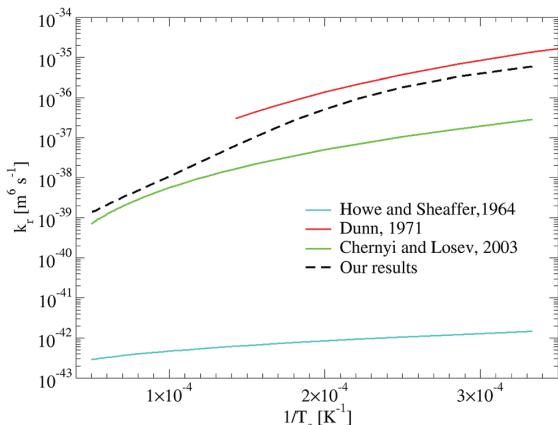


FIG. 11. Comparison between the C^+ global recombination rate coefficients k_r obtained in this study and existing data.

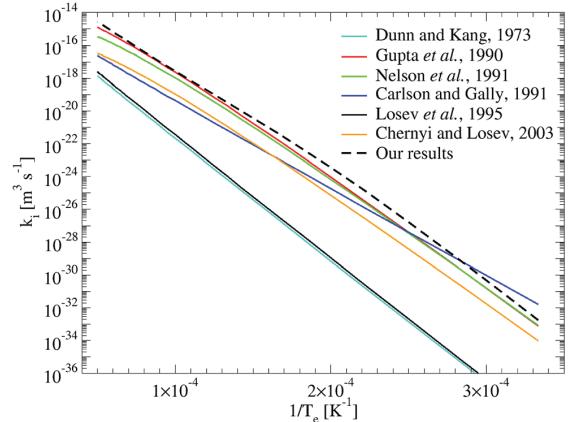


FIG. 12. Comparison between the nitrogen global ionization rate coefficients k_i obtained in this study and existing data.

values of which can be compared with our results. Moreover, the most widely used data generally presented under analytic forms have been preferred. The hypothesis of Eq. (28) is usually assumed by the different authors, so that we have used their equilibrium constant K^S when the value is given in order to derive the rate coefficient for the complementary process. The possible discrepancy between results at high temperature must be therefore considered cautiously.

1. Carbon

Among the species studied in this paper, carbon is the one for which the data are the rarest. Figure 10 displays these data for the ionization^{38,47,121,122} compared with ours, and Fig. 11 the ones related to the recombination.^{121,123,124} Except the results of Howe and Shaeffer¹²¹ which are far from the others, the rate coefficients are relatively close. The ionization rate is in good agreement with the one due to Gökgön.¹²² For the recombination, our results make the continuity between the results of Dunn¹²³ at low temperature, which have been obtained experimentally, and those of Chernyi and Losev¹²⁴ at high temperature.

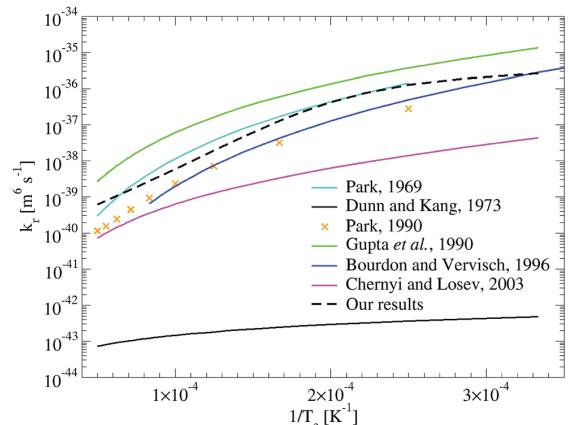


FIG. 13. Comparison between the N^+ global recombination rate coefficients k_r obtained in this study and existing data.

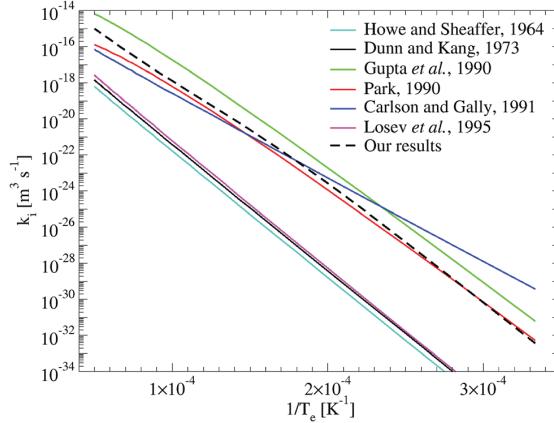


FIG. 14. Comparison between the oxygen global ionization rate coefficients k_i obtained in this study and existing data.

2. Nitrogen

Our ionization rates are compared with reference data^{38,124–128} on Fig. 12. Our recombination rates are compared with literature data^{66,124–126,129} on Fig. 13. We can notice that our results correspond to high values within the range given by literature. In particular, for the ionization, our results agree well with the ones of Gupta *et al.*¹²⁶ at high temperature and with the ones of Carlson and Gally¹²⁷ at low temperature. For the recombination, the agreement with the data of Bourdon and Vervisch⁶⁶ is pretty good at low temperature whereas the agreement is obtained at high temperature with the data of Park.¹²⁹ It is interesting to note that the recombination rates due to Park have been obtained experimentally¹³⁰ and confirmed theoretically by Park using another cross sections set than the one due to Drawin.

3. Oxygen

Figure 14 illustrates the comparison between our results and reference data^{32,121,125–128} for ionization. Our results are close to those due to Park once again, but related to more recent work.³² Our results are also close to the data of

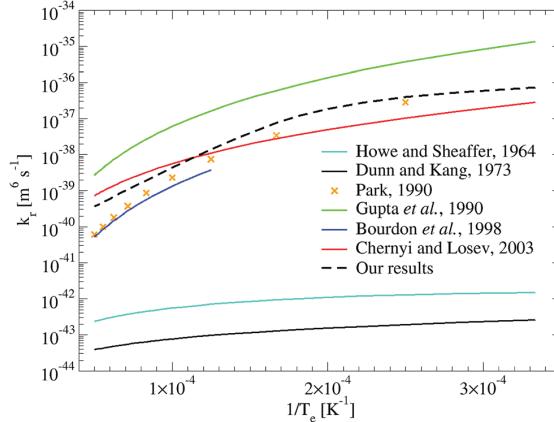


FIG. 15. Comparison between the O^+ global recombination rate coefficients k_r obtained in this study and existing data.

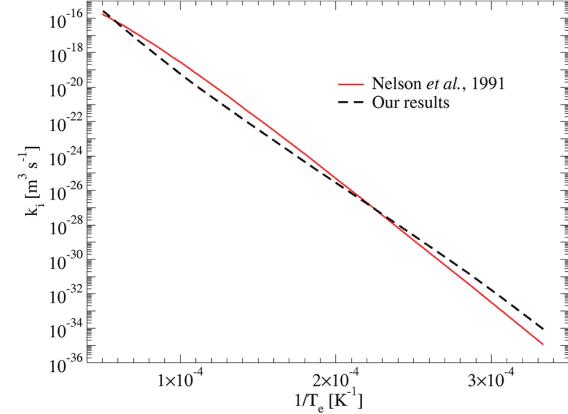


FIG. 16. Comparison between the argon global ionization rate coefficients k_i obtained in this study and existing data.

Carlson and Gally.¹²⁷ Figure 15 illustrates the same comparison, but for recombination.^{32,67,121,124–126} In this case, the results of Chernyi and Losev¹²⁴ are close to ours at high temperature whereas the agreement is better with the ones of Park³² at low temperature.

4. Argon

The evolution with T_e of the ionization rate coefficient due to Nelson *et al.*³⁸ is displayed on Fig. 16. In the paper of Nelson *et al.*, the ionization rate coefficient is given for N, C, H, and Ar. Neither the nature of the collision partner nor the source from which data are derived is indicated in this paper. For N, the rate is the same as the one due to Park³² where the collision partner is an electron. We have therefore assumed that the ionization rate coefficient for argon given by Nelson *et al.* is related to electron-induced processes. We can notice an excellent agreement with our results.

For the recombination, different rate coefficients^{69,114,131–133} are displayed on Fig. 17. The results of Bates *et al.*¹³¹ have been obtained with a cross sections set due to Gryzinski,⁷⁴ which has been in part used by Bourdon

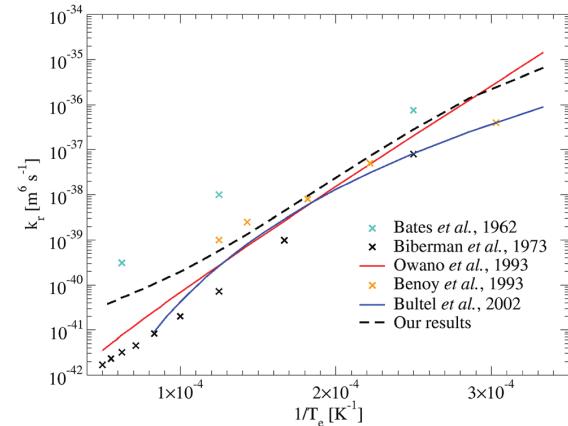


FIG. 17. Comparison between the Ar^+ global recombination rate coefficients k_r obtained in this study and existing data.

et al.^{66,67} for the study of nitrogen and oxygen recombinations. The rates obtained by Bates *et al.* are higher than the ones obtained in the present paper. Moreover, the rates obtained by Bourdon *et al.* for N and O are lower than what we have calculated. Our results finally succeed in reproducing a satisfactory mean behavior.

