



Modèles collisionnels-radiatifs et simulation DSMC appliqués à l'étude des régimes transitionnels.

Julien Amorosetti

► To cite this version:

Julien Amorosetti. Modèles collisionnels-radiatifs et simulation DSMC appliqués à l'étude des régimes transitionnels.. Mécanique des fluides [physics.class-ph]. Normandie Université, 2021. Français.
NNT : 2021NORMR025 . tel-03330564

HAL Id: tel-03330564

<https://theses.hal.science/tel-03330564>

Submitted on 1 Sep 2021

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.

THÈSE

Pour obtenir le diplôme de doctorat

Spécialité PHYSIQUE

Préparée au sein de l'Université de Rouen Normandie

**Modèles collisionnels-radiatifs et simulation DSMC appliqués à
l'étude des régimes transitionnels.**

**Présentée et soutenue par
Julien AMOROSETTI**

**Thèse soutenue le 14/06/2021
devant le jury composé de**

Mme ANNE BOURDON	DIRECTEUR DE RECHERCHE, Ecole Centrale SUPELEC Chatenay Malabry	Rapporteur du jury
Mme VIVIANA LAGO	INGENIEUR DE RECHERCHE (RECHERCHE CNRS), CNRS ORLEANS	Rapporteur du jury
Mme MARIE-CLAUDE DRUGUET	CHARGE DE RECHERCHE, IUSTI MARSEILLE UNIVERSITE AIX MARSEILLE	Membre du jury
Mme MARTIN-GRAUR IRINA	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, IUSTI MARSEILLE UNIVERSITE AIX MARSEILLE	Membre du jury
M. THIERRY MAGIN	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, Institute Von Karman	Membre du jury
M. JEAN-LUC VERANT	INGENIEUR, Office Nat. Etudes & Recherche en Aérospace	Membre du jury
M. ABDELLAH HADJADJ	PROFESSEUR DES UNIVERSITES, INSA DE ROUEN NORMANDIE	Président du jury
M. ARNAUD BULTEL	MAITRE DE CONFERENCES, Université de Rouen Normandie	Directeur de thèse

**Thèse dirigée par ARNAUD BULTEL, COMPLEXE DE RECHERCHE
INTERPROFESSIONNEL EN AEROTHERMOCHIMIE**

Remerciements

Le présent mémoire est l'aboutissement de trois années consacrées à l'étude d'un sujet passionnant, l'aérodynamique des écoulements hypersoniques hors-équilibre raréfiés, une discipline qui m'a captivé dès le moment où je l'ai découverte.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude aux organismes qui ont rendu cette thèse possible par leur soutien financier et logistique, le CNES et l'Agence Spatiale Européenne, et je sais spécialement gré aux superviseurs, Julien Annaloro au CNES et Louis Walpot à l'ESA.

Je remercie mon directeur de thèse Arnaud Bultel de m'avoir permis d'intégrer l'équipe plasma du CORIA. Je suis également redevable aux membres des services administratif et informatique si importants pour la vie du laboratoire, ainsi qu'à sa directrice Armelle Cessou pour ses avis toujours favorables.

Ce projet de thèse m'a offert l'opportunité de réaliser un séjour de quatre mois au centre ESTEC de l'ESA. Je remercie Guillermo Ortega, chef de la section TEC – MPA, pour son accueil chaleureux et Louis Walpot pour les échanges que nous avons pu avoir malgré son emploi du temps très dense. J'ai aussi une pensée pour les personnes venant du monde entier que j'ai pu y rencontrer et avec lesquelles j'ai partagé de bons moments.

Je suis par ailleurs extrêmement reconnaissant à Thierry Magin de l'intérêt qu'il a témoigné pour la thèse et de m'avoir reçu au VKI, où j'ai eu l'occasion d'avoir des interactions aussi plai-santes que fructueuses avec Stefano Boccelli, Georgios Bellas-Chatzigeorgis, Federico Bariselli, Bruno Dias et James Scoggins.

Je remercie enfin Abdellah Hadjadj et Ioan Schneider, membres du comité de suivi individuel, et tous les membres du jury de thèse, en particulier Anne Bourdon et Viviana Lago qui ont toutes deux accepté d'assumer la charge de rapporteure.

Table des matières

Liste des symboles	vii
Introduction	1
1 Aérothermodynamique de l'entrée atmosphérique	9
1.1 Physique de la couche de choc	9
1.1.1 Structure de l'écoulement. Régimes physico-chimiques.	9
1.1.2 Réactions chimiques	17
1.1.3 Effets d'ionisation dans la couche de choc	19
1.1.4 Aspects radiatifs	22
1.1.5 Phénomènes pariétaux	24
1.2 Modes internes et déséquilibres	27
1.2.1 Nature particulaire du gaz. Etat d'équilibre	27
1.2.2 De l'interaction entre modes internes et processus chimiques	44
1.2.3 Processus collisionnels inélastiques	52
1.3 Modélisation de la couche de choc en déséquilibre	57
1.3.1 Déséquilibre intermodal	57
1.3.2 Déséquilibre intramodal	64
1.3.3 Déséquilibre translationnel	67
2 La méthode DSMC	73
2.1 Généralités	73
2.1.1 Principe et champ d'application	73
2.1.2 Aspects numériques	82
2.1.3 Conditions aux limites	87
2.1.4 Simulation des collisions	90
2.2 Collisions inélastiques	95
2.2.1 Modèles phénoménologiques : approche de Larsen-Borgnakke	95
2.2.2 Approche état-par-état	101
2.3 Réactions chimiques	109
2.3.1 Modèles génériques	110
2.3.2 Modèles dédiés à la dissociation et à la réassociation	116
2.3.3 Mise en œuvre de données état-par-état	124

2.3.4 Le problème des espèces traces	125
3 Simulation DSMC d'écoulements hypersoniques en régime transitionnel	129
3.1 Paramètres de simulation	129
3.1.1 Code de calcul	129
3.1.2 Modèle physique	131
3.1.3 Paramètres numériques	132
3.2 Ecoulement autour d'une sphère	138
3.2.1 $Kn = 0,01$	139
3.2.2 $Kn = 0,1$	146
3.2.3 $Kn = 1$	153
3.2.4 Coefficients aérodynamiques	158
3.3 Simulation de la sonde RAM-C	163
3.3.1 Altitude 81 km	164
3.3.2 Altitude 71 km	173
3.4 Bilan du chapitre	177
4 Mise en œuvre d'un modèle état-par-état dans une approche de réacteur Lagrangien	179
4.1 Description du modèle état-par-état	180
4.1.1 Espèces chimiques et niveaux d'énergie	180
4.1.2 Processus inélastiques	183
4.1.3 Réactions chimiques	185
4.2 Méthode du réacteur Lagrangien	199
4.2.1 Principe	199
4.2.2 Formulation	202
4.2.3 Outils numériques	205
4.3 Applications	207
4.3.1 Sphère à Mach 25	207
4.3.2 RAM-C II	232
4.4 Bilan du chapitre	253
Conclusion	255
A Nombre maximal de cellules dans SPARTA.	263
B Niveaux électroniques de N et O.	265
Bibliographie	271

Liste des symboles

Sigles et acronymes

CFD	<i>Computational Fluid Dynamics</i>
CNES	Centre National d'Etudes Spatiales
DSMC	<i>Direct Simulation Monte Carlo</i>
ESA	<i>European Space Agency</i> (Agence Spatiale Européenne)
MPI	<i>Message Passing Interface</i>
NASA	<i>National Aeronautics and Space Administration</i>
NIST	National Institute of Standards and Technology
ONERA	Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales
PES	<i>Potential Energy Surface</i> (surface d'énergie potentielle)
PIC	<i>Particle In Cell</i>
QCT	<i>Quasi-Classical Trajectory</i>
VKI	Von Karman Institute

Caractères latins

<i>A</i>	Facteur pré-exponentiel dans la loi d'Arrhenius.
<i>a</i>	Célérité du son.
<i>B</i>	Coefficient spectroscopique rotationnel.
<i>b</i>	Paramètre d'impact (collision binaire).
<i>C_d</i>	Coefficient de traînée.
<i>C_h</i>	Coefficient de flux thermique.
<i>c_p</i>	Capacité thermique massique à pression constante.
<i>c_v</i>	Capacité thermique massique à volume constant.
<i>Da</i>	Nombre de Damköhler
<i>d_{ref}</i>	Diamètre de référence (modèle VHS).
<i>E</i>	Energie d'un état quantique.
<i>E_a</i>	Energie d'activation (loi d'Arrhenius).
<i>e</i>	Densité massique d'énergie.
<i>F_N</i>	Rapport nombre de particules réel et le nombre simulé en DSMC.
<i>f</i>	Fonction de distribution.
<i>G</i>	Enthalpie libre.
<i>g</i>	Dégénérescence.

H	Enthalpie.
\mathcal{H}	Fonction échelon de Heaviside.
h	Enthalpie massique.
h, \hbar	Constante de Planck, constante de Planck réduite.
J	Nombre quantique rotationnel.
Kn	Nombre de Knudsen
K	Constante d'équilibre de réaction.
k	Constante de vitesse de réaction.
k_B	Constante de Boltzmann.
l, L	Longueur caractéristique.
M	Nombre de Mach.
$m_s, m_{a,b}$	Masse d'une particule d'espèce s . Masse réduite de a et b .
\mathcal{N}	Taux de collision volumique.
n	Densité volumique de particules.
\underline{n}	Vecteur normal à une surface.
p	Pression.
q	Densité surfacique de flux d'énergie diffusif.
R	Rayon de l'objet.
Re	Nombre de Reynolds
r	Coordonnée radiale.
s	Abscisse curviligne.
T	Température.
T_{ref}	Température de référence (modèle VHS).
t	Temps.
V	Vitesse d'ensemble.
V_s	Vitesse de diffusion de l'espèce s .
\mathcal{V}	Volume.
v	Vitesse de la particule.
v, w	Nombre quantique vibrationnel.
x	Fraction molaire. Coordonnée axiale.
\underline{x}	Vecteur position.
y	Fraction massique.
\mathcal{Z}	Nombre de relaxation (modèle de Larsen-Borgnakke).
Z	Fonction de partition.

Caractères grecs

α	Exposant de la température dans la loi d'Arrhenius.
	Paramètre de la loi de déviation dans le modèle VSS.
γ	Coefficient adiabatique.

δ	Distribution de Dirac.
$\delta_{a,b}$	Delta de Kronecker.
ε	Energie de la particule.
$\varepsilon_{a,b}$	Facteur de symétrie.
ζ	Nombre de degrés de liberté.
θ_{vib}	Température caractéristique de vibration.
λ	Libre parcours moyen.
μ	Viscosité dynamique.
ν	Fréquence de collision.
ν', ν''	Coefficient stœchiométrique (réactifs, produits).
$\dot{\xi}$	Vitesse d'avancement volumique d'une réaction.
ρ	Masse volumique.
σ, σ_T	Section efficace de collision, section efficace totale.
τ	Temps caractéristique.
ϕ	Densité surfacique de flux de particules.
	Probabilité de redistribution (algorithme de Larsen-Borgnakke).
χ	Angle de déviation (collision binaire).
Ω	Taux de production volumique d'énergie.
ω_s	Taux de production volumique de masse de l'espèce s .
ω	Exposant de la loi température – viscosité dynamique (modèle VHS).

Indices

∞	Conditions de l'écoulement amont.
adv	advectif
chim	chimique
d	dissociation
e	électrons libres
él	électronique (mode des lourds)
inel	processus inélastiques
int	modes d'énergie internes
ion	ionisation
rel	Mouvement relatif des particules dans une collision binaire.
rot	rotationnel
rotr	ro-translationnel
tr	translationnel
vib	vibrationnel
w	Paramètres de la paroi.

Exposants

éq	Etat d'équilibre.
o	Etat standard.

Introduction

Contexte de l'étude

Au moment où un corps précipité vers une planète pourvue d'une atmosphère consistante – à l'image de la Terre – aborde cette dernière, débute un chapitre tumultueux de son histoire. Pendant quelques minutes, il va traverser l'enveloppe gazeuse animé d'une vitesse bien supérieure à celle du son, initialement de l'ordre de la dizaine de kilomètres par seconde. Le fluide est repoussé par l'objet et étant donné la rapidité de celui-ci il se forme une onde de choc, séparant le volume de gaz mis en mouvement au voisinage du projectile du milieu atmosphérique non-perturbé. Au passage du choc, l'écoulement vu depuis l'objet subit ainsi une brusque décélération, accompagnée d'une forte compression, et devient localement subsonique. L'énergie cinétique canalisée dans le mouvement d'ensemble cohérent du fluide est en l'espace d'un instant convertie en énergie thermique, c'est-à-dire muée en agitation aléatoire, désordonnée et fluctuante, des particules constitutives du gaz. Cette agitation est responsable d'une multiplication des interactions collisionnelles entre les molécules. Le fluide en aval du front de choc est alors le théâtre d'une intense activité chimique en modifiant la composition. On parle dans de telles conditions de régime d'écoulement *hypersonique*. La zone active ceinte entre le choc et le solide est dénommée « couche de choc ». En certaines circonstances cette activité se traduit notamment par la création d'espèces excitées précurseurs de rayonnement. C'est elle qui donne naissance au ravissant éclat des étoiles filantes, occurrences naturelles du phénomène d'entrée atmosphérique qui nous permettent d'apprécier visuellement la quantité d'énergie en présence.

Les vitesses associées aux entrées les plus rapides sont telles qu'elles portent même celles-ci à la frontière du domaine de la physique des plasmas. Le fluide peut en effet se trouver dans un état d'ionisation partielle avec une concentration en espèces chargées suffisante pour faire émerger des interactions distantes à travers l'écoulement. La manifestation concrète et opérationnellement d'importance de cet état est le *blackout radio*, autrement dit la rupture des télécommunications entre le véhicule et le sol du fait des perturbations électromagnétiques engendrées par la couche de gaz ionisé.

La couche de choc constitue ainsi un environnement particulièrement éprouvant pour le corps entrant. Les températures extrêmes induisent un flux thermique important à la paroi de l'objet, auquel s'ajoute la présence de radicaux chimiques, altérant ses propriétés. Le matériau subit, selon sa nature, un ensemble varié de processus incluant oxydation, pyrolyse, changements de

phase et ablation, aboutissant à la dégradation de l'objet. Malgré tout, ces difficultés n'ont pas dissuadé l'Homme de s'efforcer à composer avec elles dans l'intention de maîtriser le déroulement de la rentrée d'astronefs en tout genre.

Rentrée atmosphérique des débris spatiaux

Les objets artificiels appelés à effectuer une rentrée dans l'atmosphère terrestre peuvent être groupés en deux catégories. La première est celle des véhicules spatiaux (capsule, navette ou sonde) destinés à acheminer au sol une charge utile que l'on souhaite garder intacte. La seconde rassemble les corps que l'on ne tient pas à préserver, autrement dit les débris spatiaux, reliquats devenus inutiles d'une mission spatiale. Certains de ces débris sont délibérément semés par l'Homme ; ils consistent principalement en des éléments de lanceur et des satellites arrivés au terme de leur mission. Le restant trouve son origine dans des événements accidentels, qu'il s'agisse d'explosions ou de collisions, lesquels engendrent une myriade de fragments de petite taille, pour la plupart impossible à pister depuis le sol.

Si prendre en considération la phase de rentrée semble aller de soi dans le cas d'un véhicule afin de s'assurer de la survie de ce dernier et de l'intégrité de sa charge utile, la question de la pollution orbitale par les débris a pris ces dernières années une importance considérable et fait indirectement de la maîtrise de la rentrée de ces derniers une question capitale, associée à des enjeux environnementaux et économiques de premier ordre. En effet, quels que soient leurs dimensions, les débris mettent en péril les activités humaines dans l'espace, de par la saturation des orbites utiles et le risque de collision avec les satellites en place. La densité de débris a atteint un niveau préoccupant et rend d'ores et déjà fréquent le recours à des manœuvres d'évitement pénalisantes pour la mission, lorsque anticiper et éviter la collision est possible. Il font aussi et surtout peser une menace sur les populations à la surface de la Terre, puisque leur freinage par l'atmosphère en orbite entraîne inexorablement leur chute.

Les grandes agences spatiales se sont emparées de ce problème et ont établi des protocoles pour endiguer cette pollution et gérer le risque associé, s'imposant par exemple de passiver les systèmes pour prévenir une explosion ou de libérer les orbites après emploi. Un cadre législatif contraignant à l'échelle internationale reste néanmoins à construire. La France fit figure de pionnière en se dotant en 2008 d'une loi réglementant les activités dans l'espace et mentionnant explicitement la question des débris¹, la *Loi sur les Opérations Spatiales*. Une des actions préconisées, permettant à la fois de désencombrer les orbites et d'éviter la prolifération de petits éclats du fait de collisions avec les débris déjà présents, consiste à faire subir à l'objet en fin de vie une rentrée dans l'atmosphère afin qu'il s'y consume. Il est alors vital d'estimer le risque que d'éventuels résidus atteignent le sol et l'ampleur des dommages corporels et matériels ainsi causés, de sorte à prendre toutes les mesures nécessaires pour minimiser ceux-ci. Cela implique en particulier de faciliter autant que possible la dégradation de l'objet entrant. Cet aspect doit donc être pris en compte tôt dans l'histoire de la mission et faire partie intégrante du processus de conception des systèmes. Les agences se sont à cette intention munies d'outils pour simuler

1. Loi 2008-518 du 3 juin 2008, titre II, chapitre III, article 5.

la rentrée des débris [235].

L’analyse de la rentrée englobe la détermination de la trajectoire de l’objet, de l’intensité et de la répartition des sollicitations thermiques et mécaniques ainsi que de la désagrégation du véhicule. Les fragments éventuellement disséminés doivent eux-mêmes être suivis jusqu’à leur destruction complète ou leur arrivée au sol. Les logiciels voués à cette tâche sont bâtis selon deux approches dites *orientée objet* et *orientée véhicule*.

L’approche *orientée véhicule* considère le spationef dans son entièreté et s’appuie sur une représentation réaliste de sa structure. Elle se donne pour but d’estimer les contraintes thermiques et mécaniques s’exerçant localement, d’en déduire l’évolution des processus destructifs (ablation, rupture mécanique) et de prévoir de manière autonome le morcellement progressif de la structure. La simulation comprend ainsi des calculs thermiques et mécaniques sur le volume de l’objet qui est discrétisé pour rendre compte des effets géométriques. Cette approche est la plus précise des deux mais aussi la plus onéreuse. Les codes SCARAB (ESA), PAMPERO (CNES) et MUSIC/FAST (ONERA) sont des exemples relevant de cette catégorie.

Dans l’approche *orientée objet*, le véhicule est assimilé à une collection de formes de base, de géométrie assez simple, qui se décompose subitement à un instant pré-déterminé de la trajectoire. Ces éléments simples, représentant au minimum les pièces les plus susceptibles de survivre à la rentrée, évoluent ensuite indépendamment. Le point de fragmentation est en général fixé à une altitude comprise entre 75 et 85 km. L’étendue de la zone d’impact au sol est estimée d’après les trajectoires de chaque composant. L’évaluation du bilan thermique et de l’ablation de chaque objet est simplifiée et basée sur des approximation uniformes ou mono-dimensionnelles. Ce type d’outil, rapide, permet une évaluation préliminaire du niveau de risque. L’analyse peut ensuite être affinée si celui-ci s’avère conséquent. Quelques spécimens de codes orientés objet sont DAS, ORSAT (NASA), le module SESAM du programme DRAMA (ESA) ou encore DEBRISK (CNES).

Le calcul de la trajectoire d’un objet et des flux thermiques à sa surface suppose de déterminer les caractéristiques aérodynamiques et thermodynamiques de l’écoulement autour de celui-ci. C’est l’essence de la discipline nommée aérothermodynamique.

Bien qu’elle constitue une facette essentielle de l’aérothermodynamique, l’expérimentation sur les écoulements hypersoniques n’est pas sans présenter quelques difficultés majeures. Il existe en Europe et dans quelques pays du monde un parc de tubes à choc et de souffleries spécialisées comprenant quelques installations exceptionnelles à haute enthalpie. Il est par ailleurs possible pour étudier les aspects relatifs aux matériaux (échanges thermiques, ablation) de se tourner vers les torches à plasma qui permettent de générer un environnement de haute enthalpie simulant la région en aval du choc. Il est cependant difficile de reproduire en laboratoire les conditions typiques d’une rentrée en respectant simultanément vitesse, densité et température. Au surplus, ces dispositifs requièrent une énergie considérable et l’ardeur des milieux met les dispositifs expérimentaux à rude épreuve. Les essais grandeur nature (rentrées de sondes équipées de capteurs) restent quant à eux rares. La modélisation numérique est de fait le moyen

d'étude privilégié des couches de choc.

Etant donné la multitude de phénomènes physiques intriqués, simuler en détail la couche de choc demeure une opération complexe et couteuse. Un code de calcul de trajectoire d'entrée atmosphérique, pour les débris ou autre, se doit d'être efficace de façon à s'insérer aisément dans le processus de conception de la mission. La méthode de calcul des propriétés aérothermodynamiques doit tenir compte du fait que les paramètres physiques, notamment la pression atmosphérique, évoluent tout au long de la rentrée, et être suffisamment souple pour pouvoir traiter des objets de taille variable. En pratique, on adopte une approche globale et on s'appuie sur des corrélations empiriques pour les coefficients aérodynamiques (trainée, portance, flux thermique), exprimées en fonction d'un nombre réduit de variables grâce à l'emploi de paramètres de similitude pertinents. Ces corrélations sont mises au point à partir d'un ensemble limité de données expérimentales et de simulations décrivant des conditions typiques d'une trajectoire d'entrée.

Modélisation des écoulements hypersoniques

A mesure que l'objet entrant s'approche de la surface de la planète, l'écoulement va éprouver toute une variété de régimes physiques, l'importance relative des différents processus variant avec l'altitude en fonction notamment de la fréquence des collisions entre les particules du gaz. Certains phénomènes caractéristiques des écoulements hypersoniques requièrent un arsenal analytique spécifique.

Déséquilibre thermique et modèles collisionnels-radiatifs Outre une importante activité chimique, la couche de choc va connaître au cours de l'entrée dans l'atmosphère un état de déséquilibre thermique, dont il se présente de multiples nuances. Ce déséquilibre peut d'abord concerner la répartition d'énergie entre les modes d'énergie interne du gaz, lesquels correspondent à différents degrés de liberté des molécules (translation, rotation, vibration...). Deux ou plusieurs modes peuvent alors être découplés les uns des autres et l'état du fluide ne peut plus être décrit par une température unique. Le déséquilibre peut d'autre part se manifester au sein même de ces modes ; il concerne alors le peuplement relatif des différents niveaux d'énergie des particules. Les détails de la répartition globale d'énergie et de la distribution des états excités influent notamment sur le comportement thermodynamique du fluide, sur sa réactivité ou sur ses propriétés radiatives. Réciproquement, les interactions étroites des différents modes avec les processus chimiques et radiatifs jouent un rôle clé dans leur dynamique et dans l'évolution du déséquilibre.

Il est essentiel dans l'étude d'un écoulement hors équilibre de reproduire directement ces phénomènes ou d'en simuler les effets. L'une des manières les plus rigoureuses d'aborder ce problème est l'approche *état-par-état*. Celle-ci consiste à modéliser le gaz en distinguant les différents états d'énergie des particules, ou du moins certains groupes d'états, pour en déterminer individuellement la population. Chacun de ces états (ou groupes) est considéré comme une espèce à part entière, intégrée à un mécanisme cinétique décrivant à la fois les transformations

chimiques et les processus d'excitation et de désexcitation. Ces mécanismes peuvent inclure divers processus impliquant une émission ou une interaction avec un rayonnement ; les modèles de ce type sont dits « *collisionnels-radiatifs* ».

De telles analyses ont déjà été pratiquées sur divers types d'écoulements supersoniques et de plasmas, en particulier à des fins de diagnostic optique. Le recours à une simulation état-par-état constitue en effet l'unique moyen d'estimer la population des états excités et de modéliser le spectre du rayonnement émis, lorsque les approximations d'équilibre ou quasi stationnaire ne sont pas appropriées.

Régimes raréfiés Dans les premiers moments de la rentrée dans l'atmosphère, en raison de l'altitude élevée synonyme de faible densité, l'écoulement enveloppant le corps entrant revêt un autre caractère particulier. Le taux de collision entre les molécules y est moindre, au point que la démarcation entre les échelles de temps caractéristiques des processus collisionnels et le temps de séjour dans la couche de choc s'estompe. On parle alors de régime d'écoulement *rarefié*. Les phénomènes de transport s'en trouvent affectés, ce qui a des répercussions importantes sur la topologie de l'écoulement. A la limite, pour de très faibles pressions, les collisions au sein du gaz sont si peu fréquentes qu'à l'échelle du véhicule seules les collisions entre celui-ci et les molécules incidentes sont déterminantes sur le plan aérodynamique. On ne perçoit plus de choc. C'est le régime « *moléculaire libre* ».

Ces régimes d'écoulement, qui se présentent/prennent place typiquement au delà de 60 km d'altitude, selon les dimensions caractéristiques de l'objet, échappent au domaine de compétence des modèles fluides conventionnels formulés selon les équations d'Euler ou de Navier-Stokes, dénommé « régime continu »². Leur étude est du ressort de ce qui est appelé la dynamique des gaz raréfiés. Les travaux expérimentaux requérant des dispositifs complexes et coûteux, tels que les souffleries à basse pression, aux capacités par ailleurs nécessairement limitées (dimensions, conditions atteignables, conformité des similitudes), la simulation numérique tend ici encore à être favorisée. Parmi les diverses méthodes à disposition, la DSMC, ou *Direct Simulation Monte Carlo*, apparue dans les années soixante, est certainement celle qui a le plus trouvé écho, tant auprès des acteurs académiques qu'industriels.

La DSMC adopte une description moléculaire du fluide et simule sa dynamique à l'échelle mésoscopique (au sens thermodynamique) afin de déterminer les caractéristiques de l'écoulement perçues au niveau macroscopique. Elle s'abstient par là même de toute hypothèse restrictive sur la répartition d'énergie dans les modes internes du fluide. L'état d'excitation des particules du gaz étant une information inhérente au calcul DSMC, la méthode peut en principe servir de support à une analyse état-par-état. Aux altitudes intermédiaires de 60 à 80 km, où le régime est qualifié de « transitionnel », la densité et par suite la quantité d'énergie contenue dans l'écoulement demeurent suffisamment élevées pour que l'activité thermochimique en aval du choc soit significative. D'un autre côté, la densité réduite a pour effet d'entretenir les dés-

2. On parle de « régime continu » par abus de langage pour désigner le régime où l'hypothèse des milieux continus est valide. Ce qualificatif est lui-même impropre, car ce sont les lois de comportement postulées pour fermer les équations de la mécanique des milieux continus qui en limitent le domaine de validité.

équilibres thermique et chimique. Dans ces conditions, le recours à une approche collisionnelle-radiative en association avec la DSMC semble tout à fait pertinent. En réalité toutefois, certaines complications méthodologiques ont freiné la mise en pratique d'une telle stratégie. Dans la quête globale d'une compréhension toujours plus fine des écoulements hors équilibre, la simulation état-par-état en régime raréfiée est restée ainsi une piste peu explorée.

Objectif de la thèse

La thèse s'inscrit dans un effort persistant pour accroître la fiabilité des calculs de trajectoire des corps entrant dans l'atmosphère, en particulier des débris spatiaux, et des prédictions des contraintes thermomécaniques subies par ceux-ci. L'attention est ici portée sur le régime transitionnel. Le perfectionnement des modèles aérothermodynamiques passe par l'amélioration de notre capacité à simuler la physique de la couche de choc sur un plan fondamental. Une série de mécanismes chimiques collisionnels-radiatifs sont développés depuis plusieurs années au sein du laboratoire CORIA, pour différents mélanges de gaz, dans l'optique de mener l'étude de milieux hors équilibre de diverse nature, au nombre desquels on compte les plasmas d'entrée atmosphérique terrestre ([21], [82]) et martienne [22]. Ces modèles ont jusqu'à présent été employés dans des configurations instationnaires homogènes (calculs « 0D »), ou joints à un modèle fluide Eulérien en situation stationnaire monodimensionnelle. Allier ces mécanismes à une méthode DSMC permettrait de caractériser finement les aspects radiatifs et les interactions entre les modes d'énergie internes du gaz et les processus chimiques qui ne peuvent être capturés par les modèles thermochimiques conventionnels, ces effets de déséquilibre thermique étant particulièrement marqués dans des conditions de faible densité.

Sur un plan plus applicatif, un examen critique des corrélations aérodynamiques utilisées en régime transitionnel, qui consistent en un simple raccordement des expressions décrivant les régimes limites « continu » et « moléculaire libre » au moyen de fonctions mathématiques empiriques désignées en anglais par le terme *bridging functions*, à la lumière de simulations DSMC balayant spécifiquement ce régime d'écoulement apparaît souhaitable.

On se propose de contribuer au travail sur ces deux axes en étudiant quelles sont les modalités envisageables pour simuler un écoulement transitionnel dans une représentation état-par-état et quels sont les avantages potentiels de ce type de calcul pour la caractérisation aérothermodynamique des corps entrants par rapport à une approche DSMC classique.

Il s'agit d'adopter la démarche suivante :

- incorporer un modèle cinétique collisionnel-radiatif du CORIA, modifié selon les besoins, à un code DSMC ;
- étudier des écoulements hypersoniques transitionnels avec l'outil ainsi élaboré et juger du bénéfice à recourir à un calcul collisionnel-radiatif et du degré de modélisation adapté ;
- déterminer les propriétés aérodynamiques (coefficients de traînée et de flux thermique) de formes simples en différents points du régime transitionnel et rendre compte des éventuels désaccords avec les corrélations existantes.

L'implantation directe d'un mécanisme état-par-état en DSMC est une entreprise délicate pour des raisons inhérentes à la méthode qui seront précisées dans la dissertation. Nous nous sommes de ce fait résolus à emprunter une voie détournée et avons mis en œuvre une solution découpée reposant sur une technique de type *réacteur Lagrangien*. Celle-ci exploite certaines particularités des écoulements de couche de choc ainsi que la relative paucité des espèces excitées pour alléger les calculs, se contentant de superposer un calcul cinétique collisionnel-radiatif sur un champ aérodynamique précalculé.

Compte tenu des applications visées, on se focalisera sur les rentrées dans l'atmosphère terrestre et par conséquent sur la cinétique chimique de mélanges azote – oxygène.

Plan du mémoire

Ce mémoire articulé en quatre parties débutera par un exposé de la phénoménologie des écoulements d'entrée atmosphérique. On s'appliquera particulièrement à en détailler les aspects thermodynamiques et chimiques, en connexion avec la notion de déséquilibre. Ces phénomènes appellent une modélisation aérodynamique hors équilibre thermique, plus ou moins sophistiquée selon l'ampleur du déséquilibre et ses modalités, aussi brosserons nous un portrait des grandes familles de stratégies possibles en la matière.

Dans un second temps, nous nous emploierons à présenter la méthode DSMC qui est l'instrument privilégié pour l'étude du régime transitionnel. Une fois esquissés les principes de base de la méthode, nous décrirons les différentes options disponibles pour la modélisation des processus inélastiques, en dressant notamment un état de l'art de l'approche état-par-état, et celle des réactions chimiques.

Le troisième chapitre sera consacré à l'analyse de simulations d'écoulement autour d'une sphère en régime transitionnel. Les grandeurs aérodynamiques globales déterminées à partir de ces simulations seront confrontées aux corrélations disponibles dans la littérature. Leur sensibilité à la prise en compte de la chimie en phase gazeuse sera évaluée de manière à cerner les conditions d'écoulements pour lesquelles un approfondissement dans la modélisation des processus thermochimiques pourrait être opportun.

Dans le quatrième et dernier chapitre nous traiterons du mariage d'un modèle collisionnel-radiatif avec un outil de simulation chimique découpée (*réacteur Lagrangien*) et de son application à l'étude cinétique détaillée d'écoulements raréfiés.

Nous clôturerons ce mémoire avec un bilan synthétique des travaux réalisés et une discussion sur quelques-uns des sujets de recherche clés pour le développement de la modélisation aérothermochimique détaillée des écoulements hypersoniques.

Chapitre 1

Aérothermodynamique de l'entrée atmosphérique

1.1 Physique de la couche de choc

1.1.1 Structure de l'écoulement. Régimes physico-chimiques.

Les objets construits et envoyés dans l'espace par l'Homme peuvent être amenés à revenir sur Terre, soit pour accomplir leur mission, soit pour mettre un terme à leur existence après la fin de leur service actif. Au moment de débuter leur rentrée dans l'atmosphère, ces objets se déplacent par rapport à celle-ci à une vitesse V_∞ appréciable, au moins égale à la première vitesse cosmique, soit environ 7,9 km/s, corrigée de la vitesse de rotation du globe. Cette vitesse correspond par exemple à celle des navettes spatiales ou des débris provenant de l'orbite basse. Un véhicule revenant d'un voyage vers un autre corps céleste, à l'instar d'une mission d'exploration lunaire, effectue une rentrée plus rapide, avec une vitesse supérieure à la seconde vitesse cosmique : $V_\infty \approx 11$ km/s.

L'objet entrant se trouve, de son point de vue, exposé à un écoulement de vitesse amont V_∞ largement supérieure à la célérité du son a_∞ . La grande valeur du nombre de Mach $M_\infty \equiv \frac{V_\infty}{a_\infty}$ associé implique la présence d'une onde de choc d'intensité telle que, dans la région aval entourant l'objet et appelée couche de choc, l'air n'est plus inerte et n'est plus conforme, sur le plan thermodynamique, au modèle idéalisé auquel on a d'ordinaire recours en aérodynamique compressible. Cette branche particulière du régime supersonique porte le nom de régime hypersonique. Il est de coutume de fixer à $M_\infty = 5$ la frontière entre les deux régimes, cette convention n'étant pas absolue.

Les trajectoires d'entrée typiques des objets artificiels sont représentées sur la figure 1.1, reportées sur une carte vitesse – altitude. Il apparaît que la vitesse reste élevée et sensiblement constante durant une grande partie de ces trajectoires, tandis que la densité de l'atmosphère varie de plusieurs ordres de grandeur. Ceci change profondément la nature des phénomènes physiques et le visage de la couche de choc au cours de la descente.

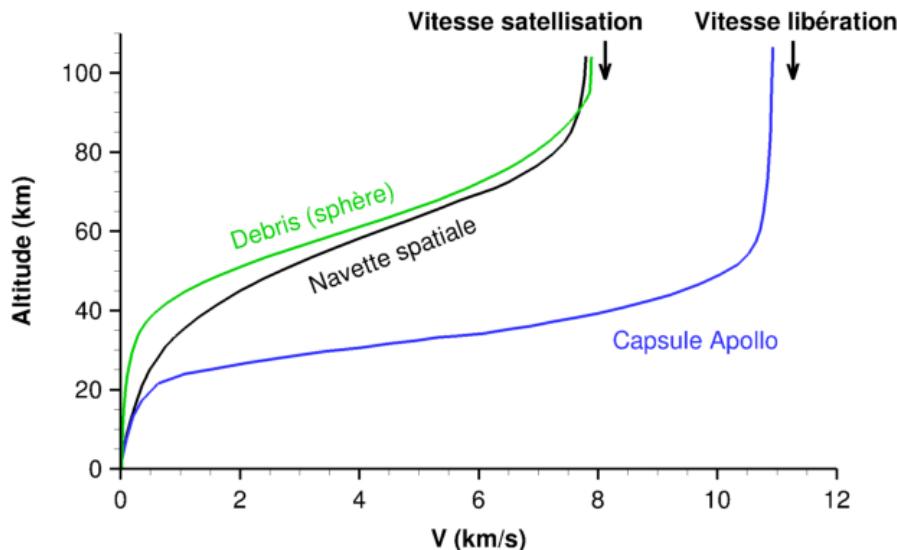


FIGURE 1.1 – Diagramme altitude-vitesse des trajectoires d’entrée atmosphérique terrestre d’objets artificiels. Données obtenues avec DEBRISK ou tirées d’Anderson [13].

Dans la phase initiale de la rentrée, l’atmosphère est très ténue et le libre parcours moyen des molécules est grand au regard des dimensions de l’objet. Les particules entrent en collision avec l’objet, échangeant avec lui de la quantité de mouvement et de l’énergie, mais leurs interactions les unes avec les autres sont négligeables à l’échelle de celui-ci. De ce fait, l’influence du fluide peut être caractérisée en prenant en compte uniquement l’impact du flux de particules non-perturbé provenant de l’amont sur la paroi du corps entrant. Ce régime aérodynamique est qualifié de moléculaire libre. L’étude de ce type d’écoulement repose sur des outils propres et, de par l’absence de collisions au sein du gaz, ne relève pas à proprement parler du domaine de l’aérodynamique hypersonique.

A mesure que le corps entrant s’enfonce dans l’atmosphère, celle-ci se fait plus dense et les collisions entre les molécules de l’écoulement incident et les molécules réfléchies sur la paroi deviennent de plus en plus fréquentes. La perturbation engendrée par l’objet se propage dans le gaz environnant par leur intermédiaire. Ces collisions structurent progressivement tout le milieu fluide dans le voisinage de l’objet : il se constitue un écoulement à part entière, qui doit être considéré dans sa globalité si l’on souhaite être en mesure d’en déterminer l’influence sur le corps entrant. Ce régime qui nous intéresse en priorité s’impose, pour des objets d’une taille de l’ordre du mètre, à des altitudes inférieures à la centaine de kilomètres, où l’air a une température comprise entre 200 et 300 K et une composition quasiment uniforme.

Nous demeurerons en dehors du domaine moléculaire libre et nous cantonnerons donc à des altitudes de moins de 100 km environ. Dans ces conditions, les deux valeurs de vitesse V_∞ représentatives mentionnées en début de paragraphe correspondent respectivement à des nombres de Mach M_∞ de 20 à 30 et de 40 à 50.

Penchons-nous sur la structure de ces écoulements.

Aérodynamique

On considère ici l'écoulement hypersonique autour d'un corps émoussé. C'est le cas de figure le plus courant dans les entrées atmosphériques. En effet, les véhicules spatiaux ont généralement un profil à forte traînée de sorte à être suffisamment freinés par l'atmosphère avant d'atteindre le sol, mais aussi pour minimiser l'échauffement, accentué par les formes effilées [13] ; les débris quant à eux sont des composants technologiques de nature très diverse et de géométrie quelconque, le plus souvent épaisse. L'interaction entre l'écoulement incident et l'objet s'amorce par une onde de choc détachée, positionnée en amont de ce dernier à une distance relativement courte, d'autant plus petite que M_∞ est élevé et la compression violente¹. En aval du choc, l'écoulement devenu subsonique contourne l'obstacle. A la surface de l'objet les interactions visqueuses donnent naissance à une couche limite, d'épaisseur croissant avec M_∞ [148], qui se développe à partir du point d'arrêt frontal. Plus loin en aval, où la section de l'objet diminue, le fluide subit une forte détente. Généralement, l'écoulement décolle de la paroi, laissant en arrière de l'objet une zone de recirculation. Les lignes de courant convergent dans le sillage, la réorientation pouvant s'accompagner de chocs, les conditions étant redevenues supersoniques.

Ce schéma a un caractère assez universel et forme le canevas de tous les écoulements supersoniques autour de corps épais. Dans le cas de géométries plus réalistes peuvent se manifester des interactions choc-choc ou choc-couche limite [37]. Ce sont des configurations complexes, difficiles à simuler, qui font l'objet d'une attention particulière puisqu'elles peuvent donner lieu à des effets inattendus, comme une intensification localisée du flux thermique, potentiellement désastreux pour l'intégrité d'un véhicule. Ceci étant, il ne s'agit pas fondamentalement d'un nouveau mécanisme physique, ni d'un phénomène propre au régime hypersonique ; nous n'en dirons donc pas plus à ce sujet².

La couche limite initialement laminaire peut acquérir un caractère turbulent sur certaines portions de l'objet. Cela se traduit concrètement par une augmentation de la traînée et du transfert thermique convectif. Le paramètre essentiel est ici le nombre de Reynolds $Re \equiv \frac{\rho VL}{\mu}$, où L est une longueur de référence et μ est la viscosité dynamique du fluide. Une grande valeur de Re , disons grossièrement supérieure à 10^6 , est indicatrice d'une probable apparition du régime turbulent. Dans ce mémoire nous nous consacrerons aux écoulements à des altitudes assez élevées correspondant au régime de raréfaction transitionnel (défini ci-après), qui sont essentiellement laminaires. Nous laisserons donc de côté les questions relatives à la turbulence et à la transition laminaire-turbulent. La caractérisation de ces phénomènes est un pan majeur de l'aérodynamique en général, et de l'aérodynamique hypersonique en particulier, car ceux-ci ont une influence décisive sur les qualités de vol du corps entrant, sa trajectoire et sa tenue mécanique. Ils peuvent en effet, en intensifiant les transferts thermiques et en altérant le profil de la paroi, écourter sensiblement la durée de vie de l'objet. La turbulence et la transition sont

1. La distance peut être estimée pour une sphère à $d_{\text{choc}} \approx R \frac{\rho_\infty}{\rho}$ où R est un rayon représentatif de la géométrie et ρ la masse volumique en aval du choc [13].

2. Voir par exemple la revue complète de Adamson et Messiter [8], ou Knight et al. [204] pour les aspects simulation.

un vaste domaine de recherche, qui dépasse le champ de cette thèse, aussi nous renvoyons le lecteur intéressé à la littérature spécialisée.

Nous venons ici de dépeindre les aspects aérodynamiques, dans une acceptation purement mécanique du terme, de la couche de choc. Pour compléter le tableau, il importe de détailler les phénomènes thermodynamiques et thermochimiques causés par la variation brutale de l'état du gaz et la conversion d'une grande quantité d'énergie cinétique en énergie thermique à la traversée du choc, qui font la singularité du régime hypersonique.

Phénomènes chimiques

Le contraste thermodynamique de part et d'autre du choc induit un déséquilibre chimique et donne lieu à un ensemble de réactions altérant la composition du milieu pour l'accorder aux conditions en aval. La rapidité de ce retour à l'équilibre dépend très fortement du niveau d'agitation thermique et de la pression. On distingue différents régimes cinétiques associés à différentes valeurs du nombre de Damköhler $Da_r \equiv \frac{\tau_{\text{adv}}}{\tau_r}$, où $\tau_{\text{adv}} = \frac{L}{V_\infty}$ est le temps caractéristique d'advection dans la couche de choc et τ_r le temps caractéristique d'évolution de la réaction chimique r .

Ce paramètre peut être défini pour chaque réaction chimique, dans le but notamment d'identifier les processus les plus importants. Ainsi, lorsque $Da_r \ll 1$, le séjour de la particule fluide dans la couche de choc est trop bref pour que la réaction progresse significativement. Sa contribution à l'évolution de la quantité des espèces chimiques y tenant le rôle de réactif ou de produit peut être négligée.

Cependant, dans le cas d'un mélange « réaliste », étant donné le nombre de réactions impliquées, il est très difficile de mesurer l'importance relative de chaque processus. Il est toutefois possible de raisonner de manière plus globale, en établissant un nombre de Damköhler Da_{chim} pour l'ensemble des réactions.

On dit alors d'un écoulement vérifiant $Da_{\text{chim}} \ll 1$ qu'il est chimiquement figé, ou « gelé », les réactions apparaissant infiniment lentes. En pratique, cette hypothèse est acceptable seulement à haute altitude, aux abords du domaine moléculaire libre, où le taux de collision est faible [148].

Au contraire, si $Da_{\text{chim}} \gg 1$, on estime que le fluide réactif demeure à l'équilibre chimique au cours de son mouvement. Sa composition s'ajuste instantanément à l'état thermodynamique local. Elle est donc en tout point fonction uniquement de la température, de la pression et des proportions respectives des différents composés élémentaires en ce point.

En dehors de ces régimes limites $Da_{\text{chim}} \approx 1$, les transformations chimiques se déroulent à vitesse finie. La composition à un endroit donné de l'écoulement est fonction du temps passé par la particule fluide en aval du choc et de l'évolution complète de son état thermodynamique durant ce laps de temps. L'étude du milieu nécessite d'identifier l'ensemble des processus chimiques qui gouvernent le changement de composition, c'est-à-dire de modéliser le mécanisme réactionnel.

L'activité chimique exerce une influence notable sur l'écoulement, outre le fait de le rendre irréversible, car les réactions prélevent ou libèrent des quantités non-négligeables d'énergie. Elle est de plus susceptible de faire apparaître des espèces chargées et de provoquer l'ionisation de la couche de choc.

Relaxation thermique

Les particules constituant le gaz ont la faculté d'accumuler de l'énergie dans leur structure interne, en particulier dans le nuage électronique et, dans le cas des molécules, sous forme de mouvement des noyaux. La teneur énergétique de chacun de ces degrés de liberté détermine un état d'excitation de la molécule. Il est souvent possible et avantageux quant à la simplicité de la modélisation de supposer certains de ces degrés de liberté indépendants et de définir de cette façon des modes d'énergie interne pour les molécules. Par exemple, on sépare couramment les modes d'excitation électronique, de rotation et de vibration (voir § 1.2.1). Ajoutés au mode de translation, associé au mouvement du centre de masse de la particule, et considérés collectivement pour l'ensemble des particules, ils composent les modes internes du gaz.

La capacité du gaz à emmagasiner l'énergie sous forme interne découle directement du nombre de modes et de leurs caractéristiques. Du fait de la nature quantique des molécules, l'excitation des degrés de liberté internes se produit par palier, avec des incrémentations d'énergie qui varient selon l'espèce et le mode. La quantité d'énergie communiquée à une molécule ne peut donc pas être transmise à un mode donné si elle est insuffisante. Pour cette raison, à basse température une partie des modes internes ne contribuent pas au stockage d'énergie. En revanche, les températures rencontrées dans les couches de choc hypersoniques sont assez élevées pour exciter certains de ces modes inactifs (typiquement les modes vibrationnel et électronique). Ainsi, les propriétés thermodynamiques du gaz (capacités thermiques, exposant adiabatique) ne peuvent plus être considérées comme constantes. Elles dépendent étroitement de la répartition relative de l'énergie dans les différents modes internes, ou pour le formuler autrement du niveau d'excitation de chaque mode. Cette excitation modale influe aussi considérablement sur la réactivité chimique du gaz, comme nous le verrons en détail plus bas (§ 1.2.2).

Les différents degrés de liberté d'une particule sont plus ou moins prompts à échanger de l'énergie avec une autre particule lors d'une collision. A l'échelle du gaz, chaque mode d'énergie interne a donc sa propre dynamique, le mode de translation étant le plus rapide. La conversion de l'énergie cinétique du fluide en énergie interne concomitante à son passage à travers l'onde de choc s'opère initialement par un accroissement de l'énergie de translation des particules (agitation thermique), du fait de la rapidité d'adaptation de ce mode. A cela succède une phase de relaxation, durant laquelle l'énergie thermique est échangée entre les modes internes, jusqu'à ce que s'établisse un état d'équilibre thermodynamique local.

On peut définir par analogie avec les processus chimiques un nombre de Damköhler $Da_{int} \equiv \frac{\tau_{adv}}{\tau_{int}}$ pour qualifier le régime de relaxation thermique dans la couche de choc [148]. τ_{int} est le temps caractéristique de relaxation des modes internes.

Lorsque $Da_{\text{int}} \gg 1$, l'équilibration des modes internes est quasi instantanée. La répartition d'énergie et les capacités thermiques sont uniquement déterminées par la température locale. Elles peuvent être calculées à partir des caractéristiques physiques fondamentales des molécules en appliquant les résultats généraux de la thermodynamique statistique (infra § 1.2.1). L'excitation des modes internes a pour effet concret de limiter l'augmentation de température.

A l'inverse, quand $Da_{\text{int}} \ll 1$, les modes internes sont figés. Les variations d'énergie interne du fluide sont dues au seul mode de translation. Le niveau d'agitation thermique immédiatement en aval du choc est comparable aux conditions prévues par les relations de passage de choc d'un gaz caloriquement parfait de coefficient adiabatique γ égal à $\frac{5}{3}$.

Dans l'entre-deux ($Da_{\text{int}} \approx 1$), le milieu est en déséquilibre thermique. Le degré d'excitation de chaque mode est fonction de l'histoire de l'élément de fluide considéré. Il est alors nécessaire pour calculer les propriétés thermodynamiques de suivre à la trace cette évolution au fil de la trajectoire de l'élément. Dans la réalité, la dynamique de la relaxation est souvent hybride, avec certains modes à l'équilibre entre eux mais en déséquilibre avec d'autres modes ou groupes de modes ; ceci constitue le fondement de certaines approches de modélisation (« multitempérature »), sur lesquelles on reviendra plus loin. L'analyse précédente peut dans ce cas être menée pour chaque combinaison de modes internes, en calculant le nombre de Damköhler approprié. Par exemple, lorsque le nombre de Mach est modéré, le mode de rotation des molécules de l'air est pleinement excité et se relaxe rapidement tandis que l'excitation vibrationnelle est lente et reste limitée ; l'air se comporte approximativement comme un gaz caloriquement parfait avec $\gamma = \frac{7}{5}$.

Les temps de relaxation des modes d'énergie interne sont, en règle générale, inférieurs aux temps caractéristiques chimiques et sont comme eux fonctions entre autres de la pression. Une activité chimique peut ainsi prendre place tandis que le milieu peut être considéré à l'équilibre thermique. Le déséquilibre thermique émerge dans des conditions de faible densité et s'assortit souvent d'un déséquilibre chimique.

Effets de raréfaction

Comme on vient de le voir, le faible niveau de pression en altitude favorise l'apparition de déséquilibres chimique et thermique. Celui-ci a aussi, à partir d'un certain seuil, des répercussions sur les propriétés du mode translationnel et le transport.

Sous réserve que la densité soit suffisamment grande, la dynamique du gaz dans la couche de choc est convenablement décrite par les outils analytiques usuels de la mécanique des fluides, à savoir les équations d'Euler ou de Navier-Stokes. On suppose qu'il est possible de définir en tout point une parcelle fluide en quasi-équilibre thermodynamique et chimique, de sorte que ce volume élémentaire soit entièrement caractérisé par les variables thermodynamiques associées. Cette approche repose sur une séparation d'échelle $\lambda \ll l \ll L$, l étant la taille caractéristique du volume élémentaire de fluide et λ est la valeur représentative du libre parcours moyen des

particules dans le gaz. Le champ aérodynamique résulte alors d'une variation graduelle des états de quasi-équilibre locaux. Ceci implique que l'hétérogénéité du milieu ne se manifeste que par de faibles perturbations de ces équilibres, lesquelles suscitent une réponse – sous la forme d'un transfert de masse, de quantité de mouvement et d'énergie entre les particules fluides – modérée. Ce caractère se traduit par des lois de comportement linéaires (loi de Newton, loi de Fourier, etc.) qui sont l'une des clés de la formulation des équations sus-cités.

Le paramètre adimensionnel qui permet de statuer sur la validité de ces hypothèses est le nombre de Knudsen $Kn \equiv \frac{\lambda}{L}$. Les principes qui sous-tendent les équations d'Euler et de Navier-Stokes sont valables dans le régime fortement collisionnel $Kn \ll 1$, qui reçoit le nom de **régime continu**.

Lorsque le taux de collision, directement lié au libre parcours moyen, est insuffisant, le degré de déséquilibre translationnel dans certaines parties de l'écoulement n'est plus compatible avec ce modèle. On parle de *raréfaction*. Les lois de comportement linéaires y sont alors mises en défaut. Avec l'augmentation de Kn , la définition des grandeurs thermodynamique est de plus en plus ambiguë. Dans le cas extrême où $Kn \gg 1$, les interactions collisionnelles sont négligeables ; c'est le régime **moléculaire libre** déjà évoqué plus haut.

Le régime intermédiaire est baptisé **régime transitionnel**. Les limites de ce régime sont mouvantes et dépendent des critères concrets à l'aune desquels on juge de la raréfaction du milieu et de l'inadéquation de l'approche « continue ». A titre d'exemple, Gnoffo [148] l'associe au domaine $0,01 < Kn < 100$, quand Oran [276] se borne à l'intervalle $0,1 < Kn < 10$. On voit que ce régime couvre une plage de conditions étendue, où les effets de raréfaction sont susceptibles de concerter une partie minime de l'écoulement ou d'être au contraire prépondérants.

La valeur du libre parcours moyen est inversement proportionnelle à la densité volumique de particules. Le phénomène de raréfaction survient donc naturellement à haute altitude et dans les zones de fortes détentes, comme au culot des corps émoussés. Néanmoins, la notion de raréfaction ne doit pas être associée à celle de densité, mais bien à celle de déséquilibre. Elle reflète le déséquilibre affectant la distribution des vitesses individuelles des particules dans le gaz (cf. § 1.2.2), favorisé par la présence de forts gradients et un faible taux de collision.

Il faut noter que même lorsque la densité est élevée et $Kn \ll 1$, donc en régime continu si l'on s'en tient à la définition précédente prenant pour référence la longueur de l'objet L , subsistent au sein de la couche de choc des zones où le taux de collision est insuffisant pour que puisse exister un équilibre local. Ces zones de taille restreinte sont principalement l'épaisseur de fluide à proximité immédiate de la paroi, appelée *couche de Knudsen*, et l'onde de choc. Les équations d'Euler ou de Navier-Stokes ne peuvent rendre compte de leur structure interne. Pour cette raison, dans les études numériques, elles ne sont volontairement pas résolues avec précision ; cette omission est cependant sans conséquence pour le reste de l'écoulement. On comprend ainsi qu'il peut être délicat de caractériser une configuration d'écoulement au moyen d'un nombre de Knudsen global. Il s'avère plus instructif d'adopter une approche locale en

définissant le nombre de Knudsen comme suit :

$$Kn \equiv \lambda \left| \frac{\|\nabla G\|}{G} \right| \quad (1.1)$$

Dans cette expression G est une quantité macroscopique pertinente, comme par exemple la masse volumique. Cette forme du nombre de Knudsen³ permet d'identifier les régions de l'écoulement sujettes aux phénomènes de raréfaction, afin, par exemple, de déterminer la méthode de calcul appropriée.

A l'échelle de la couche de choc, les principaux effets de raréfaction dus à la diminution de la pression atmosphérique sont un épaississement du front de choc et l'apparition d'un glissement de vitesse et de température au niveau de la paroi. L'épaisseur d'une onde de choc est de l'ordre du libre parcours moyen. En régime continu, $\lambda \ll L$ et le choc revêt l'allure d'une discontinuité. Avec l'augmentation de l'altitude et du nombre de Knudsen, la variation en espace des différentes grandeurs physiques est de plus en plus progressive, jusqu'à ce que le front de choc devienne imperceptible en s'approchant du régime moléculaire libre. Le terme de *glissement* désigne un saut de vitesse ou de température entre la paroi solide et le fluide adjacent. Cette discontinuité s'explique par la diminution de la fréquence de collision qui empêche la paroi d'imprimer son mouvement et son énergie à une fraction significative des molécules environnantes.

Pour remettre en contexte les régimes aérodynamiques que nous venons de présenter, on pourra se référer à la figure 1.2 qui situe plusieurs points de la trajectoire d'entrée d'une navette spatiale vis-à-vis des nombres de Mach M , de Reynolds Re et de Knudsen Kn . Nous allons détailler dans les paragraphes suivants les principaux phénomènes chimiques et radiatifs qui pilotent la dynamique énergétique de la couche de choc. Ces phénomènes sont résumés sur la figure 1.3 qui indique schématiquement les domaines vitesse-altitude où ceux-ci jouent un rôle capital.

Figure masquée pour cause de droit d'auteur.

FIGURE 1.2 – Paramètres adimensionnels associés à différents instants de la rentrée d'une navette spatiale. Extrait de Rault [303].

3. Certains auteurs attribuent à cette définition l'appellation GLL pour *gradient-length local* [74].



Figure masquée pour cause de droit d'auteur.

FIGURE 1.3 – Principaux phénomènes physico-chimiques affectant les écoulements hypersonomiques dans l'air en fonction de la vitesse et de l'altitude. Extrait de Salas [308].

1.1.2 Réactions chimiques

Deux familles de processus en phase gazeuse, impliquant uniquement des espèces neutres, forment le noyau de tout mécanisme chimique conçu pour décrire les écoulements aériens hypersoniques. Les processus dont il est question sont les dissociations et les réactions d'échange de Zeldovich.

Dissociation

La dissociation est une réaction extrêmement importante qui affecte les espèces moléculaires et se représente par la transformation suivante :



où X est un partenaire de collision (moléculaire ou atomique). Elle est la première des réactions à se manifester au passage du front de choc. Le processus inverse est appelé réassocation.

La dissociation des molécules présentes dans l'air (N_2 , O_2) génère des radicaux atomiques en aval du choc, susceptibles de réagir à leur tour, ouvrant la voie à toute une variété de transformations chimiques. L'ampleur du processus, quantifié par le taux de dissociation, varie selon les espèces et dépend beaucoup du nombre de Mach, qui détermine la température et la pression en aval du choc. Les premiers effets chimiques se manifestent à des vitesses d'environ 2 km/s, avec la dissociation de l'oxygène moléculaire. L'azote a une énergie de dissociation environ double de celle de l'oxygène et est affecté dans une moindre mesure. La réaction est appréciable à partir de 4 à 5 km/s, l'oxygène étant dans ces conditions presque entièrement

dissocié, alors que l'azote est totalement dissocié pour $V_\infty \approx 10$ km/s [13]. Pour donner une idée de la dépendance à la température, à l'équilibre sous une pression d'un bar, la dissociation de O₂ débute à environ 2000 K et celle de N₂ à 4000 K.

Les réactions de dissociation sont inhibées par la pression. Le taux de dissociation dans les conditions d'équilibre en aval d'un choc est donc d'autant plus grand que la densité amont est faible. Cependant, lorsque la pression baisse le temps de relaxation chimique augmente, le nombre de Damköhler diminue et le milieu s'éloigne de plus en plus de l'équilibre. Par conséquent, le taux de dissociation maximal dans la couche de choc a dans les faits tendance à se réduire avec l'altitude.

Les réactions de dissociation sont des processus très endoergiques. Elles consomment une partie conséquente de l'énergie thermique en aval du choc et ont donc un impact significatif sur la dynamique de l'écoulement, la structure de la couche de choc et le niveau d'énergie du milieu. La température en aval du choc est nettement inférieure à celle qu'elle atteindrait si le gaz n'était pas réactif. Corrélativement, le milieu est plus dense et la distance entre le choc et la paroi est réduite [13]. L'effet est plus prononcé quand les conditions sont telles que l'écoulement est proche de l'équilibre chimique (*Da* grand).

La formation de radicaux atomiques par les dissociations a également des implications sur le bilan thermique de l'objet, en donnant lieu à une interaction chimique avec la paroi comme on le verra plus loin.

Réactions de Zeldovich

On appelle première et seconde réactions de Zeldovich les processus suivants :



Ces processus sont responsables de la formation d'oxyde nitrique (ou monoxyde d'azote) NO en aval du choc, suite à l'apparition des radicaux atomiques N et O produits par la dissociation.

Le monoxyde d'azote est une molécule polaire et possède de ce fait un fort potentiel radiatif. Les réactions de Zeldovich ont fait l'objet d'une attention particulière à l'occasion des vols expérimentaux BSUV-1 et BSUV-2 en 1990 et 1991 ([118], [119]). Les deux sondes, traversant l'atmosphère respectivement à la vitesse de 3,5 et 5 km/s, ont mesuré le spectre du rayonnement ultraviolet émis par NO et O dans la région frontale de la couche de choc. L'analyse des données, en net désaccord avec les simulations, l'intensité du rayonnement prévu s'avérant à certaines altitudes largement sous-estimée, a mis en lumière l'importance de la modélisation du déséquilibre thermique et de son interaction avec la chimie ([54], [56], [72], [73]).

Les réactions (1.3) et (1.4) sont deux exemples de réactions d'échange. Ce terme désigne un processus, sous forme symbolique, du type AB + C \rightleftharpoons AC + B.

1.1.3 Effets d'ionisation dans la couche de choc

Origine et implications

Lorsque la vitesse de rentrée est suffisamment élevée, les collisions au sein du gaz sont suffisamment énergétiques pour qu'une fraction significative des particules soient ionisées, répandant des électrons libres dans le milieu. Le fluide dans la couche de choc peut alors être qualifié de plasma. L'apparition de ce plasma n'est pas indifférente d'un point de vue pratique, puisque celui-ci interfère avec les ondes radio, entravant les télécommunications entre le sol et les véhicules spatiaux (*blackout*). Cette interférence peut aussi s'avérer utile, puisqu'elle permet de détecter les objets pénétrant dans l'atmosphère, en particulier les météoroïdes.

La densité électronique de l'air en amont du choc étant en principe très faible, l'amorçage du processus d'ionisation est nécessairement le fruit d'interactions entre particules neutres, ou entre les particules neutres et le rayonnement issu de la couche de choc en aval (photoionisation, cf. § 1.1.4). De fait, la source des premiers électrons est principalement la réaction d'**ionisation associative** $A + B \rightarrow AB^+ + e^-$, où A et B représentent un atome d'azote ou d'oxygène, en particulier la réaction $N + O \rightarrow NO^+ + e^-$, qui a le seuil d'énergie le plus bas.

Quand la vitesse est supérieure à 9,5 km/s, les réactions d'ionisation par impact électronique entrent en jeu et accélèrent le processus de création des électrons [356]. Après une phase d'incubation dominée par l'ionisation associative, la quantité d'électrons devient suffisante pour que ces réactions prennent le relais, déclenchant une avalanche (réaction en chaîne).

En général, dans le contexte de l'entrée atmosphérique, le plasma est caractérisé par un faible degré d'ionisation et une prédominance des effets collisionnels. La longueur de Debye est très petite devant la longueur caractéristique de l'écoulement, pour lequel on peut supposer la quasi-neutralité. Les degrés d'ionisation typiques sont de l'ordre de 1% pour une entrée à vitesse orbitale et peuvent atteindre 10% pour les entrées à la vitesse de libération [148].

Les électrons sont des particules singulières, notamment en raison de leur masse bien plus faible que celle des atomes et molécules, espèces dites *lourdes*. À température fixée, la vitesse moyenne des électrons est sensiblement plus élevée (d'un facteur 100) ; il en va de même pour leur fréquence de collision. En outre, la variation d'énergie cinétique suite à une collision réactive entre un lourd et un électron se fait essentiellement aux dépens de ce dernier. On observe ainsi souvent un déséquilibre entre le mode de translation des lourds et celui du gaz d'électrons.

La grande mobilité des électrons donne lieu à un phénomène affectant le transport des ions dans le gaz ionisé, la *diffusion ambipolaire*. En présence de gradients de concentration, les électrons tendent à diffuser plus rapidement que les ions ; cette séparation des charges donne naissance à un champ électrique qui ralentit les électrons et accélère le mouvement des ions positifs. Ce champ pousse les deux types de particules à diffuser ensemble en maintenant la neutralité du milieu. Le schéma de diffusion ambipolaire est fréquemment invoqué pour modéliser l'influence des particules chargées sur l'écoulement, supposé neutre. Les éventuels autres effets plasmodynamiques sont en général négligés [310].

Afin d'étudier en détail ces phénomènes, Farbar et Boyd [128] ont réalisé une simulation DSMC/PIC mono-dimensionnelle d'un écoulement d'air hypersonique ionisé, modélisant l'axe de symétrie d'une couche de choc avec $M_\infty \approx 40$ ($V_\infty \approx 11$ km/s) et $Kn_\infty \approx 0,01$. Le calcul emploie un module PIC électrostatique, résolvant l'équation de Poisson, intégré à un code DSMC. Le mécanisme chimique inclut 11 espèces.

Les résultats de ces simulations confirment que la majeure partie de l'écoulement en aval du choc est quasi neutre, ce qui accrédite l'hypothèse d'un régime de diffusion ambipolaire. Ils révèlent toutefois qu'un écart à la neutralité prend place en deux endroits.

Premièrement, à la limite entre l'écoulement amont et le choc, la concentration des électrons est supérieure à celle des ions positifs. La densité de particules chargées et le champ électrique y sont trop faibles pour entretenir le mécanisme ambipolaire, et les électrons diffusent vers l'amont.

Secondement, il se forme à la paroi une gaine dont l'épaisseur est de l'ordre de la longueur de Debye, chargée positivement. La densité électronique chute tandis que celle des ions diminue plus modérément. Le champ électrique croît brusquement et les électrons incidents sont en partie réfléchis vers l'amont. La présence de la gaine a un effet très concret, puisqu'on constate une augmentation du flux thermique pariétal de l'ordre de 10 % par rapport à une simulation n'incluant pas les effets électriques. Elle résulte de l'accélération des ions positifs vers la paroi par le champ électrique intense de la gaine, qui entraîne un accroissement à la fois du flux d'ions et de l'énergie cinétique de ces derniers.

Ces phénomènes et leur répercussions sur la couche de choc semblent avoir été très peu étudiés. Signalons le travail de simulation numérique en cours de Parent et al. [283], qui s'appuie sur un modèle fluide électrostatique.

Il existe très peu de données de vol nous renseignant sur l'état d'ionisation des écoulements hypersoniques. Le programme expérimental RAM (*Radio Attenuation Measurement*) [10] fut mis sur pied précisément dans le but de réaliser des mesures directes de la densité électronique n_e dans une couche de choc. Trois sondes furent lancées en 1967, 1968 et 1970 et effectuèrent au cours de leur rentrée à une vitesse d'environ 8 km/s des relevés à différentes altitudes, dans les régimes transitionnel et continu. La sonde RAM-C II embarquait quatre réflectomètres, disposés le long du fuselage, permettant de déterminer la densité électronique maximale dans l'épaisseur de plasma, ainsi qu'un peigne de sondes électrostatiques fournissant un profil transversal de n_e [187]. Les données obtenues sont toujours régulièrement utilisées pour évaluer les modèles thermochimiques développés pour les écoulements hypersoniques.

Processus chimiques mettant en jeu des espèces chargées

Les mécanismes chimiques pour les écoulements d'air ionisé sont le plus souvent des mécanismes à 7 espèces (N_2 , O_2 , NO , N , O , NO^+ et e^-) ou à 11 espèces (avec en plus N_2^+ , O_2^+ , N^+ et O^+), par opposition au mécanisme à 5 espèces pour l'air neutre. On emploiera ces dénominations dans le reste de ce mémoire.

Les ions sont impliqués dans de nombreuses réactions de dissociation (voir ci-dessus) et d'échange, uniquement de charge



ou plus généralement

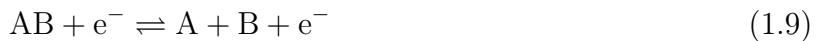


Les réactions d'ionisation « directe », par impact de lourd et par impact d'électron,



ne jouent un rôle important qu'à haute vitesse, car leur seuil énergétique est élevé.

Les électrons interagissent de manière privilégiée avec le nuage électronique des atomes et des molécules. Un certain nombre de processus inélastiques et réactifs électron – ion moléculaire procèdent de la formation d'un composé intermédiaire, par un phénomène de résonance [94]. Il se traduit par des probabilités de réaction élevées pour les processus de dissociation par impact électronique



et de recombinaison dissociative



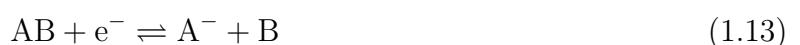
Les espèces moléculaires présentes dans l'air, N₂, O₂ et NO, ainsi que leur ions positifs N₂⁺, O₂⁺ et NO⁺ sont toutes concernées par ce mécanisme.

Certains modèles chimiques incluent des espèces anioniques, telles que O₂⁻ et O⁻. Celles-ci participent à des réactions similaires aux précédentes.

Les réactions équivalentes à l'ionisation prennent le nom de détachement :



L'analogue de la recombinaison dissociative est l'attachement dissociatif :



Les réactions d'ionisation associative et de détachement associatif peuvent être vues comme les processus réciproques des réactions (1.10) et (1.13).

1.1.4 Aspects radiatifs

Influence du rayonnement

Au cours de l'entrée dans l'atmosphère, la couche de choc est susceptible d'émettre un rayonnement intense. Selon les conditions d'écoulement, le flux radiatif atteignant l'objet peut représenter une part conséquente du flux thermique global. Le poids relatif de la composante radiative et de la composante convective dépend à la fois de la trajectoire de l'objet (notamment de la vitesse d'entrée), de la composition de l'atmosphère, le rayonnement étant par exemple plus important dans un environnement $\text{CO}_2 - \text{N}_2$ (atmosphère de Mars ou de Venus) que dans l'air, et de la géométrie du corps entrant. Sur ce dernier point, une analyse très simplifiée du transfert radiatif à travers la couche de choc suggère que le flux radiatif au point d'arrêt est proportionnel au rayon de courbure du nez, tandis que le flux convectif est inversement proportionnel de la racine carrée du rayon [13].

Dans le cas d'une entrée terrestre, l'activité radiative est considérée significative pour des vitesses supérieures à 10 km/s. À la vitesse de 11 – 12 km/s, la contribution du rayonnement au flux thermique au point d'arrêt d'une capsule varie à 10% à 50% [149].

Lorsqu'ils sont intenses, les phénomènes radiatifs peuvent avoir un effet sensible sur l'écoulement lui-même. Pour commencer, le rayonnement s'échappant de la couche de choc est responsable d'une perte d'énergie et d'un refroidissement du milieu, qui s'accompagne d'une réduction tangible du flux thermique convectif [12]. Ensuite, le rayonnement transmis en amont du front de choc est en partie absorbé, ce qui conduit à l'excitation des particules et peut même occasionner des réactions chimiques dites « précurseurs » de photoionisation $\text{X} + h\nu \rightarrow \text{X}^+ + \text{e}^-$ et de photodissociation $\text{AB} + h\nu \rightarrow \text{A} + \text{B}$ ([321], [322]). La présence d'électrons en aval d'ondes de chocs dans l'air, attribués à la photoionisation, a en particulier été mise en évidence expérimentalement ([153], [275]).

Etant donnée l'importance du rayonnement dans une entrée rapide typique d'un retour de mission lunaire, la recherche sur les aspects radiatifs des écoulements hypersoniques s'est rapidement développée dans les années soixante en soutien au programme Apollo. Elle s'est en grande partie appuyée sur des expériences en laboratoire (tubes à choc) et sur un nombre restreint de tests de rentrée [287]. Le projet FIRE (*Flight Investigation of Reentry Environment*), qui eut pour objectif de caractériser en conditions réelles le flux radiatif reçu par une capsule rentrant dans l'atmosphère à la vitesse de 11 km/s, a tenu une place de choix dans cet essor. Les deux sondes FIRE-I et FIRE-II lancées en 1964 et 1965 étaient équipées de calorimètres mesurant le flux thermique total et de radiomètres mesurant l'intensité du rayonnement sur deux gammes spectrales [304]. Les données collectées au cours du vol FIRE-II, dont un extrait est visible sur la figure 1.4, sont encore aujourd'hui parmi les plus utilisées dans la mise au point des modèles cinétiques et radiatifs. Les capsules Apollo 4 et 6 ayant volé à la suite de FIRE-II, dotées elles aussi de radiomètres, ont fourni des données qui ont également beaucoup été étudiées (voir par exemple Park [290]).

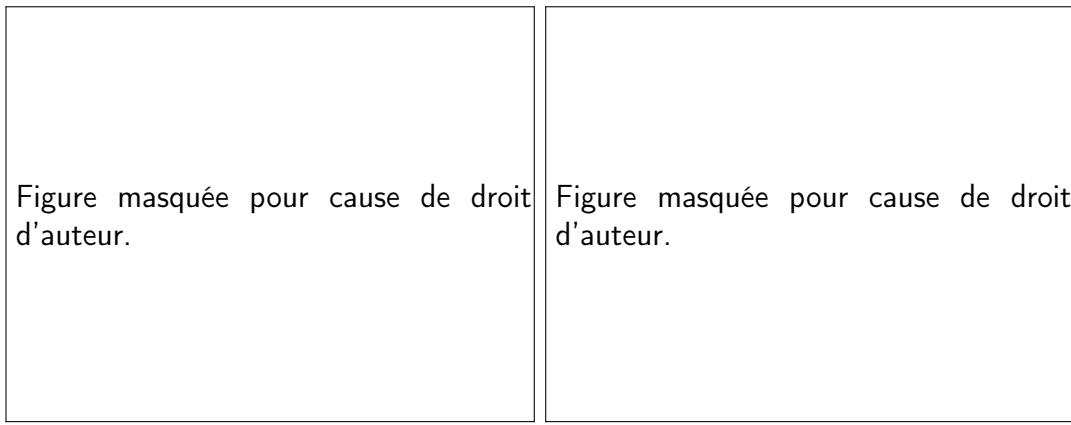


FIGURE 1.4 – Intensité du rayonnement sur la gamme [0 ; 6 eV] à deux instants de vol de la sonde FIRE-II ; comparaison des mesures de la sonde à des simulations numériques. Extrait de Johnston [186].

Processus radiatifs

Les phénomènes radiatifs dans la couche de choc trouvent pour la plupart leur origine dans le peuplement des états excités des particules et, quand la couche de choc est ionisée, dans l’interaction entre les électrons libres et les lourds.

Le rayonnement dit **lié-lié** résulte d’une transition radiative spontanée entre deux niveaux d’énergie d’un atome ou d’une molécule :

$$X(\Gamma) \rightarrow X(\Gamma') + h\nu \quad (1.14)$$

où Γ et Γ' représentent deux états de la particule, décrits par un jeu de nombres quantiques approprié. L’énergie du photon $h\nu$ correspond à la différence d’énergie entre les niveaux de départ et d’arrivée. Dans le cas des molécules, la transition peut s’effectuer entre deux états électroniques et s’accompagner d’une transition rovibrationnelle ; par ailleurs, les molécules ayant un moment dipolaire permanent sont susceptibles d’émettre un rayonnement au cours d’une transition purement rovibrationnelle.

Les niveaux d’énergie étant quantifiés, chaque transition $\Gamma \rightarrow \Gamma'$ se traduit spectralement par une raie, centrée autour de la fréquence ν . Ces raies sont élargies par un certain nombre de phénomènes physiques, divisés en trois principales contributions :

- L’*élargissement naturel* est inhérent à la particule et une conséquence de son caractère quantique. La fréquence du rayonnement est distribuée selon un profil Lorentzien.
- L’*élargissement Doppler* est dû au mouvement d’agitation thermique des particules, qui provoque un décalage de fréquence par effet Doppler. Celui-ci est fonction croissante de la température et se manifeste par un étalement spectral Gaussien.
- L’*élargissement de pression* résulte de l’interaction de la particule émettrice avec les autres particules (collisions). Il est fonction de la densité du milieu et généralement représenté par un profil Lorentzien.

L'effet combiné des différents types d'élargissement se modélise par une distribution égale à la convolution des distributions Gaussiennes et Lorentziennes, dite de Voigt.

Le rayonnement **libre-lié** rassemble les contributions de différents processus émissifs intervenant à la suite d'une collision réactive entre un lourd et un partenaire, électron ou lourd.

La *recombinaison radiative* implique la recombinaison d'un ion et d'un électron se concluant par l'émission d'un photon :



L'énergie du photon émis ($h\nu$) est la somme de l'énergie cinétique de l'électron incident et de la différence d'énergie entre le niveau ionique et le niveau atomique d'arrivée. La distribution de vitesse des électrons étant continue, pour chaque couple de niveaux de départ et d'arrivée la longueur d'onde émise est distribuée continuellement en-deçà d'une valeur de coupure correspondant à la limite où l'énergie de collision (la vitesse de l'électron) est nulle. En général l'intensité émise décroît depuis le seuil, ce qui confère au spectre une silhouette en dent de scie.

L'*attachement radiatif* est le processus analogue ayant pour produit un anion :



Un autre processus, aboutissant à la formation d'une entité moléculaire, est l'*association radiative* ([31], [326]) :



Le rayonnement **libre-libre** est essentiellement issu du mécanisme appelé *Bremsstrahlung*. Lorsqu'un électron passe à proximité d'un lourd, sa trajectoire est déviée par la force électromagnétique exercée par le lourd, en raison de sa charge propre ou du moment dipolaire induit par l'électron. L'accélération de l'électron s'accompagne de l'émission de rayonnement. Celui-ci cause une perte d'énergie cinétique de l'électron, d'où le terme *Bremsstrahlung*, « rayonnement de freinage ». Le spectre de ce rayonnement est continu et son intensité est proportionnelle au produit de la densité électronique et de la densité en ions du milieu.

L'absorption du rayonnement par le gaz s'opère par le biais de processus inverses des précédents.

1.1.5 Phénomènes pariétaux

Du point de vue des applications, l'une des préoccupations centrales associées à l'aérodynamique hypersonique est l'évolution thermo-mécanique de l'enveloppe de l'objet entrant. L'influence de l'écoulement sur la surface solide ne se limite pas au transfert thermique, car cette dernière ne reste pas inerte et est le siège, entre autres, de processus chimiques hétérogènes. Deux grands phénomènes d'interaction gaz-paroi peuvent entrer en scène lors de la rentrée.

D'une part, la paroi peut servir de support à la réassocation des espèces atomiques diffusant jusqu'à elle à travers la couche limite. On parle de *réassocation catalytique*. Cette réaction est exoergique et il en résulte un dépôt d'énergie à la paroi. Elle est donc de première importance vis-à-vis du bilan thermique de l'objet. Gnoffo [148] cite l'exemple de la capsule Stardust pour laquelle la contribution de la catalyse au transfert thermique convectif s'éleva à environ 70 %. La réaction est souvent caractérisée par une grandeur appelée efficacité catalytique, définie comme la fraction des atomes percutant la surface qui subissent une réassocation. La densité de flux thermique peut varier d'un facteur 2 à 3 selon que la paroi est supposée totalement catalytique ou non-catalytique [84].

La portée du phénomène dépend beaucoup des conditions d'écoulement, en particulier la pression, qui conditionne la quantité de radicaux parvenant jusqu'à la paroi [84]. A haute altitude, l'écoulement est peu réactif et le taux de dissociation est minime. A basse altitude, lorsque la densité est suffisamment grande, les atomes se recombinent en phase gazeuse au sein de la couche limite (froide et dense) avant d'avoir atteint la paroi. Aux altitudes intermédiaires, l'effet de la catalycité sur le flux est en revanche bien sensible, comme on peut le constater sur la figure 1.5.

Figure masquée pour cause de droit d'auteur.

FIGURE 1.5 – Influence de la catalycité de la paroi sur le flux thermique convectif au point d'arrêt d'un nez sphérique (rayon 10 cm) en fonction de la vitesse et de l'altitude. Extrait de Candler [84].

D'autre part, les températures extrêmes auxquelles est soumise la paroi peuvent être à l'origine de transformations physico-chimiques impliquant le solide lui-même. Ceux-ci dépendent bien entendu de la nature du matériau, mais ils se soldent immanquablement par la dégradation de la surface.

Prenons l'exemple des revêtements de protection thermique ablatifs, constitués de carbone et d'hydrogène et/ou de silice [288]. Leur processus d'altération au contact du fluide est schématisé sur la figure 1.6. La surface du matériau, portée à haute température, subit une réaction de pyrolyse. Le résidu carboné qui en résulte réagit avec les gaz de la couche limite (oxydation,

nitridation) et, lorsque la température est suffisamment élevée, se sublime, ce qui conduit à l’ablation de la couche superficielle [162]. Les réactions chimiques consomment une partie de l’énergie thermique, la détournant ainsi de la paroi. Le flux thermique restant, transmis dans l’épaisseur du solide, entraîne la pyrolyse du matériau sous la couche carbonisée, qui croît peu à peu. Les vapeurs issues de la pyrolyse traversent le résidu carboné, poreux, se réchauffant au passage et changeant de composition. Ce dégagement gazeux a un effet protecteur sur l’objet, en créant un film repoussant les gaz chauds.

La pyrolyse et l’ablation libèrent dans la couche de choc des espèces nouvelles qui en modifient profondément la chimie [293]. Certains de ces composés, notamment le carbone et le silicium atomiques ou des molécules comme CN, sont en outre susceptibles d’absorber et d’émettre un rayonnement non-négligeable [184] [288]. Ces effets mécaniques, thermochimiques et radiatifs rendent nécessaire une étude couplée de l’écoulement et de l’ablation.

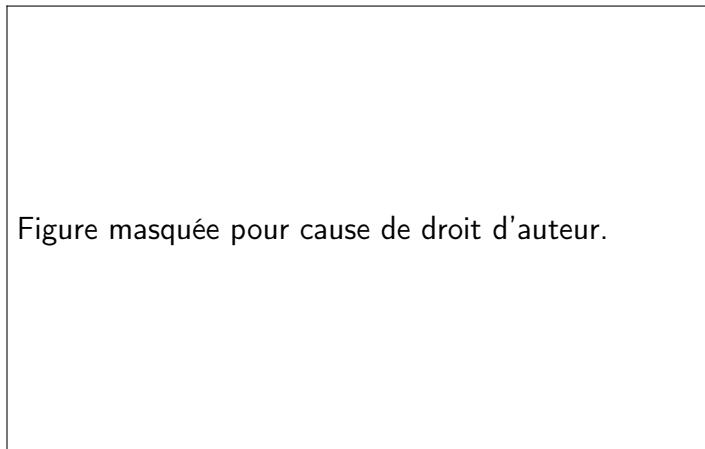


FIGURE 1.6 – Schéma d’un revêtement ablatif en cours de dégradation. Extrait de Amar [11].

Les mécanismes précis sont complexes et nous n’entrerons pas dans les détails ici. Soulignons simplement l’importance de prendre en considération les phénomènes pariétaux pour estimer correctement les contraintes thermiques sur le corps entrant et prévoir l’endommagement de celui-ci.

1.2 Modes internes et déséquilibres

1.2.1 Nature particulière du gaz. Etat d'équilibre

Propriétés des particules

Les propriétés d'un gaz à l'équilibre sont en grande partie déterminées par l'ensemble des états énergétiques que peuvent adopter les particules. Chacun de ces états est défini par la combinaison de différentes formes d'énergie correspondant aux différents degrés de liberté des particules.

La première forme d'énergie et la plus importante, commune à tous les types de particules, est l'énergie cinétique associée au mouvement de **translation** du centre de masse de la particule, caractérisé par sa vitesse v . Le mouvement de translation joue un rôle clé quel que soit la quantité d'énergie (ou la température) du gaz. Il est le support premier des transferts de masse, de quantité de mouvement et d'énergie, et régit ainsi toute la dynamique du milieu en situation de déséquilibre. Dans les gaz étudiés, la quantification de ce mode est négligée, les états d'énergie accessibles apparaissant comme un quasi-continuum, et le mouvement de translation des particules est traité de manière classique.

Les éléments constitutifs des particules composites comme les atomes et les molécules constituent un système mécanique à part entière avec ses propres degrés de liberté et confèrent à ces particules la capacité d'emmagasiner de l'énergie sous forme interne. Cette mécanique interne étant de nature quantique, un ensemble discret d'états sont accessibles à la particule. Plusieurs états quantiques peuvent être associés à une même valeur de l'énergie. Chaque niveau d'énergie est par conséquent affecté d'une dégénérescence g .

Les atomes et les molécules sont pourvus d'un cortège électronique comportant un nombre varié d'électrons. La dynamique des électrons pris dans leur ensemble, régie par les interactions électrons – électrons et électrons – noyaux, constitue le mode **électronique** des atomes et molécules. Les différents arrangements possibles du cortège définissent les *états électroniques* de la particule. L'état de plus basse énergie est appelé *état fondamental*, les autres étant qualifiés d'*excités*. La plupart des états excités ont une durée de vie limitée et se désexcitent spontanément via une transition radiative lié-lié vers un état inférieur. Certains états électroniques ont cependant une durée de vie conséquente en raison d'une faible probabilité de désexcitation ; ils sont dits *métastables*.

Les états électroniques doivent être calculés par des méthodes quantiques et il n'existe pas de modèle universel simple permettant d'estimer, même approximativement, l'énergie et la dégénérescence de ceux-ci.

L'excitation du nuage électronique est la principale forme de stockage interne des atomes. Les molécules disposent de degrés de liberté supplémentaires associés aux différents mouve-

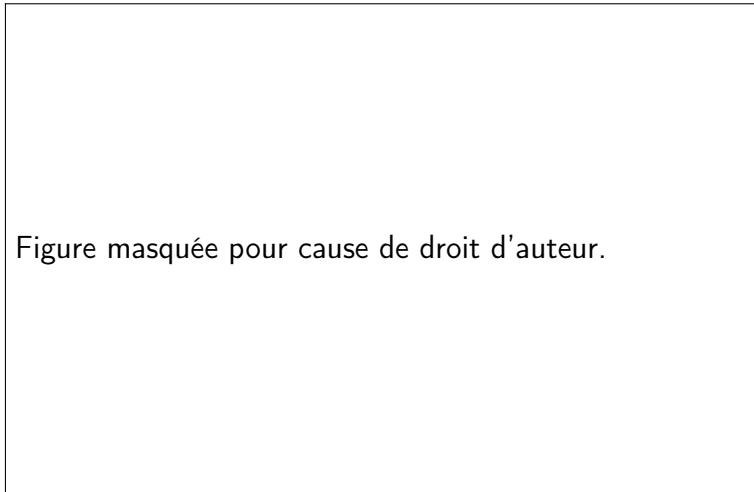


FIGURE 1.7 – Courbe d'énergie potentielle et premiers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental de la molécule d'azote. Extrait de LeRoy et al. [226].

ments possibles des noyaux par rapport au centre de masse de la particule. On se restreint ici au cas des molécules diatomiques, les molécules polyatomiques ayant des modes semblables mais en plus grand nombre et sujets à des couplages qui en complexifient la description.