The recombination rates obtained by us in 2002 (Ref. 69) are based on an energy diagram resulting from the lump of states in fictitious levels according to Vlček.⁷ We put forward in Sec. III D the influence of this procedure on the global rate coefficient. The rate is underestimated. As a result, the rate coefficients are higher as illustrated by Fig. 17 and reach the results of Owano *et al.*¹³³ at low temperature, and of Benoy *et al.*¹¹⁴ at high temperature. The recombination rates obtained for Ar are therefore in relatively good agreement with other recent data.

IV. CONCLUSION

In this paper, we have investigated the dynamics of the excited and ground states of carbon, nitrogen, oxygen, and argon and their parent ion in nonequilibrium conditions and derived the global rate coefficients for ionization and recombination over the range $3000 \text{ K} \leq T_e \leq 20000 \text{ K}$ using the same cross sections set. This set, due to Drawin,⁸⁹ takes into account the electric dipolar allowed and forbidden transitions. These global rate coefficients have been determined after the correct identification of the conditions during which the concept of global rate coefficient is relevant. Global rate coefficients are defined during a quasi-steady state. The influence of the excited states distribution and the underlying dynamics due to the elementary processes has been studied. The results have shown that the discretization in energy has to be sufficiently refined to avoid any underestimate of the global rate coefficients. Since the global rate coefficients of ionization k_i and recombination k_r are determined using a state-to-state approach, the departure of their ratio from the Saha equilibrium constant can be calculated. The results show a negligible departure for temperature less than 15 000 K for the species considered. For higher temperatures, the departure can reach 20% at 20 000 K (case of argon). Some preliminary calculations performed at 35 000 K and 50 000 K seem to show that this departure tends to increase with temperature. The previous levels of temperature exceeding the validity range of our approach, these results have to be confirmed within the framework of additional works. The comparison of the results obtained in the present study with former results exhibits a pretty good agreement, notably concerning recent data. Finally, the rate coefficients have been systematically interpolated under a modified Arrhenius law. They will be used in plasma flows CFD calculations. Despite this general good agreement, we are performing the same type of calculations with the cross sections obtained in part with the HULLAC package.¹³⁴ We will then estimate the influence of a quantum approach of the elementary processes on the rate coefficients.

The present work has three important perspectives. First, we will implement the global rate coefficients k_i and k_r in computational fluid dynamics codes for high enthalpy

$\text{CO}_2\text{-N}_2\text{-Ar}$ flows for Martian entries. Behind a strong shock wave, the quick dissociation of CO_2 and N_2 in CO , C , O , and N leads to the formation of atoms whose associative ionization (for example,¹³⁵ $\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + e^-$) creates the first electrons. When the dissociation degree is sufficiently high, the previous processes are replaced in terms of frequency and efficiency by direct ionization through electron-induced processes. Testing these new global rate coefficients and analyzing the results will be particularly valuable. Within this context, the properties of the downstream flow far from the shock front will be discussed in the light of the discrepancy between the ratio k_i/k_r and the Saha equilibrium constant.

The second important perspective is to study further this departure of k_i/k_r from the Saha equilibrium constant, by extending at higher temperature levels the framework of the present calculations. The fact that the excited states are overpopulated in case of recombination or underpopulated in case of ionization induces that k_i and k_r cannot be used simultaneously. In this context, how to obtain with global rate coefficients the composition of a mixture when equilibrium is reached? The problem of the determination of an equilibrium composition using global rate coefficients is therefore totally open and is crucial in CFD calculations.

The procedure developed in the present paper can also be adapted to any global kinetic mechanism, the dynamics of which depends on stepwise elementary processes. The third expected perspective consists in determining the rate coefficient for dissociation and recombination of molecules by excitation-deexcitation of the vibrational modes under heavy particles impact taking into account mono and multi-quanta jumps. We are currently analyzing the dissociation of CO_2 from this point of view.¹³⁶

ACKNOWLEDGMENTS

We wish to acknowledge the French Spatial Agency CNES, the French ANR Project RAYHEN, and the European project Phys4Entry (Seventh Framework Program) for their scientific and financial support.

- ¹B. Evans, K. Morgan, and O. Hassan, *Appl. Math. Model.* **35**, 996 (2011).
- ²M. C. Bordage, P. Ségur, L. G. Christophorou, and J. K. Olthoff, *J. Appl. Phys.* **86**, 3558 (1999).
- ³A. Gleizes, J. J. Gonzalez, and P. Freton, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R153 (2005).
- ⁴P. D. Feldman, *Astron. Astrophys.* **70**, 547 (1978).
- ⁵G. Gousset, M. Touzeau, M. Vialle, and C. M. Ferreira, *Plasma Chem. Plasma Process.* **9**, 189 (1989).
- ⁶J. J. Lowke and R. Morrow, *Pure Appl. Chem.* **66**, 1287 (1994).
- ⁷J. Vlček, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **22**, 623 (1989).
- ⁸K. P. Singh and S. Roy, *J. Appl. Phys.* **101**, 123308 (2007).
- ⁹M. Capitelli, A. Casavola, G. Colonna, and A. D. Giacomo, *Spectrochim. Acta B* **59**, 271 (2004).
- ¹⁰G. Colonna, A. Casavola, and M. Capitelli, *Spectrochim. Acta B* **56**, 567 (2001).
- ¹¹H. C. Le, D. E. Zeitoun, J. D. Parisse, M. Sentis, and W. Marine, *Phys. Rev. E* **62**, 4152 (2000).
- ¹²N. Atsuchi, M. Shigeta, and T. Watanabe, *Int. J. Heat Mass Transfer* **49**, 1073 (2006).
- ¹³K. T. A. L. Burm, B. Jodoin, P. Proulx, and M. I. Boulos, *Plasma Sources Sci. Technol.* **12**, 362 (2003).
- ¹⁴M. Panesi, P. Rini, G. Degrez, and O. Chazot, *J. Thermophys. Heat Transfer* **21**, 57 (2007).

- ¹⁵K. Takechi and M. A. Lieberman, *J. Appl. Phys.* **90**, 3205 (2001).
- ¹⁶Y. Tanaka and T. Sakuta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 468 (2002).
- ¹⁷C. H. Chang and E. Pfender, *Plasma Chem. Plasma Process.* **10**, 473 (1990).
- ¹⁸C. H. Chang and J. D. Ramshaw, *Plasma Chem. Plasma Process.* **16**, 55 (1996).
- ¹⁹T. W. Megli, H. Krier, and R. L. Burton, *J. Thermophys. Heat Transfer* **10**, 554 (1996).
- ²⁰K. S. C. Peerenboom, W. J. Goodheer, J. van Dijk, and J. J. A. M. van der Mullen, *Plasma Sources Sci. Technol.* **19**, 025009 (2010).
- ²¹G. E. Georgiou, A. P. Papadakis, R. Morrow, and A. Metaxas, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R303 (2005).
- ²²A. B. Murphy and T. McAllister, *Phys. Plasmas* **8**, 2565 (2001).
- ²³R. Ye, A. B. Murphy, and T. Ishigaki, *Plasma Chem. Plasma Process.* **27**, 189 (2007).
- ²⁴Y. Tanaka, T. Michishita, and Y. Uesugi, *Plasma Sources Sci. Technol.* **14**, 134 (2005).
- ²⁵J.-B. Belhaouari, J.-J. Gonzalez, and A. Gleizes, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 1219 (1998).
- ²⁶A. Kaminska, B. Lopez, B. Izrar, and M. Dudeck, *Plasma Sources Sci. Technol.* **17**, 035018 (2008).
- ²⁷J. Park, J. Heberlein, E. Pfender, G. Candler, and C. H. Chang, *Plasma Chem. Plasma Process.* **28**, 213 (2008).
- ²⁸M. S. Benilov, B. V. Rogov, A. I. Sokolova, and G. A. Tirsikii, *J. Appl. Mech. Tech. Phys.* **27**, 653 (1986).
- ²⁹S. V. Zhlukov and T. Abe, *J. Thermophys. Heat Transfer* **13**, 50 (1999).
- ³⁰S. Ghorui, J. V. R. Heberlein, and E. Pfender, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **40**, 1966 (2007).
- ³¹H.-M. Damevin and K. A. Hoffmann, *J. Thermophys. Heat Transfer* **16**, 498 (2002).
- ³²C. Park, *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics* (John Wiley & Sons, New York, 1990).
- ³³J. M. Reese, M. A. Gallis, and D. A. Lockerby, *Philos. Trans. R. Soc. London A* **361**, 2967 (2003).
- ³⁴E. Buccignani and G. Pezzella, *Math. Comput. Simul.* **81**, 656 (2010).
- ³⁵T. A. Gally, L. A. Carlson, and D. Green, *J. Thermophys. Heat Transfer* **7**, 285 (1993).
- ³⁶R. N. Gupta, J. N. Moss, and J. M. Price, *J. Thermophys. Heat Transfer* **11**, 562 (1997).
- ³⁷J. Lee, A. Orsini, and S. M. Ruffin, *J. Thermophys. Heat Transfer* **24**, 18 (2010).
- ³⁸H. F. Nelson, C. Park, and E. E. Whiting, *J. Thermophys.* **5**, 157 (1991).
- ³⁹D. R. Olynick, W. D. Henline, L. H. Chambers, and G. V. Candler, *J. Thermophys. Heat Transfer* **9**, 586 (1995).
- ⁴⁰T. Ozawa, T. Suzuki, H. Takayanagki, and K. Fujita, *J. Thermophys. Heat Transfer* **25**, 341 (2011).
- ⁴¹C. Park and S. Yoon, *AIAA J.* **30**, 999 (1992).
- ⁴²G. Tchuen and D. E. Zeitoun, *Int. J. Heat Fluid Flow* **29**, 1393 (2008).
- ⁴³R. W. Walters, P. Cinnella, D. C. Slack, and D. Halt, *AIAA J.* **30**, 1304 (1992).
- ⁴⁴C. Rond, P. Boubert, J.-M. Félio, and A. Chikhaoui, *Chem. Phys.* **340**, 93 (2007).
- ⁴⁵D. R. Mott, T. A. Gally, and L. A. Carlson, *J. Thermophys. Heat Transfer* **9**, 577 (1995).
- ⁴⁶C. Park, *J. Thermophys. Heat Transfer* **7**, 385 (1993).
- ⁴⁷C. Park, J. T. Howe, R. L. Jaffe, and G. V. Candler, *J. Thermophys. Heat Transfer* **8**, 9 (1994).
- ⁴⁸G. Degrez, A. Lani, M. Panesi, O. Chazot, and H. Deconinck, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 194004 (2009).
- ⁴⁹D. Zeitoun, E. Boccaccio, M.-C. Druguet, and M. Imbert, *AIAA J.* **32**, 333 (1994).
- ⁵⁰M. Capitelli, I. Armenise, D. Bruno, M. Cacciatore, R. Celiberto, G. Colonna, O. D. Pascale, P. Diomede, F. Esposito, G. Gorse, K. Hassouni, A. Laricchiuta, S. Longo, D. Pagano, D. Pietanza, and M. Rutigliano, *Plasma Sources Sci. Technol.* **16**, 830 (2007).
- ⁵¹M. Capitelli, R. Celiberto, G. Colonna, G. D'Ammando, O. D. Pascale, P. Diomede, F. Esposito, G. Gorse, A. Laricchiuta, S. Longo, L. D. Pietanza, and F. Taccogna, *Plasma Phys. Controlled Fusion* **53**, 124007 (2011).
- ⁵²A. Prakash, N. Parsons, X. Wang, and X. Zhong, *J. Comput. Phys.* **230**, 8474 (2011).
- ⁵³F. Coquel, C. Flament, V. Joly, and C. Marmignon, "Viscous nonequilibrium flow calculations," in *Computing Hypersonic Flows* (Birkhäuser, Boston, 1993).
- ⁵⁴A. Lani, Ph.D. dissertation, von Karman Institute, 2008.
- ⁵⁵M. J. Wright, G. V. Candler, and D. Bose, *AIAA J.* **36**, 1603 (1998).
- ⁵⁶P. A. Gnoffo, R. N. Gupta, and J. L. Shinn, "Conservation equations and physical models for hypersonic air flows in thermal and chemical non-equilibrium," Technical Report No. TP-2867, NASA, 1989.
- ⁵⁷L. M. G. Walpot, G. Simeonides, J. Muylaert, and P. G. Bakker, *Shock Waves* **6**, 197 (1996).
- ⁵⁸S. T. Surzhikov, *Fluid Dyn.* **46**, 490 (2011).
- ⁵⁹M. Netterfield, "Proceedings of the 27th thermophysics conference," AIAA Paper No. 92-2878, 1992.
- ⁶⁰O. Knab, H.-H. Fröhlauf, and E. W. Messerschmid, in *Proceedings of the Second European Symposium Aerothermodynamics for Space Vehicles* (ESA Publications Division, 1995), Vol. 129.
- ⁶¹I. Nompelis, T. W. Drayna, and G. V. Candler, "Proceedings of the 34th fluid dynamics conference," AIAA Paper No. 2004-2227, 2004.
- ⁶²R. H. Bush, G. D. Powder, and C. E. Towne, "Proceedings of the 36th aerospace sciences meeting and exhibit," AIAA Paper no. 98-0935, 1998.
- ⁶³G. Colonna, I. Armenise, D. Bruno, and M. Capitelli, *J. Thermophys. Heat Transfer* **20**, 477 (2006).
- ⁶⁴W. H. Soon and J. A. Kunc, *Phys. Rev. A* **41**, 825 (1990).
- ⁶⁵J. A. Kunc and W. H. Soon, *Phys. Rev. A* **40**, 5822 (1989).
- ⁶⁶A. Bourdon and P. Vervisch, *Phys. Rev. E* **54**, 1888 (1996).
- ⁶⁷A. Bourdon, Y. Teresiak, and P. Vervisch, *Phys. Rev. E* **57**, 4684 (1998).
- ⁶⁸K. Sawada and T. Fujimoto, *Phys. Rev. E* **49**, 5565 (1994).
- ⁶⁹A. Bultel, B. van Ootegem, A. Bourdon, and P. Vervisch, *Phys. Rev. E* **65**, 046406 (2002).
- ⁷⁰See <http://wwwnist.gov/pml/data/asd.cfm> for NIST.
- ⁷¹H. R. Griem, *Plasma Spectroscopy* (McGraw-Hill, New York, 1964).
- ⁷²W. Ebeling and I. Leike, *Physica A* **170**, 682 (1991).
- ⁷³T. Bornath, M. Schlanges, F. Morales, and R. Prenzel, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **58**, 501 (1997).
- ⁷⁴M. Gryzinski, *Phys. Rev.* **115**, 374 (1959).
- ⁷⁵A. E. Kingston, *Phys. Rev.* **135**, A1537 (1964).
- ⁷⁶H. van Regemorter, *Astrophys. J.* **136**, 906 (1962).
- ⁷⁷L. A. Vainshtein, *Opt. Spectrosc.* **18**, 538 (1965).
- ⁷⁸P. L. Bartlett and A. T. Stelbovics, *Phys. Rev. A* **66**, 012707 (2002).
- ⁷⁹M. Inokuti, *Rev. Mod. Phys.* **43**, 297 (1971).
- ⁸⁰Y.-K. Kim and M. E. Rudd, *Phys. Rev. A* **50**, 3954 (1994).
- ⁸¹K. Bartschat and D. H. Madison, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 5839 (1987).
- ⁸²J. Gao, D. H. Madison, and J. L. Peacher, *J. Chem. Phys.* **123**, 204314 (2005).
- ⁸³K. Bartschat and P. G. Burke, *J. Phys. B: At. Mol. Phys.* **20**, 3191 (1987).
- ⁸⁴I. Kanik, P. V. Johnson, M. B. Das, M. A. Khakoo, and S. S. Tayal, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **34**, 2647 (2001).
- ⁸⁵M. S. Pindzola and F. J. Robicheaux, *Phys. Rev. A* **61**, 052707 (2000).
- ⁸⁶I. Bray and A. T. Stelbovics, *Adv. At. Mol. Phys.* **35**, 209 (1995).
- ⁸⁷M. Baertschy, T. N. Rescigno, W. A. Isaacs, X. Li, and C. W. McCurdy, *Phys. Rev. A* **63**, 022712 (2001).
- ⁸⁸A. Bar-Shalom, M. Klapisch, and J. Oreg, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **71**, 169 (2001).
- ⁸⁹H. W. Drawin, in *Collision and Transport Cross-Sections*, EUR-CEA-FC 383 (Association EURATOM-CEA, Département de recherches sur la fusion contrôlée, 1966).
- ⁹⁰W. Lotz, *Z. Phys.* **216**, 241 (1968).
- ⁹¹L. Vriens and A. H. M. Smeets, *Phys. Rev. A* **22**, 940 (1980).
- ⁹²V. A. Bernshtam, Y. V. Ralchenko, and Y. Maron, *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **33**, 5025 (2000).
- ⁹³Y.-K. Kim, *Phys. Rev. A* **64**, 032713 (2001).
- ⁹⁴M. Kapper and J.-L. Cambier, *J. Appl. Phys.* **109**, 113308 (2011).
- ⁹⁵M. Kapper and J.-L. Cambier, *J. Appl. Phys.* **109**, 113309 (2011).
- ⁹⁶M. Panesi, T. E. Magin, A. Bourdon, A. Bultel, and O. Chazot, *J. Thermophys. Heat Transfer* **25**, 361 (2011).
- ⁹⁷A. Bultel, B. G. Chéron, A. Bourdon, O. Motapon, and I. F. Schneider, *Phys. Plasmas* **13**, 043502 (2006).
- ⁹⁸A. Gomes, A. Essoltani, and J. Bacri, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **43**, 471 (1990).
- ⁹⁹A. Hartgers, J. van Dijk, J. Jonkers, and J. A. M. van der Mullen, *Comput. Phys. Commun.* **135**, 199 (2001).
- ¹⁰⁰C. O. Laux, L. Pierrot, and R. J. Gessman, *Chem. Phys.* **398**, 46–55 (2012).
- ¹⁰¹J.-P. Sarrette, A. M. Gomes, J. Bacri, C. O. Laux, and C. H. Kruger, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer* **53**, 125 (1995).