Le mouvement de translation relatif entre les noyaux constitue le mode de **vibration** de la molécule. Afin de simplifier l'étude de ses propriétés, la dynamique des noyaux est supposée découplée de celle du nuage électronique, considérée infiniment rapide en comparaison au point que les électrons s'ajustent instantanément à la position relative des noyaux. C'est l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour une distance internucléaire r fixée, la structure électronique de la molécule peut être calculée en résolvant l'équation de Schrödinger ; en répétant cette opération pour toutes les configurations atomiques (c'est à dire toutes les valeurs r), on construit ainsi une *courbe d'énergie potentielle* $U(r)$ fonction de la distance internucléaire, qui suffit à caractériser la dynamique des noyaux. Une courbe de potentiel représentative est tracée sur la figure 1.7.

Le puits de potentiel délimite un domaine stable dans lequel s'établit un mouvement oscillatoire des noyaux. Ce dernier peut être traité par les outils de la mécanique quantique pour déterminer l'ensemble des états vibrationnels discrets que le système peut emprunter. Chacun d'eux est désigné par une valeur du nombre quantique v .

La distance internucléaire maximale croît avec le niveau vibrationnel ; lorsque l'énergie de vibration dépasse la valeur asymptotique $U(\infty)$, les atomes se délient et la molécule se dissocie. L'*énergie de dissociation* E_d est la différence entre cette valeur $U(\infty)$ et l'énergie du niveau vibrationnel fondamental $v = 0$.

La forme de la courbe d'énergie potentielle dépend de l'état électronique de la molécule. Certains états excités sont caractérisés par un potentiel purement répulsif, donc instable, qui entraîne la dissociation spontanée de la molécule. La transition vers un de ces niveaux est donc un des canaux possibles pour la réaction de dissociation.

La dégénérescence des niveaux vibrationnels d'une molécule diatomique est égale à 1. La différence d'énergie entre deux niveaux décroît régulièrement avec v . L'énergie vibrationnelle du niveau v est souvent exprimée sous la forme du développement :

$$E_{\text{vib}}(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right) - \omega_e x_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^2 + \omega_e y_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^3 + \omega_e z_e \left(v + \frac{1}{2} \right)^4 \quad (1.18)$$

Les coefficients spectroscopiques ω_e , $\omega_e x_e$, $\omega_e y_e$ et $\omega_e z_e$ peuvent être déterminés expérimentalement. Cette expression est relativement précise pour les premiers niveaux vibrationnels, mais inadéquate pour les hauts niveaux proches de la limite de dissociation. Ces derniers sont mal connus, car il est délicat de les caractériser expérimentalement. Ils peuvent être estimés théoriquement, mais les méthodes de calcul sont sensibles à la forme précise de la courbe d'énergie potentielle, or celle-ci n'est jamais connue avec exactitude. Il demeure ainsi une certaine incertitude quant au nombre de niveaux et à leur énergie, en particulier à proximité de la limite de dissociation. Certains modèles simplifiés, plus commodes sur le plan mathématique, sont couramment employés pour représenter les propriétés vibrationnelles des molécules.

Le modèle de l'*oscillateur harmonique* correspond à un potentiel de forme parabolique. La solution de l'équation de Schrödinger pour ce problème est connue ; l'énergie est donnée par $E_{\text{vib}}(v) = \omega_e \left(v + \frac{1}{2} \right)$ (premier terme de l'expression (1.18)). Le paramètre ω_e est souvent réécrit $k_B \theta_{\text{vib}}$, où θ_{vib} est appelée la température caractéristique de vibration. L'espacement des niveaux d'énergie est constant et seuls les états les plus bas sont évalués convenablement. En outre, le puits de potentiel a une extension infinie, la molécule n'a donc pas de limite de dissociation et le nombre de niveaux est illimité. Pour gagner en vraisemblance, l'ensemble des niveaux peut être tronqué à un niveau v_{\max} , typiquement le dernier niveau d'énergie inférieure à l'énergie de dissociation lorsque celle-ci est connue. C'est le modèle THO (*truncated harmonic oscillator*).

Le modèle plus réaliste de l'*oscillateur de Morse* est basé sur le potentiel du même nom. L'équation de Schrödinger admet là aussi une solution explicite. La relation niveau – énergie obtenue est de même forme que les deux premiers termes de (1.18).

Un autre mode énergétique est associé au mouvement de **rotation** de la molécule autour de son barycentre.

Les molécules diatomiques ont un moment d'inertie négligeable sur l'axe joignant les noyaux. Les propriétés quantiques du mode de rotation peuvent être évaluées, en première approximation, en ignorant la variation de distance internucléaire due aux effets centrifuges ainsi qu'au mouvement de vibration des noyaux. C'est le modèle du *rotateur rigide*. La résolution de l'équation de Schrödinger montre alors que l'énergie et la dégénérescence des niveaux rotationnels, qu'on associe à un nombre quantique $J \in \mathbb{N}$, sont :

$$E_{\text{rot}}(J) = BJ(J+1) \quad (1.19a)$$

$$g_{\text{rot}}(J) = 2J+1 \quad (1.19b)$$

avec $B = \frac{\hbar^2}{2I}$ la constante rotationnelle, où I est le moment d'inertie de la molécule.

Afin de prendre en compte la variation de la distance internucléaire avec la vibration ainsi que la distorsion centrifuge, on apporte à l'énergie une correction qui dépend du niveau vibrationnel :

$$E_{\text{rot}}(v; J) = B_v(v)J(J+1) - D_v(v)J^2(J+1)^2 \quad (1.20)$$

avec $B_v(v) = B_e - \alpha_e(v + \frac{1}{2}) + \dots$ et $D_v(v) = D_e + \beta_e(v + \frac{1}{2}) + \dots$ [171].

Les modes de vibration et de rotation sont dans ce cas couplés. Il est toujours possible de superposer de manière conventionnelle un mode à l'autre, en considérant par exemple les niveaux de rotation fonction de v , avec $E_{\text{vib}}(v) = E_{\text{rovib}}(v; J=0)$ et $E_{\text{rot}}(v; J) = E_{\text{rovib}}(v; J) - E_{\text{vib}}(v)$, ou vice-versa.

La courbe d'énergie potentielle pour un niveau $J > 0$ est déformée du fait des effets centrifuges, et offre un aspect semblable à celui des courbes représentées sur la figure 1.8, avec une réduction de la profondeur du puits de potentiel et l'apparition d'une « bosse » s'élevant au-dessus de la limite de dissociation à $J = 0$, la barrière centrifuge. La réduction du puits de potentiel avec J va de pair avec une diminution de l'énergie de dissociation et du nombre de niveaux vibrationnels. Il existe un niveau rotationnel maximal au delà duquel la courbe d'énergie potentielle devient répulsive et pour laquelle il n'existe plus de domaine stable. Les niveaux rovibrationnels d'énergie supérieure à la limite de dissociation du niveau rotationnel fondamental sont appelés états *quasi-liés* ou *pré-dissociés*. Ces états sont susceptibles, par un phénomène quantique analogue à l'effet tunnel, de se dissocier spontanément. Ils sont ainsi caractérisés par une durée de vie finie qu'il est possible de calculer à partir de la courbe d'énergie potentielle. Ces valeurs sont par exemple données pour la molécule d'azote par Capitelli et al. [121].

Un autre facteur, le spin des noyaux, contribue à la dégénérescence des niveaux énergétiques des molécules. Cette dégénérescence de spin nucléaire g_{NS} est parfois négligée car elle n'affecte qu'une constante additive dans l'expression de l'entropie [168]. Dans le cas des molécules homonucléaires, les propriétés de symétrie des fonctions d'onde imposent des restrictions sur la valeur du nombre quantique rotationnel, qui ne peut prendre que des valeurs paires ou impaires selon la valeur du spin nucléaire [169]. Ainsi, l'état fondamental de la molécule de dioxygène O₂ est tel que seuls les niveaux rotationnels impairs existent. Pour N₂, la dégénérescence g_{NS} des molécules avec J pair et J impair est respectivement de 6 et 3.

Lorsque le milieu est ionisé, les électrons libres viennent s'ajouter aux atomes et molécules neutres et chargés. Il est nécessaire de tenir compte du spin des électrons, dont la projection sur un axe de référence peut prendre les valeurs $+\frac{1}{2}$ ou $-\frac{1}{2}$. La dégénérescence associée à ces particules est de ce fait $g_e = 2$.

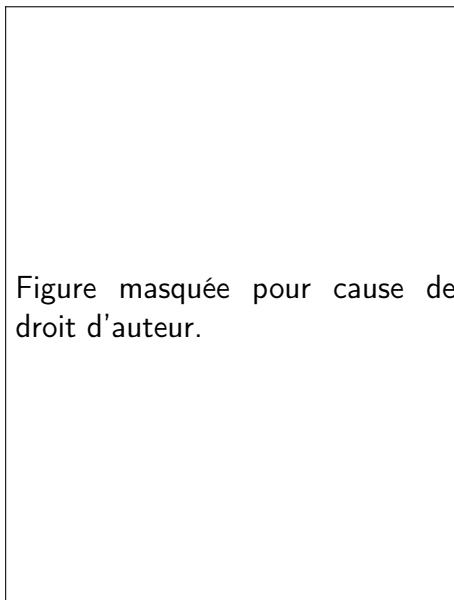


FIGURE 1.8 – Courbe d'énergie potentielle de l'état électronique fondamental de la molécule d'azote pour différents niveaux rotationnels. Extrait de Capitelli et al. [89].

Description statistique du gaz

Etant donné le grand nombre de particules contenu dans un volume de gaz de dimension représentative des corps entrants auxquels on s'intéresse ainsi que la fréquence des collisions entre ces particules, dans des conditions usuelles d'écoulement (hors des régimes très raréfiés), il y a une forte disparité d'échelle spatiale et temporelle entre la dynamique microscopique des particules et celle du fluide au niveau macroscopique. Ce serait une tâche titanique que de décrire l'écoulement en déterminant l'évolution de la position, de la vitesse et de l'état interne de chaque particule. L'information complète ainsi obtenue sur le système serait par ailleurs en grande partie superflue. On adopte par conséquent une description statistique de l'ensemble des particules et on recourt aux méthodes de la mécanique statistique et de la théorie cinétique. Le champ aérodynamique constitue alors une représentation statistique du gaz à l'échelle macroscopique. Les grandeurs telles que la masse volumique, la vitesse, l'énergie ou les flux sont des moments statistiques caractérisant la distribution des particules dans l'espace des positions \underline{x} et des vitesses \underline{v} , l'espace des phases. La valeur d'une grandeur statistique en un point et à un instant donné est considérée représentative d'un petit volume au voisinage de ce point et d'un petit intervalle de temps, suffisamment grands devant les échelles moléculaires de sorte qu'on ne perçoive plus les incessantes fluctuations microscopiques des quantités physiques dues à l'agitation des particules.

L'une des grandeurs fondamentales dans cette approche est la fonction de distribution à une particule $f_{s,i}(\underline{x}; \underline{v}; t)$ telle que $dN_s = f_{s,i} d\underline{x} d\underline{v}$ est le nombre de particules dans un volume élémentaire $d\underline{x} d\underline{v}$ autour du point $(\underline{x}; \underline{v})$ de l'espace des phases à l'instant t . L'indice s dénote une espèce du mélange gazeux et i un état quantique interne.

Les principales grandeurs macroscopiques permettant de décrire l'écoulement s'expriment à partir des $f_{s,i}$. On rappelle ici leur définition [97].

La densité volumique de particules d'une espèce s est :

$$n_s = \sum_{i \in \mathcal{I}_s} \int f_{s,i} d\underline{v} \quad (1.21)$$

où \mathcal{I}_s est l'ensemble des états internes possibles de l'espèce s .

La masse volumique est $\rho_s = m_s n_s$ où m_s est la masse d'une particule d'espèce s .

La densité volumique particulaire et la masse volumique totales sont :

$$n = \sum_{s \in \mathcal{S}} n_s \quad \text{et} \quad \rho = \sum_{s \in \mathcal{S}} \rho_s$$

où \mathcal{S} est l'ensemble des indices désignant les différentes espèces chimiques du mélange.

On note $x_s \equiv \frac{n_s}{n}$ et $y_s \equiv \frac{\rho_s}{\rho}$ les fractions molaire et massique.

On notera $\langle \cdot \rangle_s = \frac{1}{n_s} \sum_{i \in \mathcal{I}_s} \int \cdot f_{s,i} d\underline{v}$ la moyenne d'une quantité se rapportant à une espèce s . La moyenne pour le mélange est définie par :

$$\langle \cdot \rangle = \sum_{s \in \mathcal{S}} x_s \langle \cdot \rangle_s \quad (1.22)$$

La *vitesse d'ensemble* du mélange est définie par une somme pondérée par les fractions massique des espèces :

$$\underline{V} = \frac{1}{\rho} \sum_{s \in \mathcal{S}} \rho_s \langle \underline{v} \rangle_s \quad (1.23)$$

de sorte que la quantité de mouvement du gaz est $\rho \underline{V}$.

La vitesse particulière d'une molécule est définie par $\underline{v}' = \underline{v} - \underline{V}$.

La *vitesse de diffusion* d'une espèce s est :

$$\underline{V}_s \equiv \langle \underline{v} \rangle_s - \underline{V} = \langle \underline{v}' \rangle_s \quad (1.24)$$

Un moment d'ordre deux est défini à partir de la matrice de covariance des vitesses et porte le nom de *tenseur de pression* :

$$\underline{\underline{P}} \equiv n \langle m \underline{v}' \otimes \underline{v}' \rangle = \sum_{s \in \mathcal{S}} \rho_s \langle \underline{v}' \otimes \underline{v}' \rangle_s = \sum_{s \in \mathcal{S}} \underline{\underline{P}}_s \quad (1.25)$$

La contraction de $\underline{\underline{P}}$ avec un vecteur \underline{n} donne le vecteur densité surfacique de flux de quantité de mouvement à travers une surface de normale \underline{n} . La *pression hydrostatique moyenne* est définie par $p \equiv \frac{1}{3} \operatorname{tr}(\underline{\underline{P}}) = \frac{1}{3} \sum_{s \in \mathcal{S}} \rho_s \langle v'^2 \rangle_s$. Elle vérifie la loi de Dalton $p = \sum_{s \in \mathcal{S}} p_s$.

La densité massique d'énergie est :

$$e = \frac{n}{\rho} \langle \varepsilon \rangle \quad (1.26)$$

où $\varepsilon = \frac{1}{2}mv'^2 + \varepsilon_{\text{int}}$ est la somme de l'énergie cinétique thermique et de l'énergie interne de la particule.

Le vecteur densité surfacique de flux d'énergie est :

$$\underline{q} \equiv n \langle \varepsilon \underline{v}' \rangle \quad (1.27)$$

Note : Dans la suite du mémoire, on emploiera le symbole f pour désigner la fonction densité de probabilité d'une variable ou d'un couple de variables précisé(e) en indice. L'espérance sera notée $\langle \cdot \rangle$. La fonction de distribution des vitesses pour l'espèce s est par exemple $f_{\underline{v},s} = \frac{f_s}{n_s}$.

Collisions

Dans les configurations d'écoulements qui nous concernent, la dynamique microscopique du gaz est essentiellement régie par les collisions, événements au cours desquels plusieurs particules passent assez près les unes des autres pour perturber leur mouvement respectif du fait des forces intermoléculaires. Quand la densité du gaz est suffisamment faible, la distance entre les particules ($\approx n^{-1/3}$) est bien plus grande que la distance à laquelle ces forces exercent une influence sensible. On parle de gaz *dilué*. Entre deux collisions, en l'absence de force extérieure (gravitationnelle ou électromagnétique par exemple), les particules n'interagissent donc pas et se déplacent de manière rectiligne et à vitesse constante. La durée typique d'une collision étant alors largement inférieure au temps moyen entre deux collisions, les collisions binaires (c'est-à-dire impliquant deux particules) sont majoritaires, la rencontre simultanée de trois partenaires ou davantage étant nettement moins probable.

Il nous faut introduire ici quelques concepts clés auxquels on fera référence dans ce mémoire. On se limite à une description classique de la collision binaire.

Les deux particules en interaction, de masse m_1 et m_2 et de vitesse \underline{v}_1 et \underline{v}_2 , exercent l'une sur l'autre les forces $\underline{F}_{2 \rightarrow 1}$ et $\underline{F}_{1 \rightarrow 2}$ opposées. Le système étant supposé isolé de toute force extérieure, le centre de masse de vitesse $\underline{v}_m \equiv \frac{m_1}{m_1+m_2} \underline{v}_1 + \frac{m_2}{m_1+m_2} \underline{v}_2$ suit une trajectoire rectiligne et uniforme. L'étude de la collision se ramène à l'étude du mouvement relatif des particules dans le référentiel barycentrique, d'équation $m_{1,2} \underline{v}_{\text{rel}} = \underline{F}_{2 \rightarrow 1}$, où $\underline{v}_{\text{rel}} \equiv \underline{v}_1 - \underline{v}_2$ est la vitesse relative, $m_{1,2} \equiv \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$ est la masse réduite et $\underline{F}_{2 \rightarrow 1}$ est la force exercée par la particule 2 sur la particule 1. On considère le problème équivalent du mouvement du mobile réduit de masse $m_{1,2}$ soumis à cette force. On a la relation de passage suivante :

$$\underline{v}_1 = \underline{v}_m + \frac{m_{1,2}}{m_1} \underline{v}_{\text{rel}} \quad (1.28a)$$

$$\underline{v}_2 = \underline{v}_m - \frac{m_{1,2}}{m_2} \underline{v}_{\text{rel}} \quad (1.28b)$$

v_m est constante. La donnée de la norme et de l'orientation de la vitesse relative au sortir de la collision suffit donc à déterminer la vitesse des deux particules. Le principe de conservation de l'énergie implique que la variation d'énergie cinétique relative $\varepsilon_{\text{trel}} = \frac{1}{2} m_{1,2} v_{\text{rel}}^2$ compense la variation d'énergie interne des particules :

$$\Delta\varepsilon_{\text{trel}} + \Delta\varepsilon_{\text{int},1} + \Delta\varepsilon_{\text{int},2} = 0 \quad (1.29)$$

La grandeur centrale dans la caractérisation des collisions du point de vue du gaz est la *section efficace de collision*. Considérons un faisceau de particules identiques de vitesse v_{rel} dirigé vers une particule au repos. Les particules incidentes n'interagissent pas entre elles, mais sont susceptibles d'interagir avec cette dernière, qui dans cette expérience de pensée retrouve artificiellement son état initial après chaque interaction. La section efficace différentielle $\frac{d\sigma}{d\omega}$, fonction de la vitesse relative v_{rel} ou de l'énergie cinétique relative $\varepsilon_{\text{trel}}$ et de l'angle solide ω , est le rapport entre le flux de particules incidentes ayant interagi et ayant été déviées dans la direction ω , relativement à la direction initiale du faisceau, et la densité surfacique de flux du faisceau. Elle permet de caractériser la fréquence des collisions ainsi que le transfert de quantité de mouvement entre les particules et a une importance particulière quant aux phénomènes de transport au sein du gaz.

La section efficace intégrée sur l'angle solide, σ , englobe toutes les trajectoires possibles à vitesse relative fixée ; elle donne une mesure de la portée effective des interactions inter-particulaires. Le produit $\sigma v_{\text{rel}} \mathcal{V}^{-1}$ quantifie la fréquence de collision d'une paire de particules (1; 2) évoluant dans un volume \mathcal{V} .

Pour décrire plus en détail la dynamique de la collision, on définit plusieurs variables géométriques (cf. figure 1.9), dont le paramètre d'impact b et l'angle de déviation χ . Lorsque la force d'interaction est centrale, le moment cinétique angulaire est constant et le mouvement relatif des particules dans le référentiel barycentrique est plan. L'orientation finale est dans ce cas complètement définie par χ . Quand l'un des partenaires au moins est une molécule, des paramètres angulaires supplémentaires sont introduits pour spécifier l'orientation relative des particules. Le paramètre d'impact b est directement connecté au moment cinétique angulaire L du système, puisque $L = b m_{1,2} v_{\text{rel},\infty}$ où $v_{\text{rel},\infty}$ est la vitesse relative initiale des particules. Pour des particules à symétrie sphérique, $v_{\text{rel},\infty}$ et b déterminent seuls la totalité de la trajectoire, la durée de la collision, χ et ω . La déviation tend vers zéro à mesure que b augmente et que l'intensité des forces entre les deux particules s'amenuise.

Le modèle d'interaction le plus simple est le modèle des *sphères dures*. Les deux particules sont assimilées à des billes rigides impénétrables de diamètre d_1 et d_2 , et le choc est supposé parfaitement élastique. On a la relation $b = d \cos\left(\frac{\chi}{2}\right)$, où $d = \frac{d_1+d_2}{2}$. Les sections efficaces différentielle et totale sont indépendantes de la vitesse et sont simplement $\frac{d\sigma}{d\omega} = \frac{d^2}{4}$ et $\sigma = \pi d^2$. La loi de déviation est donc isotrope.

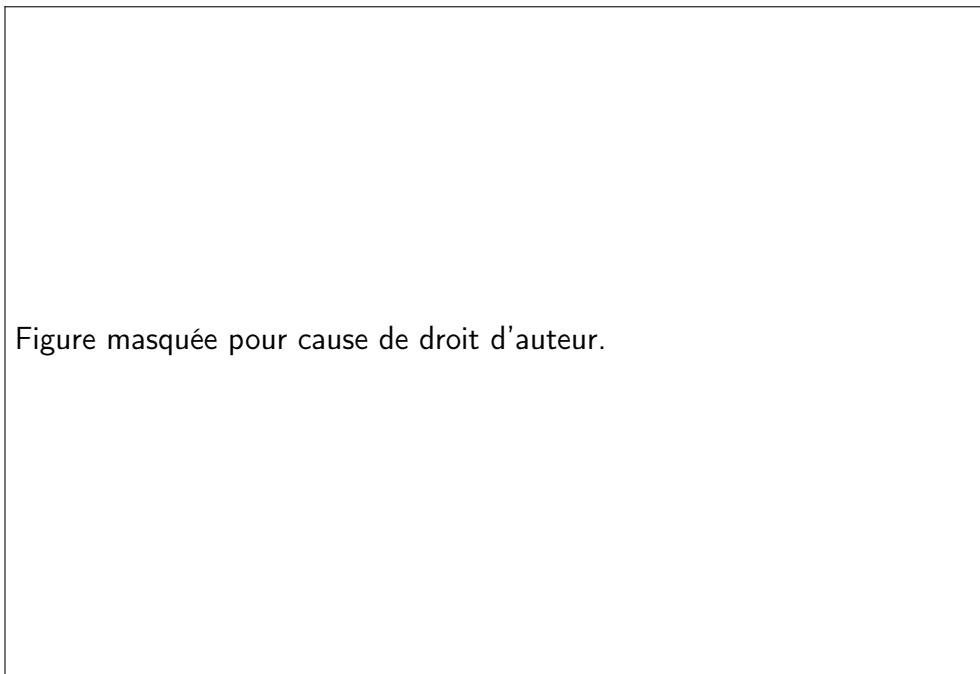


FIGURE 1.9 – Paramètres géométriques d'une collision binaire. Extrait de [168].

Il est important de préciser que pour la plupart des potentiels d'interaction « réalistes », la section efficace totale n'est pas finie, la portée des forces étant illimitée. Il est dans ce cas nécessaire de fixer un rayon effectif de coupure (ou de manière équivalente un paramètre d'impact b maximal) au delà duquel l'interaction entre les deux particules peut être considérée négligeable⁴.

Au cours d'une collision, l'état interne des particules est susceptible de changer, entraînant une variation de l'énergie de translation relative. On distingue ainsi les collisions *inélastiques*, à l'issue desquelles l'état interne d'au moins une des particules est altéré, des collisions *élastiques*, pour lesquelles l'énergie cinétique relative retrouve sa valeur initiale et les partenaires échangent simplement de la quantité de mouvement⁵. La collision peut aussi être réactive et se solder par la rupture et/ou la formation de liaisons chimiques, la nature des particules et leur nombre étant alors modifiés. L'interaction entre des particules d'espèces données peut donc aboutir à plusieurs processus élastiques, inélastiques et réactifs différents, plus ou moins probables. A chaque issue éventuelle r d'une collision, on associe une section efficace σ_r . La section efficace de collision *totale* $\sigma_T \equiv \sum_r \sigma_r$ est la somme de toutes ces contributions et couvre tous les événements possibles⁶. Si tant est que le modèle d'interaction moléculaire adopté permette d'établir une section efficace totale finie, on peut raisonner de manière équivalente en termes de probabilité de réaction $p_r \equiv \frac{\sigma_r}{\sigma_T}$.

4. Cette difficulté peut être évitée dans une approche quantique de la collision où la section efficace totale est généralement finie [319].

5. Certains auteurs réservent l'appellation « inélastique » aux processus où l'énergie cinétique diminue, ceux pour lesquels l'énergie augmente étant qualifiés de « super-élastiques ».

6. Le terme de section efficace « totale » prête à confusion puisqu'il désigne aussi l'intégrale sur l'angle solide ω de la section différentielle $\frac{d\sigma}{d\omega}$ pour un processus donné. Dans ce mémoire, on fera toujours référence à σ_T , sauf mention explicite du contraire.

Les sections efficaces permettent de décrire sous un angle probabiliste l'effet des collisions sur le comportement du gaz. Le taux de collision moyen, ou fréquence de collision, d'une particule d'espèce a avec les particules d'espèce b est :

$$\nu_{a,b} = n_b \langle \sigma_{a,b} v_{\text{rel},a,b} \rangle \quad (1.30)$$

Le taux volumique de collision entre les particules d'espèces a et b est donc :

$$\mathcal{N}_{a,b} = n_a \epsilon_{a,b} \nu_{a,b} = n_b \epsilon_{a,b} \nu_{b,a} \quad (1.31)$$

avec le facteur de symétrie $\epsilon_{a,b} = \begin{cases} \frac{1}{2} & \text{si } a = b \\ 1 & \text{sinon} \end{cases}$

Le taux de collision d'une particule d'espèce a avec les autres molécules est :

$$\nu_a \equiv \sum_{s \in \mathcal{S}} \nu_{a,s} \quad (1.32)$$

Le taux de collision par particule pour le mélange peut être défini par :

$$\nu = \sum_{s \in \mathcal{S}} x_s \nu_s \quad (1.33)$$

Le nombre total de collisions par unité de volume et de temps est alors :

$$\mathcal{N} = \frac{1}{2} n \nu \quad (1.34)$$

La durée moyenne entre deux collisions, appelée *temps de collision moyen*, est l'inverse de la fréquence de collision.

Le *libre parcours moyen* pour une espèce s est défini par rapport à la vitesse d'agitation moyenne :

$$\lambda_s \equiv \frac{\langle v' \rangle_s}{\nu_s} \quad (1.35)$$

Le libre parcours moyen du mélange est :

$$\lambda \equiv \sum_{s \in \mathcal{S}} x_s \lambda_s \quad (1.36)$$

L'agitation thermique des molécules fait que celles-ci entrent en collision incessamment, changeant de vitesse, d'état interne, voire de nature chimique, que le gaz soit ou non dans un état stationnaire. La population en chaque point de l'espace des phases fluctue donc en permanence avec une fréquence caractéristique inférieure au taux de collision. Cette dynamique est décrite par les équations du mouvement appliquées à chaque particule. D'un autre côté, la variation globale de l'état du gaz sur des échelles de temps supérieures au temps de collision moyen, abstraction faite de ces fluctuations, résulte de l'effet « net », « moyen », des collisions. L'étude

de cet état moyen du gaz, traduit par la fonction de distribution f définie précédemment, repose sur les quantités moyennes que sont les sections efficaces. L'évolution de f sur ces échelles est ainsi gouvernée par une équation intégro-différentielle qui fait figurer les sections efficaces différentielles des différents processus collisionnels, l'*équation de Boltzmann* [168].

Équilibre thermique

Lorsque un volume de gaz est isolé et laissé libre de toute sollicitation extérieure, il s'établit après un temps de relaxation un état stationnaire et homogène de la distribution des particules. C'est l'état d'équilibre. Il est alors possible de définir la température T du système, paramètre qui caractérise la forme de cette distribution. La mécanique statistique nous livre la répartition la plus probable des particules de chaque espèce sur les niveaux énergétiques i d'énergie E_i et de dégénérescence g_i :

$$\frac{N_{s,i}}{N_s} = \frac{g_i \exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{Z_s}$$

Le facteur de normalisation Z_s est la *fonction de partition*.

Chaque niveau d'énergie i est la combinaison d'un niveau d'énergie cinétique de translation et d'un niveau d'énergie interne. La vitesse d'une particule est considérée indépendante de son état interne, de sorte que la probabilité qu'une particule prise au hasard occupe un niveau i est le produit des probabilités qu'elle se trouve sur le niveau d'énergie cinétique et le niveau interne correspondants. On obtient séparément la distribution des vitesses et celle de l'énergie interne, normalisés respectivement par $Z_{\text{tr},s}$ et $Z_{\text{int},s}$, avec $Z_s = Z_{\text{tr},s}Z_{\text{int},s}$.

Le mode de translation est traité de manière continue. La fonction de partition translationnelle prend la forme suivante :

$$Z_{\text{tr},s}(T) = \frac{\mathcal{V}}{h^3} (2\pi m_s k_B T)^{3/2} \quad (1.37)$$

où \mathcal{V} est le volume du gaz.

La distribution des vitesses à l'équilibre, ou distribution de Maxwell⁷ est

$$f_{\underline{v}',s}^{\text{éq}}(\underline{v}'; T) = \left(\frac{m_s}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \exp\left(-\frac{m_s}{2k_B T} v'^2\right) \quad (1.38)$$

Cette distribution est isotrope. La distribution de la norme de la vitesse est

$$f_{v',s}^{\text{éq}}(v'; T) = \int_{\mathbb{S}} f_{\underline{v}',s}^{\text{éq}}(\underline{v}; T) d\omega = 4\pi \left(\frac{m_s}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} v'^2 \exp\left(-\frac{m_s}{2k_B T} v'^2\right) \quad (1.39)$$

où ω est l'angle solide et \mathbb{S} la sphère unité. La vitesse moyenne est $\langle v \rangle_{s,\text{éq}} = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m_s}}$ et la

7. La distribution de Maxwell émerge aussi comme solution stationnaire de l'équation de Boltzmann.

vitesse la plus probable $\sqrt{\frac{2k_B T}{m_s}}$.

L'identité des gaz parfaits découle des résultats précédents :

$$p = \sum_{s \in \mathcal{S}} p_s = \sum_{s \in \mathcal{S}} n_s k_B T = nk_B T \quad (1.40)$$

La population des niveaux (discrets) d'énergie interne suit la distribution de Boltzmann :

$$f_{\text{int},s}^{\text{éq}}(i; T) = \frac{g_{\text{int}}(i) \exp\left(-\frac{E_{\text{int}}(i)}{k_B T}\right)}{Z_{\text{int}}} \quad (1.41)$$

$$\text{avec } Z_{\text{int}}(T) = \sum_i g_{\text{int}}(i) \exp\left(-\frac{E_{\text{int}}(i)}{k_B T}\right).$$

Les grandeurs thermodynamiques macroscopiques d'un gaz à l'équilibre reflètent directement la distribution de la vitesse et de l'énergie interne des particules. Elles se formulent aisément à partir de la fonction de partition. La fonction de partition et les propriétés thermodynamiques associées ont été calculées et tabulées ou approchées par des polynômes par de nombreux auteurs (voir par exemple les tables de Capitelli et al. [89]).

Lorsque les modes énergétiques internes (ou une partie d'entre eux) sont supposés indépendants, tout niveau d'énergie interne i est défini par le niveau i_m de chaque mode indépendant m , et on a $E_{\text{int}}(i) = \sum_m E_m(i_m)$ et $g_{\text{int}}(i) = \prod_m g_m(i_m)$. Cette hypothèse est très commode puisqu'on est en mesure de factoriser la fonction de partition : $Z_{\text{int}} = \prod_m Z_m$ où la somme Z_m est prise sur les niveaux du mode m . La distribution des niveaux de chaque mode est donnée par la distribution de Maxwell-Boltzmann avec la fonction de partition *ad hoc*. Les énergies et enthalpies, l'entropie ou les capacités thermiques c_v et c_p peuvent alors être décomposées en une somme de termes relatifs à chaque mode d'énergie. On a par exemple pour une molécule, $Z_{\text{int}} = Z_{\text{rot}} Z_{\text{vib}} Z_{\text{el}}$ d'où $e_{\text{int}} = e_{\text{rot}} + e_{\text{vib}} + e_{\text{el}}$ et des relations similaires pour les autres grandeurs thermodynamiques.

Avec certains modèles de modes internes, la fonction de partition du mode en question a une forme explicite qui simplifie grandement l'expression des distributions d'équilibre et des grandeurs thermodynamiques. Ces modèles, notamment l'oscillateur harmonique et le rotateur rigide introduits plus hauts, sont fréquemment mis à profit dans la modélisation des milieux hors d'équilibre thermique (cf. § 1.3).

La fonction de partition vibrationnelle pour l'oscillateur harmonique simple et sa version tronquée sont :

$$Z_{\text{int}}^{\text{HO}}(T) = e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{2T}} \frac{1}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}} \quad (1.42)$$

$$Z_{\text{int}}^{\text{THO}}(T) = e^{-\frac{\theta_{\text{vib}}}{2T}} \frac{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}(v_{\max}+1)/T}}{1 - e^{-\theta_{\text{vib}}/T}} \quad (1.43)$$

La fonction de partition rotationnelle dans l'approximation du rotateur rigide est :

$$Z_{\text{int}}^{\text{HO}}(T) = \frac{k_B T}{\epsilon B} \quad (1.44)$$

où $\epsilon = 1$ pour une molécule diatomique hétéronucléaire et $\epsilon = 2$ pour une molécule diatomique homonucléaire (somme uniquement sur les niveaux J pairs ou impairs).

La fréquence de collision moyenne et le libre parcours moyen à l'équilibre dépendent du modèle d'interaction moléculaire considéré. Avec le modèle des sphères dures, souvent employé pour définir le nombre de Knudsen, on a pour un gaz simple les résultats suivants :

$$\nu^{\text{éq}} = n\pi d^2 \langle v_{\text{rel}} \rangle^{\text{éq}} = n\pi d^2 \sqrt{2} \langle v' \rangle^{\text{éq}} \quad (1.45)$$

$$\lambda^{\text{éq}} = \frac{1}{\sqrt{2}n\pi d^2} \quad (1.46)$$

En ce qui concerne la cinétique des processus inélastiques et réactifs, on définit à l'équilibre thermique la constante de vitesse k , fonction de la température⁸, de sorte que, pour un processus élémentaire r noté symboliquement $\sum_{s \in \text{réactifs}} \nu'_s X_s \rightarrow \sum_{s \in \text{produits}} \nu''_s X_s$ avec $\nu'_s > 0$ et $\nu''_s > 0$ les coefficients stoechiométriques, la vitesse de réaction est :

$$\dot{\xi}_r = k_r(T) \prod_{s \in \text{réactifs}} n_s^{\nu'_s} \quad (1.47)$$

La constante de vitesse macroscopique d'un processus bimoléculaire est reliée à la section efficace de réaction σ_r microscopique. Le nombre de réalisations du processus r par unité de temps et de volume est égal à l'espérance de la quantité $\epsilon_{a,b} n_a n_b v_{\text{rel}} \sigma_r$. La distribution de la vitesse relative entre deux particules d'espèce a et b prend la forme d'une Maxwellienne pour une particule de masse égale à la masse réduite $m_{a,b}$, à la température T . On a donc :

$$k_r(T) = 4\pi \epsilon_{a,b} \left(\frac{m_r}{2\pi k_B T} \right)^{3/2} \int_0^\infty v_{\text{rel}}^3 \sigma_r(v_{\text{rel}}) \exp \left(-\frac{m_r v_{\text{rel}}^2}{2k_B T} \right) dv_{\text{rel}} \quad (1.48)$$

$$= \epsilon_{a,b} \frac{1}{k_B T} \sqrt{\frac{8}{\pi m_r k_B T}} \int_0^\infty \varepsilon_{\text{trel}} \tilde{\sigma}_r(\varepsilon_{\text{trel}}) \exp \left(-\frac{\varepsilon_{\text{trel}}}{k_B T} \right) d\varepsilon_{\text{trel}} \quad (1.49)$$

où $\tilde{\sigma}_r$ est la section efficace exprimée en fonction de la variable énergie. L'intégrale dans la dernière expression n'est autre que la transformée de Laplace de $x \mapsto x \tilde{\sigma}_r(x)$ en $\frac{1}{k_B T}$.

8. Nous sacrifierons à un abus de langage courant et emploierons aussi le terme de « taux de réaction ».

Équilibre chimique

La population de chaque espèce chimique d'un mélange réactif à l'équilibre est, de même que la distribution des états d'énergie, dictée par des principes probabilistes. L'équilibre n'est pas un état statique mais dynamique, des collisions réactives ayant lieu en permanence et faisant fluctuer aux petites échelles temporelles et spatiales le nombre de particules de chaque espèce. Le caractère stationnaire à plus large échelle résulte du fait que les processus de création et de destruction de toutes les espèces se compensent parfaitement. La composition d'équilibre est fonction uniquement de la température, de la pression et de l'abondance relative de chaque constituant élémentaire (noyaux de divers éléments, électrons...) dont sont composées les espèces chimiques initialement contenues dans le mélange, laquelle se conserve. Un ensemble donné de ces éléments constitutifs peuvent être combinés sous forme d'un groupe d'atomes et de molécules de diverses manières. La proportion relative de chacune de ces combinaisons possibles dépend de la multiplicité des états d'énergie attachés à ces composés. Pour une transformation chimique r d'équation $\sum_i \nu_{s,r} X_s \rightleftharpoons 0$, avec ici ν le coefficient stœchiométrique négatif pour un réactif et positif pour un produit, la constante d'équilibre s'exprime de la manière suivante :

$$K_r(T) \equiv \prod_s n_{s,\text{éq}}^{\nu_{s,r}} = \frac{\prod_s Z_s(T)^{\nu_{s,r}}}{\prod_s V^{\nu_{s,r}}} e^{-\frac{\Delta\varepsilon_0}{k_B T}} \quad (1.50)$$

$\Delta\varepsilon_0$ est la différence entre la somme des énergies du point zéro des réactifs et des produits, l'énergie du point zéro d'une espèce ε_0 étant la valeur de référence par rapport à laquelle est mesurée l'énergie interne d'une particule de cette espèce.

La relation d'équilibre (1.50) est la *loi d'action de masse*, ou *loi de Guldberg et Waage*. Lorsqu'elle est appliquée au cas particulier d'un système $\{X; X^+; e^-\}$ (équilibre d'ionisation $X \rightleftharpoons X^+ + e^-$), elle reçoit le nom de *loi de Saha*.

La constante de réaction est reliée à l'enthalpie libre standard de réaction :

$$K_r(T) = \prod_s \left(\frac{p^\circ}{k_B T} \right)^{\nu_{s,r}} \exp \left(-\frac{\Delta_r G^\circ(T)}{k_B T} \right) \quad (1.51)$$

avec $\Delta_r G^\circ(T) = \sum_s \nu_{s,r} G_{f,s}^\circ(T)$.

Ces lois d'équilibre ont des implications cinétiques fondamentales. Les constantes de vitesse à l'équilibre thermique directe \overrightarrow{k}_r et inverse \overleftarrow{k}_r des processus réactionnels élémentaires ne sont pas indépendantes, mais liées par une relation explicite fonction uniquement de la température. En effet, à l'équilibre chimique, la vitesse d'avancement nette de n'importe quel processus r est nulle, les vitesses d'avancement dans les sens direct et inverse étant égales. Eu égard à la définition des constantes de vitesse (éq. (1.47)) et de K_r , cette égalité se traduit par l'équation suivante :

$$\frac{\overrightarrow{k}_r}{\overleftarrow{k}_r} = K_r \quad (1.52)$$

C'est le principe de la *balance détaillée*.

Sur le plan microscopique, il est possible dans le cas particulier des processus élémentaires bimoléculaires $X(i) + Y(j) \rightleftharpoons X'(i') + Y'(j')$ d'établir un rapport de dépendance analogue entre les sections efficaces directe et inverse, formulé en termes de vitesse (ou d'énergie) de collision, sans recourir à une hypothèse restrictive sur la distribution des vitesses et des niveaux d'énergie dans le gaz, en invoquant le principe de *micro-réversibilité*. Ce principe trouve sa justification dans les propriétés de symétrie des équations du mouvement par rapport à l'inversion du temps. Les sections efficaces des processus direct et inverse, $\vec{\sigma}_r$ et $\overleftarrow{\sigma}_r$, sont unies par la relation suivante :

$$p^2 g_{X(i)} g_{Y(j)} \epsilon_{X(i), Y(j)} \vec{\sigma}_r(\varepsilon_{\text{trel}}) = p'^2 g_{X'(i')} g_{Y'(j')} \epsilon_{X'(i'), Y'(j')} \overleftarrow{\sigma}_r(\varepsilon'_{\text{trel}}) \quad (1.53)$$

où $\varepsilon_{\text{trel}} = \frac{p^2}{2m_{X,Y}}$, $\varepsilon'_{\text{trel}} = \frac{p'^2}{2m_{X',Y'}} = \varepsilon_{\text{trel}} - \Delta_r E$ et g dénote la dégénérescence interne de la particule. Les facteurs p^2 peuvent s'interpréter comme la dégénérescence translationnelle des canaux de départ et d'arrivée. En toute rigueur, l'équation de Schrödinger ne vérifie pas la propriété d'invariance par rapport au retournement du temps, pour un système général possédant un moment angulaire. Le principe de micro-réversibilité n'est valable qu'en considérant les sections efficaces comme des sections moyennes couvrant tous les états dégénérés associés à un moment angulaire donné, et en l'absence de champs électromagnétiques externes [231] [277].

En prenant l'espérance de l'équation précédente à l'équilibre thermique, on aboutit à une relation entre les taux identique à la balance détaillée (1.52). Les deux principes sont donc cohérents, celui de micro-réversibilité étant applicable hors équilibre.

Pour les processus tri-moléculaires, tels que la re-association d'atomes en une molécule ou la recombinaison d'un électron avec un ion, la même relation cinétique (1.52) permet de relier les taux de réaction direct et inverse. En revanche, l'expression d'une relation microscopique équivalente à (1.53) n'est pas si aisée. La description d'une collision ternaire est en soi un problème délicat, comme on peut l'apprécier à la lecture de l'exposé de Smith [320]. Il n'est pas trivial de définir des paramètres géométriques de collision ni une quantité analogue à la section efficace, tandis que la détermination expérimentale du taux d'un tel processus est toujours possible en s'appuyant sur la relation (1.47).

Déséquilibres

Ce sont les collisions, au cours desquelles les particules échangent de l'énergie sous toutes ses formes, qui assurent l'établissement de l'équilibre. Lorsque l'équilibre du système est rompu par un apport d'énergie ou une variation des paramètres hydrodynamiques (changement de densité...) par exemple, la répartition d'énergie entre les différents modes et niveaux des particules et la composition chimique ne sont plus compatibles avec le nouvel état macroscopique du gaz. L'énergie se redistribue progressivement au gré des collisions jusqu'à atteindre la configuration la plus probable correspondant à un nouvel état d'équilibre. L'écart de la configuration microscopique du gaz à sa forme d'équilibre dépend de la facilité avec laquelle les états éner-

gétiques sont peuplés ou dépeuplés à la suite des collisions, en d'autres mots de la probabilité des processus élastiques et inélastiques. La fréquence de collision dépendant directement de la densité, à faible pression la relaxation s'opère sur des distances et des durées caractéristiques qui peuvent être appréciables à l'échelle macroscopique.

En raison de la hiérarchie approximative $\tau_{\text{tr}} < \tau_{\text{int}} < \tau_{\text{chim}}$ mentionnée plus tôt (§ 1.1.1), dans certaines conditions la composition chimique et l'état thermodynamique du milieu peuvent évoluer sans que localement la distribution des niveaux ne s'éloigne notablement d'une distribution de Maxwell-Boltzmann, ce qui permet la définition d'une température locale. Le déséquilibre est alors uniquement *chimique*.

A un plus grand degré de raréfaction, l'inertie de la relaxation des modes internes devient perceptible à l'échelle macroscopique. Le milieu est dans ce cas en *déséquilibre thermique*. Celui-ci se manifeste de deux façons.

D'une part, la probabilité des processus collisionnels inélastiques diffère d'un mode à l'autre et chacun est associé à un temps de relaxation τ_m propre. La conséquence de cette disparité est que la répartition de l'énergie interne du fluide entre les modes n'est pas conforme à la répartition d'équilibre. On a de ce fait ce qu'on peut appeler un déséquilibre « intermodal ».

D'autre part, l'efficacité des processus inélastiques et réactifs varie selon l'état d'excitation initial des particules impliquées : la probabilité d'une transition vibrationnelle augmente ainsi généralement avec le niveau v initial, tandis que celle d'une transition rotationnelle décroît avec J . En conséquence, durant la relaxation, la distribution des niveaux internes d'un mode particulier peut dévier d'une distribution de Boltzmann pour prendre une allure éventuellement très éloignée. On a dans ce cas un déséquilibre « intramodal ». Pour citer un exemple, il est bien connu théoriquement que la relaxation vibrationnelle d'un gaz d'oscillateurs de Morse, lorsque seuls les processus d'échange vibration – vibration (cf. infra) sont pris en compte, s'accomplit à travers une distribution particulière dite de Treanor, indépendante de la forme des probabilités de transition [343].

Les réactions chimiques ont un effet déséquilibrant prononcé sur les modes internes des particules. Il sera abordé dans la partie suivante.

Le déséquilibre peut enfin, dans un environnement très raréfié, affecter le mode de translation. Si les réactions chimiques sont susceptibles d'altérer la distribution des vitesses dans une certaine mesure [302], on se focalise ici sur l'effet des inhomogénéités macroscopiques de l'écoulement.

Au sein d'un gaz soumis à une influence extérieure lui faisant perdre son uniformité, les particules se trouvant en un point quelconque proviennent de différentes régions de l'écoulement associées à des conditions différentes. La vitesse de chaque particule reflète son origine ; cette information perdure sur des distances variables selon la fréquence des collisions. Lorsque la perturbation du gaz est modérée, les interactions entre particules sont assez nombreuses

pour que s'établisse localement une distribution proche de la celle de Maxwell-Boltzmann. Les variations spatiales d'état du fluide se font par une succession d'états de quasi-équilibre translationnel local. On peut alors définir les paramètres thermodynamiques locaux, notamment la température cinétique T_{tr} , qui suffisent à caractériser le gaz. Les expressions d'équilibre des grandeurs macroscopiques présentées précédemment peuvent être considérées valides. L'évolution des paramètres thermodynamiques locaux peut être décrite directement par des équations « fluides » du type Navier-Stokes, sans qu'il soit nécessaire de caractériser la distribution des vitesses complète, quant à elle gouvernée par l'équation de Boltzmann. De fait, les grandeurs macroscopiques représentent des moments de la fonction de distribution des particules et leur équation d'évolution peut être déduite de l'équation de Boltzmann. En situation de proche équilibre translationnel, une analyse perturbative de cette équation, la méthode de Chapman-Enskog [97], permet de formuler les équations fluides et d'établir une expression explicite des lois de transport. Les équations d'Euler apparaissent alors comme les équations d'évolution du système dans la limite où la distribution des vitesses locale est Maxwellienne. Celles de Navier-Stokes sont obtenues en poussant le développement plus loin, en prenant en compte une légère déviation de la distribution de la forme Maxwellienne.

En revanche, lorsque le taux de collision est trop faible, les particules parcouruent des distances relativement importantes en subissant peu de collisions, gardant ainsi la trace de l'état du gaz en un point éloigné de leur position actuelle. Les échanges de quantité de mouvement avec les autres particules ne sont pas suffisants pour uniformiser localement la distribution des vitesses. Les distributions se montrent alors très différentes d'une distribution de Maxwell-Boltzmann. Cette situation de déséquilibre translationnel se rencontre dans les régions d'écoulement à haut nombre de Knudsen, résultant principalement dans le contexte aérodynamique d'une variation géométrique rapide, générant une détente forte ou une onde de choc. Le cas de l'onde de choc est particulièrement illustratif de la forme complexe que peut revêtir la distribution des vitesses. La transition entre les conditions d'équilibre amont et aval à travers le front de choc ne se réalise pas par un changement progressif de la Maxwellienne, mais comme par un transfert de population de la distribution amont à la distribution aval. La distribution des vitesses au milieu du choc est un hybride entre les deux maxwelliennes, qui se superposent en interférant peu⁹. On parle de distribution *bimodale*.

Ce type de distribution a pu être mis en évidence expérimentalement par Pham-Van-Diep et al. [297] au sein d'une onde de choc à $M = 25$ dans de l'helium. Les distributions des vitesses longitudinales f_{\parallel} et transversales f_{\perp} , mesurées en plusieurs points du front de choc, sont reproduites sur la figure 1.10. Le caractère bimodal des distributions de vitesse et la transition progressive entre les conditions amont et aval apparaissent clairement.

9. Dans la théorie des ondes de choc de Mott-Smith [271], cette distribution est modélisée par une combinaison linéaire des maxwelliennes amont et aval.

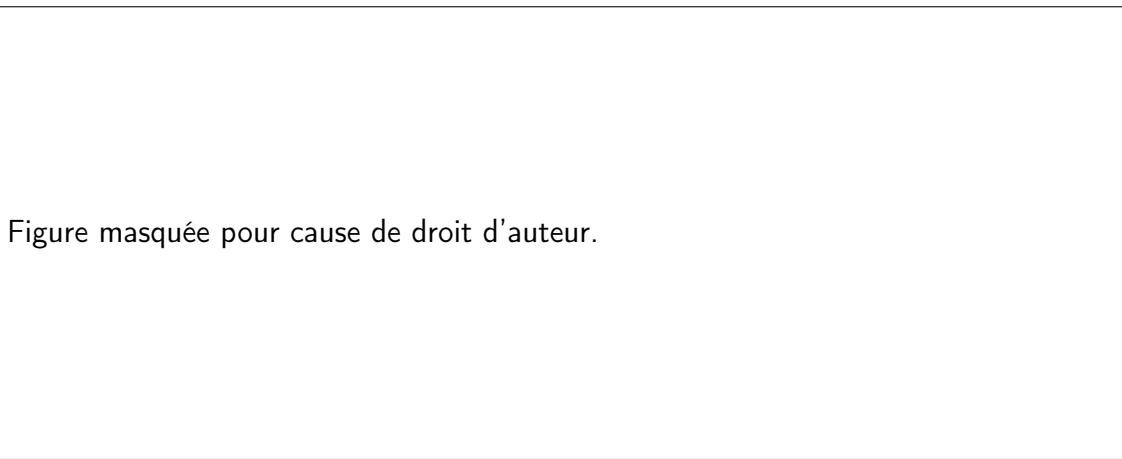


FIGURE 1.10 – Distributions des vitesses mesurées dans une onde de choc à $M = 25$ dans l'hélium : a) $\tilde{n} = 0,285$; b) $\tilde{n} = 0,565$. $\tilde{n} \equiv \frac{n - n_1}{n_2 - n_1}$ est la densité volumique de particules adimensionnée. Adapté de Pham-Van-Diep et al. [297].

1.2.2 De l'interaction entre modes internes et processus chimiques

Nous avons évoqué précédemment les effets thermodynamiques et aérodynamiques du déséquilibre thermique dans la couche de choc. Celui-ci exerce également une influence déterminante sur la dynamique chimique de l'écoulement. En effet, l'énergie interne des particules peut contribuer aux réactions chimiques, chaque mode étant plus ou moins efficace pour promouvoir une réaction donnée. Pour une même énergie totale de collision $\varepsilon_{\text{coll}} \equiv \varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{\text{int},1} + \varepsilon_{\text{int},2}$, la probabilité que le processus ait lieu varie beaucoup avec la répartition de cette quantité entre le mouvement de translation relatifs et les modes internes des réactifs. La vitesse d'une réaction dans des conditions de déséquilibre thermique peut de ce fait être sensiblement différente de la valeur qu'elle aurait à l'équilibre. Une activité chimique sujette de la sorte à un déséquilibre d'excitation du gaz n'est pas le propre des écoulements hypersoniques et se rencontre aussi fréquemment dans les plasmas ou en chimie atmosphérique, entre autres. La prise en compte de ce phénomène est par ailleurs fondamentale pour interpréter correctement les mesures de taux de réaction réalisées dans des circonstances expérimentales variées associées à divers degrés de déséquilibre, lesquels ne sont pas toujours bien maîtrisés. C'est pourquoi l'interaction entre l'excitation électronique, vibrationnelle et rotationnelle du milieu et les processus chimiques ont été étudiés en profondeur aussi bien expérimentalement que théoriquement. Nous allons nous intéresser à ces aspects en nous concentrant sur la contribution des modes vibrationnel et électronique.

Aspects vibrationnels

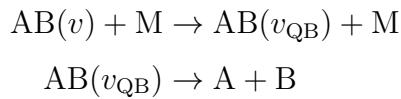
Le mode de vibration occupe une place privilégiée dans la mécanique des réactions impliquant la rupture de liaisons interatomiques, en raison de la connexion étroite entre énergie de vibration et distance internucléaire. Le cas de la dissociation est particulièrement important, car elle est l'une des réactions pour lesquelles cette influence est la plus manifeste.

La probabilité de dissociation d'une molécule lors d'une collision dépend fortement de son état vibrationnel initial. La décomposition intervient préférentiellement depuis les hauts niveaux, ce qui en vertu du principe de balance détaillée implique que les molécules créées dans la réaction inverse de réassocation le sont de préférence sur les états supérieurs. Le taux apparent de dissociation dans un milieu déséquilibré vibrationnellement froid se trouve par conséquent considérablement réduit par rapport à celui observé à l'équilibre. Cette propriété se traduit concrètement par l'existence d'une zone d'incubation en aval des ondes de choc à l'intérieur de laquelle la réaction progresse peu malgré une énergie translationnelle élevée, l'énergie vibrationnelle des molécules y étant faible à cause du temps caractéristique de relaxation élevé du mode. La longueur de la zone d'incubation correspond à la durée nécessaire au peuplement des états vibrationnels excités, à la suite duquel le processus dissociatif se met en marche. La réaction agit de surcroît comme un puits pour les hauts niveaux vibrationnels, ce qui entretient le déséquilibre thermique en ralentissant la relaxation et induit même un déséquilibre intramodal pour la vibration. Il y a ainsi un fort couplage entre la relaxation vibrationnelle du gaz et le processus dissociatif.

Compte tenu de son rôle prépondérant dans les écoulements hypersoniques, de nombreuses études expérimentales, numériques et théoriques ont été consacrées à ce mécanisme. Des modèles théoriques simples ont vu le jour pour tenter de dégager une interprétation du phénomène de dissociation en lien avec le mode de vibration et estimer la variation des taux de réaction en fonction du niveau d'énergie vibrationnelle, dans l'intention de simuler la relaxation thermochimique en aval des ondes de choc. Il nous faut mentionner ici deux de ces modèles, bien connus dans les applications aérospatiales.

Le premier est le modèle élaboré par Macheret et Rich [253]. Celui-ci adopte une vision mécanique classique de la collision pour estimer le seuil énergétique de la réaction en fonction de l'état vibrationnel de la molécule cible, représentée comme un oscillateur harmonique sans rotation. Les atomes sont modélisés par des sphères rigides (modèle *impulsif*) et l'énergie communiquée à la molécule par le partenaire de collision est calculée dans la configuration la plus favorable au transfert d'énergie cinétique, en tenant compte du mouvement vibrationnel (il s'agit dans le cas d'une collision avec un atome de la configuration colinéaire). La dynamique de la collision n'est pas traitée en détail et l'allure exacte de la section efficace n'est pas déterminée, car la tendance du taux de réaction est essentiellement pilotée par la variation du seuil énergétique, dont il dépend de manière exponentielle. Il est intéressant de noter que lorsque l'énergie de vibration de la molécule est faible, l'énergie cinétique nécessaire à la dissociation (le seuil effectif) est supérieure au seuil énergétique $E_d - E_{\text{vib}}$, l'écart se creusant à mesure que E_{vib} s'approche de zéro. L'excitation vibrationnelle facilite donc la réaction sur le plan dynamique et n'a pas qu'un effet énergétique. Le taux de dissociation global est donné sous une forme explicite en supposant une distribution vibrationnelle bimodale, les niveaux inférieurs étant peuplés selon une distribution de Boltzmann avec une température d'excitation vibrationnelle distincte de la température cinétique des niveaux supérieurs. L'énergie vibrationnelle moyenne des molécules dissociées est aussi exprimée.

Une autre approche répandue, offrant la possibilité de distinguer la contribution individuelle de chaque niveau vibrationnel, est le modèle dit de *ladder-climbing*. Le principe est ici de considérer que la dissociation résulte d'une sur-excitation du mode de vibration, selon un mécanisme identique à celui responsable des transitions vibrationnelles lors des collisions inélastiques. Dans sa version la plus simple, le taux de dissociation depuis un niveau v quelconque est déduit du taux d'excitation vibrationnelle vers un niveau v^* fictif, situé un quantum au dessus du dernier niveau vibrationnel de la molécule v_{\max} . Ce taux d'excitation peut être estimé à partir de modèles théoriques ou en extrapolant le taux s'appliquant à la transition $v \rightarrow v_{\max}$. Certains auteurs introduisent plusieurs niveaux fictifs (Macheret et Adamovich [251]), ou supposent que les niveaux quasi liés sont instables et servent d'intermédiaires dans la décomposition de la molécule :



Le taux de dissociation est dans ce cas la combinaison des taux de transition vers la totalité des niveaux prédissociés v_{QB} accessibles depuis v . Des taux de dissociation pour N₂ et O₂ ont été calculés suivant cette approche par Lino da Silva et al. ([233], [234]), en évaluant les taux de transition à l'aide du modèle FHO (cf. infra).

Les modèles théoriques, en dépit des simplifications qui leur sont inhérentes, ont un intérêt indéniable car ils permettent d'appréhender les facteurs physiques (caractéristiques moléculaires, etc.) gouvernant le phénomène considéré et peuvent servir de guide dans la formulation de modèles mathématiques pertinents pour décrire de façon condensée des données obtenues par d'autres moyens (expérimentaux ou numériques). Les méthodes de dynamique moléculaire numérique, si elles permettent aussi, dans une optique différente, inductive, d'accéder à une meilleure compréhension des mécanismes à l'œuvre dans les collisions réactives et de cerner le rôle de l'énergie interne des partenaires de collision, offrent surtout l'avantage de fournir des données quantitatives précises et détaillées (sections efficaces de réaction état-par-état) pour des systèmes réactifs spécifiques. Elles suppléent idéalement les approches expérimentales qui ne procurent que des informations très parcellaires, la caractérisation de l'état interne des réactifs et des produits étant délicate, en particulier pour les réactions entre particules neutres. L'une des approches les plus propices à l'étude des collisions entre lourds sur la gamme d'énergie rencontrée dans les écoulements hypersoniques est la méthode QCT (*Quasi-Classical Trajectory*).

Le principe de la QCT consiste à analyser la dynamique collisionnelle de deux particules selon les lois de la mécanique classique. L'élément central de ce type d'étude est la *surface d'énergie potentielle* (ou PES pour *Potential Energy Surface*), une fonction qui décrit le potentiel d'interaction des noyaux constituant les réactifs en fonction de leur positions respectives, dans l'approximation de Born-Oppenheimer ; c'est l'équivalent multi-dimensionnel de la courbe d'énergie potentielle pour un système de trois atomes ou plus. L'interaction des particules, avec leurs échanges d'énergie et l'éventuelle modification des liaisons chimiques, est donc simulée en suivant uniquement la trajectoire des noyaux, sans modéliser explicitement les électrons. La

position et la vitesse initiales des noyaux d'une molécule sont fixés en se basant sur une analogie classique du mode rovibrationnel. Le mouvement de tous les noyaux dans le champ de potentiel décrit par la PES est calculé en résolvant les équations de la mécanique classique. La dynamique étant entièrement classique, l'énergie interne des particules à l'issue de la collision est distribuée continûment. Celles-ci se voient donc réassigner *a posteriori* un niveau rovibrationnel discret. Les niveaux quantiques des espèces moléculaires (réactifs ou produits) sont calculés au préalable à partir de la PES¹⁰. En simulant une grande quantité de collisions en variant les paramètres géométriques, à vitesse et état quantique des partenaires fixés, on détermine les probabilités et sections efficaces des différents processus inélastiques et réactifs possibles.

Le progrès des ressources informatiques a favorisé le déploiement de la méthode QCT à grande échelle. On assiste depuis plusieurs années à une généralisation des études état-par-état pour des systèmes divers à trois atomes (collision atome-molécule) et quatre atomes (collision molécule-molécule). Ces calculs constituent une des principales sources de données vibrationnellement et rotationnellement détaillées. Notons que pour les systèmes tétratomiques, le nombre de configurations géométriques et de niveaux internes est considérable et la constitution d'une base de données état-par-état demeure aujourd'hui une gageure. Les chercheurs ont la plupart du temps recours à des stratégies permettant de réduire la quantité de trajectoires à simuler, en calculant par exemple des taux moyens à l'équilibre rotranslational plutôt que des sections efficaces, ou en groupant les niveaux internes (*coarse-graining*) [256] [250].

Plusieurs groupes ont mis œuvre la méthode pour étudier les réactions de dissociations dans l'air, dans les collisions N₂ – N (Esposito et al. [122], Jaffe et al. [183], Mankodi et al. [259], Chaudry et al. [98]), O₂ – O (Esposito et al. [123], Kulakhmetov et al. [211], Andrienko et Boyd [15], Mankodi et al. [259], Chaudry et al. [99]) N₂ – N₂ (Jaffe et al. [182], Bender et al. [35], Esposito et al. [125], Chaudry et al. [98]), O₂ – O₂ (Andrienko et Boyd [18], Chaudhry et al. [99]), N₂ – O (Esposito et Armenise [121], Luo et al. [248]), N – O₂ (Andrienko et Boyd [16], Mankodi et al. [260]) et N₂ – O₂ (Chaudhry et al. [98], Andrienko et Boyd [17], [19]).

Il ressort de ces travaux que la valeur des sections efficaces de dissociation (fig. 1.11 a)) varie de plusieurs ordres de grandeur avec le niveau vibrationnel initial de la molécule. Elle augmente de plus en plus rapidement avec v alors que l'intervalle d'énergie vibrationnelle évolue en sens inverse. Pour une même énergie totale de collision, la section efficace est plus grande lorsque l'énergie est sous forme vibrationnelle que sous forme d'énergie cinétique, ce qui démontre que l'excitation vibrationnelle favorise préférentiellement la réaction. L'accroissement des constantes de vitesse (fig. 1.11 b)) avec v ne résulte donc pas simplement d'un effet énergétique, par l'abaissement du seuil de la réaction, mais est accentué par une action spécifique de la vibration sur le mécanisme dissociatif. On note que l'amplitude de variation a tendance à diminuer avec la température, d'une part parce que l'énergie de translation est suffisante pour dissocier la molécule dans une fraction croissante des collisions, d'autre part parce que l'excitation rotationnelle contribue à la réaction.

10. Les jeux de niveaux vibrationnels ainsi calculés sont sensibles à la forme des PES et souvent, pour une même espèce, ne coïncident pas d'une surface à l'autre. Il est donc nécessaire de réajuster les sections efficaces état-par-état obtenues sur des PES différentes de manière à les accorder à une unique échelle vibrationnelle [27].

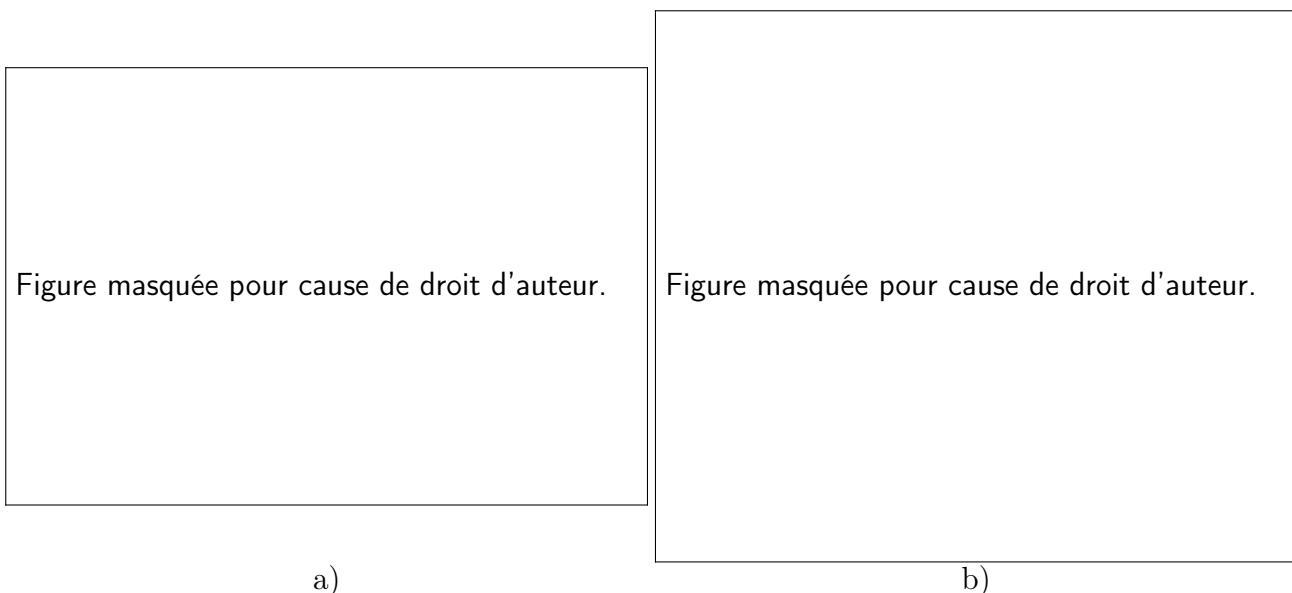


FIGURE 1.11 – a) Sections efficaces de dissociation $\text{N}_2 - \text{N}$ calculées par Esposito et al. [360].
b) Taux de dissociation $\text{O}_2 - \text{O}_2$, calcul QCT d'Andrienko et Boyd [18]).

Dans les collisions molécule – molécule, la réaction de dissociation peut s'accompagner d'un échange de noyaux selon le schéma $\text{AB} + \text{CD} \rightarrow \text{AC} + \text{B} + \text{D}$. La contribution des dissociations avec échange et l'impact des modes internes sur celles-ci ont été examinés attentivement par Bender et al. [35] et Chaudhry et al. [98]. Ces événements représentent une part mineure des dissociations à 10000 K, mais cette part augmente avec la température¹¹. La probabilité de dissociation évolue peu avec l'énergie interne du partenaire de collision lorsque la dissociation est *simple* (sans échange de noyaux). Bender et al. ont analysé la variation d'énergie cinétique et d'énergie interne des particules. Il apparaît que la variation d'énergie dans la réaction est principalement translationnelle. Le partenaire de collision agit alors comme un « projectile » communiquant principalement de l'énergie cinétique. À des températures de quelques milliers de kelvins, la dissociation est ainsi quasi élastique du point de vue du partenaire moléculaire ; néanmoins, à mesure que la température augmente, la variation moyenne d'énergie interne de ce dernier tend à s'accroître, en raison de la contribution grandissante des dissociations avec échange. En effet, dans le cas d'une dissociation avec échange, on constate que l'énergie interne du partenaire influence fortement la probabilité de réaction, par contraste avec le processus simple.

En s'appuyant sur les informations apportées par les calculs QCT, Esposito et al. [125] ont proposé des lois semi-empiriques simples permettant d'estimer les sections efficaces de dissociation état-par-état dans les collisions molécule – molécule symétriques à partir des sections efficaces de la réaction atome – molécule, facilitant ainsi la synthèse des données QCT et la mise au point de mécanismes état-par-état.

11. Les mêmes auteurs ont également quantifié le taux de *double dissociation* $2\text{N}_2 \rightleftharpoons 4\text{N}$, $2\text{O}_2 \rightleftharpoons 4\text{O}$ ou $\text{N}_2 + \text{O}_2 \rightleftharpoons 2\text{N} + 2\text{O}$, qui s'avèrent relativement peu fréquentes (moins de 3 % des collisions réactives à l'équilibre à 30000 K pour le système $\text{N}_2 - \text{N}_2$).

La tendance naturelle de la dissociation à s'opérer plus facilement depuis les hauts niveaux vibrationnels a pour conséquence l'apparition d'*états quasi stationnaires* hors équilibre au cours de la relaxation d'un milieu en déséquilibre chimique et vibrationnel par suite d'une compression ou d'une détente brusque, tel que l'écoulement rencontré en aval des ondes de choc ([57], [19]). Ces régimes s'établissent lorsque la variation d'énergie thermique est assez lente par rapport aux processus chimiques. Dans un cas vibrationnellement froid, après une phase initiale d'évolution rapide, la distribution vibrationnelle se stabilise, pendant que la réaction de dissociation progresse et que la proportion d'atomes augmente. C'est la phase quasi stationnaire. Les processus inélastiques et réactifs peuplant et dépeuplant les niveaux excités se compensent et la distribution reste sensiblement constante. Cette dernière a une forme typique, visible sur la figure 1.12, avec les plus hauts niveaux sous-peuplés du fait de la dissociation. Lorsque la fraction d'espèces dissociées approche de sa valeur d'équilibre, la distribution se met à évoluer de nouveau et converge vers la distribution de Boltzmann. Dans un mélange comportant plusieurs espèces moléculaires, comme l'air, de multiples phases quasi-stationnaires peuvent être observées dans l'étendue de la relaxation [19]. Le déséquilibre des distributions vibrationnelles durant la phase quasi stationnaire se traduit par des vitesses de réaction passablement inférieures à celles déduites des constantes de vitesse des processus en question, définies à l'équilibre. La dissociation est par conséquent bien plus lente en aval d'un choc. Afin de restituer cet effet, on peut si l'on dispose de données détaillées (QCT ou autre) déterminer une constante de vitesse globale effective [57] à partir d'une simulation état-par-état. Cette stratégie doit cependant être employée avec précaution, car elle suppose que la distribution quasi stationnaire a un caractère universel, qu'elle est indépendante du degré d'excitation initial, que les autres processus réactifs n'interfèrent pas avec elle et que le taux effectif décrit raisonnablement la cinétique dissociative sur l'ensemble de la relaxation. En fonction des conditions thermodynamiques, en particulier de la pression du milieu, les phases quasi stationnaires peuvent se mettre en place tardivement alors que le processus de dissociation est déjà avancé et avoir une durée très limitée, voire être inexistantes. Dans ce cas, une modélisation couplée de la relaxation thermique et de la transformation chimique et l'emploi de taux prenant en compte le degré d'excitation vibrationnelle sont indispensables.

L'augmentation des probabilités de dissociation avec le niveau vibrationnel se manifeste aussi dans la réaction par impact électronique, du moins lorsque celle-ci procède d'un processus résonnant, comme le mettent en évidence les sections efficaces théoriques calculées par Laporta et al. pour N₂ [219] et O₂ [216].

La connexion entre le mode vibrationnel d'une espèce moléculaire et un processus chimique est plus ou moins étroite selon la nature de ce dernier et s'exprime sous des formes variables. Une multitude de travaux expérimentaux portant sur des processus très divers ont été menés pour s'efforcer de caractériser l'état interne (électronique, vibrationnel ou rotationnel) des réactifs et des produits. Le sujet a été passé en revue par Kneba et Wolfrum [203] et Leone [225]. Le cas des

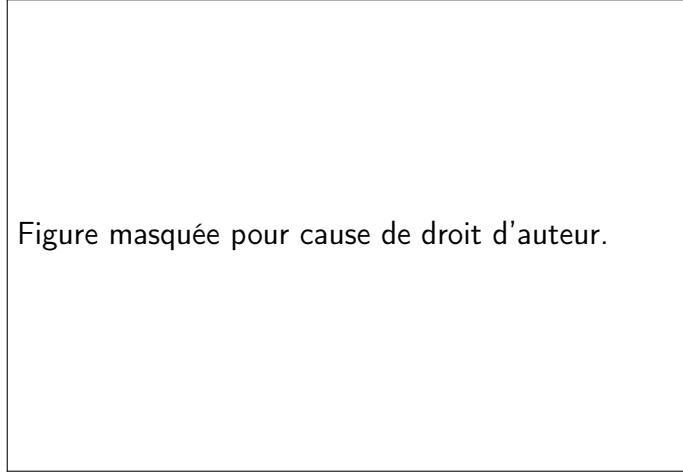


Figure masquée pour cause de droit d'auteur.

FIGURE 1.12 – Distribution vibrationnelle quasi stationnaire en conditions de relaxation isotherme ou adiabatique. Extrait de Torres and Schwartzentruber [340].

réactions ion – neutre est discuté en profondeur par Tiernan et Lifshitz [336]. Si certains types de réaction ont à l'image de la dissociation et de l'échange un comportement assez « homogène », la probabilité de réaction variant graduellement avec l'énergie vibrationnelle des réactifs, d'autres processus font montre d'une franche sélectivité, avec des probabilités décuplées lorsque les réactifs sont excités sur certains niveaux précis et une tendance à former les produits dans des états quantiques spécifiques. Ces effets singuliers peuvent être révélateurs de phénomènes de résonance ou de mécanismes physiques particuliers intervenant au cours de la collision et propres à la réaction. Ils s'observent par exemple dans de nombreux processus d'échange de charge.

Aspects électroniques

Le mode électronique est particulier car les caractéristiques quantiques d'un état électronique (spin, moment angulaire, symétrie) conditionnent ses propriétés chimiques et radiatives. L'interaction s'exerçant entre les atomes constitutifs d'un groupe de particules entrant en collision est, dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer, caractérisée par la surface d'énergie potentielle (PES) du système, qui dépend de son état électronique, ce dernier étant lui-même conditionné par l'état électronique des réactifs. Les différents arrangements possibles des noyaux, correspondant à différents produits susceptibles de se former à l'issue d'une collision et définissant donc différents canaux réactionnels, sont déterminés par les propriétés quantiques (symétrie, spin...) de la PES et les interactions plus ou moins fortes entre celle-ci et les PES associées aux autres états électroniques possibles du système. Ces interactions peuvent amener le système à changer d'état électronique au cours de la collision, son évolution se poursuivant sur une PES distincte menant à des produits différents. Le processus est alors qualifié de *non-adiabatique*. Par ailleurs, plusieurs PES reliant adiabatiquement des réactifs à des produits identiques (opérant donc une même transformation chimique) peuvent avoir une topologie très différente, ce qui se répercute sur le mécanisme microscopique de la collision et sur la manière

dont l'énergie se redistribue entre les modes internes des produits. Ainsi, l'excitation électronique d'un réactif, bien qu'elle soit synonyme d'un surplus d'énergie disponible, peut tout aussi bien augmenter ou réduire la vitesse d'une réaction, voire ouvrir de nouveaux canaux. Deux états électroniques énergétiquement proches peuvent contribuer de manière radicalement différente à la cinétique chimique.

Les processus pour lesquels le spin du système est conservé ont d'ordinaire une probabilité supérieure à celle des processus impliquant un changement de spin [111]. Compte tenu de la nature fondamentalement quantique des mécanismes électroniques, il n'existe pas de loi générale simple permettant de quantifier *a priori* l'influence d'une excitation des réactifs sur un processus donné. Les réactions doivent être examinées au cas par cas et une approche classique de la question est inconcevable, ce qui marque une différence essentielle avec les modes de vibration et de rotation.

Certains atomes comme l'oxygène et l'azote ont par contraste avec l'atome d'hydrogène des niveaux électroniques irrégulièrement espacés, quelques-uns d'entre eux ayant une énergie de quelques électron-volts par rapport au fondamental, les états excités suivants étant situés bien plus haut (une dizaine d'électrons-volts au dessus du fondamental). Il s'agit pour l'oxygène des états O(¹D) et O(¹S), N(²D) et N(²P) pour l'azote. Ces niveaux bas ont un spin différent de celui du fondamental, ce sont des métastables. Ils peuvent être peuplés assez facilement et ont une durée de vie appréciable, ce qui leur confère un rôle de premier plan dans la cinétique chimique de l'air à haute température. Les molécules peuvent elles aussi comporter des états métastables de basse énergie, tels que les triplets A³ Σ_u^+ et B³ Π_g de N₂ et les singulets a¹ Δ_g et b¹ Σ_g^+ de O₂.

Plusieurs publications consacrées à différentes familles de processus offrent un compte rendu des données rassemblées sur les réactions impliquant des particules électroniquement excitées. Les réactions des états métastables N(²D), N(²P) et N₂(A³ Σ_u^+) de l'azote atomique et moléculaire avec un large éventail d'espèces chimiques ont fait l'objet de nombreuses d'études expérimentales, recensées par Herron [164]. Malheureusement, dans de nombreux cas, les produits de réaction ne sont pas clairement identifiés et on ne dispose que d'un taux de destruction de l'espèce excitée. En outre, la plupart des constantes de vitesse sont connues uniquement à température ambiante (\approx 300 K) et sont affectées d'une large incertitude. Les données relatives aux réactions entre un ion et une particule neutre, l'un ou l'autre étant excité, sont discutées par Tiernan et Lifshitz [336]. Les collisions de particules excitées avec les électrons sont abordées dans la revue de Christphorou et Olthoff [104]. Les sections efficaces d'interaction sont généralement bien plus larges pour les atomes excités, avec une contribution importante des collisions à grand paramètre d'impact, par comparaison avec les atomes à l'état fondamental. On ne peut à la lecture de ces articles de synthèse que constater l'extrême rareté des données expérimentales sur les réactions impliquant un partenaire excité, mais aussi le manque de travaux théoriques et numériques.

L'un des processus chimiques dont l'interaction avec le mode électronique des atomes et des molécules est la plus déterminante est l'ionisation par impact électronique. Une grande attention est depuis longtemps portée à cette réaction, du fait de sa place de choix dans la cinétique des plasmas de toute origine. Les sections efficaces d'ionisation mesurées pour certaines espèces atomiques comme les gaz rares, l'hydrogène et quelques autres éléments, indiquent une augmentation substantielle de la probabilité avec le niveau électronique initial de la particule, en plus d'un abaissement du seuil d'ionisation [104]. Les calculs quantiques, tels que ceux présentés par Tayal et al. [332] pour N et Wang et al. [352] pour O, confirment que l'excitation électronique favorise la réaction. De nombreuses formules semi-empiriques ou empiriques (Lotz [245], Drawin [115]) et des modèles théoriques simplifiés de nature classique (Thomson, Gryzinski [156]) ou quantique (Bethe, les modèles BED et BEB de Kim et al. [201], et iBEB de Huo [173]) ont été mis au point afin de pallier l'absence de donnée précise et permettre d'estimer aisément les sections efficaces d'ionisation par impact électronique pour l'ensemble des niveaux excités d'espèces chimiques diverses. Certains résultats théoriques sur l'ionisation par impact électronique peuvent être étendus à l'ionisation par impact ionique. Kaganovich et al. [191] livrent un exposé complet des modèles théoriques simplifiés et des lois empiriques fréquemment employés pour estimer les sections efficaces d'ionisation dans ce type de collision. Les données sur les réactions d'ionisation dans les collisions entre lourds sont peu nombreuses, mais l'état électronique des réactifs y joue indubitablement un rôle clé. L'excitation est par exemple le moteur du processus d'ionisation Penning, dans lequel une particule sur un niveau d'énergie supérieure au potentiel d'ionisation du partenaire de collision transfère son excitation à celui-ci, qui s'ionise :



Quant à l'ionisation directe par impact de lourd neutre, il n'existe pas à ce jour de modèle théorique précisant la dépendance énergétique des sections efficaces ni l'influence de l'état électronique de la particule

Lorsque la température du gaz d'électrons libres est faible, comme c'est le cas dans la couche de choc hypersonique, l'ionisation des particules dans leur état fondamental est très peu probable en raison du seuil énergétique élevé, de l'ordre de la dizaine d'électrons-volts. Le processus peut cependant procéder par paliers : les particules sont d'abord électroniquement excitées par collision, puis ionisées, le potentiel d'ionisation étant plus faible. On a donc pour la réaction d'ionisation une relation avec l'excitation électronique du gaz analogue à celle qu'entretient la dissociation avec le mode vibrationnel. De fait, le fort couplage entre la réaction et la relaxation électronique donne naissance à des états quasi stationnaires rappelant ceux décrits pour la dissociation ([58], [59], [23]).

1.2.3 Processus collisionnels inélastiques

Compte tenu de la forte interaction entre degrés de liberté internes, phénomènes thermodynamiques et chimie, il apparaît essentiel pour décrire convenablement un écoulement en

déséquilibre thermique de caractériser le degré d'excitation des différents modes internes et son évolution dans le temps. Pour ce faire, il est nécessaire de comprendre et de modéliser l'effet des collisions inélastiques, au cours desquelles les particules échangent uniquement de l'énergie interne. Nous allons maintenant présenter brièvement les processus inélastiques responsables des changements d'état vibrationnel et électronique des particules, en mentionnant certains des modèles les plus couramment employés pour simuler ces processus.

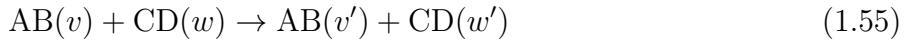
Processus vibrationnels

L'état vibrationnel d'une molécule peut être modifié lors d'une collision avec un atome :



L'énergie vibrationnelle $\Delta\varepsilon_{\text{vib}} = \varepsilon_{\text{vib}}(v') - \varepsilon_{\text{vib}}(v)$ gagnée ou perdue par la molécule, est échangée avec le mouvement de translation relatif $\Delta\varepsilon_{\text{trel}} = -\Delta\varepsilon_{\text{vib}}$. On parle de processus **VT**, pour vibration – translation.

A l'issue d'une collision entre deux molécules, chacun des partenaires peut voir son niveau vibrationnel changer :



Lorsque seule une des molécules subit une transition vibrationnelle ($v' \neq v$ et $w' = w$), il s'agit à nouveau d'un processus VT. Quand l'un des partenaires perd de l'énergie vibrationnelle au profit de l'autre, ($v' > v$ et $w' < w$) on parle de processus **VV** (vibration-vibration). Une transition pour laquelle $|v - v'| = |w - w'|$ est dite *iso-quantum*. La distinction entre processus VV et VT est artificielle et ceux-ci ne constituent qu'un sous-ensemble des transitions possibles ; le processus général (1.55) est communément désigné par le sigle **VVT**.

Entre deux molécules appartenant à la même espèce, l'échange VV iso-quantum tel que $v = w'$ est *résonnant*, la variation d'énergie translationnelle étant nulle. Lorsque $v \neq w'$ ou les espèces sont différentes¹² mais $|\Delta\varepsilon_{\text{vib}}|$ est petit (nettement inférieure à un quantum vibrationnel), la transition est dite quasi résonnante. Les sections efficaces des processus VV sont maximales pour ces transitions qui minimisent la variation d'énergie cinétique.

En général, les probabilités de transition VT et VVT diminuent avec le nombre de quanta vibrationnels séparant les niveaux de départ et d'arrivée, ainsi que l'écart énergétique $\Delta\varepsilon_{\text{trel}}$. Les modèles cinétiques destinés à simuler la relaxation vibrationnelle des milieux à faible température se limitent souvent à prendre en compte les processus mono-quanta ($|v - v'| = 1$). Cependant, à haute énergie de collision, ces probabilités peuvent être conséquentes, en particulier pour les hauts niveaux vibrationnels pour lesquels l'écart énergétique est réduit, et les processus multi-quanta ne peuvent plus être négligés.

En aval d'une onde choc, quand le nombre de Mach amont est relativement élevé, la distribution vibrationnelle est fortement déséquilibrée et présente un certain caractère bimodal. Les

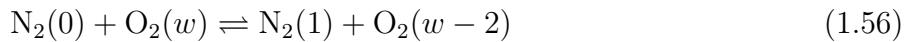
12. Le processus VV *asymétrique* (entre deux particules d'espèces différentes) est parfois noté VV' [91].

taux d'excitation VT sont inférieurs aux taux VV pour les premiers niveaux mais croissent avec v et dominent les échanges énergétiques pour les hauts niveaux. Ceux-ci parviennent à un équilibre local avec le mode de translation du gaz, tandis que les processus VV maintiennent entre les niveaux les plus bas un quasi-équilibre à une température apparente intermédiaire entre celle du gaz en amont du choc et celle représentative de la distribution translationnelle (figure 1.13). Ce type de profil s'observe aussi bien en conditions de relaxation isotherme qu'adiabatique [318]. On note que la queue de la distribution est sous-peuplée, sous l'effet de la réaction de dissociation.