- ¹⁰²Y. E. E. Gamal, M. A. Mahmoud, and H. A. A. El-Rahman, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **90**, 29 (2005).
- ¹⁰³V. Morel, A. Bultel, and B. G. Chéron, *Spectrochim. Acta B* **65**, 830 (2010).
- ¹⁰⁴A. Yanguas-Gil, J. Cotrino, and L. L. Alves, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, 1588 (2005).
- ¹⁰⁵S. Roy and B. P. Pandey, *Phys. Plasmas* **9**, 4052 (2002).
- ¹⁰⁶V. Morel, Ph.D. dissertation, Université de Rouen, 2011.
- ¹⁰⁷A. J. MacLeod, *J. Comput. Appl. Math.* **148**, 363 (2002).
- ¹⁰⁸H. Nussbaumer and P. J. Storey, *Astron. Astrophys.* **126**, 75 (1983).
- ¹⁰⁹H. Nussbaumer and P. J. Storey, *Astron. Astrophys. Suppl. Ser.* **56**, 293 (1984).
- ¹¹⁰M. S. Peters and E. J. Skorpinski, *J. Chem. Educ.* **42**, 329 (1965).
- ¹¹¹R. D. Taylor and A. W. Ali, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **35**, 213 (1986).
- ¹¹²J. W. Bond, K. M. Watson, and J. A. Welch, *Atomic Theory of Gas Dynamics* (Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1965).
- ¹¹³M. I. Hoffert and H. Lien, *Phys. Fluids* **10**, 1769 (1967).
- ¹¹⁴D. A. Benoy, J. A. M. van der Mullen, M. C. M. van de Sanden, B. van der Sijde, and D. C. Schram, *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **49**, 129 (1993).
- ¹¹⁵C. H. Chang and J. D. Ramshaw, *Phys. Plasmas* **1**, 3698 (1994).
- ¹¹⁶S. P. Fusselman and H. K. Yasuda, *Plasma Chem. Plasma Process.* **14**, 251 (1994).
- ¹¹⁷S. E. Selezneva, V. Sember, D. V. Gravelle, and M. I. Boulos, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 1338 (2002).
- ¹¹⁸I. Shimamura and T. Fujimoto, *Phys. Rev. A* **42**, 2346 (1990).
- ¹¹⁹M. Abramowitz and I. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* (Dover, New York, 1965).
- ¹²⁰G. George, G. Candler, and E. Pfender, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **31**, 2269 (1998).
- ¹²¹J. T. Howe and Y. S. Shaeffer, "Chemical relaxation behind strong normal shock waves in carbon dioxide including interdependent dissociation and ionization processes," NASA TN D-2131, 1964, (unpublished).
- ¹²²T. Gökcen, *J. Thermophys. Heat Transfer* **21**, 9 (2007).
- ¹²³M. G. Dunn, *AIAA J.* **9**, 2184 (1971).
- ¹²⁴G. Chernyi and S. A. Losev, "Problems of aerothermodynamics, radiation gasdynamics, heat and mass transfer for planet sample return missions," ISTC 1549-00, 2003, (unpublished).
- ¹²⁵M. G. Dunn and S. W. Kang, "Theoretical and experimental studies of reentry plasmas," NASA CR 2232, 1973, (unpublished).
- ¹²⁶R. N. Gupta, J. M. Yos, R. A. Thompson, and K. P. Lee, "A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11 species air model for chemical and thermal nonequilibrium calculations to 30000 K," NASA RP 1232, 1990, (unpublished).
- ¹²⁷L. A. Carlson and T. A. Gally, *J. Thermophys.* **5**, 9 (1991).
- ¹²⁸S. A. Losev, V. N. Makarov, and M. Y. Pogosbekyan, *Fluid Dyn.* **30**, 299 (1995).
- ¹²⁹C. Park, *AIAA J.* **7**, 1653 (1969).
- ¹³⁰C. Park, *AIAA J.* **6**, 2090 (1968).
- ¹³¹D. R. Bates, A. E. Kingston, and R. W. P. McWhirter, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **267**, 297 (1962).
- ¹³²L. M. Biberman, V. S. Vorob'ev, and Y. T. Yakubov, *Sov. Phys. Usp.* **15**, 375 (1973).
- ¹³³T. G. Owano, C. H. Kruger, and R. A. Beddini, *AIAA J.* **31**, 75 (1993).
- ¹³⁴J. Kuba, R. F. Smith, D. Benredjem, C. Möller, L. Upcraft, R. King, A. Klisnick, L. Drska, G. J. Pert, and J.-C. Gauthier, *J. Opt. Soc. Am. B* **20**, 208 (2003).
- ¹³⁵O. Motapon, M. Fifirig, A. Florescu, F.-O. Waffeu-Tamo, O. Crumeyrolle, G. Varin-Bréant, A. Bultel, P. Vervisch, J. Tennyson, and I. F. Schneider, *Plasma Sources Sci. Technol.* **15**, 23 (2006).
- ¹³⁶J. Annaloro, A. Bultel, and P. Omaly, "Proceedings of the 42nd thermophysics conference," AIAA Paper No. 2011-3954, 2011.

Bibliographie

- [1] Albritton D. L., Schmeltekopf A. L. et Zare R. N., *Potential energy curves for NO⁺*, J. Chem. Phys. **71**, 3271–3279, 1979. *page 278*
- [2] Alekseev G. Y., Levchenko A. V. et Bityurin V., *Flue gas cleaning by pulsed corona. Part II : Chemical kinetics and heat/mass transfer in NO/SO₂ removal*, Research Report EG/93 **673**, 1993. *page 74*
- [3] Alpher R. A. et White D. R., *Optical refractivity of high-temperature gases. I. Effects resulting from dissociation of diatomic gases*, Phys. Fluids **2**, 153–161, 1959. *pages 188, 189 et 190*
- [4] Anderson J., *Hypersonic and high temperature gas dynamics*, McGraw-Hill, New-York, 1989. *pages 13 et 14*
- [5] Annaloro J., Morel V., Bultel A. et Omaly P., *Global rate coefficients for ionization and recombination of carbon, nitrogen, oxygen, and argon*, Phys. Plasmas **19**, 073515, 2012. *page 222*
- [6] Appleton J. P., *Shock-tube study of the vibrational relaxation of nitrogen using vacuum-ultraviolet light absorption*, J. Chem. Phys. **47**, 3231–3240, 1967. *page 184*
- [7] Appleton J. P., Steinberg M. et Liquornik D. J., *Shock-tube study of nitrogen dissociation using vacuum-ultraviolet light absorption*, J. Chem. Phys. **48**, 599–608, 1968. *pages iii, 183 et 185*
- [8] Armenise I., Capitelli M., Colonna G. et Gorse C., *Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies*, J. Thermophys. Heat Transfer **106**, 397–405, 1996. *pages 39, 42, 158, 225 et 244*
- [9] Armenise I., Esposito F. et Capitelli M., *Dissociation-recombination models in hypersonic boundary layer flows*, Chem. Phys. **336**, 83–90, 2007. *pages 223, 233, 234, 235 et 236*
- [10] Babou Y., *Transferts radiatifs dans les plasmas de mélanges CO₂-N₂ : base de données spectroscopiques, étude expérimentale et application aux rentrées atmosphériques*, Thèse de doctorat, Laboratoire EM2C - Ecole Centrale Paris, 2007. *pages 274, 275 et 276*
- [11] Babou Y., Rivière P., Perrin M.-Y. et Soufiani A., *Spectroscopic data for the prediction of radiative transfer in CO₂-N₂ plasmas*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **110**, 89–108, 2009. *page 100*
- [12] Babu V. et Subramaniam V. V., *Numerical solutions to nozzle flows with vibrational nonequilibrium*, J. Thermophys. Heat Transfer **9**, 227–232, 1995. *page 159*
- [13] Bacri J., Lagreca M. et Medani A., *Composition of a quasi-homogeneous stationary nitrogen plasma at atmospheric pressure*, Physica B+C **113**, 403–418, 1982. *page 160*