Figure masquée pour cause de droit d'auteur.

FIGURE 1.13 – Distribution vibrationnelle de N₂ à différents instants d'une relaxation adiabatique simulant le passage d'une onde de choc. Extrait de Singh et Schwartzenruber [318].

Dans un mélange azote – oxygène comme l'air, la relaxation vibrationnelle est fortement influencée par les processus VV non-isoquanta quasi résonnantes, en particulier



où $w = 18$ ou 19 . La relaxation vibrationnelle de N₂ est plus lente que celle de O₂ à cause notamment de la différence d'énergie des quanta vibrationnels. Lorsque les deux espèces sont en présence, les échanges VV quasi résonnantes entraînent une accélération notable de la relaxation de l'azote et un ralentissement de celle de l'oxygène ([354], [20]).

Excitation électronique

Une particule peut subir une transition électronique à la suite d'une collision, de l'énergie cinétique étant convertie en énergie électronique, ou inversement. Il s'agit d'un processus **ET** :



Dans le cas d'une molécule, le changement de structure électronique implique un changement de la courbe d'énergie potentielle et des propriétés vibrationnelles de la particule. L'excitation

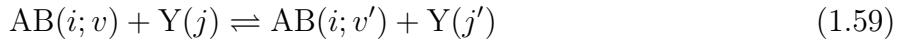
électronique s'accompagne par conséquent de transitions rovibrationnelles, que l'on ne notera pas systématiquement de façon explicite.

Une particule peut transférer en partie son excitation à une autre lors de la collision, c'est un processus **EE** :



où $E_{\text{el}}(i) < E_{\text{el}}(i')$ et $E_{\text{el}}(j') < E_{\text{el}}(j)$.

L'énergie électronique peut également être communiquée au mode vibrationnel d'un partenaire moléculaire sans que celui-ci ne soit électriquement excité :



On parle de processus **EV**.

Les mécanismes à l'œuvre dans les transitions électroniques causées par les collisions et leurs implications concernant l'état rovibrationnel des partenaires de collision moléculaires sont discutés par Dagdigian [109].

Processus par impact électronique

L'interaction d'un électron avec une particule lourde peut susciter chez cette dernière une transition électronique. Il s'agit d'un processus **Ee** :



Pour une collision électron – molécule, la transition électronique s'accompagne éventuellement d'un changement d'état vibrationnel.

La molécule peut aussi simplement changer d'état vibrationnel suite à son interaction avec l'électron, on parle alors de processus **Ve** :



Les processus Ee jouent un rôle clé dans la relaxation électronique et les processus d'ionisation. Un petit nombre de transitions ont été étudiées expérimentalement (voir les références citées dans [174] pour les atomes d'azote et d'oxygène et Itikawa ([177], [178], [179]) pour N₂, O₂ et NO. L'état initial de la particule est le plus souvent son état fondamental. Les sections efficaces d'excitation depuis les états métastables de quelques espèces atomiques, notamment des gaz rares, ont pu être mesurées, mais la seule transition moléculaire depuis un état excité caractérisée expérimentalement est la transition a → b de l'oxygène [104]. Des calculs quantiques ont également été réalisés. Huo [172] s'est par exemple intéressé à N₂; N et O ont été traités par Tayal et al. [332] et Wang et al. [352].

La probabilité qu'une transition électronique survienne lors d'une collision avec un électron diffère sensiblement selon qu'elle corresponde à une transition optiquement autorisée (au sens d'une transition de type dipôle électrique) ou interdite. Les données expérimentales disponibles

montrent que la section efficace est plus faible pour les transitions interdites et qu'elle décroît plus vite après avoir atteint son maximum. Dans la théorie de Bethe, la section efficace d'une transition autorisée montre une tendance en $\ln(E)E^{-1}$ à haute énergie E , tandis qu'elle varie en E^{-1} pour une transition interdite conservant le spin. La section efficace décroît plus rapidement encore pour une transition interdite pour cause de spin, suivant une loi en E^{-3} ou E^{-2} [200].

Les processus Ve peuvent présenter des sections efficaces appréciables, en particulier lorsqu'ils trouvent leur origine dans un mécanisme de résonance. Des jeux complets de sections efficaces ont été calculés au moyen de méthodes quantiques. On peut citer les travaux récents et complets de Laporta *et al.* sur les processus résonnantes concernant N₂ [219], O₂ [215] et NO [217], impliquant la participation d'un intermédiaire anionique N₂⁻, O₂⁻ ou NO⁻.

Les travaux expérimentaux relatifs aux collisions entre les molécules d'azote, d'oxygène et de monoxyde d'azote et les électrons ont été recensés par Itikawa dans trois revues ([177], [178], [179]). On y trouvera une analyse critique des données existantes sur les processus inélastiques Ve et Ee ainsi que diverses réactions chimiques par impact électronique.

1.3 Modélisation de la couche de choc en déséquilibre

Le déséquilibre peut être plus ou moins prononcé et se manifester sous différentes formes en fonction, notamment, du taux de collision des particules dans le gaz, piloté par la densité. Différentes classes de méthodes sont ainsi appropriées à la simulation de l'écoulement durant les différentes phases de la rentrée atmosphérique.

A basse altitude, la relaxation des modes internes en aval du choc est quasi instantanée à l'échelle de l'objet, tandis que les processus chimiques ont lieu à vitesse finie. La couche de choc peut être traitée comme un écoulement réactif satisfaisant à l'hypothèse d'équilibre thermodynamique local. Les équations de conservation et les modèles de transport adéquats sont détaillés dans de nombreux articles et ouvrages ([13], [310]) et les avancées sur le plan des méthodes numériques applicables aux configurations hypersoniques ont été récemment passées en revue par Candler et al. [87].

Avec la diminution de la densité et par conséquent du taux de collision, le déséquilibre thermique est de plus en plus sensible. Lorsque le nombre de Knudsen global reste modéré, le mode de translation peut toujours être considéré en quasi équilibre, et l'approche fluide employée à basse altitude reposant sur les équations de Navier-Stokes peut être conservée, moyennant un ajustement de la description thermodynamique du gaz pour tenir compte du déséquilibre entre les modes énergétiques internes. La dynamique de chaque mode est simulée indépendamment, soit de manière globale, en considérant une équation de bilan pour l'énergie contenue dans le mode, venant s'ajouter aux équations de Navier-Stokes (approche *modale* ou *multi-température*), soit de manière détaillée, en calculant la population des différents niveaux d'énergie (approche *état-par-état*), afin de simuler les déséquilibres au sein même des modes internes (distribution non-boltzmannienne).

A haute altitude, lorsque l'écoulement se trouve en régime raréfié, le déséquilibre translationnel affecte significativement le transport et les processus chimiques et ne peut plus être négligé. Les paramètres macroscopiques usuels (vitesse moyenne, température) ne suffisent plus à caractériser la distribution des vitesses et des méthodes plus élaborées doivent être adoptées pour en calculer l'évolution à travers la couche de choc.

Nous allons dans les pages qui suivent présenter les trois grandes familles de méthodes de modélisation du déséquilibre thermique, à savoir les approches modales, les approches état-par-état et les approches adaptées aux milieux hors équilibre translationnel.

1.3.1 Déséquilibre intermodal

Modèles multi-températures : principe et variantes

La manière la plus simple d'étendre le modèle fluide aux situations de déséquilibre dans lesquelles la répartition d'énergie entre les différents degrés de liberté internes des particules dévie de la répartition d'équilibre, en raison de la disparité entre leurs vitesses caractéristiques de relaxation, consiste à regarder la densité d'énergie contenue dans chacun de ces degrés de liberté comme des variables indépendantes et d'en déterminer la variation au fil de l'écoulement.

Cette approche modale se fonde sur l'hypothèse de séparabilité des modes concernés par le déséquilibre. En fonction de la rapidité des échanges d'énergie entre les modes, certains d'entre eux restent en équilibre relatif, c'est-à-dire que leur énergie cumulée est partagée en proportions conformes à l'équilibre. Il est possible de regrouper ces modes pour simplifier le modèle.

On adjoint aux équations de continuité et de conservation de la quantité de mouvement une équation d'énergie pour chaque mode ou groupe de modes indépendant, dont la forme générale est la suivante :

$$\frac{\partial \rho e_m}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho e_m \underline{V}) + \nabla \cdot \underline{q}_m = \sum_{m' \neq m} \Omega_{m, m'}^{\text{inel}} + \sum_{m' \neq m} \Omega_{m, m'}^{\text{chim}} \quad (1.62)$$

e_m désigne la densité massique d'énergie du mode m . \underline{q}_m est le vecteur de densité surfacique de flux diffusif. Des termes de création d'énergie volumiques $\Omega_{m, m'}^{\text{inel}}$ et $\Omega_{m, m'}^{\text{chim}}$ sont incorporés aux équations afin de modéliser les collisions inélastiques et l'effet des réactions chimiques, qui induisent des transferts d'énergie entre le mode m et les autres modes m' . La contribution des processus radiatifs peut également être prise en compte par le biais d'un terme source adéquat.

Pour être en mesure de calculer la dynamique des modes internes, il est nécessaire de préciser la répartition (implicite) de l'énergie entre les différents niveaux quantiques au sein de chaque mode. La distribution choisie est naturellement la distribution de Maxwell-Boltzmann. Chaque mode m est donc associé à une température T_m , liée à e_m de façon univoque. On parle pour cette raison de modèle *multi-température*.

Le mode de translation est quant à lui supposé proche de l'équilibre, de sorte que les processus de transport peuvent être décrits comme en régime continu par des équations de type Euler ou Navier-Stokes.

Selon les conditions d'écoulement, les modes d'énergie peuvent être groupés différemment. Les modes de vibration et de rotation des molécules sont souvent considérés indépendants. Lorsque le nombre de Mach est modéré, le taux de relaxation vibrationnel est nettement inférieur à celui du mode rotationnel et si la densité du milieu est suffisante, ce dernier peut être pour simplifier supposé en équilibre avec le mode de translation. Cependant, tandis que le temps caractéristique des échanges vibration – translation a tendance à diminuer avec la température, celui des échanges rotation – translation évolue plutôt en sens inverse et croît avec la température. Par conséquent, lorsque le nombre de Mach est élevé la relaxation des deux modes s'effectue à un rythme comparable et il est préférable de considérer le mode rotationnel à part ([196], [280], [289], [345]).

Dans une situation où l'écoulement est ionisé, les électrons libres sont susceptibles, à cause de leur écart de masse avec les lourds et de leur grande mobilité, de se trouver en déséquilibre avec le mode de translation des lourds. Le gaz d'électrons peut alors être traité comme un mode d'énergie en soi, indépendant ou couplé à un mode interne des lourds. Il est par exemple fréquent de postuler que le mode vibrationnel des molécules est bien couplé avec le bain d'électrons libres, du fait de l'efficacité des processus Ve. L'excitation électronique des lourds, appréciable lorsque

la température est élevée, représente un autre mode d'énergie mal couplé avec la translation. L'interaction privilégiée des électrons avec ce mode, notamment à travers les processus Ee et les réactions d'ionisation/recombinaison par impact électronique, nous conduit ici encore souvent à le combiner avec le bain d'électrons. Dans tous les cas, un terme $-p_e \nabla \cdot \underline{V}$ doit être ajouté au membre droit de l'équation d'énergie (1.62) pour le mode associé aux électrons libres ou le mode-groupe incluant celui-ci [255].

Il est ainsi possible de constituer de multiples variétés de modèles multi-températures, adaptés au nombre et à la nature des degrés de liberté actifs et à la valeur respective de leur vitesse caractéristique de relaxation, selon le niveau d'énergie et la densité du milieu. Le modèle bi-température est l'une des formes les plus courantes, en particulier pour l'étude des couches de choc à vitesse modérée. On adopte dans ce cas un schéma « $T - T_v$ », où le mode de rotation est en équilibre avec celui de translation à la température T , les modes vibrationnel, électronique et le gaz d'électron libres partageant une même température T_v . Cette approche offre notamment l'opportunité de simuler le processus d'incubation qui gouverne la dissociation en aval du front de choc.

Des modèles à trois, quatre ou cinq températures peuvent aussi être formulés pour décrire chaque mode interne indépendamment, en incluant au besoin le mode rotationnel, le mode électronique des lourds et le bain d'électrons libres.

Enfin, il est possible de raffiner la description en associant à chaque espèce une température interne propre. Cette stratégie est particulièrement intéressante pour le mode de vibration, car elle permet de restituer la dynamique vibrationnelle de molécules ayant des taux de relaxation inégaux, telles que N₂ et O₂, ou de tenir compte de l'état d'excitation singulier de certaines espèces, comme le monoxyde d'azote produit par les réactions de Zeldovich évoquées précédemment. On peut citer en exemple le travail de Candler et MacCormack [85], qui ont réalisé un calcul Navier-Stokes bidimensionnel de l'écoulement autour de la sonde RAM-C II, l'air étant assimilé à un mélange à sept espèces, avec un modèle à six températures : une température rotranslational, une température électronique et une température vibrationnelle pour chaque espèce moléculaire.

Echanges énergétiques

Le point clé dans l'approche modale est la modélisation des transferts d'énergie entre les modes internes dus aux collisions inélastiques, aux collisions élastiques entre les lourds et les électrons libres ainsi qu'aux réactions chimiques (ces dernières seront abordées dans le paragraphe suivant).

Les échanges d'énergie dus aux collisions non-réactives au sein du gaz peuvent être étudiés théoriquement en considérant directement la variation de population des différents niveaux quantiques, décrite par une *équation maîtresse*, ou en ayant recours à diverses approximations, par exemple en modélisant ces phénomènes comme un processus diffusif. Dans le cas particulier des échanges entre le bain d'électrons libres et le mode de translation, on considère une équation de type Boltzmann pour la distribution des vitesses des électrons. Il est alors possible, sous

certaines hypothèses restrictives, d'établir l'équation d'évolution globale régissant les transferts d'énergie d'un mode à un autre.

Les termes de transfert dans les modèles multi-température sont communément exprimés sous la forme d'une loi de relaxation linéaire :

$$\left. \frac{\partial e_m}{\partial t} \right)_{\text{inel}, m \rightarrow m'} = \frac{e_m(T_{m'}) - e_m(T_m)}{\tau_{m,m'}} \quad (1.63)$$

où $\tau_{m,m'}$ est le temps caractéristique de relaxation, fonction de l'état thermodynamique du gaz. Les lois de ce type sont valables dans des conditions restreintes. Des formulations plus générales ont été élaborées et sont discutées dans la littérature ([287], [223]) ; elles sont dans les faits d'un usage moins fréquent.

L'équation (1.63) appliquée aux échanges entre les modes de translation et de vibration résultant des processus de type VT correspond au célèbre modèle de Landau-Teller. Les temps de relaxation peuvent être estimés à l'aide des corrélations empiriques de Millikan et White [266], déterminées à partir de données expérimentales, pour des molécules diatomiques en interaction avec des atomes ou des molécules diatomiques, en excluant les cas où les processus VV, liés à des phénomènes de quasi-résonance, contribuent fortement aux échanges. L'expression proposée est la suivante :

$$p \tau_{\text{vib}}^{\text{M-W}} = \exp \left(C m_r^{1/2} \theta_{\text{vib}}^{4/3} (T^{-1/3} - 0.015 m_r^{1/4}) - 18.42 \right) \quad (1.64)$$

où m_r est la masse réduite des partenaires de collision et θ_{vib} est la température caractéristique de vibration de la molécule. C est une constante qui dépend des espèces considérées, environ égale à $1 \cdot 10^{-3}$. Cette expression prédit à haute température un taux de relaxation irréaliste, dépassant la fréquence de collision. Un terme correctif a été introduit par Park ([284], [286]) pour remédier simplement à ce problème :

$$\begin{aligned} \tau_{\text{vib}} &= \tau_{\text{vib}}^{\text{M-W}} + \tau_{\text{vib}}^{\text{lim}} \\ \tau_{\text{vib}}^{\text{lim}} &= \left(n \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_r}} \sigma \right)^{-1} \end{aligned} \quad (1.65)$$

où $\sigma = \frac{2,5 \times 10^9}{T^2} 10^{-21} \text{ m}^2$. Avec l'appui des données issues de calculs QCT, de nouvelles expressions des temps de relaxation ont été mises au point par différents auteurs.

Lorsque le mode de rotation est traité indépendamment du mode de vibration, la relation (1.63) peut être employée pour modéliser la relaxation rotation – translation ; elle est alors connue sous le nom d'équation de Jeans. La dépendance fonctionnelle du taux τ_{RT} est souvent représentée par une expression due à Parker [294], fondée sur une analyse théorique de la collision inscrite dans le cadre de la mécanique classique. Des corrélations plus précises ont ici

aussi été proposées, sur la base de résultats de QCT ou de simulations de dynamique moléculaire [347].

Les échanges d'énergie entre les modes de rotation et de vibration sont moins bien caractérisés. Park [289] et Valentini [345] ont suggéré d'utiliser une loi de la forme (1.63) pour tenir compte de ce couplage de façon rudimentaire.

La possibilité de modéliser les échanges entre le mode de vibration et le gaz d'électrons libres par une loi analogue a été discutée par Lee [223], et plus tard par Bourdon [60] et Mertens [265]. Laporta et al. ont récemment étudié en détail le cas de N₂ [214] et de O₂ [218] au moyen de simulations de relaxation isotherme en exploitant les taux de transition Ve état-par-état calculés par Laporta et al. ([217], [215]). Bien que la distribution vibrationnelle au cours de la relaxation diffère d'une distribution de Boltzmann, l'évolution de l'énergie vibrationnelle moyenne peut être reproduite approximativement dans une approche modale avec l'équation (1.63). Laporta et al. ont déterminé numériquement la valeur du temps caractéristique $\tau_{e, vib}$ et en ont présenté une interpolation en fonction de T_e et T_{vib} .

Heritier et al. [163] ont examiné les processus de relaxation simultanés VT, eT et Ve dans un mélange N₂ – N – e⁻ en s'appuyant sur les données QCT de Jaffe et al. [182] et celles de Laporta et al. [217]. Dans une situation où la température du gaz d'électrons est initialement faible devant la température de translation des lourds, on constate que la relaxation vibrationnelle est dominée par les échanges VT, les échanges Ve très efficaces assurant un bon couplage $T_{vib} - T_e$.

Couplage chimie-mode interne

On a vu précédemment l'influence marquée du degré d'excitation des modes internes sur la réactivité chimique du milieu et l'effet réciproque des réactions sur la répartition d'énergie. Les modèles multi-températures permettent de retranscrire approximativement ces effets grâce à la conjugaison de deux éléments : d'une part des constantes de vitesse de réaction hors équilibre, fonction des différentes températures associées à chaque mode, qui tiennent compte de la contribution variable des états quantiques possibles des réactifs au taux d'avancement des processus chimiques ; d'autre part les termes sources Ω^{chim} , qui décrivent les variations de l'énergie contenue dans les différents degrés de liberté des particules suite à la destruction des réactifs et à la formation des produits avec une distribution d'énergie interne spécifique. Pour n'importe quelle transformation chimique r donnée, le taux k_r et les termes Ω_r^{chim} sont entièrement dépendants. La méthode systématique pour former ces grandeurs consiste à calculer, à partir d'un ensemble complet de taux état-par-état représentant la dépendance de la probabilité de réaction à l'état quantique de chaque réactif, déterminé à partir de données expérimentales, numériques ou théoriques détaillées, le taux $k_r(T_{m_1}; T_{m_2}; \dots)$ comme le taux moyen pour une distribution de Maxwell-Boltzmann à la température T_m des niveaux quantiques de chaque mode m , et les termes source $\Omega_{m,r}^{chim}$ pour chaque mode m comme la moyenne de l'énergie gagnée par ce mode m lors de la réaction. Cette approche garantit la cohérence des taux et des termes sources, et permet également de définir de manière rigoureuse le taux inverse moyen.

Afin de pallier l'absence de données détaillées, plusieurs modèles simples ont été proposés par divers auteurs pour estimer des taux état-par-état à partir de la valeur du taux global à l'équilibre, lorsque celui-ci est connu. Il peut s'agir d'ajuster le seuil de la réaction en fonction de l'énergie interne des réactifs et des produits (voir par exemple [30]), une procédure applicable à tout type de processus chimique, qui suppose implicitement que l'effet énergétique est prépondérant et que la variation de la section efficace avec l'état quantique est secondaire. D'autres modèles plus sophistiqués prennent en compte une éventuelle variation de la section efficace, c'est-à-dire un caractère préférentiel, ce qui est plus indiqué pour certains processus. Cependant, en règle générale le taux moyen et le terme source ne peuvent être calculés explicitement et se présentent sous la forme de larges sommes, peu pratiques à manipuler et dont le coût de calcul n'est pas favorable à un emploi dans une simulation de cinétique chimique. Pour éviter ce problème, la forme des taux état-par-état et la représentation des modes d'énergie interne sont la plupart du temps choisies pour leur commodité sur le plan mathématique, de façon à pouvoir simplifier les sommes et obtenir des expressions compactes. Le mode de vibration des molécules est par exemple souvent modélisé par un oscillateur harmonique.

Il existe de nombreux modèles traitant du couplage entre chimie et vibration. Une grande partie d'entre eux est dévolue spécifiquement à la réaction de dissociation. Les modèles de Marrone-Treanor, de Macheret (déjà évoqué) et de Park sont parmi les plus utilisés pour la simulation des écoulements hypersoniques. Le modèle de Marrone-Treanor [261], de nature empirique, fut l'un des premiers à prendre en compte l'aspect préférentiel de la dissociation. La probabilité est une fonction exponentielle de l'énergie vibrationnelle de la molécule, représentée par un oscillateur harmonique, ce qui permet d'obtenir une expression simple du taux moyen et des termes sources énergétiques en fonction des températures de translation et de vibration. Le modèle de Park ([285], [286]) ne suit pas une démarche classique reposant sur le calcul du taux moyen à partir d'un taux état-par-état, mais simule l'influence de l'excitation vibrationnelle sur la réaction en prenant la valeur du taux de dissociation d'équilibre à la température effective $T_{\text{eff}} = T_{\text{tr}}^s T_{\text{vib}}^{1-s}$ où $0 < s < 1$; en d'autres termes, on a $k(T_{\text{tr}}, T_{\text{vib}}) = k^{\text{éq}}(T_{\text{eff}})$. La valeur initialement proposée pour s est de 0,5. On notera que le taux a une tendance non-physique à décroître vers zéro lorsque $T_{\text{vib}} \rightarrow 0$, alors qu'il devrait tendre vers la valeur du taux de réaction du niveau vibrationnel fondamental. D'autre part, la méthode choisie ne permet pas d'exprimer le terme source correspondant au taux. Il peut être spécifié arbitrairement au moyen d'une expression simple, les deux formes suivantes étant fréquemment employées :

$$\Omega_{\text{vib}}^{\text{AB} \rightarrow \text{A}+\text{B}} = -c \langle \varepsilon_{\text{vib}, \text{AB}} \rangle \dot{\xi}_{\text{AB} \rightarrow \text{A}+\text{B}} \quad c \geq 1 \quad (1.66)$$

$$\Omega_{\text{vib}}^{\text{AB} \rightarrow \text{A}+\text{B}} = -c' E_{d, \text{AB}} \dot{\xi}_{\text{AB} \rightarrow \text{A}+\text{B}} \quad 0 < c' < 1 \quad (1.67)$$

Dans la première expression, une valeur de c égale à 1 signifie que le taux de réaction ne dépend pas du niveau vibrationnel de la molécule, le modèle est alors dit « non-préférentiel ». Il faut souligner que le choix d'un terme source approximatif tel que (1.67) ou (1.66), séparément du taux global, est incohérent sur le plan énergétique puisque les deux grandeurs ne sont pas

indépendantes. Le modèle de Park, en raison de sa simplicité, est malgré tout l'un des plus couramment employés dans les codes de calcul aérodynamiques.

Un plus petit nombre de travaux ont été consacrés aux réactions d'échange. Knab et al. [202] ont présenté un modèle similaire à celui de Marrone-Treanor, étendu aux processus de type $AB + C \rightleftharpoons AC + B$. Une variante du modèle de Macheret-Fridman-Rich existe également pour l'échange. Les données détaillées fournies par les études de dynamique moléculaire offrent la possibilité de créer des modèles de couplage très précis pour les réactions étudiées. Bose et Candler ([54], [56]) ont par exemple déterminé des taux globaux et des termes sources multitempératures pour les deux processus de Zeldovich à partir de leurs données QCT. Par souci de simplicité et d'efficacité, les taux et termes sources, fonctions des températures de translation, de rotation et de vibration, sont exprimés de manière approchée sous forme de polynômes. Les modèles élaborés de cette façon sont bien sûr spécifiques à chaque processus.

D'autres modèles vibrationnels pour la dissociation et l'échange sont discutés dans une revue de Losev [244]. On trouvera une comparaison des modèles de Macheret et de Marrone-Treanor/Knab aux résultats de calculs QCT dans l'article d'Arsentiev et al. [30].

En ce qui concerne les autres catégories de réactions chimiques et les autres modes d'énergie interne, très peu de modèles peuvent être trouvés dans la littérature. A défaut de modèle simple et efficace, une généralisation de l'approche de Park est souvent employée. Une température effective est définie intuitivement pour chaque processus en fonction des modes d'énergie que l'on présume influencer significativement la vitesse de réaction. Par exemple, Candler et MacCormack [85] proposent $T_{\text{eff}} = \sqrt{T_e T_{\text{vib}}}$ pour la réaction de dissociation par impact électronique. Les termes sources sont ici aussi modélisés par des expressions du type (1.67) ou (1.66). La température effective dans le sens indirect peut être distincte de celle du processus direct.

Dans le cas où le modèle de taux multitempérature choisi pour une réaction ne donne pas l'expression du taux de la réaction réciproque, une relation approximative doit être utilisée pour calculer celui-ci, en s'assurant que le principe de balance détaillée est respecté à l'équilibre thermique. Ce problème reste à l'heure actuelle ouvert.

La question se pose également pour les réactions telles que l'ionisation par impact de lourd $X + Y \rightleftharpoons X^+ + e^- + Y$. Le processus inverse trimoléculaire de recombinaison par impact de lourd impliquant une interaction électron – lourd et lourd – lourd, les températures de translation et électronique y jouent toutes les deux un rôle, dont l'importance relative n'est pas facile à évaluer. Ce problème de « balance détaillée » hors équilibre se rencontre dans tout plasma où les collisions avec les lourds ne sont pas négligeables et a été abordé à de multiples reprises. Diverses expressions de la constante de Saha bi-température ont été proposées, certaines dépendant uniquement de T_e , d'autres étant fonction des deux températures T_e et T_{tr} [24]. Nous emploierons dans nos travaux la formulation suivante, où E_{ion} est l'énergie d'ionisation de l'espèce X :

$$\frac{\overrightarrow{k}}{\overleftarrow{k}} = \frac{g_e g_{X^+}}{g_X} \left(\frac{2\pi m_e k_B T_e}{h^2} \right)^{3/2} \exp \left(-\frac{E_{\text{ion}}}{k_B T_{\text{tr}}} \right) \quad (1.68)$$

1.3.2 Déséquilibre intramodal

Modèles état-par-état : principe

La prise en compte du déséquilibre entre les modes énergétiques du gaz ne suffit pas à expliquer certains phénomènes thermochimiques impliquant un déséquilibre de population des états quantiques d'un même mode et ne permet pas d'en reproduire les effets macroscopiques. C'est notamment le cas pour le mécanisme de dissociation en aval d'une onde de choc. Nous avons en effet vu que la distribution vibrationnelle présente une allure complexe, avec en particulier une sous-population des niveaux les plus hauts. En raison du caractère préférentiel très prononcé de la réaction, la population de ces niveaux détermine en grande partie sa vitesse et, pour une valeur donnée de l'énergie vibrationnelle moyenne, le fait de supposer une distribution de Boltzmann se traduit par une surestimation du taux de dissociation. Un problème similaire se pose pour le mode électronique et la réaction d'ionisation.

Afin de décrire plus fidèlement la relaxation thermique et surtout l'interaction entre les processus chimiques et les degrés de liberté internes des particules, il est nécessaire de s'affranchir de l'hypothèse d'équilibre au sein des modes et de calculer l'évolution de la distribution en considérant les différents états quantiques (électroniques, vibrationnels ou rotationnels) individuellement. Chacun de ces états est modélisé comme une espèce chimique à part entière – on parle de *pseudo-espèce* – à laquelle on associe une équation de continuité propre. Les processus inélastiques sont alors intégrés comme des réactions « chimiques ». Le gaz d'électrons libres peut lui aussi être traité de manière détaillée, la distribution des vitesses électronique, supposée continue, étant calculée en résolvant l'équation de Boltzmann.

Etant donné le nombre considérable d'états quantiques des atomes et des molécules, la modélisation état-par-état des gaz est complexe et s'avère très coûteuse. Dans la pratique, cette approche est souvent mêlée à l'approche modale (multi-température), une partie des degrés de liberté internes étant traités de manière globale. On parle parfois de modèle « hybride ». Ainsi, dans le domaine aérospatial, une représentation modale est presque systématiquement adoptée pour le bain d'électrons libres. Une exception notable est l'ensemble de modèles développés par le groupe de Bari (Italie), dans lesquels le modèle fluide état-par-état décrivant les modes internes est couplé avec une équation d'évolution pour la distribution d'énergie des électrons, dérivée de l'équation de Boltzmann dans l'hypothèse d'une distribution quasi isotrope et homogène [106] [107]. Cette approche est couramment suivie dans les modèles cinétiques conçus par la communauté des plasmas pour étudier les décharges.

La famille des modèles état-par-état comprend la catégorie des modèles dits *collisionnels-radiatifs*, qui prennent en compte à la fois les processus collisionnels et les processus radiatifs impliquant les différents états excités des espèces présentes, les processus radiatifs pouvant affecter significativement la population de ces états lorsque le milieu est peu absorbant. Ces modèles sont particulièrement appropriés à la simulation du rayonnement hors équilibre émis par les plasmas, notamment celui émis par la couche de choc lors d'une entrée atmosphérique à haute vitesse. La genèse du concept est attribuée à Bates et al. [34], qui employaient déjà le terme « collisionnel-radiatif » dans leur étude décrivant niveau par niveau la cinétique de

recombinaison hors équilibre d'un plasma d'hydrogène.

La confection d'un modèle état-par-état exige de spécifier la vitesse de la totalité des processus élémentaires d'excitation/désexcitation et des réactions chimiques impliquant chacun des niveaux. Des efforts ont été entrepris ces dernières années pour constituer des bases de données état-par-état sur les principaux processus inélastiques et chimiques d'intérêt pour l'aérothermodynamique, en s'appuyant en grande partie sur des méthodes numériques, notamment à travers des collaborations internationales comme le projet européen *Phys4Entry* [2]. Un état des lieux des avancées ayant trait aux plasmas d'air, de dioxyde de carbone et d'hydrogène a récemment été dressé par Celiberto et al. [93]. Néanmoins, les données disponibles ne couvrent encore qu'une minorité de processus et il n'existe pas toujours de modèle théorique adéquat pour compenser cette lacune. Les mécanismes état-par-état reposent par conséquent en grande partie sur des modèles empiriques. Certaines des expressions sur lesquelles sont basés les modèles multi-températures (§ 1.3.1) peuvent être utilisées pour modéliser la variation des taux de réaction en fonction de l'énergie interne des réactifs et des produits. Une comparaison à des données détaillées pour quelques cas particuliers est un moyen précieux d'évaluer la justesse d'une telle approche. Capitelli et al. [90] se sont par exemple intéressés au modèle de Marrone-Treanor pour la dissociation. Quelques modèles proposés pour évaluer la dépendance vibrationnelle des réactions d'échange sont passés en revue par Pogosbekian et al. [300] et Kunova et Nagnibeda [212].

Afin d'illustrer la diversité des approches possibles, citons à présent quelques exemples de modèles état-par-état, conçus pour la simulation des écoulements hypersoniques de mélanges azote – oxygène et appliqués notamment à la rentrée atmosphérique.

Un grand nombre de modèles vibrationnels ont été mis au point pour étudier le couplage vibration – chimie. La rotation des molécules est dans la majorité des cas traitée de façon modale et généralement supposée à l'équilibre avec la translation. A vitesse modérée, les transformations chimiques dans l'air en aval du front de choc sont souvent décrites à l'aide d'un mécanisme chimique à cinq espèces. Armenise et al. [26] ont élaboré un modèle vibrationnel pour l'azote afin d'étudier la cinétique chimique à proximité de la paroi d'un objet hypersonique, en optant pour une description simplifiée de l'écoulement basée sur les équations de la couche limite, dérivées des équations de Navier-Stokes. Les paramètres choisis (température externe et de paroi, pression...) sont représentatifs des conditions d'une couche de choc. Les auteurs ont ainsi pu mettre en lumière le déséquilibre de la distribution vibrationnelle causé par la réassociation des atomes près de la paroi, qui entraîne une surpopulation des hauts niveaux. Le modèle fut par la suite étendu à l'air par Capitelli et al. [88]. Son développement se poursuit aujourd'hui (Armenise et Esposito [27]), avec l'introduction de données chimiques détaillées issues de calculs QCT. Colonna et Capitelli [106] ont examiné les effets de la présence d'électrons libres sur la dynamique vibrationnelle en incorporant au modèle les processus Ve et en calculant de manière couplée la distribution d'énergie des électrons. Treanor et al. [342] se sont penchés sur le processus de formation du monoxyde d'azote et sur sa dynamique vibrationnelle en aval des

chocs, en comparant leur description état-par-état à une approche modale conventionnelle. Les résultats des simulations sont confrontés à des mesures de rayonnement réalisées en tube à choc. Un autre exemple plus récent est le travail de Kunova et Nagnibeda [212].

Des modèles collisionnels-radiatifs électroniques ont été créés dans le but de caractériser les processus radiatifs et simuler l’interaction entre les réactions d’ionisation et le mode électronique dans les écoulements passablement énergétiques, où les atomes et les molécules sont électroniquement excités. Certains modèles sont focalisés sur les états électroniques des espèces atomiques, car celles-ci apportent une contribution majeure au rayonnement dans les conditions étudiées, à l’exemple du modèle de Johnston [185] qui décrit les états de N, O et N_2^+ . De nombreux taux d’excitation par impact électronique et par impact de lourd pour les molécules N_2 , O_2 , NO et N_2^+ , ainsi que CO et CN, ont été rassemblés par Park ([291], [292]). Des modèles collisionnels-radiatifs prenant en compte les premiers états électroniques excités de N_2 , O_2 , NO et de leurs ions, en plus des états atomiques, ont été élaborés par Teulet et al. [335] et Bultel et al. [82]. Une approche modale pour les modes de rotation et de vibration des molécules peut être associée avec les modèles électroniques pour simuler la relaxation thermochimique du gaz. Panesi *et al.* ([281], [282]) ont par exemple appliqué le modèle de Bultel et al. à la simulation d’ondes de choc dans une approche $T - T_{v,i} - T_e$, avec une température vibrationnelle distincte pour chacune des espèces N_2 , O_2 et NO.

Une description niveau par niveau du mode vibrationnel des molécules peut en outre être combinée avec celle du mode électronique. C’est la stratégie adoptée par exemple dans le modèle de Annaloro et Bultel [21] pour l’état électronique fondamental de N_2 , O_2 et NO, ou dans celui de Kadochnikov et Arsentiev [190] (un modèle pour l’air comprenant une vingtaine d’espèces chimiques) pour l’état fondamental et les deux premiers états excités de N_2 , O_2 , NO. Lemal et al. [224] ont aussi présenté un modèle collisionnel-radiatif électro-vibrationnel pour N, O, N_2 et N_2^+ , reprenant certains éléments du modèle pour l’azote présenté antérieurement par Laux et al. [220]. L’intégralité des états électroniques moléculaires inclus sont traités avec l’approche état-par-état.

Certains modèles électroniques ont été couplés à des outils de calcul de transfert radiatif de façon à étudier les interactions entre la cinétique thermochimique hors équilibre et les processus radiatifs ([175], [107], [239]), afin d’estimer au mieux l’influence de ces derniers sur la couche de choc (refroidissement dû aux pertes radiatives, phénomènes précurseurs, etc.).

L’apparition d’études QCT de grande envergure et de bases de données détaillées ont ces dernières années stimulé l’émergence de modèles état-par-état rovibrationnels, particulièrement intéressants pour examiner le couplage entre les modes de vibration et de rotation ([280], [196]). On peut aussi signaler les travaux récents de Kim et Park [199], qui ont constitué un modèle électro-rovibrationnel pour l’oxygène intégrant les données QCT rovibrationnelles de Kim et Boyd [198] relatives aux processus inélastiques et dissociatifs de l’état fondamental et des métastables *a* et *b* de O_2 dans les collisions $O_2 - Ar$. Il existe toutefois encore très peu de modèles de ce genre. Leur domaine d’application reste en pratique limité pour des questions de coût.

Pour terminer, on mentionnera que plusieurs mécanismes état-par-état ont été développés

pour les entrées dans d'autres atmosphères que celle de la Terre, notamment dans celle de Mars, composée en majorité de dioxyde de carbone. Des modèles électroniques (voir par exemple les travaux du groupe de Surzhikov [209], [113]), vibrationnels (Armenise et Kustova [25], [28], [29]) ou électro-vibrationnels (Annaloro et Bultel [22]) se trouvent aujourd’hui dans la littérature. Quelques travaux ont aussi été réalisés sur les mélanges hydrogène – hélium pour simuler l’entrée dans l’atmosphère des géantes gazeuses. Les modèles du groupe de Bari [107], avec leur approche non-maxwellienne du gaz électronique, sont sans doute les plus aboutis existant à l’heure actuelle¹³.

Les approches état-par-état présentent un intérêt évident sur le plan fondamental car elles permettent d’approfondir notre connaissance des interactions entre chimie, modes internes et rayonnement et d’identifier les mécanismes importants pour la dynamique de la couche de choc. Les enseignements tirés de calculs détaillés menés sur des configurations simples peuvent être mis à profit pour améliorer les modèles de taux de réaction multi-températures et les modèles de couplage chimie – énergie associés, ainsi que les modèles de transfert d’énergie intermodal. Cependant, étant donné le nombre de pseudo-espèces indépendantes prises en compte, le coût de ce type de calcul est extrêmement élevé et quasiment prohibitif si l’on songe à des applications bi- ou tridimensionnelles. Les mécanismes état-par-état sont pour cette raison généralement employés dans des codes de relaxation temporelle « 0D » ou 1D stationnaires, permettant par exemple de simuler la relaxation thermochimique en aval d’une onde de choc. Quelques calculs bidimensionnels de configurations ayant trait à la rentrée atmosphérique font exception. Giordano et al. [146], Candler et al. [86] et Josyula et al. [189] ont ainsi appliqué des modèles état-par-état vibrationnels à l’étude d’écoulements hypersoniques d’azote autour de cylindres. Kapper et Cambier [193] [194] ont mené à bien des simulations instationnaires de la propagation d’une onde de choc dans l’argon avec un modèle collisionnel-radiatif électronique afin d’analyser en détail la structure du front d’ionisation. Récemment, Tuttafesta et al. [344] ont démontré la possibilité de réaliser des simulations 2D instationnaires avec un modèle état-par-état vibrationnel pour l’azote en exploitant la technologie GPU, qui offre une accélération significative des calculs.

1.3.3 Déséquilibre translationnel

En régime continu, les phénomènes de transport sont convenablement décrits par les lois de comportement établies au moyen de la méthode de Chapman-Enskog, en raison du faible degré de déséquilibre du mode de translation. L’emploi des équations de Navier-Stokes est donc justifié. La validité de ces lois est conditionnée par la proximité de la distribution des vitesses à la distribution d’équilibre, elle-même liée au degré de raréfaction de l’écoulement.

Les effets du déséquilibre translationnel sur l’écoulement hypersonique autour d’un objet

13. Outre les travaux cités ici, focalisés sur les écoulements hypersoniques, de nombreux modèles collisionnels-radiatifs de plasmas d’air ont été mis au point pour l’étude des décharges. Ils sont souvent couplés à un module résolvant l’équation de Boltzmann pour déterminer la distribution d’énergie des électrons. Le récent modèle électro-vibrationnel de Šimek et Bonaventura [349] n’est qu’un exemple parmi tant d’autres.

se manifestent dès que Kn_∞ est supérieur à 10^{-3} environ. Les coefficients de pression, de frottement et de flux thermique sont surestimés par un calcul Navier-Stokes ordinaire [237], le flux thermique et le frottement étant plus largement affectés que la pression. A mesure que Kn_∞ augmente, l'erreur sur la valeur des grandeurs intégrales comme la traînée totale et le flux thermique au point d'arrêt devient rapidement excessive, avec des écarts de plusieurs dizaines de pour-cents lorsque $Kn \approx 0,1$. Ces écarts sont principalement la conséquence de la variation rapide de vitesse et de température à travers la couche de Knudsen, perçue comme un saut à l'échelle macroscopique, ce qui a pour effet une réduction des gradients effectifs à la paroi et par suite une diminution des flux de quantité de mouvement et d'énergie.

Il est possible de parvenir à un meilleur accord, lorsque le nombre de Knudsen n'est pas trop élevé (régime « quasi-continu »), en remplaçant les conditions aux limites usuelles à la paroi par des conditions aux limites spécifiques conçues pour simuler le saut de vitesse et de température dû à la présence de la couche de Knudsen (conditions « de glissement »). L'écart sur les coefficients de force et de flux thermique peut être réduit à quelques pour-cents pour des valeurs du nombre de Knudsen allant jusqu'à 10^{-2} , le flux thermique au point d'arrêt (flux maximal) étant la quantité la plus sensible ([238], [170]). L'emploi de conditions aux limites de glissement permet donc de simuler les écoulements externes avec une précision suffisante pour évaluer les grandeurs aérodynamiques, qui sont les paramètres essentiels du point de vue de l'ingénieur aérothermodynamicien. On trouvera de plus amples informations sur les modèles de glissement dans les références sus-citées et dans celles mentionnées dans la revue de Sarma [310].

En dehors du cas de figure précédent, où les effets de raréfaction prépondérants peuvent être rendus en ajustant simplement les conditions aux limites du problème, il n'y a pas d'autre choix que de mettre de côté le modèle de Navier-Stokes et de rechercher une méthode adaptée à des conditions de déséquilibre plus prononcé.