- [14] Balat M., Czerniak M. et Badie J., *Thermal and chemical approaches for oxygen catalytic recombination evaluation on ceramic materials at high temperature*, Applied Surface Science **120**, 225–238, 1997. *page 23*
- [15] Bar-Shalom A., Klapisch M. et Oreg J., *HULLAC, an integrated computer package for atomic processes in plasmas*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **71**, 169–188, 2001. *page 222*
- [16] Bates D. R., Kingston A. E. et McWhirter R. W. P., *Recombination between electrons and atomic ions - I. Optically thin plasmas*, Proc. R. Soc. London Ser. A **267**, 297–312, 1962. *page 217*
- [17] Ben-Dor G. et Whitten B. T., *Interferometric techniques and data evaluation methods for the UTIAS 10 cm x 18 cm hypervelocity shock tube*, UTIAS-TN 208 (unpublished), March 1979. *pages 188, 189 et 190*
- [18] Benoy D. A., van der Mullen J. A. M., van de Sanden M. C. M., van der Sijde B. et Schram D. C., *Application of a hybrid collisional radiative model to recombining argon plasmas*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **49**, 129–139, 1993. *page 217*
- [19] Berrington K. A., Burke P. G. et Robb W. D., *The scattering of electrons by atomic nitrogen*, J. Phys. B **8**, 2500, 1975. *pages 67 et 158*
- [20] Bhadra K. et Ghosh A. S., *1s-3d excitation of atomic hydrogen by electron and proton impact*, Phys. Rev. Lett. **26**, 737–739, 1971. *page 52*
- [21] Biberman L. M., Vorob'ev V. S. et Yakubov Y. T., *Kinetics of impact-radiation ionization and recombination*, Sov. Phys. Usp. **15**, 375–394, 1973. *page 217*
- [22] Bilardo V., Korte J., Branscome D., Langan K., Dankhoff W., Fragola J., Dugal D., Gormley T., Hammond W., Hollopeter J. et Sweet R., *Seven key principles of program and project success : a best practices survey*, NASA/TM-2008-214692, 1–32, 2008. *page 9*
- [23] Billing G. D., *VV and VT rates in N₂-O₂ collisions*, Chem. Phys. **179**, 463–467, 1994. *pages 39, 40, 41 et 244*
- [24] Billing G. D. et Fidher E. R., *VV and VT rate coefficients in N₂ by a quantum-classical model*, Chem. Phys. **43**, 395–401, 1979. *pages 39 et 244*
- [25] Billing G. D. et Kolesnick R. E., *Vibrational relaxation of oxygen. State to state rate constants*, Chem. Phys. Lett. **200**, 382–386, 1992. *pages 40, 43 et 244*
- [26] Blauer J. A. et Nickerson G. R., *A survey of vibrational relaxation rate data for processes important to CO₂-N₂-H₂O infrared plume radiation*, AIAA Paper No. 74-536, 1974. *page 254*
- [27] Bond J. W., Watson K. M. et Welch J. A., *Atomic theory of gas dynamics*, Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Massachusetts, 1965. *page 214*
- [28] Bose D. et Candler G. V., *Thermal rate constants of the N₂+O→NO+N reaction using ab initio ³A and ³A potential energy surfaces*, J. Chem. Phys. **104**, 2825–2833, 1996. *pages 18, 71 et 72*
- [29] Bose D. et Candler G. V., *Thermal rate constants of the O₂+N→NO+O reaction based on the ³A and ³A potential-energy surfaces*, J. Chem. Phys. **107**, 6136–6145, 1997. *pages 18, 71 et 72*
- [30] Boubert P., Bultel A., Chéron B. et Vervisch P., *How CORIA's inductively-coupled plasma torches contribute to atmospheric entry researches*, J. Tech. Phys. **L 3**, 163–179, 2011. *pages 30 et 31*

- [31] Bourdon A., Teresiak Y. et Vervisch P., *Ionization and recombination rates of atomic oxygen in high-temperature air plasma flows*, Phys. Rev. E **57**, 4684–4692, 1998.
pages 80 et 217
- [32] Bourdon A. et Vervisch P., *Three-body recombination rate of atomic nitrogen in low-pressure plasma flows*, Phys. Rev. E **54**, 1888–1898, 1996. pages 80, 216 et 217
- [33] Bowen S. W. et Park C., *Computer study of nonequilibrium excitation in recombining nitrogen plasma nozzle flows*, AIAA Journal **9**, 493–499, 1971. page 159
- [34] Boyd I. D., *Analysis of vibration-dissociation-recombination processes behind strong shock waves of nitrogen*, Phys. Fluids A **4**, 178–185, 1992. page 159
- [35] Brown P. N., Byrne G. D. et Hindmarsh A. C., *VODE : A variable-coefficient ODE solver*, SIAM J. Sci. Stat. Comput. **10**, 1038–1051, 1989. pages 108 et 156
- [36] Bruna P. J. et Wright J. S., *Theoretical study of the transition probabilities of the double-excited states $E^1\Sigma_g^+$ of C_2 and $2^2\Sigma_g^+$ of C_2^+* , J. Phys. Chem. **96**, 1630–1640, 1992. page 274
- [37] Brunger M. J. et Buckman S. J., *Electron-molecule scattering cross-sections. I. Experimental techniques and data for diatomic molecules*, Phys. Rep. **357**, 215–458, 2002. pages 56 et 92
- [38] Bultel A., Chéron B. G., Bourdon A., Motapon O. et Schneider I. F., *Collisional-radiative model in air for earth re-entry problems*, Phys. Plasmas **13**, 043502, 2006. pages 37, 67, 123, 124 et 158
- [39] Bultel A., Chéron B. et Vervisch P., *Measurement of the ground state and metastable atomic nitrogen number density in a low pressure plasma jet*, Plasma Sources Sci. Technol. **4**, 597–605, 1995. page 28
- [40] Bultel A., van Ootegem B., Bourdon A. et Vervisch P., *Influence of Ar_2^+ in an argon collisional-radiative model*, Phys. Rev. E **65**, 046406, 2002. pages 37 et 217
- [41] Byron S., *Shock-tube measurement of the rate of dissociation of nitrogen*, J. Chem. Phys. **44**, 1378–1388, 1966. pages iii, 183, 187 et 188
- [42] Capitelli M., Armenise I. et Gorse C., *State-to-state approach in the kinetics of Air components under re-entry conditions*, J. Thermophys. Heat Transfer **11**, 570–578, 1997. pages 40, 41, 43, 225 et 244
- [43] Capitelli M., Colonna G., Giordano D., Marraffa L., Casavola A., Minelli P., Paganino D., Pietanza L. D. et Taccogna F., *Tables of internal partition functions and thermodynamic properties of high-temperature Mars-atmosphere species from 50 K to 50000 K*, ESA STR-246, 2005. pages 103, 104, 277 et 278
- [44] Capitelli M., Ferreira C. M., Gordiets B. F. et Osipov A. I., *Plasma kinetics in atmospheric gases*, Springer, 2000. pages 16, 40, 54, 55, 58, 60, 65, 70, 72, 74, 85, 86, 87 et 158
- [45] Carlson L. A. et Gally T. A., *Effect of electron temperature and impact ionization on martian return AOTV flowfields*, J. Thermophysics **5**, 9–20, 1991. pages 216 et 217
- [46] Cary B., *Shock-tube study of the thermal dissociation of nitrogen*, Phys. Fluids **8**, 26–35, 1965. pages iii, 183, 187, 188 et 189
- [47] Cauchon D. L., *Radiative Heating Results from the FIRE II Flight Experiment at a Reentry Velocity of 11.4 Kilometers per Second*, IASA TM X-1402 (unpublished), July 1967. page 20

- [48] Chauveau S., *Constitution de bases de données spectroscopiques relatives à un plasma d'air. Application au calcul de transfert radiatif*, Thèse de doctorat, Laboratoire EM2C - Ecole Centrale Paris, 2001. pages 79, 158, 234, 277, 278 et 279
- [49] Chauveau S. M., Kelley J. D., Laux C. O. et Kruger C. H., *Vibrationally specific modeling of nonequilibrium effects in air plasmas*, AIAA 2003-0137, 2003. page 56
- [50] Chernyi G. G. et Losev S. A., *Development of thermal protection systems for interplanetary flight*, Final Technical Report of ISTC No 036-96, 1999. page 98
- [51] Chernyi G. G. et Losev S. A., *Problems of aerothermodynamics, radiation gasdynamics, heat and mass transfer for planet sample return missions*, ISTC 1549-00 (unpublished), June 2003. pages 216 et 217
- [52] Chéron B., Robin L. et Vervisch P., *Parietal heat flux measurement in a nitrogen plasma jet*, Meas. Sci. Technol. **3**, 58, 1992. page 31
- [53] Chikhaoui A., Nagnibeda E. A., Kustova E. V. et Alexandrova T. Y., *Modeling of dissociation-recombination in nozzles using strongly non-equilibrium vibrational distributions*, Chem. Phys. **263**, 111–126, 2001. page 159
- [54] Chiroux de Gavelle de Roany A., Flament C., Rich J. W. et Subramaniam V. V., *Strong vibrational nonequilibrium in supersonic nozzle flows*, AIAA Journal **31**, 119–128, 1993. pages 41, 43, 86, 87 et 159
- [55] Colonna G. et Capitelli M., *Self-consistent model of chemical, vibrational, electron kinetics in nozzle expansion*, J. Thermophys. Heat Transfer **15**, 308–316, 2001. page 159
- [56] Colonna G., Pietanza L., D'ammando G. et Capitelli M., *Self-consistent coupling of chemical, electron and radiation models for shock wave in Jupiter atmosphere*, AIP Conf. Proc. **1501**, 1400–1407, 2012. page 32
- [57] Dec J. et Braun R., *An approximate ablative thermal protection system sizing tool for entry system design*, Proc. 44th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit, Reno, Nevada, USA, 2006. page 25
- [58] Desideri J., Glinsky N. et Hettena E., *Hypersonic reactive flow computations*, Computers & Fluids **18**, 151–182, 1990. page 16
- [59] Doroshenko V., Kudryavtsev N. et Smetanin V., *Equilibrium of internal degrees of freedom of molecules and atoms in hypersonic flight in upper atmosphere*, Teplofiz. Vyz. Temp. **29**, 1013–1027, 1991. page 23
- [60] Drawin H. W., *Collision and transport cross-sections*, DPh-PFC/SRFC **383**, 1966. pages 67, 96, 158 et 199
- [61] Drawin H. W., *Influence of atom-atom collisions on the collisional-radiative ionization and recombination coefficients of hydrogen plasmas*, Z. Phys. **225**, 483–493, 1969. page 52
- [62] Drawin H. et Emard F., *Atom-atom excitation and ionization in shock waves of the noble gases*, Phys. Lett. **43A**, 333–335, 1973. page 19
- [63] Dunn M. G., *Measurement of $C^+ + e^- + e^-$ and $CO^+ + e^-$ recombination in carbon monoxide flows*, AIAA Journal **9**, 2184–2191, 1971. page 216
- [64] Dunn M. G. et Kang S. W., *Theoretical and experimental studies of reentry plasmas*, NASA CR 2232 (unpublished), April 1973. pages 31, 74, 216, 217, 238, 239, 245, 247 et 248