L'une des pistes envisageables consiste à conserver une représentation « fluide » de l'écoulement et à s'efforcer d'étendre le domaine de validité des équations de conservation en reprenant le procédé de Chapman-Enskog et en poursuivant le développement à un ordre supérieur, afin d'obtenir des expressions plus générales des lois de comportement pour le tenseur de pression, les flux diffusifs massiques et thermiques. Cette démarche conduit aux *équations de Burnett* [9]. La mise en œuvre de ces équations n'est pas sans poser de difficulté. En premier lieu, la définition d'un problème aérodynamique requiert des conditions aux limites nouvelles en comparaison avec une approche Euler ou Navier-Stokes à propos desquelles il n'y a pas de consensus, ce qui suscite une large incertitude vis-à-vis des solutions obtenues. Les équations de Burnett sont aussi connues pour être susceptibles d'entraîner une violation du second principe de la thermodynamique. Enfin, la résolution numérique de ces équations est très délicate car celles-ci sont notoirement instables. Zhong et al. [364] ont introduit des termes supplémentaires dans les lois de transport afin de stabiliser le système (*équations de Burnett augmentées*) et sont parvenus à simuler des écoulements hypersoniques mono et bi-dimensionnels. De nouvelles variantes stables et respectant le second principe ont depuis vu le jour. Ces variantes ont elles

aussi pu être appliquées à des configurations 1D ou multidimensionnelles. La description de l'écoulement par les équations de Burnett représente une amélioration certaine par rapport au système de Navier-Stokes, au moins d'une point de vue qualitatif. Elle offre notamment une estimation correcte de l'épaisseur des fronts de choc, y compris à grand nombre de Mach, bien que le degré de déséquilibre très élevé ne soit pas en adéquation avec le principe du développement de Chapman-Enskog. Les équations de Burnett ont été formulées pour un mélange de plusieurs espèces ; elles ont par exemple été employées pour simuler une onde de choc dans un mélange binaire par Galkin et Rusakov [130]. Il semble en revanche qu'elles n'aient pas été énoncées dans le cas d'un gaz comprenant des modes d'énergie internes.

Parallèlement aux approches basées sur la méthode de Chapman-Enskog se sont développées les *méthodes de moments*, qui ont elles aussi pour objectif de décrire la dynamique des gaz directement à l'échelle macroscopique, en introduisant de nouvelles variables pour pouvoir caractériser avec davantage de latitude l'état du mode translationnel en situation de déséquilibre [341]. Le principe des méthodes de moments consiste à choisir un *ansatz* avec un nombre de paramètres donné pour la fonction de distribution monoparticulaire, à sélectionner un nombre identique de moments des vitesses permettant d'établir une correspondance entre le modèle choisi pour la distribution et certaines grandeurs macroscopiques, puis à formuler les équations d'évolution des moments en question. Le système d'équations obtenu est ensuite utilisé pour décrire l'écoulement. On suppose que la forme de l'*ansatz* est suffisamment flexible et pertinente pour représenter approximativement la distribution des vitesses réelle. L'équation d'évolution d'un moment donné se déduit de l'équation de Boltzmann et fait en général figurer des moments d'ordre supérieur ; le choix de la fonction de distribution modèle revient en fait à choisir une fermeture pour le système d'équation. La méthode des moments a été introduite par Grad [155] et était à l'origine basée sur 13 moments à savoir la masse volumique, la vitesse, l'énergie, le flux thermique et le tenseur de pression, soit 13 variables scalaires. La distribution des vitesses est modélisée comme le produit d'une Maxwellienne et d'une somme de polynômes d'Hermite. Il est apparu très tôt que les équations de Grad ne sont pas adaptées au problème de l'onde de choc ; en effet, des discontinuités non-physiques (« sous-choc ») apparaissent au milieu du front de choc sitôt que le nombre de Mach est supérieur à 1,65. Des versions modifiées des équations de Grad, dites régularisées et étiquetées « R13 », ont été développées ultérieurement et se sont avérées exemptes du problème de sous-choc. Ces modèles ne souffrent pas des problèmes de stabilité affectant les équations de Burnett et permettent de simuler des ondes de choc à des nombres de Mach supérieurs à 1,65. Plusieurs formulations différentes des équations R13 ont récemment été comparées par Timokhin et al. [337] sur des configurations de choc 1D. Des résultats en bon accord avec des simulations particulières de référence peuvent être obtenus pour des valeurs modérées du nombre de Mach. Ils sont de moins en moins satisfaisants à mesure que ce dernier augmente et varient considérablement d'une formulation à une autre quand M est supérieur à 4. Le recours à des lois de fermeture plus sophistiquées permet de simuler avec succès des configurations de choc à plus haut nombre de Mach (jusqu'à 8) en gardant le même nombre de variables [341]. Les méthodes de moment doivent cependant encore être développées

avant que l'on puisse envisager leur application aux écoulements à très haut Mach typiques des rentrées atmosphériques.

Les approches précédentes ne sont pas dénuées d'inconvénients qui peuvent gêner leur application à l'étude du régime hypersonique. Elles ne permettent en particulier pas de simuler l'ensemble des phénomènes inélastiques et chimiques qui jouent un rôle central dans les couches de choc. En outre, elles restent par essence limitées à des situations de faible déséquilibre translationnel, puisqu'elles supposent que la distribution des vitesses a une forme particulière, en général relativement voisine de la distribution d'équilibre, et ne peuvent donc pas restituer avec précision les propriétés de l'écoulement en présence, par exemple, d'une distribution fortement bimodale caractéristique des fronts de choc lorsque le nombre de Mach est élevé. Pour être en mesure de simuler la couche de choc en régime transitionnel ou raréfié, un changement méthodologique plus profond s'impose, et la dynamique du gaz doit être décrite en passant par l'échelle microscopique.

L'équation de Boltzmann offre une représentation mathématique de l'écoulement valide dans des conditions quelconques de déséquilibre translationnel. La résolution directe de cette équation donne accès à la fonction de distribution monoparticulaire, dont toutes les quantités macroscopiques d'intérêt peuvent être déduites [362] [114]. L'équation de Boltzmann décrit à la fois le transport de la distribution par les particules et les variations de celle-ci dues aux collisions. Le processus d'intégration peut se scinder en deux composantes : le calcul de l'advection de la distribution et le calcul de la relaxation sous l'effet des collisions, qui est la partie la plus délicate. L'intégrale de collision peut être évaluée de manière déterministe ou en faisant appel à des techniques probabilistes de type Monte-Carlo. La catégorie des approches déterministes comprend les méthodes reposant sur un maillage direct de l'espace des vitesses (DVM ou *discrete velocity method*), mais aussi des méthodes spectrales. La fonction de distribution est calculée en tout point de l'espace physique, qui est pour ce faire discrétisé. Le domaine total considéré, l'espace des phases, est donc dans le cas général un espace à six dimensions. Cela fait de la résolution directe de l'équation de Boltzmann une tâche très coûteuse à la fois en temps et en mémoire. Les progrès des méthodes dans le domaine ont tout de même permis la réalisation de calculs bidimensionnels. La programmation parallèle sur architecture GPU pourrait permettre d'étendre le champ d'application et ce sujet a éveillé un intérêt particulier ces dernières années ; plusieurs codes ont déjà été développés (voir par exemple Malkov et al. [257]). Le registre de problèmes physiques accessible reste cependant limité par notre capacité à modéliser des gaz complexes comprenant plusieurs constituants et des espèces ayant des degrés de liberté internes. En présence de plusieurs espèces, il est nécessaire de considérer séparément les distributions de chacune d'entre elles, ce qui accroît considérablement le coût du calcul. Simuler les processus inélastiques implique de traiter chacun des états quantiques des espèces concernées comme une pseudo-espèce, avec autant de fonctions de distribution ; le coût devient alors rapidement un obstacle de taille. Un petit nombre de simulations d'ondes de choc monodimensionnelles incluant une description des modes rotationnels et vibrationnels ont

été rapportées dans la littérature, basées sur des approches DVM ([333], [105]) ou spectrales ([272]). Malgré tout, la simulation d'écoulements bi- ou tri-dimensionnels de mélanges réactifs représentatifs de la couche de choc, prenant en compte les multiples espèces et processus inélastiques nécessaires, semble pour l'instant hors de portée.

Il existe une autre famille de méthodes d'esprit différent qui, plutôt que de s'appuyer sur les équations cinétiques décrivant le comportement des particules du gaz de manière statistique en manipulant la fonction de distribution (équation de Boltzmann ou équations fluides qui en dérivent), modélisent individuellement les particules et utilisent directement celles-ci pour stocker toutes les informations sur la vitesse et la trajectoire des particules.

La *dynamique moléculaire* constitue la méthode la plus rigoureuse et la plus générale de simulation d'un fluide, du moins si l'on s'en remet au paradigme classique de la mécanique. La totalité des particules du gaz sont représentées dans la simulation et leurs trajectoires sont calculées en résolvant les équations du mouvement (principe fondamental de la dynamique), les particules étant soumises à chaque instant au champ de potentiel qu'elles induisent. La méthode est extrêmement coûteuse et réservée à l'étude de phénomènes à petite échelle, pour des gaz relativement denses. Les travaux à caractère fondamental réalisés, tels que les simulations d'ondes de choc présentées par Valentini et al. [346], sont intéressants notamment parce qu'ils peuvent faire office de référence pour évaluer des méthodes numériques moins rigoureuses mais adaptées à l'étude de systèmes de taille macroscopique.

Le coût élevé de la dynamique moléculaire résulte à la fois de la nécessité de considérer des échelles de temps très courtes pour calculer la trajectoire des particules qui interagissent continuellement et du nombre colossal de particules. Des méthodes particulières plus simples ont été conçues pour la simulation des gaz qui peuvent être supposés dilués. En s'appuyant sur cette hypothèse, l'évolution des particules est décomposée en phases de collision et en phases de mouvement libre de toute interaction. Les collisions sont représentées comme des événements ponctuels qui altèrent les propriétés de la particule ; elles ne sont pas simulées explicitement, mais leur effet sur la vitesse et l'état interne est modélisé. La trajectoire des particules entre deux collisions est en revanche calculée explicitement. La simulation considère des échelles de temps de l'ordre du temps de collision. On voit donc que la description adoptée se situe sur le même plan que celle incarnée par l'équation de Boltzmann. Afin d'éviter le second problème associé à la dynamique moléculaire, une approche probabiliste est mise en œuvre. Seule une fraction des particules sont simulées, en nombre suffisant pour donner une image assez précise de la distribution des vitesses et de son évolution. Les collisions sont aussi déterminées de manière probabiliste (en se basant sur les sections efficaces). Plusieurs variantes de ces méthodes stochastiques, qualifiées de « méthodes de simulation directe », qui présentent de nombreuses similitudes, sont discutées par Nanbu [273]. La plus connue d'entre elles est la DSMC (*Direct Simulation Monte Carlo*), introduite par Bird [44]. Elle est sans conteste la méthode la plus largement répandue parmi les acteurs académiques et industriels du monde aérospatial. La méthode s'est imposée par sa simplicité, sa robustesse et sa flexibilité. Sa complexité linéaire par rapport au nombre de particules lui confère un avantage de poids sur les autres méthodes parti-

culaires. Elle se prête en outre très bien à la modélisation de multiples phénomènes physiques, qu'il s'agisse de processus inélastiques, réactifs ou radiatifs.

Le chapitre suivant lui est consacré.

Chapitre 2

La méthode DSMC

2.1 Généralités

2.1.1 Principe et champ d'application

Description de la méthode

La DSMC (*Direct Simulation Monte Carlo*) est une méthode proposée par Bird [38] pour simuler des écoulements de gaz peu denses en déséquilibre translationnel. C'est une approche de nature particulière, car elle détermine la dynamique du gaz en suivant individuellement l'évolution des particules qui le constituent, en reproduisant virtuellement les événements affectant le parcours de chacune d'entre elles, au lieu de s'appuyer sur une représentation mathématique, d'où son qualificatif de méthode « directe ». Aucune équation n'est explicitement résolue. On se garde par ailleurs de formuler toute hypothèse sur la forme de la fonction de distribution des vitesses, ce qui rend la méthode appropriée à la modélisation d'écoulements au degré de déséquilibre arbitraire.

L'approche repose sur l'hypothèse que le gaz est dilué, de sorte que les collisions peuvent être vues comme des événements ponctuels et que les particules n'interagissent pas en dehors de celles-ci, ce qui implique que l'on puisse définir une section efficace totale de collision « effective » finie. Par conséquent, la trajectoire de chaque particule est régie uniquement par l'action des forces extérieures (accélération gravitationnelle, éventuellement champs électromagnétiques) et par les altérations intermittentes et instantanées de sa vitesse causées par les collisions. La trajectoire de chaque particule peut être calculée indépendamment sans tenir compte du potentiel d'interaction couplant tout le gaz. Les collisions binaires sont en outre majoritaires.

Comme son nom le laisse entendre, la DSMC se rattache à la grande famille des méthodes Monte Carlo, qui opèrent la résolution d'un problème mathématique ou physique par le biais d'une procédure probabiliste. Un processus aléatoire est introduit et exploité numériquement au moyen de générateurs de nombres pseudo-aléatoires pour estimer une quantité d'intérêt, au lieu de calculer directement cette dernière de façon déterministe, une stratégie qui s'avère plus avantageuse pour les systèmes présente un grand nombre de degrés de liberté. Ici, la quantité visée est la fonction de distribution des particules, ou plus simplement certaines grandeurs

intégrales qui en découlent. Le principe est de suivre un ensemble restreint de particules et de simuler les processus d’advection et de collision, en supposant l’évolution spatiale et temporelle de ce nuage de particules statistiquement cohérente avec celle de la distribution réelle. La répétition de l’expérience avec différents nuages de particules indépendants permet à la longue d’esquisser une image grossière de la distribution dans l’espace des phases, avec un coût moindre en comparaison de l’approche déterministe qui consisterait à résoudre directement l’équation gouvernant la variation de la fonction de distribution dans l’espace des phases (équation de Boltzmann).

Le caractère probabiliste de la DSMC réside également dans son traitement des collisions entre les particules. On recourt en effet à des tirages aléatoires pour sélectionner des partenaires de collision, pour choisir les paramètres initiaux de la collision et pour déterminer l’issue de cette dernière (modification de la vitesse des particules et éventuellement de leur énergie interne voire de leur nature chimique). La modélisation du processus collisionnel est ainsi entièrement basée sur les sections efficaces différentielles.

L’algorithme formant le cœur de la DSMC est relativement simple. Les particules simulées, qui ont chacune leur propre position, leur propre vitesse et autres attributs physiques (énergie interne, espèce chimique et propriété associées), évoluent dans le domaine de calcul qui représente une région de l’espace ($e_x; e_y; e_z$) où se situe l’écoulement à simuler. Ce domaine de fluide est maillé en volume et les surfaces représentant l’enveloppe des objets solides plongés dans le fluide, avec lesquelles les particules sont susceptibles d’entrer en collision, sont elles aussi discrétisées. Après une étape d’initialisation du calcul, où le domaine fluide est peuplé de particules dont les propriétés sont générées aléatoirement d’après une distribution prescrite correspondant aux conditions initiales, prend place la phase de simulation proprement dite, qui consiste à enchaîner des itérations symbolisant chacune un incrément de temps Δt . L’idée clé de l’algorithme est de segmenter le temps en phases de collision, pendant lesquelles les particules restent fixes, et en phases de mouvement sans interaction entre les particules, découpant par là même les processus d’advection et de collision. Dans la formulation originale de la méthode, chaque itération comporte ainsi deux étapes, comme schématisé sur la figure 2.1 :

- Une phase de collision, durant laquelle des collisions (en principe binaires) sont simulées au hasard entre les particules situées dans chaque cellule du maillage.

Les propriétés des particules d’une cellule, abstraction faite de leur position, sont considérées représentatives de la distribution locale, uniforme dans la cellule. Des paires de particules sont sélectionnées aléatoirement dans la cellule comme candidates à la collision et sont tour à tour inspectées. Les positions respectives des partenaires de collision ne sont pas prises en compte ; la valeur des paramètres géométriques de la collision (paramètre d’impact b et orientation relative des deux particules) est choisie de manière aléatoire. La collision est acceptée avec une probabilité qui dépend du produit $\sigma_T(v_{\text{rel}}) v_{\text{rel}}$ ou rejetée. En cas d’acceptation, de nouveaux tirages aléatoires sont effectuées pour déterminer quels autres phénomènes ont lieu (variation d’énergie interne, réaction chimique etc.).

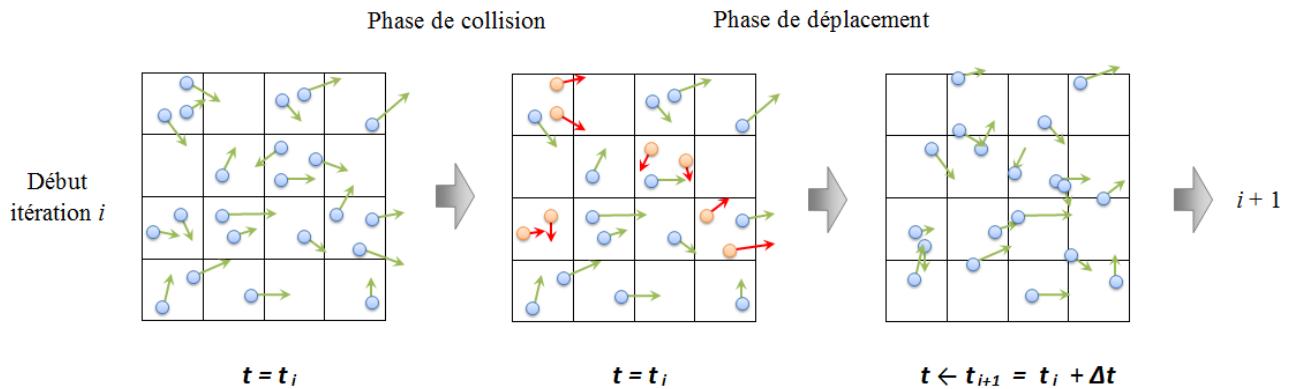


FIGURE 2.1 – Représentation schématique d'une itération dans l'algorithme DSMC conventionnel. Chaque point dans la grille symbolise une particule dans le domaine de calcul maillé, avec sa vitesse figurée par une flèche. Les paires de points rouges sont des particules entrées en collision.

puis la vitesse relative post-collision v'_{rel} est altérée d'après la loi de déviation (qui exprime la variation de la section efficace différentielle avec l'angle χ) associée au modèle d'interaction adopté. La vitesse des deux particules est enfin mise à jour, conformément aux relations (1.28).

La procédure de sélection des paires (cf. § 2.1.4) est conçue de sorte que le nombre moyen de collisions soit cohérent avec la valeur du taux de collision local donnée par l'équation (1.30) et le pas de temps Δt .

- Une phase de mouvement, au cours de laquelle les particules se déplacent sans subir aucune collision. Leur trajectoire est calculée de manière déterministe en intégrant les équations classiques du mouvement sur une durée Δt , connaissant leur vitesse et leur position initiales et en tenant compte des forces extérieures qui s'exercent éventuellement. Les conditions aux limites sont également mises à exécution au cours de cette étape : d'une part, aux frontières traversant le fluide, de nouvelles particules sont injectées pour simuler le flux entrant tandis que celles quittant le domaine sont supprimées ; d'autre part, pour les particules dont la trajectoire intersecte une paroi solide, on simule une collision sur la paroi en réfléchissant la particule avec une nouvelle vitesse aléatoire, ou en imitant un mécanisme plus complexe (adsorption, réaction...), suivant la condition imposée.

Les deux étapes sont découplées et donc interchangeables¹.

Au cours des années 2000, Bird a suggéré certaines modifications de l'algorithme portant sur la discrétisation temporelle et la méthode de sélection des partenaires de collision ([46], [49], [137], [135]).

1. On notera qu'une variante plus sophistiquée de l'algorithme, dans laquelle chaque itération comporte deux phases de collision de durée $\frac{\Delta t}{2}$ réalisées sur des maillages différents, séparées par une phase de déplacement, a été proposée par Stefanov [323]. Ce schéma est rarement mis en œuvre dans la pratique.

Sur le plan temporel, chaque cellule et chaque particule possède désormais un compteur de temps, dont la valeur commande les étapes de collision et de déplacement, exécutées indépendamment pour chaque cellule et chaque particule. Un pas de temps Δt_i distinct est en outre attribué à chaque cellule i ; celui-ci est adapté aux conditions locales et diffère du pas de temps global Δt , si bien que $\forall i \Delta t_i > \Delta t$. A chaque itération, le compteur de temps global t est incrémenté de Δt . Lorsque t devance le compteur de temps d'une cellule i de plus de la moitié du pas de temps local Δt_i , la phase de collision est déclenchée (avec une durée Δt_i), et le compteur de la cellule est avancé de Δt_i . De même, lorsque le compteur de temps d'une particule située dans une cellule i retarde de plus de $\frac{\Delta t_i}{2}$ sur le temps global, celui-ci est avancé de Δt_i et la particule est déplacée sur une distance correspondant à Δt_i .

Pour ce qui concerne la sélection des paires de collision, Bird instaure une procédure de collision « au plus proche voisin », avec pour objectif de minimiser l'écartement entre les particules candidates à la collision, sans dépendre du maillage. Une fois la première particule choisie au hasard dans la cellule, le partenaire de collision est sélectionné parmi les particules voisines, grâce à l'association de deux techniques :

- la détermination directe du plus proche voisin par le calcul de la distance entre les particules de la cellule (méthode VSC (*Virtual Sub-Cell*) proposée par LeBeau et al. [222], de complexité quadratique), lorsque qu'il y a moins de 40 particules dans la cellule ;
- la subdivision de la cellule en sous-cellules à l'aide d'une grille cartésienne, dont le nombre de maille est équivalent au nombre de particules dans la cellule, pour localiser approximativement les partenaires potentiels (méthode TASC (*Transient Adaptive Sub-Cell*)) lorsqu'il y a plus de 40 particules dans la cellule.

Cette nouvelle variante de la DSMC est dénommée DSMC07, l'algorithme original étant baptisé DSMC94.

Pour obtenir de la simulation les grandeurs macroscopiques caractérisant l'écoulement, on met en application les définitions rappelées au paragraphe 1.2.1. Le domaine de calcul est pour ce faire discrétré en cellules, le maillage pouvant être différent de celui employé pour les collisions ; il est commode d'user de mailles de plus grande taille de manière à diminuer la résolution et dans le même temps accroître le nombre de particules par cellule. La moyenne $\langle \cdot \rangle$ est remplacée par une moyenne discrète sur les particules. Pour compenser le fait que seule une fraction des particules du gaz sont incluses dans la simulation, on considère que chaque particule simulée représente F_N particules réelles, F_N désignant le rapport entre le nombre réel de particules et le nombre de particules DSMC.

Les particules présentes dans la cellule i (associée à la position x_i) à l'itération j (qui correspond à l'intervalle de temps $[t_j ; t_j + \Delta t]$), nous fournissent une estimation grossière de la fonction de distribution des vitesses sous-jacente. Etant donné que ce cliché ponctuel reflète l'histoire d'un groupe spécifique de particules, et que de surcroit les particules simulées se trouvent en quantité extrêmement réduite par rapport aux particules réellement présentes dans le gaz (F_N dépasse couramment 10^{10}), la quantité $\frac{1}{N_{p, i, j}} \sum_{p \in \text{particules}_{i, j}} Q_p$, où Q est une variable moléculaire

quelconque (Q_p symbolisant sa valeur pour une particule p donnée), $\text{particules}_{i,j}$ est l'ensemble des particules présentes dans la cellule i à l'itération j et $N_{p,i,j}$ est le nombre de particules, est de fait une variable aléatoire, dont chaque simulation donne une réalisation particulière. Afin d'obtenir une bonne estimation de $\langle \cdot \rangle$ et par suite des grandeurs macroscopiques, il est nécessaire de constituer un échantillon statistique à partir d'un nombre suffisant de réalisations, pour ensuite en extraire une moyenne qui sera notre approximation de $\langle \cdot \rangle$. Dans le cas général d'une configuration d'écoulement instationnaire, cet échantillon est formé à l'aide de plusieurs simulations indépendantes du même écoulement. Les grandeurs moyennes sont donc évaluées de la façon suivante :

$$\langle Q \rangle^{\text{DSMC}} (\underline{x}_i; t_j) = \frac{1}{\sum_{k \in \text{réalisations}} N_{p,i,j}^k} \sum_{k \in \text{réalisations}} \sum_{p \in \text{particules}_{i,j}^k} Q_p \quad (2.1)$$

où $N_{p,i,j}^k$ est le nombre de particules de la cellule i à l'itération j dans la réalisation k . Chaque réalisation k correspond à une simulation indépendante. La masse volumique, la vitesse moyenne et l'énergie d'agitation thermique (translationnelle) sont par exemple :

$$\rho = \frac{F_N}{\mathcal{V}_i N_p} \sum_p m_p \quad (2.2)$$

$$\underline{V} = \frac{\sum_p m_p \underline{v}_p}{\sum_p m_p} \quad (2.3)$$

$$e_{\text{tr}} = \frac{1}{2} \frac{\sum_p m_p v_p^2}{\sum_p m_p} - \frac{\underline{V}^2}{2} \quad (2.4)$$

où \mathcal{V} est le volume de la cellule.

La simulation DSMC est par essence instationnaire, puisqu'on suit directement l'évolution des particules qui sont continuellement en mouvement et dont les propriétés ne cessent de changer au gré des collisions. L'image instantanée de la distribution en un point donné fluctue d'une itération à l'autre, même dans un d'écoulement stationnaire, du fait du nombre restreint de particules simulées, à la différence de la distribution elle-même. Lorsque la configuration étudiée est stationnaire, le calcul de moyenne d'ensemble sur plusieurs simulations est habituellement remplacé par une moyenne temporelle obtenue au cours d'une unique simulation, en échantillonnant à répétition le gaz une fois le régime établi atteint (celui-ci peut être repéré par une stabilisation du nombre de particules). Les différentes réalisations k correspondent alors à différents instants j :

$$\langle Q \rangle^{\text{DSMC}} (\underline{x}_i) = \frac{1}{\sum_j N_{p,i,j}} \sum_j \sum_{p \in \text{particules}_{i,j}} Q_p \quad (2.5)$$

La DSMC est avant tout une méthode de dynamique des gaz destinée à prévoir les propriétés macroscopiques de l'écoulement, et non à fournir une représentation fine de la dynamique individuelle des particules composant le gaz, telle qu'elle pourrait être obtenue avec les méthodes de dynamique moléculaire. Elle décrit l'évolution du gaz à l'échelle du libre parcours moyen et du temps de collision moyen en s'appuyant sur les particules afin de se dispenser de recourir à quelque approximation concernant la forme de la fonction de distribution des vitesses. Dans la mesure du possible, toute la variété de phénomènes physiques régissant la dynamique thermo-chimique de l'écoulement (collisions inélastiques et réactives, interactions gaz-surface et autres) est incluse dans le calcul.

De par sa nature « directe », la DSMC offre la possibilité pour décrire ces processus d'incorporer les données les plus avancées issues des travaux de physique moléculaire. Toutefois, en pratique ces données ne sont disponibles que pour une minorité d'espèces et de processus, en plus d'être bien souvent incomplètes. Diverses approches dites « phénoménologiques » ont pour cette raison été élaborées pour permettre de prendre en compte ces processus de manière approximative en utilisant des données indirectes et moins détaillées. Le concept de *modèle phénoménologique*, au sens de Bird, désigne une catégorie de modèles conçus pour mimer l'influence sur l'écoulement, à l'échelle macroscopique, d'un processus physique particulier sans chercher à simuler de manière réaliste les mécanismes microscopiques qui en sont à l'origine. L'idée est de s'appuyer au maximum sur des données macroscopiques connues ou accessibles relativement facilement et de n'employer que des données moléculaires élémentaires. Ces approches phénoménologiques ont pour avantage d'être aisément applicables à de nombreuses espèces chimiques et d'avoir une efficacité souvent très bonne sur le plan numérique.

Applications

La DSMC s'est développée dans un contexte aérospatial, avec pour cible les écoulements à haute vitesse, et ses applications relèvent encore en grande partie de ce domaine. Elle a ainsi été employée à maintes reprises pour déterminer les propriétés aérothermodynamiques de différents spationefs, dont la navette spatiale américaine (STS) et les navettes Buran et Hermes, analyser l'écoulement autour de diverses capsules et sondes durant les manœuvres d'aérofreinage ou d'entrée atmosphérique, simuler des jets de moteurs-fusées, caractériser des objets en orbite (débris, satellites artificiels) sur le plan aérodynamique, ou même étudier l'environnement autour des satellites et le problème de leur contamination par les jets des systèmes de manœuvre ou le dégazement des matériaux.

La méthode a également été employée pour mener des études à caractère plus fondamental portant par exemple sur la structure des ondes de chocs [120], l'écoulement de Taylor-Couette [45], les instabilités de Richtmyer-Meshkov [134] et Rayleigh-Taylor [298], et même la turbulence ([131], [136]). Elle a été appliquée à des configurations académiques telles que la plaque plane, caractérisée par une couche limite raréfiée en interaction avec un choc attaché au bord d'attaque, le double-cône et des rampes planes et axisymétriques (cylindre creux avec évacement), générant des interactions choc – choc et choc – couche limite, en vue notamment de

réaliser des comparaisons avec des données expérimentales.

La DSMC a enfin été mise en pratique pour simuler les écoulements raréfiés intervenant dans des procédés industriels comme le dépôt de film mince (*chemical vapor deposition* (CVD), *physical vapor deposition* (PVD)), ou pour l'étude des systèmes microfluidiques, avec application aux MEMS *Micro Electro-Mechanical Systems*.

On trouvera de nombreuses références à des travaux consacrés à ces différentes catégories d'écoulements dans les revues d'Ivanov et Gimelshein [180] et d'Oran et al. [276].

Parmi les études relatives à l'entrée atmosphérique des engins spatiaux, on recense plusieurs cas de rentrées terrestres, avec parfois une confrontation des résultats de simulation DSMC à des données collectées en vol, qui peuvent être des grandeurs aérodynamiques, des mesures de flux thermique pariétal, de rayonnement ou de densité électronique dans la couche de choc. On citera l'exemple des sondes OREX de la JAXA (agence spatiale japonaise) [270], BSVU-2 [73] [72], et RAM (principalement RAM-C II) [42] [71] [316], ainsi que la capsule SRC (*Sample Return Capsule*) de la mission Stardust, souvent présentée comme l'entrée atmosphérique terrestre la plus rapide de l'histoire avec une vitesse de 12,8 km/s, étudiée par Boyd et al. [78] [75]. Certains chercheurs se sont par ailleurs intéressés à l'interaction de véhicules avec l'atmosphère d'autre planètes, comme Mars, avec l'atterrisseur *Pathfinder* [269] ou l'orbiteur *Mars Global Surveyor* qui a eu recours à l'aérofreinage [355], ou encore Saturne, Higdon et al. [165] ayant présenté des simulations d'ondes de choc 1D symbolisant une entrée dans l'atmosphère de la géante gazeuse (mélange hydrogène – hélium), incluant une comparaison aux mesures réalisées en tube à choc à la NASA.

La validité de la DSMC est principalement conditionnée par celle de l'hypothèse que le gaz est dilué dans les conditions étudiées. La distribution des vitesses ne faisant l'objet d'aucune restriction, la méthode est applicable à des écoulements dont le degré de déséquilibre est arbitraire et par conséquent valide lorsque $Kn \gg 1$. Il peut s'agir d'écoulements peu denses, voire non-collisionnels (autrement dit en régime moléculaire libre), Kn désignant ici un nombre de Knudsen global, ou de régions d'étendue limitée au sein d'un écoulement qui sont le siège de forts gradients, Kn étant dans ce cas un nombre local. La méthode est d'autre part tout à fait valide lorsque $Kn \ll 1$ et donc en principe adaptée aux écoulements de densité plus élevée (mais suffisamment basse pour que le gaz reste dilué). Son domaine de validité recoupe ainsi en partie celui des approches continues de type Navier-Stokes². Toutefois, le coût de la DSMC s'accroît rapidement avec n du fait de l'augmentation de la fréquence de collision. C'est le nombre de Knudsen global $\frac{\lambda}{L}$ (où λ est représentatif de la valeur du libre parcours moyen dans la plus grande partie de l'écoulement et L indique la taille du domaine de calcul), ou plus exactement le nombre de libres parcours moyens « contenus » dans le domaine de calcul, qui donne la mesure du coût de la simulation, puisqu'il détermine le pas d'espace, le nombre de particules et le pas de temps (cf. § 2.1.2). Le libre parcours moyen étant inversement proportionnel à n , dans les faits l'applicabilité de la méthode à faible nombre de Knudsen est limitée assez sévèrement

2. A ceci près que la DSMC permet en plus de simuler fidèlement les zones telles que les chocs et les couches de Knudsen où Kn est localement faible, négligées dans les approches continues.

par des problèmes de coût. Ceci complique fortement l'étude des écoulements très hétérogènes comportant à la fois des régions ténues où $Kn \gg 1$, qui requièrent une approche capable de traiter le déséquilibre comme la DSMC, et des zones plus denses, qui sont extrêmement exigeantes en termes de ressources de calcul. Un bon exemple de configuration problématique, pourtant omniprésente dans les systèmes spatiaux, est la tuyère. A haute altitude, la densité varie en effet de plusieurs ordres de grandeur entre le réservoir et le milieu extérieur dans lequel s'échappe le jet.

Pour tenter d'alléger la charge de travail associée à ce type d'écoulement, certains auteurs ont fait appel à une technique de « limiteur de collision » [33]. Il s'agit d'imposer une borne supérieure au nombre de collisions à calculer dans chaque cellule à chaque itération, pour se permettre d'utiliser un maillage plus lâche et un pas de temps plus grand dans les régions où les gradients sont faibles. Cet aménagement est justifié par le fait qu'après un nombre suffisant de collisions, l'ensemble des particules de la cellule atteint un état d'équilibre local ; les collisions additionnelles ne font donc que redistribuer les particules dans l'espace des vitesses sans modifier la distribution d'équilibre sous-jacente et il est inutile de les simuler. Cependant, en présence de réactions chimiques, dont le temps caractéristique est bien plus grand que le temps de collision, l'emploi d'un limiteur aurait pour conséquence de fausser la vitesse d'avancement de tous les processus réactifs. La méthode est donc réservée à certaines catégories d'écoulements. De plus, même avec ce limiteur, l'emploi de la DSMC dans les régions en faible déséquilibre reste nettement moins efficace qu'une approche continue.

Afin de faire un usage optimal des ressources de calcul à disposition, il est possible et préférable de recourir à une stratégie hybride mêlant les approches Navier-Stokes et DSMC, la première étant utilisée pour simuler l'écoulement dans toutes les régions où Kn est assez petit, la DSMC prenant le relai dans les régions de fort déséquilibre translationnel ([350], [117], [161], [307], [312]). Les deux points critiques pour la construction d'une telle méthode hybride sont d'une part l'élaboration d'une procédure pour localiser automatiquement les zones de déséquilibre à partir d'un champ aérodynamique initial, et d'autre part le traitement des conditions aux limites à l'interface entre les domaines DSMC et Navier-Stokes, où l'on doit assurer un échange d'information cohérent tout en gérant les fluctuations inhérentes aux champs DSMC.

Aperçu des codes DSMC existants

Les principaux codes DSMC 2D/3D en usage à travers le monde sont les suivants :

- MONACO [112] est un code parallèle développé par Dietrich et Boyd. Il est écrit partiellement en **C** et en **Fortran**. Il est conçu pour être utilisé avec des maillages non-structurés épousant les contours des objets.
- SMILE [181] est le code développé à l'institut de mécanique théorique et appliquée Khristianovich de Novosibirsk (Russie) par Ivanov et ses collègues. Il est écrit en **Fortran** et parallélisé avec la librairie MPI. Il est aussi pourvu d'une interface graphique. Il emploie plusieurs maillages distincts pour la simulation des collisions, le calcul de certaines

propriétés nécessaires à l’algorithme (vitesse relative maximale, distance à la paroi) et pour l’échantillonnage et le calcul des grandeurs macroscopiques. Les objets sont représentés par des surfaces discrétilisées en éléments triangulaires, plongées dans un maillage volumique cartésien ; l’intersection entre les surfaces et les cellules du maillage est calculée au préalable pour déterminer quelles parties des cellules sont situées dans le domaine fluide ou à l’intérieur du solide (approche *cut-cell*).

- DAC [221] est un code développé à la NASA par LeBeau, écrit en **FORTRAN 77** et parallèle (MPI). C’est le principal outil DSMC utilisé par l’agence spatiale. Il met en œuvre une approche *cut-cell* avec un maillage volumique cartésien à 2 niveaux. Le premier niveau est uniforme et défini par l’utilisateur. Après une phase de simulation préliminaire permettant d’estimer grossièrement les propriétés de l’écoulement, chaque cellule est subdivisée en cellules plus petites adaptées aux conditions physiques locales. La simulation finale est réalisée sur ce maillage raffiné.
- DS2V/3V [46] est un code **Fortran** développé par Bird, disposant d’une interface graphique, aujourd’hui téléchargeable gratuitement sous forme d’exécutable. Il n’est pas parallélisé mais est optimisé pour les ordinateurs personnels. Le domaine de calcul est scindé en très petits éléments cubiques qui sont agrégés au cours de la simulation pour constituer les cellules de collisions (de forme irrégulière), de sorte que chaque cellule contienne un nombre cible de particules ; il s’adapte ainsi automatiquement aux variations de densité de l’écoulement.
- SPARTA [298] est un code **C++** parallèle (MPI) *open source* développé au Sandia National Laboratories. Il s’appuie sur une approche de maillage de type *octree* (cf. § 3.1.1), qui permet un raffinement adaptatif basé sur un critère paramétrable par l’utilisateur. La technique *cut-cell* est appliquée aux surfaces. Le maillage est unique et sert à la fois à la simulation des collisions et au calcul des grandeurs macroscopiques.
- MGDS [138] est un code développé à l’université du Minnesota dans le groupe de Schwartzentruber. Il est basé sur une approche *cut-cell*, avec un maillage cartésien comprenant un mécanisme de raffinement adaptatif similaire à DAC, sur 3 niveaux (chaque cellule fille peut à son tour être scindée en cellules plus petites).
- HAP [83] est un code élaboré par Burt et al., employant lui aussi un maillage cartésien et la méthode *cut-cell*. Il propose un système original de sous-cellules de type TASC non-uniformes, intégrant une correction de la probabilité de collision des particules en fonction de leur position dans la cellule, afin de tenir compte du gradient de densité au sein de celle-ci.
- DSMCFOAM [311] et DSMCFOAM+ [353] sont deux codes **C++** parallèles (MPI) *open source* distribués avec OPENFOAM. Ils fonctionnent avec des maillages non-structurés suivant les contours des objets. DSMCFOAM+ est dérivé de DSMCFOAM et inclut de nombreuses fonctionnalités absentes de ce dernier (entre autres la capacité à modéliser la relaxation vibrationnelle et les processus chimiques).

2.1.2 Aspects numériques

Les trois paramètres fondamentaux déterminant l'importance des erreurs de discréétisation et des erreurs statistiques d'une simulation DSMC sont le pas de temps, la taille des mailles dans l'espace physique et le facteur F_N qui désigne le rapport entre le nombre réel de particules dans le gaz et le nombre de particules simulées. Il est comme avec toute méthode numérique crucial de choisir la valeur de ces paramètres en s'assurant de respecter certains critères de qualité, afin de simuler correctement les processus collisionnels et obtenir une description convenable de l'évolution spatiotemporelle de la distribution des particules.

Maillage spatial

La DSMC dépend du maillage pour le calcul des collisions entre les particules et l'évaluation des grandeurs macroscopiques. Il est utile d'employer deux grilles distinctes pour ces deux tâches, le maillage de collision se devant d'être plus fin que celui dédié aux grandeurs statistiques, ce dernier ne jouant aucun rôle dans le processus de simulation. Les propriétés des particules situées dans chaque cellule sont utilisées pour calculer la valeur du taux de collision local, qui dicte le nombre de collisions à réaliser à chaque itération. Comme indiqué précédemment, les paires de particules sont choisies aléatoirement dans la cellule ; la distance moyenne entre les partenaires de collision est donc pilotée directement par la taille de maille Δx . Afin de garantir une description réaliste du transport d'information, cette longueur doit être petite en comparaison avec le libre parcours moyen local :

$$\frac{\Delta x}{\lambda} < 1 \quad (2.6)$$

La résolution du maillage doit être d'autant plus fine que les gradients sont forts.

Un point à l'avantage de la DSMC est que la forme des cellules n'a aucune incidence sur la qualité du calcul, à la différence des méthodes basées sur la résolution d'équations différentielles. En effet, les cellules servent uniquement à regrouper les particules et à évaluer des grandeurs physiques simples, comme le taux de collision, pour lesquelles il suffit de connaître le volume de la cellule. Les contraintes sur la génération des mailles sont donc assez légères et des maillages structurés ou non-structurés de toute sorte (tétraèdres, *octree*³, etc.) peuvent être employés. Cette relative liberté sur le plan topologique permet de mettre en œuvre aisément des stratégies de raffinement adaptatif, afin de satisfaire le critère (2.6) en tout point du domaine de calcul. Le maillage est progressivement ajusté au cours de la simulation en fonction de la valeur du libre parcours moyen local, en scindant par exemple certaines des cellules en cellules plus petites. Une autre solution, choisie par Bird pour ses codes DS2V et DS3V [46], consiste à composer au cours de la simulation des cellules de forme irrégulière en agrégeant des mailles élémentaires cubiques de très petite taille. On notera également les approches originales développées par Cybyk et al. [108] et Olson et Christlieb [274] dans lesquelles le maillage n'est pas fixe mais se

3. Cf. § 3.1.1.

bâtit à la volée autour des particules.

Discrétisation en temps

La DSMC ne dépend de la résolution d'aucune équation différentielle et il n'existe pas de condition de stabilité analogue à celles s'imposant pour les équations fluides (Euler, Navier-Stokes etc.), comme la condition CFL. Néanmoins, pour que le découplage du mouvement des particules et des collisions et leur traitement séquentiel soit acceptable, le pas de temps Δt doit être petit devant le temps de collision local, ce qui revient à s'assurer que la distance parcourue par une particule au cours de la phase de déplacement est inférieure à la taille de la cellule ; on a ainsi le critère de qualité suivant :

$$\frac{c \Delta t}{\Delta x} < 1 \quad (2.7)$$

où c est une vitesse représentative des particules, par exemple la vitesse d'agitation moyenne.

Considérée isolément, l'inégalité précédente ne garantit pas que le pas de temps soit inférieur au temps de collision moyen $t_{\text{coll}} = \nu^{-1}$; la contrainte sur Δt est donc parfois formulée ainsi :

$$\Delta t_{\text{transit}} < \min(t; t_{\text{coll}})$$

où $t_{\text{transit}} = \frac{\Delta x}{c}$ est le temps de transit d'une particule dans la cellule. Remarquons toutefois que si la contrainte (2.6) sur la taille de maille est respectée, la condition $t < t_{\text{coll}}$ est nécessairement satisfaite quand la condition (2.7) l'est.

Le respect des critères précédents pour le choix du pas de temps peut être pénalisant dans les écoulements fortement hétérogènes, car le temps caractéristique de collision ou de transit qui définit le pas de temps « cible » local peut varier amplement d'une région du domaine à une autre, or l'efficacité du calcul est amoindrie lorsque Δt est trop petit devant la valeur cible appropriée à la cellule. Kannenberg et Boyd [192] ont suggéré l'usage d'un pas de temps variable dans l'espace afin d'optimiser la simulation, une itération de l'algorithme correspondant alors à un incrément de temps différent dans chaque cellule, fonction de la valeur du temps de collision local. Une procédure adaptative autonome a été mise au point par Galitzine et Boyd [129].

Nombre de particules

Le nombre de particules simulées par cellule N_{ppc} joue un rôle capital puisqu'il détermine la finesse de représentation « instantanée » de la distribution des particules et la justesse des calculs de collision. Ce nombre doit être assez grand pour que les particules disposent d'un assortiment suffisamment riche de partenaires de collision. S'il est trop faible, plusieurs collisions successives peuvent avoir lieu entre les mêmes partenaires, les événements ne sont alors plus indépendants. Le risque que cette situation se produise est directement lié au quotient F_N du nombre de particules réelles par le nombre de particules simulées, puisque le taux de collision rapporté au nombre de paires de particules dans la cellule, à maillage et pas de temps fixés,

c'est-à-dire $F_N \Delta t \sigma_T v_{\text{rel}})_{\max} \mathcal{V}^{-1}$ (cf. § 2.1.4), y est proportionnel. Le nombre de ces collisions répétées est un indicateur à surveiller lors d'un calcul DSMC.

Le nombre de particules dans le domaine est contrôlé par le biais du facteur F_N , qui peut être réglé une fois la dimension des cellules du maillage connue. La valeur de N_{ppc} minimale préconisée est de l'ordre de la dizaine, les chiffres les plus couramment rencontrés dans la littérature étant compris entre 10 et 40. Cependant, les travaux de Fallavollita et al. [126] et Chen et Boyd [100] montrent que l'efficacité d'un calcul peut être significativement améliorée en utilisant un nombre plus élevé de particules par cellule, égal à plusieurs dizaines voire à une centaine si la mémoire disponible le permet. En ce qui concerne la variante DSMC07, la valeur recommandée est inférieure et se situe autour de 8 – 10 [49].

Il peut s'avérer difficile de trouver une valeur de F_N qui permette d'équilibrer le nombre de particules par cellule dans tout le domaine de calcul ; c'est par exemple le cas lorsque l'écoulement renferme des zones de densité très inégale, car le volume des cellules varie en n^{-3} (n^{-2} en 2D), du fait de la condition (2.6). Le recours à une technique de *pondération spatiale* permet de disposer d'une plus grande latitude. Chaque cellule se voit attribuer un poids $w(\underline{x})$ modulable qui vient s'ajouter au facteur F_N , de sorte que les particules simulées présentes dans une cellule représentent $w(\underline{x})F_N$ particules réelles. Quand une particule passe d'une cellule de poids w_1 à une autre de poids w_2 , elle est retirée de la simulation avec une probabilité $1 - \frac{w_1}{w_2}$ si $w_2 > w_1$, ou clonée avec une probabilité $\frac{w_1}{w_2} - 1$ si $w_2 < w_1$. La masse, la quantité de mouvement et l'énergie sont ainsi conservées « en moyenne » sur l'ensemble des particules migrant d'une cellule à l'autre.

Une pondération *radiale* est couramment employée pour simuler les configurations 2D axisymétriques. En effet, le volume réel des cellules augmentant avec le rayon, le nombre de particules dans les cellules du maillage 2D serait en l'absence de pondération significativement plus élevé dans les cellules situées en périphérie du domaine de calcul. Si F_N est choisi de sorte à avoir un nombre de particules suffisant dans les cellules voisines de l'axe de symétrie, les cellules périphériques seront surpeuplées. Le niveau de fluctuation statistique serait par conséquent très inégal et une partie des ressources de calcul serait gaspillée dans les régions périphériques sur-résolues. Afin de remédier à ce problème, un facteur de pondération $w(r)$ fonction du rayon est appliqué aux cellules de manière à minimiser la variation du nombre de particules par cellule N_{ppc} . Un choix possible est de prendre $w(r) = r$ où r est la position radiale du centre de la cellule.

Pour illustrer l'intérêt du procédé, considérons un gaz homogène de densité n , couvert d'un maillage 2D axisymétrique uniforme avec Δx et Δr donnés. En appliquant une pondération égale au rayon, le nombre de particules dans une cellule est :

$$N_{\text{ppc}}(r) = \frac{\mathcal{V}(r)}{F_N w(r)} n = \frac{2\pi\Delta r\Delta x}{F_N} n$$

avec $\mathcal{V}(r) = 2\pi r\Delta r\Delta x$ le volume réel de la cellule. N_{ppc} est bien constant, comme on est en droit de le souhaiter dans cette configuration homogène. Plus généralement, la pondération

radiale est le moyen de faire en sorte que la valeur de N_{ppc} ne soit fonction que de la densité du gaz et de la taille apparente des cellules (*i.e.* la taille des cellules du maillage 2D), comme dans le cas d'un calcul 2D cartésien. Comme le souligne Bird [44], les opérations de suppression/duplication tendent à favoriser les fluctuations, ce qui peut s'avérer contre-productif dans certaines conditions ; la fonction de pondération doit être choisie avec soin pour éviter un tel cas de figure.

L'approche de pondération spatiale peut aussi être généralisée et appliquée de façon systématique pour maintenir un nombre à peu près constant de particules dans toutes les cellules du domaine de calcul sans avoir à modifier le maillage, la dimension des cellules étant imposée par la valeur du libre parcours moyen local. Galitzine et Boyd [129] ont ainsi détaillé une stratégie de pondération adaptative ajustant automatiquement et de manière dynamique la valeur de $w(x)$ dans chaque cellule du maillage au cours de la simulation. Galitzine et Boyd attirent également l'attention sur le problème de l'effet « boule de neige » qui peut se manifester lorsqu'on recourt à une technique de pondération dans une région où l'écoulement présente un fort gradient de densité orienté dans le même sens que le mouvement moyen des particules. Si le nombre de particules est limité et le taux de collision faible en regard de la fréquence à laquelle les particules sont dupliquées, on assiste dans la direction opposée au gradient de pondération (qui correspond à la direction du gradient de densité) à la formation de gerbes de particules identiques (même vitesse, etc.). Ces faisceaux de particules dégradent la qualité des statistiques et laissent une trace caractéristique sur les champs aérodynamiques.

Les méthodes de pondération, qui peuvent se révéler très avantageuses, doivent malgré tout être employées avec précaution et parcimonie.

Evaluation des grandeurs statistiques

Ainsi que nous l'avions expliqué précédemment, les propriétés des particules (vitesse, énergie...) situées dans une cellule donnée ne cessent de fluctuer d'une itération à la suivante. L'amplitude de ces fluctuations est considérablement plus grande que celles qui se manifestent dans le gaz réel, bien que les cellules soient de taille mésoscopique, en raison du nombre très limité de particules simulées, qui constituent une fraction F_N^{-1} des particules réelles du gaz. Il est par conséquent nécessaire pour obtenir une estimation correcte des différentes grandeurs macroscopiques, avec un degré d'incertitude raisonnable, de constituer un échantillon suffisamment volumineux en accumulant plusieurs observations indépendantes. Le moyen le plus général pour cela consiste à répéter plusieurs simulations indépendantes. Dans le cas où la configuration d'écoulement étudiée est stationnaire, les observations sont souvent collectées au cours d'une même simulation, en échantillonnant à plusieurs instants différents l'écoulement une fois le régime stationnaire atteint. La taille totale de l'échantillon (qui dépend de la cellule et le cas échéant du temps) est $T_{ech} = \sum_k N_{p,k} \approx N_p \times N_{ech}$ où $N_{p,k}$ est le nombre de particules dans la cellule pour l'observation k , N_{ech} est le nombre d'observations (nombre de simulations indépendantes ou, dans le cas stationnaire, nombre de sondages de l'écoulement à des instants différents) et N_p est le nombre moyen de particules.

L'erreur affectant les grandeurs macroscopiques renferme deux composantes. La première est l'erreur « statistique » inhérente à l'estimation des moments de la distribution des vitesses, estimation caractérisée par une dispersion et un biais. Le biais, présent dans l'estimation de certaines grandeurs comme la température ([325]) est souvent ignoré. La dispersion, mesurée par l'écart-type, se manifeste à travers les fluctuations de la grandeur considérée. L'amplitude des fluctuations décroît avec la taille de l'échantillon selon une tendance en $T_{\text{ech}}^{-1/2}$, où T_{ech} est la taille de l'échantillon. Hadjiconstantinou et al. [160] présentent des expressions approchées de l'erreur, définie comme le rapport entre l'écart-type et la valeur moyenne, des grandeurs macroscopiques les plus courantes, basées sur les résultats de la mécanique statistique à l'équilibre. L'erreur, que l'on peut voir comme un rapport signal sur bruit, dépend des conditions d'écoulement simulées, et est par exemple plus élevée lorsque le nombre de Mach est faible, ce qui rend l'étude des écoulements subsoniques (notamment les micro-écoulements) très délicate.

L'autre composante de l'erreur est l'erreur systématique résultant de l'emploi d'un nombre réduit de particules pour simuler les processus physiques. L'ampleur de cette erreur est déterminée par le nombre de particules N_p . Chen et Boyd [100] se sont essayé à quantifier l'erreur totale sur des cas particuliers en fonction de N_p et du nombre d'observations N_{ech} . L'erreur systématique est modélisée par un terme en N_p^{-1} . Celle-ci affectant la simulation physique elle-même, à N_p fixé, elle persiste même si on accroît la taille totale de l'échantillon $T_{\text{ech}} \approx N_p \times N_{\text{ech}}$, en prolongeant par exemple la phase de collecte des statistiques s'il s'agit d'un écoulement stationnaire. N_p et N_{ech} ne jouent donc pas un rôle équivalent vis-à-vis du contrôle de l'erreur d'une simulation DSMC. Les études de cas de Chen et Boyd [100] et Fallavollita et al. [126] montrent clairement que lorsque N_p est bas, l'erreur ne peut être diminuée qu'à travers une augmentation de N_p et est quasiment indépendante de N_{ech} , tandis qu'à plus haut nombre de particules, l'erreur est fixée par T_{ech} et une augmentation de N_p ou de N_{ech} a un effet similaire. Il est avantageux de travailler avec autant de particules que permis par la mémoire disponible.

Un autre aspect du processus stochastique associé à la simulation DSMC particulièrement important pour l'évaluation des grandeurs macroscopiques dans les configurations stationnaires est l'existence d'une corrélation temporelle entre les grandeurs statistiques. La force de cette corrélation diminue avec l'intervalle de temps considéré, du fait des collisions et du déplacement des particules hors de la cellule. Leur impact sur l'estimation des grandeurs macroscopiques est notamment discuté par Hadjiconstantinou et al. [160] et Plotnikov et Shkarupa [299]. Deux observations rapprochées des propriétés des particules d'une même cellule ne correspondent pas à deux observations indépendantes ; par conséquent, le pas de temps Δt de la simulation étant inférieur à l'intervalle de temps caractéristique des corrélations, le niveau de fluctuation des grandeurs moyennes décroît moins vite qu'attendu si l'échantillonnage a lieu à chaque itération, comme si la taille effective de l'échantillon était inférieure à T_{ech} . Il est préférable, pour garantir l'indépendance des observations et optimiser la procédure de collecte des statistiques, d'échantillonner l'écoulement de manière intermittente, toutes les κ itérations ($\kappa > 1$ entier). Le

pas de temps d'échantillonnage $\Delta t_{\text{ech}} = \kappa \Delta t$ doit être tel que la corrélation entre deux sondages successifs est négligeable. Ainsi, plus le pas de temps Δt est petit, plus κ doit être grand et plus le nombre d'itérations du calcul doit être important. Un pas de temps trop petit n'est donc pas souhaitable, puisque le coût total de la simulation doit être accru pour parvenir à un même niveau d'erreur, les processus physiques n'étant pas décrits avec beaucoup plus de précision et le calcul perdant en efficacité, comme on vient de le voir. Ce fait a d'ailleurs été pris en compte par Galitzine et Boyd [129] pour la conception de leur algorithme adaptatif : Δt est restreint à un intervalle $[\alpha t_{\text{cell}} ; \beta t_{\text{cell}}]$ où $t_{\text{cell}} = \frac{\Delta x}{c}$ (cf. éq. (2.7)) avec $\alpha < \beta < 1$ et α de l'ordre de 10^{-2} .

2.1.3 Conditions aux limites

Frontières fluides

Pour les frontières passant au travers d'un volume de fluide, le flot de particules entrant dans le domaine de calcul doit être simulé en injectant continuellement de nouvelles particules dans la simulation. Un flux de gaz avec une densité n et une distribution de vitesse donnée est donc imposé. Pour ce faire, de nouvelles particules sont générées et placées aléatoirement dans les cellules limitrophes ou dans une zone tampon à chaque nouvelle itération, avec une vitesse sélectionnée au hasard conformément à la distribution cible. Le nombre de particules introduites à chaque itération est calculé d'après la valeur du pas de temps Δt et celle du flux de particules à travers la frontière correspondant à la densité du gaz entrant et à la distribution de vitesse.

Il est fréquent de considérer l'écoulement entrant à l'équilibre, avec les vitesses particulières distribuées selon la loi de Maxwell – Boltzmann à une température T donnée. La densité surfacique de flux de particules à travers une surface de normale unitaire \underline{n} dans le sens désigné par cette dernière est alors [44] :

$$\phi_{\text{part}}^{MB} = \frac{n}{2\sqrt{\pi}} \sqrt{\frac{2k_B T}{m}} \left(\exp(-S^2 \cos^2(\theta)) + \sqrt{\pi} S \cos(\theta) (1 + \text{erf}(S \cos(\theta))) \right) \quad (2.8)$$

où \underline{V} est la vitesse moyenne des particules, $\cos(\theta) = \frac{1}{\underline{V}} \underline{V} \cdot \underline{n}$ et $S \equiv \underline{V} \sqrt{\frac{m}{2k_B T}}$.

Dans les applications en aérodynamique externe, les vitesses en bordure du domaine sont en général supersoniques ; la densité surfacique de flux de particules dans la direction opposée à \underline{V} est alors négligeable. L'information ne se propage pas vers l'amont et l'écoulement à l'intérieur du domaine n'affecte pas l'état du gaz entrant. La frontière amont peut donc être modélisée de manière satisfaisante en imposant un flux entrant au moyen de l'équation (2.8), connaissant n_∞ , \underline{V}_∞ et T_∞ . Réciproquement, l'information ne se propageant pas vers l'intérieur depuis la frontière aval, celle-ci ne perturbe pas l'écoulement. Cette frontière est souvent modélisée par une condition « de sortie », c'est-à-dire qu'aucune particule n'y est injectée vers l'intérieur du domaine. Dans les deux cas, les collisions entre les particules provenant de l'intérieur du domaine et les particules (non-simulées) situées au-delà des frontières sont négligées. Les parti-

cules traversant une frontière sont donc retirées de la simulation, quittant librement le domaine de calcul.

En revanche, lorsque l'écoulement est subsonique, l'information issue des frontières peut influencer une partie conséquente du domaine de calcul, or les conditions physiques y sont rarement entièrement connues à l'avance et sont parfois sujettes à de larges fluctuations dues aux instationnarités intrinsèques de l'écoulement. Les conditions de pression imposée ou de débit imposé sont plus appropriées. Des procédures adaptatives, basées sur un réajustement périodique de la vitesse moyenne de consigne en fonction de la vitesse moyenne des particules présentes dans les cases contiguës à la frontière, avec un lissage temporel pour éviter les instabilités, ont été proposées par certains auteurs. Nous n'entrerons pas dans le détail de ces conditions aux limites particulières nécessaires entre autres pour l'étude des micro-écoulements.

Quelle que soit la configuration d'écoulement, l'éloignement des frontières de la région d'intérêt est le meilleur moyen de minimiser l'impact sur le champ aérodynamique simulé des imperfections des conditions aux limites simplifiées qui sont imposées.

Interaction avec une surface solide

Les deux premiers modèles cinétiques décrivant l'interaction des particules avec une paroi solide à l'échelle mésoscopique ont été introduits par Maxwell [262]. Le modèle de *réflexion spéculaire*, d'une part, considère que le choc de la particule sur la paroi est parfaitement élastique, de sorte que la composante normale de la vitesse de la particule est renversée suite à la collision, tandis que la composante parallèle reste inchangée. Le modèle de *réflexion diffuse*, d'autre part, suppose que la particule interagit fortement avec la surface et repart de celle-ci avec une vitesse complètement indépendante de la vitesse initiale et distribuée selon la loi de Maxwell–Boltzmann à la température de la paroi. La combinaison de ces deux types d'interaction, une fraction α_M des particules subissant une réflexion de type diffusif et le restant une réflexion spéculaire, constitue ce qui est appelée le *modèle de Maxwell*, qui demeure le modèle le plus utilisé en DSMC. La fraction α_M correspond au *coefficient d'accommodation*. Sa valeur n'est pas connue avec précision mais est généralement bornée à l'intervalle $[0,5 ; 1]$. L'hypothèse d'accommodation complète (réflexion totalement diffuse, $\alpha_M = 1$) est considérée comme une approximation raisonnable qui convient pour la majorité des applications pratiques, avec des surfaces rugueuses et des vitesses d'impact modérées, mais est discutable lorsque la vitesse des particules incidentes est élevée et que les surfaces sont lisses [44]. Plusieurs chercheurs se sont efforcés de déterminer la valeur du coefficient d'accommodation en comparant les résultats de simulations DSMC à des données expérimentales obtenues sur des configurations de plaque plane à incidence nulle (voir par exemple Padilla et Boyd [278] ou Kulakhmetov et Alexeenko [210]) ; les incertitudes restent néanmoins importantes. Kulakhmetov et Alexeenko [210] ont mené une analyse de sensibilité d'un écoulement hypersonique ($M = 10$ et $M = 20$) sur une plaque plane et démontré que l'incertitude sur les champs aérodynamiques simulés et sur les grandeurs pariétales (coefficients de pression, de cisaillement et de flux thermique) résultant de

l'incertitude sur le coefficient d'accommodation est sensiblement plus élevée que celle liée à la valeur de la température de paroi et peut atteindre 30 % à $M = 20$.

Afin de permettre l'établissement et le maintien de l'équilibre entre le gaz et la paroi, tout modèle d'interaction gaz–surface doit satisfaire le principe de réciprocité ([95], [213]), une équation liant les vitesses réfléchies aux vitesses incidentes analogue au principe de micro-réversibilité (1.53) pour les collisions entre particules. Les modèles de réflexion spéculaire et diffusive, ainsi que le modèle de Maxwell qui est une combinaison linéaire des deux premiers, sont tous trois conformes à ce principe de réciprocité. Cependant, ils constituent une représentation trop schématique de l'interaction. La vitesse d'une particule réfléchie dépend en réalité à la fois de la norme de sa vitesse initiale, de l'angle d'incidence et de la température de la paroi, et les distributions angulaires de vitesse post-collision observées expérimentalement ou extraites de simulations de dynamique moléculaire ont généralement un aspect lobulaire, une forme de « pétale » centré sur une direction qui ne coïncide pas nécessairement avec la direction de réflexion spéculaire [264]. Quelques modèles plus sophistiqués ont été élaborés, comme le modèle de Cercignani-Lampis [96], qui comprend deux coefficients d'accommodation distincts pour les composantes normale et tangentielle de la vitesse, et produit des distributions lobulaires d'apparence plus réaliste, tout en respectant le principe de réciprocité. Ce modèle a été adapté à la DSMC par Lord [240] et étendu pour modéliser les collisions inélastiques des molécules sur la paroi ([241], [243], [154]). L'influence des coefficients d'accommodation sur l'écoulement en proche paroi et sur les grandeurs aérodynamiques pariétales a notamment été examiné par Lord [242], Padilla et Boyd [278] et Santos [309]. Elle est d'autant plus marquée que le nombre de Knudsen est élevé. Comme pour le modèle de Maxwell, la valeur des coefficients d'accommodation est incertaine. Mehta et al. [264] ont tenté de calibrer ces paramètres en s'appuyant sur des mesures issues d'une expérience d'interaction faisceau moléculaire – surface, mais les résultats s'avèrent peu concluants.

Certains auteurs ont proposé d'utiliser directement les données détaillées d'origine expérimentale ou numérique pour modéliser les interactions gaz–particule dans les simulations DSMC. Une loi de réflexion, paramétrée par la vitesse initiale de la particule, la température de la paroi et éventuellement d'autres variables, est générée à partir des données disponibles, avec l'aide d'une méthode statistique d'estimation de densité de probabilité [14] ou de manière plus rudimentaire [263]. Cette loi est utilisée pour assigner à la particule une nouvelle vitesse aléatoire après son impact sur la paroi. L'approche offre en principe la description la plus fidèle des interactions. Toutefois, elle nécessite de disposer de données détaillées pour chaque type de particule et chaque matériau, sur une plage de vitesse et d'angle d'incidence suffisamment étendue, avec une résolution satisfaisante, et de recréer pour chaque système une loi de réflexion spécifique. Elle est donc complexe à mettre en œuvre et difficilement généralisable. En outre, le respect du principe de réciprocité n'est pas garanti intrinsèquement par la méthode.

Les processus chimiques hétérogènes entre le gaz et la paroi ont reçu très peu d'attention de la part de la communauté DSMC. Seules de rares études se sont appliquées à simuler l'effet

des réactions de réassocation catalytique. Ces dernières ont fréquemment été traitées avec une approche globale ([103], [32], [301]), les processus élémentaires d'adsorption/désorption et les différents canaux de réassocation n'étant pas modélisés, et le taux de couverture (nombre d'atomes adsorbés rapporté au nombre de sites d'adsorption disponibles sur la surface) n'étant pas évalué explicitement. Les particules réactives (atomes) entrant en collision avec la paroi sont supprimées aléatoirement et des particules représentant les produits (molécules) sont créées avec une probabilité déterminée d'après la valeur d'un taux de réassocation macroscopique γ_r , défini comme la fraction moyenne de particules entrées en contact avec la paroi se réassociant.

Des efforts significatifs ont récemment été consacrés au développement d'une modélisation plus fine du mécanisme réactionnel ([328], [296], [331], [268], [236], [329]). Les différents processus élémentaires – adsorption, désorption, réaction entre un atome du gaz et un atome adsorbé (processus d'Eley-Rideal), réaction entre deux atomes adsorbés (processus de Langmuir-Hinshelwood), etc. – sont simulés, le taux de couverture étant calculé sur chaque portion de la surface. L'approche reste mésoscopique : la position exacte des particules adsorbées sur la surface n'est pas connue et leur mouvement sur celle-ci n'est pas pris en compte.

2.1.4 Simulation des collisions

Schéma de sélection des paires de collision

Soit une cellule de volume \mathcal{V}_c contenant N particules simulées. Le nombre de collision entre deux particules i et j à simuler au cours d'une itération de durée Δt , est :

$$\frac{F_N \Delta t}{\mathcal{V}_c} \sigma_{T,i,j}(v_{\text{rel},i,j}) v_{\text{rel},i,j}$$

Pour éviter de considérer tous les couples $(i;j)$ possibles dans la cellule (au nombre de $\frac{N(N-1)}{2}$), ce qui donnerait à la procédure de collision une complexité quadratique par rapport au nombre de particules, alors même que le nombre de collisions effectivement réalisées à chaque itération est faible puisque le pas de temps est inférieur au temps de collision moyen, plusieurs méthodes efficaces de sélection des paires de collisions ont été mises au point. La plupart d'entre elles ont été passées en revue par Roohi et Stefanov [306]. La technique la plus répandue est le schéma NTC (*No Time Counter*) de Bird [43].

Le principe du schéma NTC est de sélectionner aléatoirement seulement N_{sel} couples de particules dans la cellule à chaque itération, où

$$N_{\text{max}} = \frac{N(N-1)}{2} \frac{F_N \Delta t}{\mathcal{V}_c} \sigma_T v_{\text{rel}})_{\text{max}} \quad (2.9)$$

$\sigma_T v_{\text{rel}})_{\text{max}}$ est un majorant du produit $\sigma_T v_{\text{rel}}$ sur la plage de vitesses relatives probables pour la cellule. Pour chaque paire candidate $(i;j)$ parmi les N_{sel} sélectionnées, la vitesse relative $v_{\text{rel},i,j}$ et la section efficace totale $\sigma_{T,i,j}(v_{\text{rel},i,j})$ sont calculées. Un nombre aléatoire est généré et la

collision est acceptée avec une probabilité $\frac{\sigma_{T,i,j} v_{\text{rel},i,j}}{\sigma_T v_{\text{rel}}}_{\max}$.

La complexité du schéma NTC est linéaire. La valeur exacte de $\sigma_T v_{\text{rel}}}_{\max}$ n'a pas d'incidence sur le nombre de collisions calculées, à condition que celle-ci soit suffisamment élevée pour que le nombre de paires de particules rencontrées telles que $\sigma_{T,i,j} v_{\text{rel},i,j} > \sigma_T v_{\text{rel}}}_{\max}$ soit négligeable. Une valeur est fixée *a priori* avant le début de la simulation et éventuellement revue à la hausse au cours de cette dernière. Toutefois, si $\sigma_T v_{\text{rel}}}_{\max}$ est excessive, le nombre de paires sélectionnées à chaque itération sera très grand alors que leur probabilité d'acceptation sera infime. La plupart des opérations réalisées sont alors inutiles. Le taux d'acceptation des paires est un indicateur de l'efficacité de la procédure et doit rester raisonnablement élevé (mais inférieur à 1).

Le produit $N(N - 1)$ s'est substitué au produit $N\langle N \rangle$ qui figurait dans la formulation originelle du schéma NTC, la moyenne étant introduite pour lisser les fluctuations⁴. Ceci évite le recours à une grandeur moyenne dans le calcul des processus microscopiques.

Lorsque plusieurs espèces de masse et de vitesse d'agitation thermique très différentes sont présentes, il est préférable d'appliquer cette procédure de sélection séparément pour chaque combinaison d'espèces possible, ou, pour plus d'efficacité, pour chaque combinaison de groupes d'espèces (par exemple, un groupe rassemblant les espèces lourdes et un groupe pour les espèces légères). On considère alors pour chaque combinaison $(a; b)$ un nombre

$$\frac{N_a(N_b - \delta_{a,b})}{1 + \delta_{a,b}} \frac{F_N \Delta t}{\mathcal{V}_c} \sigma_T v_{\text{rel}}}_{\max, a, b} \quad (2.10)$$

de paires de particules et les collisions sont acceptées avec la probabilité $\frac{\sigma_T v_{\text{rel}}}{\sigma_T v_{\text{rel}}}_{\max, a, b}$.

Modèle d'interaction

Dans la méthode DSMC, la trajectoire des particules au cours de la collision n'est pas calculée explicitement. La collision est simulée de manière probabiliste en sélectionnant aléatoirement les paramètres géométriques et en modifiant les vitesses des particules en fonction. La section efficace totale (intégrée sur l'angle solide) et la loi de déviation sont les seules quantités nécessaires pour déterminer si la collision a lieu et le cas échéant calculer les vitesses post-collision.

Les potentiels d'interactions « réalistes » (loi puissance, Lennard-Jones et autres) ont une portée illimitée et sont de ce fait caractérisés par une section efficace infinie. L'implémentation de ces modèles en DSMC nécessite de tronquer l'angle de déviation χ , c'est-à-dire d'exclure toutes les collisions rasantes avec χ inférieur à une valeur seuil, qui contribuent moins au transfert de quantité de mouvement. Il est alors possible de définir une section efficace effective bornée, permettant d'appliquer les procédures de sélection des collisions (cf. ci-dessus). Ces modèles ont été

4. Si la distribution du nombre de particules dans la cellule à un instant donné est modélisée par une distribution de Poisson, qui apparaît comme une bonne approximation pour un gaz homogène ([44]), on remarque que l'on a $\langle N\langle N \rangle \rangle = \langle N(N - 1) \rangle$; le nombre de paires sélectionnées reste donc inchangé en moyenne

mis en œuvre avec succès par le passé (voir par exemple [39]). Cependant, ils ont été remplacés dans les années 80 par des modèles s'inscrivant plutôt dans l'approche « phénoménologique » : ces derniers sont conçus pour être simples et efficaces d'un point de vue numérique, tout en faisant en sorte que le comportement macroscopique du gaz simulé (propriétés de transport comme la viscosité, la conductivité thermique et les coefficients de diffusion) soit similaire à celui du gaz réel, sans chercher à restituer fidèlement toutes les propriétés des collisions à l'échelle microscopique. La distribution des angles de déviation f_χ est notamment très simplifiée.

Les forces intermoléculaires qui régissent de façon prévalente la dynamique des collisions sur la gamme de vitesse relative rencontrée dans les applications typiques de la DSMC sont les forces répulsives s'exerçant à courte distance entre les deux particules et s'opposant à l'inter-pénétration de ces dernières. Le modèle classique des sphères dures (§ 1.2.1) schématisé de la manière la plus simple possible ce type d'interaction. Les inconvénients de cette simplicité sont le manque de réalisme au niveau macroscopique et le manque de contrôle sur le comportement du modèle. La viscosité dynamique du gaz (ainsi que la conductivité thermique, proportionnelle à la viscosité) varie comme la racine carrée de la température et le modèle n'ayant qu'un paramètre, il ne permet pas de retrouver la tendance observée dans les gaz réels, mais seulement la valeur absolue en un point T donné. Afin de remédier à ce problème, Bird [41] a introduit le modèle VHS (*Variable Hard Sphere*), dans lequel la section efficace dépend de la vitesse relative v_{rel} :

$$\sigma_T^{\text{VHS}}(v_{\text{rel}}) = \sigma_{\text{ref}} \left(\frac{v_{\text{rel, ref}}}{v_{\text{rel}}} \right)^{2\omega-1} \quad (2.11)$$

où ω , $v_{\text{rel}}^{\text{ref}}$ et σ_{ref} sont des constantes. La loi de déviation est isotrope, comme pour le modèle des sphères dures. La direction de la vitesse relative post-collision v'_{rel} est donc tirée au sort sur la sphère unité, en prenant $\chi = 2 \cos^{-1} \left(\frac{b}{d} \right)$ avec $\left(\frac{b}{d} \right)^2$ de densité uniforme sur $[0; 1]$ et l'angle hors-plan ϵ uniforme sur $[0 ; 2\pi]$. La viscosité évolue alors avec la température selon une loi puissance $\mu^{\text{VHS}}(T) \propto T^\omega$.

La section efficace est souvent présentée sous une forme différente mais parfaitement équivalente :

$$\sigma_T^{\text{VHS}}(v_{\text{rel}}) = \frac{\pi d_{\text{ref}}^2}{\Gamma \left(\frac{5}{2} - \omega \right)} \left(\frac{2k_B T_{\text{ref}}}{m_r v_{\text{rel}}^2} \right)^{\omega - \frac{1}{2}} \quad (2.12)$$

où d_{ref} et T_{ref} sont un diamètre et une température de référence définis par

$$\pi d_{\text{ref}}^2 \langle v_{\text{rel}}^{2\omega-1} \rangle^{\text{éq}}(T_{\text{ref}}) = \sigma_{\text{ref}} v_{\text{rel}}^{2\omega-1}$$

Le modèle VHS permet de contrôler la dépendance en température des coefficients de viscosité et de conductivité thermique, mais le rapport entre la viscosité et le coefficient de diffusion massique n'est pas conforme à celui des gaz réels. Il n'est pas possible d'ajuster celui-ci, car le modèle ne comporte que deux paramètres, or les phénomènes de diffusion massique sont parti-

culièrement importants dans un mélange. Koura et Matsumoto [207] [208] ont pour cette raison proposé le modèle VSS (*Variable Soft Sphere*). Celui-ci reprend la section efficace totale du modèle VHS mais troque la loi de déviation isotrope contre une loi anisotrope à un paramètre, noté α :

$$\chi = 2 \cos^{-1} \left(\left(\frac{b}{d} \right)^{1/\alpha} \right) \quad (2.13)$$

La valeur du paramètre d'impact est sélectionnée aléatoirement à chaque collision, $\left(\frac{b}{d} \right)^2$ étant distribué uniformément entre 0 et 1. Le modèle VHS correspond à $\alpha = 1$.

Pour le modèle VSS (qui inclut le modèle VHS comme cas particulier), le taux de collision entre espèces i et j à l'équilibre est :

$$\nu_{i,j} = n_j d_{\text{ref},i,j}^2 \sqrt{\frac{8\pi k_B T_{\text{ref},i,j}}{m_{i,j}}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref},i,j}} \right)^{1-\omega_{i,j}} \quad (2.14)$$

Le libre parcours moyen à l'équilibre pour un gaz simple est :

$$\lambda = \frac{1}{\sqrt{2}\pi d_{\text{ref},i,i}^2 n} \left(\frac{T}{T_{\text{ref},i,i}} \right)^{\omega_{i,i}-\frac{1}{2}} \quad (2.15)$$

Le coefficient de viscosité dynamique d'une espèce i a pour expression [44] :

$$\mu_i = \frac{5}{4} d_{\text{ref},i,i}^{-2} \sqrt{\frac{m_i k_B T_{\text{ref},i,i}}{\pi}} \frac{(\alpha_{i,i} + 1)(\alpha_{i,i} + 2)}{\alpha_{i,i}(5 - 2\omega_{i,i})(7 - 2\omega_{i,i})} \left(\frac{T}{T_{\text{ref},i,i}} \right)^{\omega_{i,i}} \quad (2.16)$$

Le coefficient de diffusion binaire entre espèces i et j est :

$$D_{i,j} = n^{-1} \frac{3}{8} \frac{(\alpha_{i,j} + 1)}{(5 - 2\omega_{i,j})} d_{\text{ref},i,j}^{-2} \sqrt{\frac{2k_B T_{\text{ref},i,j}}{\pi m_{i,j}}} \left(\frac{T}{T_{\text{ref},i,j}} \right)^{\omega_{i,j}} \quad (2.17)$$

Les paramètres des modèles de collision phénoménologiques n'ont pas de correspondance directe avec les propriétés physiques des particules. Ils sont calibrés au moyen de données macroscopiques, de manière à ce que les propriétés de transport du gaz simulé, les coefficients μ_i et $D_{i,j}$ ou les intégrales de collision, reproduisent le mieux possible les données de référence disponibles sur la plage de température pertinente pour la configuration d'écoulement étudiée. Swaminathan-Gopalan et Stephani [330] ont par exemple récemment publié un jeu complet de paramètres VSS pour les collisions dans l'air (13 espèces dont Ar et Ar⁺) sur l'intervalle [5000 K ; 20 000 K].

La méthode de calibration des modèles de collision suppose implicitement que toutes les collisions sont élastiques, c'est-à-dire qu'aucun processus inélastique ou réactif n'a lieu, ou du moins que ceux-ci représentent une fraction mineure des collisions. Or, ces derniers occupent une place grandissante dans les interactions entre les particules lorsque la vitesse de collision aug-

mente. Etant donné que la norme de la vitesse relative est modifiée, ces événements peuvent avoir une incidence non-négligeable sur les propriétés de transport du gaz à haute température/énergie moyenne, où ils sont fréquents. Il y a donc là une incohérence qui reste à l'heure actuelle non résolue.

La modélisation des collisions inélastiques et réactives est discutée dans les paragraphes suivants.

2.2 Collisions inélastiques

2.2.1 Modèles phénoménologiques : approche de Larsen-Borgnakke

La relaxation des modes d'énergie internes est la plupart du temps simulée dans les calculs DSMC au moyen de l'approche proposée par Borgnakke et Larsen [52]. Ce type d'approche est un exemple typique de modèle phénoménologique : en effet, le processus de collision inélastique n'est pas modélisé de manière réaliste, au lieu de cela, des échanges d'énergie sont simulés avec un procédé simple, systématique, régi par un minimum de paramètres ajustables, en s'efforçant d'obtenir à l'échelle macroscopique une relaxation thermique cohérente avec les propriétés connues du gaz.

Le principe de l'approche Larsen-Borgnakke consiste à simuler une collision inélastique en redistribuant aléatoirement l'énergie totale des partenaires de collision, incluant l'énergie cinétique associée à leur mouvement relatif, entre leurs différents modes d'énergie, en s'appuyant pour ce faire sur les distributions d'équilibre. Cette redistribution est opérée sans égard à l'état initial des particules et aucune restriction sur la quantité d'énergie transférée d'un mode à l'autre n'est imposée ; l'énergie totale est bien entendue conservée.

Cette procédure est appliquée à une fraction ϕ des collisions, choisies au hasard. La valeur de ϕ contrôle ainsi le taux de relaxation du gaz et est ajustée de manière à ce que la simulation DSMC reproduise, dans un gaz à l'équilibre translationnel, les taux de relaxation macroscopiques utilisés dans les modèles de type Jeans/Landau-Teller.

Représentation des modes internes et redistribution d'énergie

La mise en place d'une procédure de redistribution entre deux modes d'énergie m_1 et m_2 nécessite de connaître la forme de la distribution d'énergie à l'équilibre, conditionnée à une énergie totale $\varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{m_2}$ donnée, pour l'un de ces modes. On est ainsi en mesure de choisir aléatoirement une nouvelle valeur des énergies ε_{m_1} et ε_{m_2} sans changer l'énergie totale.

A l'origine, les modes internes étaient modélisés par des modes *continus*. Un mode d'énergie m est entièrement caractérisé par son nombre de degrés de liberté ζ_m et sa fonction de distribution à l'équilibre est, suivant Hinshelwood [167] :

$$f_{\varepsilon_m}^{\text{éq}}(\varepsilon_m) = \frac{1}{k_B T} \frac{1}{\Gamma(\zeta_m/2)} \left(\frac{\varepsilon_m}{k_B T} \right)^{\frac{\zeta_m}{2}-1} \exp \left(-\frac{\varepsilon_m}{k_B T} \right) \quad (2.18)$$

L'énergie moyenne à l'équilibre est donc :

$$\langle \varepsilon_m \rangle_{\text{éq}} = \frac{\zeta_m}{2} k_B T \quad (2.19)$$

La densité de probabilité de la somme de l'énergie de deux modes indépendants $\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{m_2}$ a aussi la forme d'une distribution de Hinshelwood (2.18) avec $\zeta_{\text{tot}} = \zeta_{m_1} + \zeta_{m_2}$.

Le processus de collision implique une sélection des vitesses relatives, puisque la section efficace dépend de v_{rel} , dont il est indispensable de tenir compte pour établir la distribution

d'équilibre du mode de translation. La densité de probabilité de la vitesse relative de deux particules entrant en collision est exprimée par la probabilité conditionnelle suivante :

$$f_{v_{\text{rel}}|\text{coll}}^{\text{éq}}(v_{\text{rel}}) = \frac{\sigma_T(v_{\text{rel}}) v_{\text{rel}} f_{v_{\text{rel}}}^{\text{éq}}(v_{\text{rel}})}{\int_0^{+\infty} \sigma_T(v_{\text{rel}}) v_{\text{rel}} f_{v_{\text{rel}}}^{\text{éq}}(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}}} \quad (2.20)$$

où $f_{v_{\text{rel}}}^{\text{éq}}$ est la distribution de vitesse relative entre deux particules à l'équilibre. Dans le cas où la section efficace de collision est donnée par le modèle VHS/VSS, la distribution d'énergie relative de translation dans les collisions $f_{\varepsilon_{\text{trel}}|\text{coll}}^{\text{éq}}$ correspond à une distribution de Hinshelwood (éq. (2.18)) avec $\zeta_{\text{trel}} = 5 - 2\omega$.

Les distributions précédentes permettent de déterminer la répartition d'énergie entre deux modes 1 et 2 à l'équilibre, sachant l'énergie totale $\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{m_2}$ fixée, que l'on peut caractériser par la distribution d'énergie du mode 1 conditionnée par la valeur de l'énergie totale, ou de manière équivalente, comme suggéré par Haas et al. [159], par la distribution de la fraction de l'énergie totale contenue dans le mode 1, qui a pour expression :

$$f_{\frac{\varepsilon_{m_1}}{\varepsilon_{\text{tot}}}}^{\text{éq}}\left(\frac{\varepsilon_{m_1}}{\varepsilon_{\text{tot}}}\right) = \frac{\Gamma(\zeta_{\text{tot}}/2)}{\Gamma(\zeta_{m_1}/2) \Gamma((\zeta_{\text{tot}} - \zeta_{m_1})/2)} \left(\frac{\varepsilon_{m_1}}{\varepsilon_{\text{tot}}}\right)^{\frac{\zeta_{m_1}}{2}-1} \left(1 - \frac{\varepsilon_{m_1}}{\varepsilon_{\text{tot}}}\right)^{\frac{\zeta_{\text{tot}}-\zeta_{m_1}}{2}-1} \quad (2.21)$$

Cette distribution est utilisée pour tirer au sort une nouvelle valeur de ε_{m_1} et ε_{m_2} , $\varepsilon_{m_1} + \varepsilon_{m_2}$ restant inchangée. Bien qu'elle soit basée sur l'hypothèse d'équilibre, on note que la température n'apparaît pas dans l'expression. En redistribuant conformément à celle-ci l'énergie entre les modes 1 et 2 au cours des collisions, la distribution d'énergie de ces modes va naturellement tendre vers la distribution d'équilibre appropriée à l'énergie globale du système, laquelle détermine implicitement la température finale atteinte à l'équilibre.

Puisque la distribution de la somme de deux modes d'énergie est elle-même une distribution de Hinshelwood, l'expression (2.21) s'applique aussi lorsque 1 et 2 représentent chacun n'importe quelle combinaison de modes de n'importe lequel des deux partenaires de collision. Des combinaisons diverses des modes internes des deux particules et du mode associé au mouvement de translation relatif peuvent être considérées dans un ordre arbitraire [44], du moment que sur un grand nombre de collisions l'énergie de chaque mode ait une chance d'être redirigée vers chacun des autres modes disponibles, directement ou indirectement. Plusieurs versions de l'algorithme de redistribution, qui diffèrent par l'ordre dans lequel se succèdent les opérations de redistribution partielle et par les combinaisons de modes impliquées dans celles-ci, ont ainsi été implantées dans les codes DSMC. Ces différences doivent absolument être prises en compte lors du paramétrage du modèle car elles affectent le lien entre les probabilités de redistribution ϕ et la vitesse de relaxation macroscopique des modes internes du gaz (voir infra).