- [65] Ebrahim N. A. et Sandeman R. J., *Interferometric studies of carbon dioxide dissociation in a free-piston shock tube*, J. Chem. Phys. **65**, 3446–3453, 1976. page 258
- [66] Esposito F., Armenise I. et Capitelli M., *N_2 -N state to state vibrational-relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations*, Chem. Phys. **331**, 1–8, 2006. pages 41, 44, 48, 158, 225, 239 et 244
- [67] Esposito F., Armenise I., Capitta G. et Capitelli M., *O_2 -O state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations*, Chem. Phys. **351**, 91–98, 2008. pages 41, 44, 48, 223, 225, 233, 234, 236, 237, 239 et 244
- [68] Faletic R., Houwing A. F. P. et Boyce R. R., *Tomographic reconstruction of shock layer flows*, Shock Waves **17**, 153–170, 2007. page 189
- [69] Freund R. S., Wetzel R. C. et Shul R. J., *Measurements of electron-impact-ionization cross sections of N_2 , CO, CO_2 , CS, S_2 , CS_2 , and metastable N_2* , Phys. Rev. A **41**, 5861–5868, 1990. page 93
- [70] Fridman A., *Plasma chemistry*, Cambridge University Press, 2008. page 88
- [71] Fritzsche B., Klinkrad H., Kashkovsky A. et Grinberg E., *Spacecraft disintegration during uncontrolled atmospheric re-entry*, Acta Astronautica **47**, 513–522, 2000. page 9
- [72] Garstang R. H., *Forbidden transitions, Atomic and Molecular Processes*, ed. D.R. Bates, Academic Press, New York, 1962. page 21
- [73] Gilmore F. R., *Potential energy curves for N_2 , NO, O_2 and corresponding ions*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **5**, 369–390, 1965. page 278
- [74] Gökçen T., *N_2 -CH₄-Ar chemical kinetic model for simulations of titan atmospheric entry*, J. Thermophys. Heat Transfer **21**, 9–18, 2007. page 216
- [75] Gorelov V. A., Gladyshev M. K., Kireev A. Y., Tchebureev V. G. et Shilenkov S. V., *Nonequilibrium ionization and radiation behind shock wave in martian atmosphere*, Proceedings of the 3rd European Symposium on Aerothermodynamics for space vehicles - European Space Agency **426**, 429–436, 1998. pages 94 et 97
- [76] Gorelov V., Gladyshev M., Kireev A., Tchebureev V. et Shilenkov S., *Nonequilibrium ionization and radiation behind shock wave in Martian atmosphere*, Proc. 3rd European Symposium Aerothermodynamics for space vehicles, 1998. page 15
- [77] Griem H. R., *High-density corrections in plasma spectroscopy*, Phys. Rev. **128**, 997–1003, 1962. pages 38 et 84
- [78] Gryzinski M., *Classical theory of electronic and ionic inelastic collisions*, Phys. Rev. **115**, 374–383, 1959. pages 216 et 217
- [79] Gupta R. N., Yos J. M., Thompson R. A. et Lee K. P., *A review of reaction rates and thermodynamic and transport properties for an 11 species air model for chemical and thermal nonequilibrium calculations to 30000 K*, NASA RP 1232 (unpublished), August 1990. pages 31, 216, 217 et 238
- [80] Hanson R. K. et Baganoff D., *Shock-tube study of nitrogen dissociation rates using pressure measurements*, AIAA Journal **10**, 211–215, 1972. pages iii, 183, 191, 192 et 193
- [81] Hash D., Olejniczak J., Wright M., Prabhu D., Pulsonetti M., Hollis B., Gnoffo P., Barnhardt M., Nompelis I. et Candler G., *FIRE II calculations for hypersonic nonequilibrium aerothermodynamics code verification : DPLR, LAURA and US3D*, AIAA Paper no. 2007-605, 2007. page 19

- [82] Henry R. J. W., *Photoionization cross-sections for atoms and ions of carbon, nitrogen, oxygen and neon*, *Astrophys. J.* **161**, 1153–1155, 1970. page 80
- [83] Hibbert A., Dourneuf M. L. et Lan V. K., *Atomic polarizabilities and polarized pseudo-states in the multi-configurational approach II. First row atoms and ions*, *J. Phys. B : Atom. Molec. Phys.* **10**, 1015–1025, 1977. pages 188, 189 et 190
- [84] Hirschfelder J., Curtiss C. et Bird R., *Molecular theory of gases and liquids*, Wiley & Sons, New York, 1959. page 22
- [85] Hoffert M. I. et Lien H., *Quasi-one-dimensional nonequilibrium gas dynamics of partially ionized two-temperature Argon*, *Phys. Fluids* **10**, 1769–1777, 1967. pages 211 et 214
- [86] Holstein T., *Imprisonment of resonance radiation in gases*, *Phys. Rev.* **72**, 1212–1233, 1947. page 79
- [87] Howe J. T. et Shaeffer Y. S., *Chemical relaxation behind strong normal shock waves in carbon dioxide including interdependent dissociation and ionization processes*, NASA TN D-2131 (unpublished), February 1964. pages 216 et 217
- [88] Huber K. P. et Herzberg G., *Molecular spectra and molecular structure - IV. Constants of diatomic molecules*, Van Nostrand Reinhold Company, New York, 1979. pages 234, 235, 236, 237, 274, 275, 276, 277, 278 et 279
- [89] Itikawa Y., *Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **35**, 31–53, 2006. page 158
- [90] Itikawa Y., *Cross sections for electron collisions with oxygen molecules*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **38**, 1–20, 2009. page 56
- [91] Itikawa Y. et Ichimura A., *Cross sections for collisions of electrons and photons with atomic oxygen*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **19**, 637–651, 1990. page 67
- [92] Kewley D. J. et Hornung H. G., *Free-piston shock-tube study of nitrogen dissociation*, *Chem. Phys. Lett.* **25**, 531–536, 1974. pages iii, 183, 189 et 190
- [93] Kharitonov A. I., Khoroshka K. S. et Shkadova V. P., *Temperature dependence of air refraction at high temperatures*, *Tzvestiya Akademii Nauk SSSR* **5**, 851–853, 1974. pages 188, 189 et 190
- [94] Kim Y. K. et Desclaux J. P., *Ionization of carbon, nitrogen and oxygen by electron impact*, *Phys. Rev. A* **66**, 012708, 2002. pages 67 et 158
- [95] Koschak R., Arlt R. et Rendtel J., *Global analysis of the 1991 and 1992 Perseids*, *WGN* **21** *4*, 152–167, 1993. page 9
- [96] Kossyi I. A., Kostinsky A. Y., Matveyev A. A. et Silakov V. P., *Kinetic scheme of the non-equilibrium discharge in nitrogen-oxygen mixtures*, *Plasma Sources Sci. Technol.* **1**, 207–220, 1992. pages 54, 70, 72, 74 et 158
- [97] Krivonosova O. E., Losev S. A., Nalivaiko V. P., Mukoseev Y. K. et Shatalov O. P., *Recommended data on rate constants of chemical reactions between molecules consisting of N and O atoms*, *Plasma Chemistry* **14**, 3–31, 1987. pages 239 et 248
- [98] Krupenie P. H., *The band spectrum of carbon monoxide*, National Standard Reference Data Series - No. NSRDS-NBS-5, 1966. page 276
- [99] Krupenie P. H., *The spectrum of molecular Oxygen*, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **1**, 423–534, 1972. page 279

- [100] Kustova E. et Nagnibeda E. A., *On a correct description of a multi-temperature dissociating CO₂ flow*, Chem. Phys. **321**, 293–310, 2006. *pages 251 et 253*
- [101] Kustova E., Nagnibeda E. A., Alexandrova T. Y. et Chikhaoui A., *On the non-equilibrium kinetics and heat transfer in nozzle flows*, Chem. Phys. **276**, 139–154, 2002. *page 159*
- [102] Labaste V. et Mignot Y., *EADS Launch Vehicles main achievements for planetary exploration missions*, Proc. 4th European Workshop Hot structures and thermal protection systems for space vehicles, Palermo, Italy, 2003. *page 26*
- [103] Lamet J. M., *Transferts radiatifs dans les écoulements hypersoniques de rentrée atmosphérique terrestre*, Thèse de doctorat, Laboratoire EM2C - Ecole Centrale Paris, 2009. *pages 20, 21, 107, 109, 116, 145 et 181*
- [104] Laporta V. et Bruno D., *Electron-vibration energy exchange models in nitrogen-containing plasma flows*, J. Chem. Phys. **138**, 104319, 2013. *page 44*
- [105] Laporta V., Cassidy C. M., Tennyson J. et Celiberto R., *Electron-impact resonant vibration excitation cross sections and rate coefficients for carbon monoxide*, Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 045005, 2012. *page 87*
- [106] Laporta V., Celiberto R. et Tennyson J., *Resonant vibrational-excitation cross sections and rate constants for low-energy electron scattering by molecular oxygen*, Plasma Sources Sci. Technol. **22**, 025001, 2013. *page 44*
- [107] Laporta V., Celiberto R. et Wadehra J. M., *Theoretical vibrational-excitation cross sections and rate coefficients for electron-impact resonant collisions involving rovibrationally excited N₂ and NO molecules*, Plasma Sources Sci. Technol. **21**, 055018, 2012. *pages 44 et 158*
- [108] Laub B. et Venkatapathy E., *Thermal protection system technology and facility needs for demanding future planetary missions*, Proc. Int. Workshop Planetary Probe Atmospheric Entry and Descent Trajectory Analysis and Science, Lisbon, Portugal, 2003. *page 25*
- [109] Laux C. O., Pierrot L. et Gessman R. J., *State-to-state modeling of a recombining nitrogen plasma experiment*, Chem. Phys. **398**, 46–55, 2012. *page 56*
- [110] Lawley K., *Dispersion and polarization forces associated with the ion-par states of diatomic molecules*, Chemical Physics **127**, 363–371, 1998. *page 17*
- [111] Le Roy R. J., Huang Y. et Jary C., *An accurate analytic potential function for ground-state N₂ from a direct-potential-fit of spectroscopic data*, J. Chem. Phys. **125**, 164310, 2006. *pages 234, 235 et 236*
- [112] Lecointre J., Belic D. S., Cherkani-Hassani H., Jureta J. J. et Defrance P., *A crossed-beam experiment for electron impact ionization and dissociation of molecular ions : its application to CO⁺*, J. Phys. B **39**, 3275–3297, 2006. *page 95*
- [113] Li C. Y., Qu Y. Z. et Wang J. G., *State-selective radiative recombination cross sections of argon ions*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer. **113**, 1920–1927, 2012. *page 80*
- [114] Lino da Silva M., *Simulation des propriétés radiatives du plasma entourant un véhicule traversant une atmosphère planétaire à vitesse hypersonique - Application à la planète Mars*, Thèse de doctorat, Laboratoire ICARE - Université d'Orléans, 2004. *pages 100 et 274*

- [115] Lino da Silva M., Guerra V. et Loureiro J., *State-resolved dissociation rates for extremely nonequilibrium atmospheric entries*, J. Thermophys. Heat Transfer **21**, 40–49, 2007.
pages 18, 47, 239 et 244
- [116] Lino da Silva M., Guerra V., Loureiro J. et Sá P. A., *Vibrational distributions in N₂ with an improved calculation of energy levels unsing the RKR method*, Chem. Phys. **348**, 187–194, 2008.
pages 234, 235 et 236
- [117] Liu J. et Tiwari S. N., *Radiative heat transfer effects in chemically reacting nozzle flows*, J. Thermophys. Heat Transfer **10**, 436–444, 1996.
page 159
- [118] Lofthus A. et Krupenie P. H., *The spectrum of molecular Nitrogen*, J. Phys. Chem. Ref. Data **6**, 113–307, 1977.
page 277
- [119] Losev S. A., Makarov V. N. et Pogosbekyan M. Y., *Model of the physico-chemical kinetics behind the front of a very intense shock wave in air*, Fluid Dyn. **30**, 299–309, 1995.
pages 74, 216, 239, 247 et 248
- [120] Lotz W., *Electron-impact ionization cross-sections and ionization rate coefficients for atoms ans ions from Hydrogen to Calcium*, Z. Phys. **216**, 241–247, 1968.
pages 65 et 158
- [121] Macheret S. O. et Adamovich I. V., *Semiclassical modeling of state-specific dissociation rates in diatomic gases*, J. Chem. Phys. **113**, 7351, 2000.
pages 47, 238, 239 et 244
- [122] Maier J. P. et Rösslein M., *The $\tilde{B}^4\Sigma_u^-$ - $\tilde{X}^4\Sigma_g^-$ electronic spectrum of C₂⁺*, J. Chem. Phys. **88**, 4614–4620, 1988.
page 274
- [123] Makarov V. N., *Determination of the mechanism of physicochemical processes in high-temperature air*, J. Appl. Mech. Tech. Phys. **37**, 206–217, 1996.
page 239
- [124] McKenzie R. L., *An estimate of the chemical kinetics behind normal shock waves in mixtures of carbon dioxide and nitrogen for conditions typical of Mars entry*, NASA-TN-D-3287, 1966.
pages 18 et 258
- [125] Medard L., *L'œuvre scientifique de Paul Vieille (1854 - 1934)*, Revue d'histoire des sciences **47**, 381–404, 1994.
page 27
- [126] Meese E. et Norstrud H., *Simulation of convective heat flux and heat penetration for a spacecraft at re-entry*, Aerospace Science and Technology **6**, 185–194, 2002.
page 11
- [127] Mitchell J. B. A., *The dissociative recombination of molecular ions*, Phys. Rep. **186**, 215–248, 1990.
page 99
- [128] Morel V., *Dynamique de la création d'un plasma d'aluminium induit par laser : Elaboration et validation d'un modèle collisionnel-radiatif*, Thèse de doctorat, Laboratoire CORIA - Université de Rouen, 2011.
page 68
- [129] Moss J. et Simmonds A., *Galileo probe forebody flowfield predictions during Jupiter entry*, AIAA Paper no. 82-0874, 1982.
page 25
- [130] Motapon O., Fifirig M., Florecu A., Tamo F. O. W., Crumeyrolle O., Varin-Bréant G., Bultel A., Vervisch P., Tennyson J. et Schneider I. F., *Reactive collisions between electrons and NO⁺ ions : rate coefficient computations and relevance for the air plasma kinetics*, Plasma Sources Sci. Technol. **15**, 23–32, 2006.
page 74
- [131] Nagamatsu H. et Sheer R. E., *Vibrational relaxation and recombination of nitrogen and air in hypersonic nozzle flows*, AIAA Journal **3**, 1386–1391, 1965.
page 159

- [132] Nelson H. F., Park C. et Whiting E. E., *Titan atmospheric composition by hypervelocity shock-layer analysis*, J. Thermophysics **5**, 157–165, 1991. pages 216 et 217
- [133] Nicholls R. et Stewart A., *Allowed transitions, Atomic and Molecular Processes*, ed. D.R. Bates, Academic Press, New York, 1962. page 21
- [134] Nishida M., Abe K. et Kihara H., *Numerical and experimental studies of an arc-heated nonequilibrium nozzle flow*, J. of Thermal Sciences **12**, 289–293, 2003. page 19
- [135] Nompelis I. et Candler G. V., *Investigation of hypersonic double-cone flow experiments at high enthalpy in the LENS facility*, AIAA 2007-203, 2007. page 159
- [136] Nussbaumer H. et Storey P. J., *Dielectronic recombination at low temperatures. II. Recombination coefficients for lines of C, N, O.*, Astron. Astrophys. Suppl. Ser. **56**, 293–312, 1984. pages 81 et 100
- [137] Okada K. et Iwata S., *Accurate potential energy and transition dipole moment curves for several electronic states of CO⁺*, J. Chem. Phys. **112**, 1804–1808, 2000. page 276
- [138] Olszewski R., Woliński P. et Zubek M., *Excitation of carbon monoxide by electron impact in the 8-17 eV energy range*, Chem. Phys. Lett. **297**, 537–542, 1998. page 92
- [139] Owano T. G., Kruger C. H. et Beddini R. A., *Electron-ion three-body recombination coefficient of argon*, AIAA Journal **31**, 75–82, 1993. page 217
- [140] Padellec A. L., Mitchell J. B. A., Al-Khalili A., Danared H., Kallberg A., Larson A., Rosén S., af Ugglas M., Vikor L. et Larsson M., *Storage ring measurements of the dissociative recombination and excitation of the cyanogen ion CN⁺(X¹Σ⁺ and a³Π, v=0)*, J. Chem. Phys. **110**, 478056, 1999. page 99
- [141] Park C., *Measurement of ionic recombination rate of nitrogen*, AIAA Journal **6**, 2090–2094, 1968. page 216
- [142] Park C., *Collisional ionization and recombination rates of atomic nitrogen*, AIAA Journal **7**, 1653–1654, 1969. page 216
- [143] Park C., *Assessment of a two-temperature kinetic model for dissociating and weakly ionizing nitrogen*, J. Thermophysics **2**, 8–16, 1988. pages 65 et 158
- [144] Park C., *Nonequilibrium hypersonic aerothermodynamics*, John Wiley & Sons, New York, 1990. pages 216 et 217
- [145] Park C., *Rate parameters for electronic excitation of diatomic molecules - 1. Electron-impact processes*, AIAA 2008-1206, 2008. pages 58, 59, 64, 93 et 95
- [146] Park C., *Rate parameters for electronic excitation of diatomic molecules - II. Heavy particle-impact processes*, AIAA 2008-1446, 2008. pages 54, 55, 62, 89, 90 et 94
- [147] Park C., Howe J. T., Jaffe R. L. et Candler G. V., *Review of chemical-kinetic problems of future NASA missions, II : mars entries*, J. Thermophys. Heat Transfer **8**, 9–23, 1994. pages 31, 74, 88, 116, 125, 134, 216, 238, 239, 245, 247, 248 et 258
- [148] Park C. et Lee S. H., *Validation of multitemperature nozzle flow code*, J. Thermophys. Heat Transfer **9**, 9–16, 1995. pages 159 et 160
- [149] Park J. T., Schoonover D. R. et York G. W., *Cross section for excitation of the fourth positive band system in carbon monoxide by 20-120 keV protons*, Phys. Rev. A **2**, 2304–2308, 1970. page 52
- [150] Peters M. S. et Skorpinski E. J., *Definition of variable-volume and constant-volume reaction rates*, J. Chem. Educ. **42**, 329–332, 1965. pages 107 et 200

- [151] Peterson J. R., Padellec A. L., Danarad H., Dunn G. H., Larsson M., Larson A., Peverall R., Strömholm C., Rosén S., af Uggla M. et van der Zande W. J., *Dissociative recombination and excitation of N_2^+ : Cross sections and product branching ratios*, J. Chem. Phys. **108**, 1978–1988, 1998. *pages 74 et 158*
- [152] Peterson K. A., *Accurate multireference configuration interaction calculations on the lowest $^1\Sigma^+$ and $^3\Pi$ electronic states of C_2 , CN^+ , BN , BO^+* , J. Chem. Phys. **102**, 262–277, 1995. *page 275*
- [153] Petrongolo C., Bruna P. J. et Peyerimhoff S. D., *Theoretical prediction of the potential curves for the lowest-lying states of the C_2^+ molecular ion*, J. Chem. Phys. **74**, 4594–4602, 1981. *page 274*
- [154] Peverall R., Rosén S., Peterson J. R., Larsson M., Al-Khalili A., Viktor L., Semaniak J., Bobbenkamp R., Padellec A. L., Maurellis A. N. et van der Zande W. J., *Dissociative recombination and excitation of N_2^+ : Cross sections and product branching ratios*, J. Chem. Phys. **114**, 6679–6689, 2001. *page 74*
- [155] Polák R. et Fišer J., *Multireference CI calculation of nuclear quadrupole coupling constants of CN^+ and CN^- : rovibrational dependence*, Spectrochim. Acta, Part A **58**, 2029–2041, 2002. *page 275*
- [156] Poncy J., Lebleu D., Arfi P. et Schipper A., *Entry descent and landing systems for future missions*, Acta Astronautica **67**, 173–179, 2010. *page 25*
- [157] Ralchenko Y., Janev R. K., Kato T., Fursa D. V., Bray I. et de Heer F. J., *Electron-impact excitation and ionization cross sections for ground state and excited helium atoms*, At. Data Nucl. Data Tables **94**, 603–622, 2008. *page 56*
- [158] Riahi R., Teulet P., Jaïdane N. et Gleizes A., *Cross section and rate coefficient calculations for electron impact excitation of the $a^3\Pi$, $a^3\Sigma^+$, $d^3\Delta$, $e^3\Sigma^-$, $I^1\Sigma^+$ and $D^1\Delta$ states of CO*, Eur. Phys. J. D **56**, 67–72, 2010. *page 92*
- [159] Ristić M. M., Vojnović M., Poparić G. B. et Belić D. S., *Rate coefficients for electron impact excitation of the $a^3\Pi$ state of CO*, Chem. Phys. **405**, 16–21, 2012. *page 56*
- [160] Rond C., *Etude expérimentale et numérique de la cinétique chimique et radiative hors d'équilibre à l'aval d'une onde de choc stationnaire*, Thèse de doctorat, Université de Provence, France, 2006. *page 27*
- [161] Rosén S., Peverall P., Larsson M., Padellec A. L., Semaniak J., Larson A., Strömholm C., van der Zande W. J., Danared H. et Dunn G. H., *Absolute cross sections and final-state distributions for dissociative recombination and excitation of $CO^+(v=0)$* , Phys. Rev. A **57**, 4462–4471, 1998. *page 99*
- [162] Ruffin S. M., *Prediction of vibrational relaxation in hypersonic expanding flows - Part 2 : Results*, J. Thermophys. Heat Transfer **9**, 438–445, 1995. *page 161*
- [163] Sagnier P. et Marraffa L., *Parametric study of thermal and chemical nonequilibrium nozzle flow*, AIAA Journal **29**, 334–343, 1991. *pages 159 et 160*
- [164] Schwartz R. N., Slawsky Z. et Herzfeld K. F., *Calculation of vibrational relaxation times in gases*, J. Chem. Phys. **20**, 1591–1599, 1952. *page 254*
- [165] Sharma S. P., Ruffin S. M., Gillespie W. D. et Meyer S. A., *Validation of multitemperature nozzle flow code*, J. Thermophys. Heat Transfer **7**, 697–703, 1993. *page 160*
- [166] Shatalov O. P., *Recommended data on rate constants of physical and chemical processes in N-O atoms systems*, Moscow State University - Russia, Institute of Mechanics, Avogadro Center., 1987. *pages 239, 247 et 248*

- [167] Shinn J., Moss J. et Simmonds A., *Viscous shock layer heating analysis for the shuttle windward symmetry plane with surface catalytic recombination rates, Entry vehicle heating and thermal protection system : space shuttle, solar starprobe, Jupiter Galileo probe*, ed. P.E. Bauer and H.E. Collicot, vol. 85 of the AIAA Progress in Astronautics and Aeronautics Series, 1983. *pages 23 et 24*
- [168] Starik A. M., Titova N. S. et Arsentiev I. V., *Comprehension analysis of the effect of atomic and molecular metastable state excitation on air plasma composition behind strong shock waves*, Plasma Sources Sci. Technol. **19**, 015007, 2010. *pages 40, 42, 43, 55, 65, 70 et 158*
- [169] Surzhikov S. T., *Electronic excitation in Air and Carbon Dioxide Gas*, RTO-EN-AVT-162, 2009. *page 90*
- [170] Tashkun S. A., Perevalov V. I., Teffo J. L., Rothman L. S. et Tyuterev V. G., *Global fitting of $^{12}C^{16}O_2$ vibrational-rotational line positions using the effective hamiltonian approach*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **60**, 785–801, 1998. *page 261*
- [171] Tawara H. et Kato M., *Electron impact ionization data for atoms and ions -up-dated in 1998-*, NIFS Data Series **51**, 1–256, 1999. *page 67*
- [172] Taylor R. L. et Bitterman S., *Survey of vibrational relaxation data for processes important in the CO_2-N_2 laser system*, Rev. Mod. Phys. **41**, 26–47, 1969. *pages 252 et 253*
- [173] Teulet P., Surette J. P. et Gomes A. M., *Calculation of electron impact inelastic cross sections and rate coefficients for diatomic molecules. Application to air molecules*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **62**, 549–569, 1999. *pages 58, 59, 60, 61, 64 et 158*
- [174] Teulet P., Surette J. P. et Gomes A. M., *Collisional-radiative modelling of one- and two-temperature air and air-sodium plasmas at atmospheric pressure with temperatures of 2000-12000 K*, J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transfer **70**, 159–187, 2001. *pages 70 et 74*
- [175] Thivet F., *Modélisation et calcul d'écoulements hypersoniques en déséquilibre chimique et thermodynamique*, Thèse de doctorat, Laboratoire EM2C - Ecole Centrale Paris, 1992. *page 123*
- [176] Torkar K., Beran D., Friedrich M. et Lal S., *Measurement of nitric oxide and related parameters in the equatorial mesosphere and lower thermosphere*, Plan. Space Sci. **10**, 1169–1178, 1985. *page 110*
- [177] http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/levels_form.html. *pages 37, 79, 83, 100, 103, 158 et 197*
- [178] www.udfa.net. *pages 97, 98 et 99*
- [179] Van Vroonhoven M. C. G. N. et Groenenboom G. C., *Photodissociation of O_2 in the Herzberg continuum. I. Ab initio calculation of potential energy curves and properties*, J. Chem. Phys. **116**, 1954–1964, 2002. *page 279*
- [180] Vlček J., *A collisional-radiative model applicable to argon discharges over a wide range of conditions. I : Formulation and basic data*, J. Phys. D : Appl. Phys. **22**, 623–631, 1989. *pages 212 et 217*
- [181] Walpot L., Simeonides G., Muylaert J. et Bakker P., *High enthalpy nozzle flow sensitivity study and effects on heat transfer*, Shock waves **6**, 197–204, 1996. *pages 159 et 160*

- [182] Wang R., Zhu Z. H. et Yang C. L., *Study on the analytical potential energy function for C_2 , C_2^+ and C_2^-* , J. Mol. Struct. THEOCHEM **571**, 133–138, 2001. *page 274*
- [183] Wettlaufer D. E. et Glass I. I., *Specific refractivities of atomic nitrogen and oxygen*, Phys. Fluids **15**, 2065–2066, 1972. *pages 188, 189 et 190*
- [184] Williams S., Curry D., Char D. et Pham V., *Ablation analysis of the shuttle orbiter oxidation protected reinforced carbon-carbon*, J. Thermophys. Heat Transfer **9**, 478–485, 1995. *page 25*
- [185] Zalgin G. N., Kozlov P. V., Kuznetsova L. A., Losev S. A., Makarov V. N., Romanenko Y. V. et Surzhikov S. T., *Radiation excited by shock waves in a CO_2 - N_2 -Ar mixture : experiment and theory*, Tech. Phys. **46**, 654–661, 2001. *pages 90, 91, 92 et 93*