A l'issue de la procédure de redistribution (une fois toutes les étapes intermédiaires passées), une nouvelle direction est choisie pour le vecteur vitesse relative v_{rel} , dont la norme est déduite de la nouvelle valeur de $\varepsilon_{\text{trel}}$, en fonction du modèle de déviation VHS ou VSS utilisé, avant de

finaliser la collision.

Les modes de vibration et de rotation des molécules diatomiques sont, selon la représentation continue de Hinshelwood, chacun associés à deux degrés de liberté. Si l'on considère les modèles quantiques plus réalistes de l'oscillateur harmonique et du rotateur rigide, le nombre de degrés de liberté apparent de ces modes est bien égal à deux lorsque ceux-ci sont pleinement excités, c'est-à-dire lorsque la température est nettement supérieure à leur température caractéristique. En effet, on a $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle_{\text{eq}}^{\text{HO}} = k_B T$ et $\langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle_{\text{eq}}^{\text{RR}} = k_B T$, dans la limite $k_B T \gg B$ et $T \gg \theta_{\text{vib}}$. Cette hypothèse est valable pour le mode de rotation aux niveaux de température rencontrés dans les écoulements qui nous intéressent. En revanche, le mode de vibration des molécules diatomiques est presque inactif à température ambiante et son degré d'excitation change grandement à travers la couche de choc (si l'écoulement n'est pas « gelé »), du fait des importantes variations de température.

Pour simuler cette évolution du degré d'activation du mode vibrationnel et obtenir une répartition correcte de l'énergie entre celui-ci et les autres modes d'énergie du gaz, il est préférable d'attribuer à la vibration un nombre de degrés de liberté effectif variable, potentiellement non-entier, plutôt que de supposer $\zeta_{\text{vib}} = 2$. Ce nombre ζ_{vib} est calculé de sorte que l'énergie vibrationnelle moyenne à l'équilibre dans la simulation soit égale à la valeur attendue, dictée par un modèle d'oscillateur crédible, en d'autres termes $\frac{\zeta_{\text{vib}}(T)}{2} k_B T = \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle_{\text{eq}}^{\text{réf}}(T)$, où l'expression de $\langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle_{\text{eq}}$ correspond au modèle d'oscillateur pris comme référence. La plupart du temps, le modèle de l'oscillateur harmonique est adopté, par souci de simplicité et d'efficacité. Il est possible de calculer directement ζ_{vib} adaptée aux conditions en un point donné de l'écoulement au moyen de l'équation précédente en prenant pour valeur de T une température locale évaluée au cours de la simulation. L'apparition d'une grandeur macroscopique comme la température dans les modèles microscopiques est sans fondement sur le plan physique et peu souhaitable pour une méthode comme la DSMC. La température ainsi calculée a du reste peu de sens en situation de fort déséquilibre translationnel. Certains auteurs préconisent donc l'emploi d'une « température de collision » \tilde{T}_{coll} [44], définie par l'équation

$$\tilde{T}_{\text{coll}} = \frac{2}{k_B} \frac{\varepsilon_{\text{trrel}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}}}{\zeta_{\text{trrel}} + \zeta_{\text{rot}} + \frac{2 \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle_{\text{réf}}(\tilde{T}_{\text{coll}})}{k_B \tilde{T}_{\text{coll}}}} \quad (2.22)$$

qui doit être résolue numériquement pour en tirer \tilde{T}_{coll} , dont on déduit ζ_{vib} . D'autres formes plus simples, ne dépendant par exemple que de v_{rel} , ont aussi été envisagées. Cependant, comme le soulignent Haas et al. [159], l'introduction d'une dépendance à la vitesse de collision est susceptible de biaiser la procédure de redistribution dans l'algorithme de Larsen-Borgnakke et de fausser la répartition d'énergie entre les différents modes à l'équilibre.

On voit ici que la modélisation du mode de vibration par un mode d'énergie continu est pour le moins malaisée. Outre le fait que l'on doive recourir à des artifices particuliers pour aboutir à

une valeur correcte de l'énergie moyenne à l'équilibre, la forme de la distribution de Hinshelwood (éq. (2.18)) n'est pas représentative de la distribution réelle des niveaux vibrationnels d'une molécule à l'équilibre. De surcroit, l'énergie vibrationnelle n'est pas bornée, certaines molécules peuvent donc à haute température se trouver excitées avec une énergie vibrationnelle supérieure à la limite de dissociation. Ces complications ont poussé les chercheurs à mettre au point des versions discrètes de la méthode de Larsen-Borgnakke, d'abord pour le mode vibrationnel, puis pour le mode rotationnel.

L'un des premiers modèles de ce type est le modèle proposé par Haas et al. [159], dans lequel le mode de vibration est quantifié tandis que la rotation est traitée de manière continue. La procédure de relaxation consiste à redistribuer l'énergie entre les modes de translation et de rotation en suivant l'algorithme de Larsen-Borgnakke continu traditionnel, puis à opérer une redistribution entre la rotation et la vibration en sélectionnant un niveau vibrationnel discret de manière équitable parmi les niveaux énergétiquement accessibles. N'importe quel modèle d'oscillateur peut être employé pour définir les niveaux vibrationnels. L'un des inconvénients de l'algorithme est le fait que les modes de vibration et de rotation sont couplés, ce qui complique le contrôle du taux de relaxation. De plus, le mode de rotation ne peut pas être quantifié. Ce modèle a, notamment pour ces raisons, été supplplanté par l'approche instaurée par Bergemann et Boyd [36]. La procédure de redistribution entre un mode m quantique et le mode de translation, formulée à l'origine pour le mode de vibration, est présentée ici de façon générique.

Chaque niveau discret, identifié par un indice i , a pour énergie $E_m(i)$ et pour dégénérescence $g_m(i)$; le niveau maximal est noté i_{\max} . La distribution conditionnée à l'énergie totale $\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_m + \varepsilon_{\text{trel}}$ est :

$$\begin{aligned}
 f_{\varepsilon_m | \varepsilon_{\text{tot}}}^{\text{éq}}(\varepsilon_m | \varepsilon_{\text{tot}}) &= \frac{f_{\varepsilon_m, \varepsilon_{\text{tot}}}^{\text{éq}}(\varepsilon_m; \varepsilon_{\text{tot}})}{f_{\varepsilon_{\text{tot}}}^{\text{éq}}(\varepsilon_{\text{tot}})} = \frac{f_{\varepsilon_m}^{\text{éq}}(\varepsilon_m) \times f_{\varepsilon_{\text{trel}}}^{\text{éq}}(\varepsilon_{\text{tot}} - \varepsilon_m)}{f_{\varepsilon_m}^{\text{éq}} * f_{\varepsilon_{\text{trel}}}^{\text{éq}}(\varepsilon_{\text{tot}})} \\
 &= \frac{\left(k_B T Z_m(T) \Gamma\left(\frac{\zeta_{\text{trel}}}{2}\right)\right)^{-1} \sum_{i=0}^{i^+} \delta(\varepsilon_m - E_m(i)) g_m(i) \left(\frac{\varepsilon_{\text{tot}} - E_m(i)}{k_B T}\right)^{\frac{\zeta_{\text{trel}}}{2}-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{tot}}}{k_B T}\right)}{\left(k_B T Z_m(T) \Gamma\left(\frac{\zeta_{\text{trel}}}{2}\right)\right)^{-1} \sum_{i=0}^{i^+} g_m(i) \left(\frac{\varepsilon_{\text{tot}} - E_m(i)}{k_B T}\right)^{\frac{\zeta_{\text{trel}}}{2}-1} \exp\left(-\frac{\varepsilon_{\text{tot}}}{k_B T}\right)} \\
 &= \frac{\sum_{i=0}^{i^+} \delta(\varepsilon_m - E_m(i)) g_m(i) (\varepsilon_{\text{tot}} - E_m(i))^{\frac{\zeta_{\text{trel}}}{2}-1}}{\sum_{i=0}^{i^+} g_m(i) (\varepsilon_{\text{tot}} - E_m(i))^{\frac{\zeta_{\text{trel}}}{2}-1}} \quad (2.23)
 \end{aligned}$$

où $i^+ \in \llbracket 0 ; i_{\max} \rrbracket$ est le plus haut niveau énergétiquement accessible dans la collision, c'est-à-dire tel que $E_m(i^+) \leq \varepsilon_{\text{tot}}$.

Pour tirer au sort une nouvelle valeur de ε_m conformément à cette distribution, la méthode d'*acceptation – rejet* est employée. Une valeur candidate de i' est générée aléatoirement avec une probabilité uniforme sur $\llbracket 0 ; i^+ \rrbracket$, puis un nombre aléatoire $\mathcal{R} \in [0; 1]$ est généré et la valeur

candidate est acceptée si $\frac{f(i')}{f_{\max}} > \mathcal{R}$, où $f_{\max} = \max_{j \in \llbracket 0; i^+ \rrbracket} f_{\varepsilon_m | \varepsilon_{\text{tot}}}^{\text{éq}}(E_m(j) | \varepsilon_{\text{tot}})$. En cas de rejet, une nouvelle valeur de i' est générée et le test est répété.

L'approche discrète a été appliquée au mode de rotation par Boyd [66], la molécule étant représentée par un rotateur rigide.

Contrôle du taux de relaxation

La relaxation thermique des gaz, lorsqu'elle a été étudiée expérimentalement, a souvent été analysée à travers le prisme des lois de relaxation linéaire du type Jeans/Landau-Teller (éq. (1.63)), massivement utilisées dans les simulations « continues » des écoulements hors équilibre, et les données recueillies sont en règle générale présentées sous la forme de temps caractéristiques de relaxation τ_m , aussi exprimés par des nombres de relaxation $\mathcal{Z}_m \equiv \frac{\tau_m}{t_{\text{coll}}}$, où t_{coll} est le temps de collision moyen. Les paramètres du modèle de Larsen-Borgnakke sont de ce fait calibrés de manière à ce que celui-ci reproduise le plus fidèlement possible, en conditions d'équilibre translationnel, le comportement prévu par ces lois de relaxation linéaire, bien que le domaine de validité de ces dernières soit limité. Pour ce faire, des cas-tests de relaxation homogène (« 0D ») isotherme ou adiabatique sont simulés avec la DSMC et la valeur des probabilités de redistribution ϕ_m est ajustée de sorte que les profils temporels d'énergie des différents modes m coïncident le mieux possible avec ceux calculés avec les lois linéaires.

Les données τ_m disponibles sur la relaxation d'un mode m caractérisent un mécanisme global d'échange d'énergie avec d'autres modes du gaz. Néanmoins, le processus inélastique sous-jacent est souvent assimilé dans les modèles à un échange translation – mode m (VT pour la vibration, RT pour la rotation, etc.). Pour cette raison, les redistributions partielles qui constituent les sous-étapes de la procédure de redistribution de l'algorithme de Larsen-Borgnakke s'effectuent chacune entre le mode de translation et un mode m donné d'une particule, avec une probabilité ϕ_m , de façon à pouvoir séparer les différents types de processus inélastiques. Comme précisé auparavant, l'ordre d'enchaînement des étapes peut être choisi librement dans l'implémentation de la méthode. Trois variantes principales de l'algorithme ont été identifiées par Haas et al. [158] :

- Dans le schéma « *par paire* » de Lumpkin et al. [246], les deux partenaires de collisions prennent part simultanément à la procédure de redistribution. L'énergie totale des deux particules est d'abord répartie entre le mode de translation et un mode global regroupant leurs modes internes, puis l'énergie interne est redistribuée entre les deux particules. Cette procédure ne convient pas lorsque les partenaires de collision sont des molécules n'ayant pas le même nombre de degrés de liberté de rotation et le même temps caractéristique de relaxation, car les taux de relaxation macroscopiques des deux espèces sont liés.
- Dans le schéma « *par particule* » [44], la procédure de redistribution est appliquée successivement à chacun des modes internes $m_{1,1}, m_{1,2}, \dots$ de la première particule avec les probabilités respectives $\phi_{m_{1,1}}, \phi_{m_{1,2}}, \dots$, puis à chacun des modes $m_{2,1}, m_{2,2}, \dots$ de la seconde particule, avec de même $\phi_{m_{2,1}}, \phi_{m_{2,2}}, \dots$. L'énergie est toujours échangée avec

le mode de translation, chaque étape influence donc les suivantes puisque l'énergie totale $\varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{m_i, j}$ dépend de l'énergie $\varepsilon_{\text{trel}}$ disponible suite à la précédente redistribution. Les processus de relaxation des différents modes sont par conséquent couplés.

- Le schéma « *par particule avec interdiction d'une relaxation multiple* » introduit par Haas et al. [158] est similaire au schéma par particule à ceci près que l'on autorise la relaxation d'au plus un mode interne d'une seule particule à chaque collision : lorsqu'un mode interne est sélectionné pour un échange avec le mode de translation lors d'une des étapes, la procédure de redistribution prend fin immédiatement. La relaxation de chaque mode est ainsi indépendante. Cet algorithme, reformulé par Gimelshein et al. [139] pour en simplifier la mise en œuvre, est la méthode aujourd'hui recommandée pour implémenter l'approche de Larsen-Borgnakke.

Afin de calibrer aisément le modèle, il est nécessaire de connaître le lien qui unit les probabilités de redistribution ϕ_m aux temps macroscopiques τ_m (ou \mathcal{Z}_m). Le profil de relaxation macroscopique $\varepsilon_{m_i}(t)$ des différents modes obtenu avec un jeu de probabilités $\phi_{m_1}, \phi_{m_2}, \dots$ donné dépend de l'algorithme employé. Dans le cas où les ϕ_{m_i} sont constantes, Lumpkin et al. [246] et Haas et al. [158] ont montré, respectivement pour le schéma « *par paire* » et « *par particule* » avec et sans relaxation multiple, que l'évolution de l'énergie moyenne ε_m dans le temps en conditions de bain thermique obéit à une équation de la forme (1.63), et ils ont établi la relation mathématique entre probabilités ϕ_m et nombre de relaxation \mathcal{Z}_m . Pour les schémas « *par paire* » et « *par particule avec relaxation multiple* », ces résultats ne sont valables que pour des collisions entre particules de même nature et ne comportant qu'un unique mode interne, à cause du couplage induit par ces procédures. Au contraire, avec le schéma « *par particule avec interdiction d'une relaxation multiple* » de Haas et al., la relaxation de l'énergie de chaque mode m obéit individuellement à une loi de Jeans/Landau-Teller, avec un nombre de relaxation \mathcal{Z}_m propre, et il est possible de relier facilement les probabilités ϕ_{m_i} aux nombres \mathcal{Z}_{m_i} que l'on souhaite reproduire.

Il est bien connu que les temps caractéristiques de relaxation macroscopiques varient avec la température, et l'ampleur de cette variation peut être significative, comme on l'observe notamment pour le mode vibrationnel. Cet aspect de la relaxation ne peut être simulé avec l'approche de Larsen-Borgnakke si la probabilité ϕ_m est constante. Dans le but d'accroître le réalisme du modèle et obtenir de meilleurs résultats dans les écoulements comportant de grands écarts de température, plusieurs auteurs ont suggéré d'utiliser une probabilité variable, fonction de l'énergie des partenaires de collision. Boyd a par exemple élaboré pour le mode de rotation une expression faisant intervenir la vitesse de collision v_{rel} [62], plus tard remplacée par l'énergie totale ro-translationnelle $\varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{\text{rot}}$ des particules [61], reproduisant à l'équilibre translationnel la dépendance en température du modèle de Parker [294]. Un inventaire des diverses formulations rencontrées dans la littérature pour application à la relaxation du mode rotationnel est donné dans un article de Wysong et Wadsworth [361], dans lequel sont par ailleurs discutés nombreux d'aspects de la modélisation de ce phénomène. Quant au mode vibrationnel, Boyd [63] [65]

a proposé une expression de ϕ_{vib} telle que le taux de collisions inélastiques pour la vibration présente une allure en accord avec la corrélation $\tau_{\text{vib}}(T)$ de Millikan et White (éq. (1.64)). Une autre approche, suivie par Bird, consiste à prendre pour chaque collision une valeur de \mathcal{Z}_{rot} (ou \mathcal{Z}_{vib}) évaluée à l'aide de la formule de Parker (ou Millikan et White) dans laquelle on substitue à la température une température instantanée de collision définie en fonction de l'énergie des particules.

L'usage de probabilités ϕ_m variables complique l'analyse de l'algorithme de Larsen-Borgnakke et empêche de prouver mathématiquement que la relaxation adiabatique ou isotherme d'un gaz est conforme aux lois linéaires, pour établir une relation explicite entre \mathcal{Z}_m et ϕ_m . Les expressions mentionnées ci-dessus ont été mises au point en dépit de ce fait en identifiant \mathcal{Z}_m^{-1} à la valeur moyenne de ϕ_m à l'équilibre translationnel. Choquet [101] [102] détaille une procédure mathématique générale permettant de déterminer la forme à donner à la probabilité ϕ_m pour obtenir la dépendance en température voulue de \mathcal{Z}_m . D'autre part, contrairement à un algorithme à ϕ constant, les redistributions d'énergie s'opèrent à une fréquence qui dépend de l'énergie des partenaires de collision, ce qui a parfois pour conséquence de distordre la répartition d'énergie entre les différents modes à l'équilibre. Ce constat a notamment conduit Boyd [62] [61] à substituer l'énergie totale $\varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{\text{rot}}$ à v_{rel} dans son expression de ϕ_{rot} . Choquet indique que ce problème de violation de l'équilibre est susceptible de se manifester dès lors qu'une quantité n'étant pas un invariant de collision figure dans le produit $\sigma_T \phi$ et énonce une contrainte sur la forme de la section efficace totale de collision et de la probabilité $\phi_m(v_{\text{rel}})$ afin de s'en prémunir.

Pour s'affranchir des difficultés associées aux modèles avec ϕ_m variable, il est aussi possible d'appliquer la méthode de Larsen-Borgnakke avec une probabilité indépendante des paramètres de collision dont la valeur est déduite de $\mathcal{Z}_m(T)$, où T est une température apparente évaluée au cours de la simulation dans chaque cellule du maillage. La probabilité étant la même pour toutes les collisions, l'équilibre n'est pas rompu, mais le taux de relaxation s'adapte malgré tout aux conditions locales. Les mêmes objections à l'emploi d'une température de cellule évoquées à propos du nombre de degrés de liberté vibrationnels effectif ζ_{vib} peuvent être faites ici.

2.2.2 Approche état-par-état

Principe et état de l'art

A la différence des approches macroscopiques multi-températures, la DSMC n'impose aucune contrainte sur la répartition d'énergie au sein des différents modes internes du gaz, ni sur la nature de ces derniers ou sur les caractéristiques des échanges pouvant avoir lieu entre eux. Chaque particule porte en elle une valeur propre d'énergie – ou un niveau quantique – pour chaque mode interne. D'une certaine façon, toute simulation DSMC est donc par essence une simulation état-par-état. Les modèles de relaxation et de chimie conventionnels ne sont cependant pas à même de décrire avec précision la contribution des différents états quantiques à un processus collisionnel, car ils reposent sur des hypothèses simplificatrices fortes et privilégié

parfois une restitution simple et économique des effets globaux plutôt qu'une représentation fidèle au niveau microscopique. C'est le cas de l'algorithme de Larsen-Borgnakke pour les processus inélastiques. L'énergie d'un mode interne m d'une particule après une collision inélastique est, avec la procédure de Larsen-Borgnakke, complètement indépendante de l'énergie initiale et peut prendre n'importe quelle valeur dans l'intervalle $[0 ; \varepsilon_{\text{tot}}]$ (où $\varepsilon_{\text{tot}} = \varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_m$ est l'énergie totale initiale pour un échange avec le mode de translation) avec une probabilité appréciable, conforme à la distribution d'équilibre. En réalité, l'étude des processus inélastiques nous indique que les transitions associées à une faible variation d'énergie (petite variation du nombre de quanta) sont favorisées. Une comparaison entre des simulations réalisées avec le modèle phénoménologique et d'autres réalisées avec une approche état-par-état, dans laquelle chaque transition entre un niveau d'énergie et un autre est représentée avec la section efficace appropriée, révèle que le modèle de Larsen-Borgnakke suscite un déséquilibre intra-modal trop prononcé. Les particules ayant pris part au moins une fois à une collision inélastique forment un groupe en quasi équilibre avec le mode translationnel, distinct du groupe des particules n'ayant pas encore subi de procédure de redistribution, ce qui se manifeste par une distribution d'énergie nettement bimodale ([76], [110], [361]). Par exemple, en situation de relaxation isotherme avec une température initiale inférieure à la température finale, on observe une branche de faible température apparente, qui comprend l'essentiel des particules de faible énergie, et une seconde branche prédominante dans la queue de la distribution, qui correspond aux particules déjà sélectionnées pour un échange d'énergie, dont la température apparente est sensiblement égale à la température du bain thermique (température finale), même dans les premiers instants de la relaxation. Les modèles état-par-état prédisent une relaxation plus progressive, avec une distribution plus régulière.

Lorsqu'une reproduction globale de l'évolution de l'énergie moyenne du gaz n'est pas suffisante et que l'on souhaite déterminer précisément la population des niveaux d'énergie, afin par exemple de simuler correctement les couplages avec les processus chimiques, l'approche état-par-état s'impose. La DSMC laisse *a priori* toute liberté pour mettre à profit des données détaillées sur les processus élémentaires inélastiques et chimiques de manière à réaliser des simulations de haute fidélité, le principal obstacle au déploiement d'une telle approche étant justement la rareté des données de ce genre, qui la rend largement tributaire des avancées dans le domaine de la physique moléculaire.

La disponibilité d'un jeu complet de données cinétiques sur les transitions entre états quantiques d'une espèce chimique dans les collisions avec un partenaire défini n'est pas une condition suffisante à la mise en place d'une approche état-par-état pour la simulation des processus inélastiques. Il est crucial pour que le gaz soit en mesure d'atteindre l'équilibre de s'assurer que le mécanisme implanté dans le code de simulation respecte le principe de micro-réversibilité (éq. (1.53)). Les sections efficaces état-par-état issues de calculs de dynamique moléculaire (la plupart du temps de type QCT ou semiclassiques) sont généralement entachées d'un bruit statistique significatif, car leur évaluation est basée sur un nombre limité de trajectoires. A cause

de ces erreurs statistiques, les données brutes ne satisfont pas naturellement les relations de micro-réversibilité. Il est de ce fait nécessaire, pour chaque processus $i \rightarrow j$, de reconstruire la section efficace du processus inverse $i \rightarrow j$ en appliquant l'équation (1.53).

D'autre part, la section efficace totale, indispensable au calcul des collisions, doit souvent être recréée de toutes pièces, soit parce que la base de données utilisée tire son origine d'un modèle théorique qui ne fournit pas les sections efficaces mais uniquement les probabilités de transition (à l'image du modèle FHO), soit parce que cette base de données provient de calculs de trajectoires (QCT ou autre), pour lesquels les sections efficaces de collision élastique (et par suite les sections efficaces totales), qui découlent directement de la valeur du paramètre d'impact maximal, fixé arbitrairement, pour ainsi dire, sont dépourvues de sens sans les lois de déviation associées, et ne peuvent par conséquent être utilisées isolément dans une simulation DSMC.

Dans le premier cas de figure, une expression doit d'abord être assignée à $\sigma_{T,i}$ (où i désigne l'état quantique initial) afin de pouvoir calculer les sections efficaces des différents processus directs $\sigma_{i \rightarrow j} = p_{i \rightarrow j} \sigma_{T,i}$. Les sections efficaces des processus inverses étant imposées par l'équation de micro-réversibilité, la section totale doit ensuite être recalculée en sommant sur tous les canaux. Sa forme finale diffère donc de l'expression de départ ; elle est rarement explicite et il est préférable de la calculer à l'avance et de la tabuler en vue de son utilisation dans un code DSMC. La méthode est exposée en détail par Zhang et Schwartzenruber [363].

Dans le second cas, un modèle d'interaction adapté à la DSMC (habituellement le modèle VHS/VSS) doit être adjoint aux sections efficaces des processus inélastiques (déjà connues) pour être en mesure de calculer les collisions élastiques. Une des solutions retenue dans certains travaux est d'employer une section efficace VHS comme section efficace totale, la principale difficulté à laquelle on est confronté étant que les sections efficaces inélastiques globales $\sigma_{\text{inél, BDD}} = \sum_j \sigma_{i \rightarrow j}$ tirées des bases de données excèdent fréquemment la section VHS à haute vitesse de collision. Le stratagème alors adopté pour maintenir la somme des probabilités de transition en dessous de 1 est de prendre pour section totale la plus grande des deux valeurs : $\sigma_T = \max(\sigma_{\text{VSS}}; \sigma_{\text{inél, BDD}})$. Une autre possibilité est de se servir du modèle VHS/VSS pour représenter les processus élastiques, la section totale étant alors la somme $\sigma_T = \sigma_{\text{el, VSS}} + \sigma_{\text{inél, BDD}}$. Ces deux approches sont bien entendu aussi artificielles l'une que l'autre ; les conséquences sur les propriétés de transport du gaz n'ont pourtant jamais été examinées. Le procédé le plus rigoureux consisterait à utiliser une base de données complète pour simuler la totalité des événements, y compris les collisions élastiques, en intégrant au code DSMC des sections efficaces alliées à des lois de déviation cohérentes conçues conjointement à partir de cette base de données.

L'une des premières études s'efforçant de décrire individuellement les transitions entre états quantiques avec de probabilités réalistes est due à Boyd [64] et se focalise sur le mode vibrationnel et les processus VT monoquanta $v \rightarrow v'$. L'auteur s'inspire de la théorie de Landau et Teller pour formuler une probabilité de désexcitation $1 \rightarrow 0$ fonction de la vitesse de collision telle qu'à l'équilibre l'inverse de la fréquence de collisions inélastiques, calculée comme le produit

de la fréquence de collision pour le modèle VHS et de la probabilité de désexcitation moyenne sur les collisions $\langle p_{0 \rightarrow 1} \rangle_{\text{coll}}(T)$, ait approximativement la même forme que l'expression proposée pour $\tau_{\text{vib}}^{\text{MW}}$ par Millikan et White (éq. (1.64)). La probabilité $p_{v \rightarrow v-1}(v_{\text{rel}})$ pour $v > 1$ est exprimée comme $v p_{1 \rightarrow 0}(v_{\text{rel}})$ et les probabilités d'excitation $v \rightarrow v+1, v \geq 0$, sont déduites du principe de micro-réversibilité. Les molécules sont modélisées par des oscillateurs harmoniques. Le modèle est appliqué à la simulation d'une onde de choc monodimensionnelle à $M \approx 3,9$ dans un mélange NO – Ar et d'un écoulement 2D d'azote à $M \approx 11$ sur une rampe.

Koura [205] a élaboré un modèle état-par-état décrivant les transitions rotationnelles des molécules diatomiques, y compris dans le cas d'une collision entre deux molécules $\text{AB}(J_1) + \text{CD}(J_2) \rightarrow \text{AB}(J'_1) + \text{CD}(J'_2)$. La forme des sections efficaces est conçue de telle façon que l'énergie gagnée par un gaz de molécules avec une énergie rotationnelle initialement nulle ($J = 0$) coïncide avec le résultat de Parker [294]. Le modèle, dénommé SICS (*statistical inelastic cross-section*), est utilisé pour étudier la relaxation rotationnelle au passage d'une onde de choc à $M \approx 1,7$ et $M \approx 12,9$; les distributions rotationnelles obtenues sont confrontées à celles observées expérimentalement par Robben et Talbot [305] dans ces deux conditions.

Koura [206] a également présenté un modèle de section efficace état-par-état pour les processus VT atome – molécule, bâti à partir du modèle théorique semi-classique ITFITS (*improvement to forced oscillator, impulsive transfer semiclassical*) de Heidrich et al., dans lequel la molécule est représentée par un oscillateur harmonique. Les probabilités de transition ITFITS sont combinées avec une section efficace VSS, associée à un facteur indiquant la proportion de collisions pour lesquelles l'énergie cinétique maximale selon la ligne joignant le centre des deux particules dépasse le seuil $\Delta E = \mathcal{H}(E_{\text{vib}}(v') - E_{\text{vib}}(v))$ de la transition.

Par la suite, différents modèles théoriques de collision inélastique, traitant principalement des processus vibrationnels, ont été adaptés à la DSMC. Gimelshein et al. [141] se sont penchés sur un modèle théorique « quasi-classique »⁵ développé par Bogdanov et al., décrivant les processus VT et VV multiquanta (transitions isoquanta uniquement pour les VV) dans les collisions molécule-atome ou molécule-molécule, pour des oscillateurs anharmoniques. Celui-ci a été mis en pratique par Wysong et al. [359] sur un cas d'onde de choc dans O_2 reproduisant l'expérience en tube à choc d'Ibraguimova et al. [176]. Boyd et al. [348] se sont à la même époque intéressés au modèle FHO (*forced harmonic oscillator*), qui fournit les probabilités de transition entre états quantiques d'un oscillateur harmonique dans une collision avec un projectile sans structure, afin de modéliser les processus VT multiquanta, restreints à $|\Delta v| \leq 5$. Les processus VVT généraux ne sont pas représentés : au lieu de cela, dans les collisions molécule – molécule, l'un des deux partenaires est traité comme un simple projectile. Boyd et Josyula [76] ont plus tard mis en œuvre une autre version du modèle FHO formulée par Adamovich et al. [6], qui inclut quelques corrections permettant de tenir compte approximativement de l'anharmonicité des molécules. Se limitant là encore aux transitions $|\Delta v| \leq 5$, ils ont notamment simulé, avec pour exemple la molécule N_2 , plusieurs cas de relaxation 0D, en conditions de « réchauffement » ($T_{\text{vib}}(t=0) < T_{\text{tr}}(0)$) et de « refroidissement » ($T_{\text{vib}}(t=0) > T_{\text{tr}}(0)$), ainsi

5. Le terme quasi-classique endosse ici une acceptation particulière, sans aucun rapport avec la QCT : il désigne un type d'approche théorique hybride quantique-classique du problème de collision.

qu'une configuration d'onde de choc 1D à $M = 10$, dans le but de comparer l'évolution des distributions vibrationnelles prédictes par les approches état-par-état et de Larsen-Borgnakke. Le même modèle a aussi été implanté dans un code DSMC par Zhang et Schwartzenruber [363].

Les modèles théoriques ont l'avantage de pouvoir être facilement appliqués à des systèmes variés et continuent à faire l'objet d'une certaine attention. Gimelshein et al. [145] ont récemment adopté le modèle FHO-FR (*- free rotation*) d'Adamovich et Rich [7] [5], une extension du modèle FHO qui tâche de prendre en compte l'aspect tridimensionnel de la collision et l'influence du mouvement de rotation des molécules. Ils ont détaillé une procédure permettant d'intégrer dans un code DSMC les données des processus VT atome – molécule et molécule – molécule. Les processus VV sont laissés de côté, leur implémentation étant jugé trop fastidieuse, alors même que le modèle FHO-FR décrit uniquement les transitions iso-quanta et ignore les importants processus asymétriques quasi résonnantes. Les probabilités de transition, moyennées sur les paramètres géométriques de la collision et sur l'énergie rotationnelle des partenaires pour simplifier, sont combinées avec la section efficace totale du modèle VHS, assortie d'un facteur d'ajustement constant visant à rendre la section efficace inélastique résultante indépendante de la section efficace totale. La valeur de cette constante est calibrée de manière à obtenir un accord satisfaisant entre le temps de relaxation vibrationnel et les corrélations de Millikan et White. Le modèle a déjà été appliqué, pour des sauts d'au plus 10 quanta, aux systèmes N₂ – N₂, O₂ – O₂, N₂ – O₂ et O₂ – Ar.

Les données détaillées issues des études de dynamique moléculaire numérique, par essence très spécifiques mais en principe plus précises, ont également été exploitées en DSMC, parallèlement aux modèles théoriques. On ne manquera pas de citer le travail pionnier de Bruno et al. [79], qui ont implanté dans un outil DSMC un mécanisme état-par-état vibrationnel pour l'azote, dans lequel les processus VT multiquanta N₂ – N sont simulés au moyen des sections efficaces QCT calculées par Esposito et Capitelli [124], les processus VT et VV monoquanta dans les collisions entre deux molécules étant quant à eux pris en compte à l'aide d'un modèle simple [80]. Les niveaux vibrationnels de N₂, directement repris d'Esposito et Capitelli, sont déterminés à partir de la PES. Il s'agit de la première démonstration d'emploi d'une base de données de dynamique moléculaire dans un code DSMC. Avec l'essor des calculs QCT à grande échelle, de nouvelles simulations DSMC de haute fidélité ont été rapportées ces dernières années.

La base de données rovibrationnelle de Jaffe *et al.* [182] pour le système N₂ – N a été incorporée dans son intégralité à un code DSMC par Kim et Boyd [197]. L'ensemble des transitions entre états rovibrationnels N₂(v ; J) + N → N₂(v' ; J') + N, incluant les états quasi-liés, sont représentées. Etant donné la multiplicité d'état quantiques (ici plus de 9000) et de processus élémentaires (qui se chiffrent en millions), l'implantation d'une base rovibrationnelle complète comme celle-ci reste exceptionnelle.

Zhu et al. [365] ont employé une stratégie de réduction de type *coarse-graining* sur un jeu de données rovibrationnelles pour N₂ – N obtenu avec une PES N3 extraite d'une PES N4 de Paukku *et al.* par Parsons *et al.* [295]. Celle-ci est basée sur un regroupement « 2D » des états

quantiques en fonction de leurs énergies vibrationnelle et rotationnelle, le plan (E_{vib} ; E_{rot}) étant pour ce faire divisé en secteurs (ou *bin*) de taille variable. Les sections efficaces de transition groupe à groupe sont calculées à partir des données état-par-état. Chaque état rovibrationnel d'un groupe contribue aux transitions partant de ce dernier avec le même poids (on parle de méthode de groupement *uniforme*). Les mécanismes état-par-état et réduit sont tous deux mis en application sur des cas tests de relaxation 0D, avec pour objectif d'évaluer le potentiel de l'approche de regroupement 2D.

Le modèle état-par-état vibrationnel ME-QCT-VT de Kulakhmetov et al. [211], qui constitue une représentation compacte des données QCT sur les processus VT O₂ – O calculées par les mêmes auteurs, a été intégré à un code DSMC par Sebastião et al. [315] afin de simuler des ondes de choc 1D dans les conditions étudiées expérimentalement par Ibraguimova et al. [176]).

Torres et al. [338] se sont attelés à la réduction de la base de données rovibrationnelle N₂ – N de Jaffe et al. avec une technique de *coarse-graining* uniforme classique, les états quantiques étant regroupés selon leur proximité énergétique en considérant ici l'énergie totale $E_{\text{vib}} + E_{\text{rot}}$. Ils proposent une méthode systématique pour obtenir les sections efficaces de transition groupe à groupe, requérant le moins possible d'intervention humaine et donc plus facilement automatisable. Les sections efficaces sont déduites des constantes de vitesse groupe à groupe calculées à partir des données état-par-état et exprimées sous la forme d'une loi d'Arrhenius, en procédant à ce qui peut être relié à une transformation de Laplace inverse (cf. (1.48)). Les sections efficaces ont donc une forme fonctionnelle déterminée *a priori*. Elles ont de ce fait l'avantage d'être dénuées de fluctuations, contrairement aux sections efficaces QCT, et peuvent en outre être implantées explicitement en tant que fonction dans le code DSMC, sans qu'il soit nécessaire de les tabuler.

Torres et al. [339] ont ensuite expérimenté une approche de regroupement légèrement différente, avec une largeur de *bin* croissante (en loi puissance). Le recours à un espacement variable permet de reproduire les propriétés macroscopiques d'équilibre (énergie et capacité thermique) sur une gamme de température étendue, typique des écoulements de couche de choc, avec un nombre sensiblement inférieur de groupes (quelques dizaines contre plusieurs centaines pour un regroupement uniforme). Il permet également de parvenir à un meilleur accord avec le modèle état-par-état complet sur une simulation de relaxation thermochimique, à condition que la température reste modérée. Le mécanisme ainsi réduit a été implanté dans un code DSMC, les collisions N₂ – N₂ et N – N étant décrites à l'aide du modèle VHS et les dissociations par impact moléculaire ignorées.

Pour finir, Pan et al. [279] ont mis sur pied un outil de simulation thermochimique état-par-état vibrationnel pour l'oxygène en exploitant les sections efficaces QCT d'Esposito et al. [123] décrivant les processus VT O₂ – O. Celui-ci a notamment été utilisé pour examiner les propriétés d'un modèle de réassociation dédié à la DSMC (cf. § 2.3.2).

Considérations numériques

L'approche état-par-état est très riche sur le plan physique car elle permet de simuler avec précision les échanges d'énergie entre les modes du gaz et les couplages entre chimie et relaxation thermique, si importants pour certains processus comme la dissociation, mais aussi d'accéder à la distribution des états quantiques, ce qui peut être utile pour caractériser en détail le rayonnement émis par le gaz. Toutefois, déterminer l'évolution des niveaux d'énergie les plus élevés, qui selon les conditions sont susceptibles d'apporter une contribution majeure à certains processus chimiques et donc de jouer un rôle de premier ordre, peut s'avérer un problème épique. En effet, ces états sont aussi les moins peuplés et pour qu'ils soient occupés par un nombre suffisant de particules, il est nécessaire de diminuer très fortement le facteur F_N , avec pour conséquence une surrésolution des états de basse énergie, une perte d'efficacité de la simulation et surtout une augmentation considérable du coût de calcul. Cette difficulté à évaluer les parties les moins denses des distributions, correspondant aux événements rares, est typique des méthodes Monte Carlo.

La grande majorité des travaux cités précédemment évaluent les modèles état-par-état dans des cas-tests « 0D » de relaxation temporelle d'un gaz homogène. Ces calculs emploient un nombre conséquent de particules, allant parfois jusqu'à 10^6 , évoluant dans une unique cellule de collision. A l'examen des résultats présentés, en particulier les distributions des états d'énergie interne, il apparaît que seuls les niveaux dont la fraction molaire excède 10^{-4} environ sont résolus de façon satisfaisante, la population des niveaux supérieurs exhibant des fluctuations d'amplitude croissante. Le nombre confortable de particules par cellule employé est ainsi insuffisant pour obtenir une représentation adéquate de la totalité des états quantiques et des processus impliquant les états les plus hauts. Les ressources de calcul dont on dispose aujourd'hui permettent de réaliser des simulations de configurations réalistes 2D voire 3D avec au plus quelques dizaines de particules par cellule. La mise en œuvre d'une approche état-par-état, qui nécessiterait un nombre bien plus élevé de particules, est donc tout à fait inenvisageable à court ou moyen terme.

Les techniques de pondération spécifiques conçues pour améliorer la résolution des espèces traces, discutées au paragraphe 2.3.4, ne sont pas d'un grand secours dans le cas d'une approche état-par-état. En effet, les procédures proposées n'assurent pas la conservation de l'énergie à chaque collision mais seulement « en moyenne » sur une échelle de temps assez grande. Afin de minimiser les effets négatifs de cette entorse aux lois de conservation, elles ne doivent être employées que lorsque l'écart de population entre les espèces pondérées différemment est assez grand (de l'ordre d'un facteur 100 [67]). Ce critère ne pourrait pas être respecté pour les pseudo-espèces symbolisant les différents niveaux d'énergie d'une molécule, puisque le rapport de populations entre deux niveaux successifs est généralement plus faible aux températures rencontrées dans les écoulements de couche de choc.

Une stratégie originale a été développée par Bird et Josyula [77] pour contourner le problème de sous-résolution des états de haute énergie et être en mesure de déterminer la population de la

totalité des niveaux d'énergie ; l'exemple pris est celui du mode de vibration. Au lieu de suivre l'état vibrationnel de chaque particule (en simulant les collisions inélastiques qui font changer celui-ci) et d'estimer la population de chaque niveau en comptant le nombre de particules occupant le niveau en question au cours de la simulation, une fonction de distribution vibrationnelle f_{vib} est associée à chaque cellule en tant que variable, et son évolution est calculée explicitement au moyen d'une équation de bilan décrivant tous les processus d'excitation/désexcitation. A chaque itération, avant de débuter la phase de collision de l'algorithme DSMC, l'équation formulée à partir des taux de transition tirés du modèle état-par-état est résolue dans chaque cellule pour simuler la relaxation causée par les collisions inélastiques. La vitesse des particules de la cellule est ensuite ajustée pour conserver l'énergie. Le transport est pris en compte de manière approximative par l'intermédiaire des particules. Les particules provenant d'une cellule i sont supposées amener avec elles un nombre $f_{\text{vib}}^i(v)$ de particules de chaque niveau v . Cette information est utilisée pour mettre à jour la fonction de distribution vibrationnelle de chaque cellule à l'issue de la phase de déplacement de l'algorithme, avant la prochaine phase de relaxation.

La méthode a été testée sur configuration d'onde de choc 1D, avec un modèle d'oscillateur harmonique et un modèle d'oscillateur anharmonique basé sur les probabilités FHO d'Adamovich et al. [6]. Les taux d'excitation et de désexcitation dans l'équation de bilan sont calculées à partir des constantes de vitesse (distribution de vitesse maxwellienne), évaluées à la température de la cellule, afin de simplifier l'implémentation du modèle. Il serait cependant tout à fait possible de calculer rigoureusement les taux de transition hors-équilibre en utilisant les sections efficaces inélastiques et les distributions de vitesse des particules de la cellule.

2.3 Réactions chimiques

En principe, la donnée de la section efficace de réaction suffit à caractériser les phénomènes chimiques dans n'importe quelles conditions de déséquilibre translationnel. Dans la réalité, les sections efficaces ne sont connues que pour un nombre limité de réactions et la quantité d'information disponible est répartie de façon très inégale entre les différentes familles de processus. Les sections efficaces différentielles peuvent être mesurées dans des expériences de faisceaux croisés assez facilement pour les processus impliquant des espèces chargées, par contraste avec les processus entre particules neutres, pour lesquels les calculs de dynamique moléculaire sont la principale source de données. Il faut souvent se contenter de constantes de vitesse macroscopiques, tirées de l'observation de la relaxation d'un gaz, associées à une distribution de vitesse maxwellienne ou presque, qui sont disponibles pour un nombre bien plus important de processus chimiques.

Pour estimer les sections efficaces d'après les constantes de vitesse $k_r(T)$ connues, la transformation (1.48) doit être inversée. Cette opération peut être effectuée analytiquement pour certaines formes de la fonction k_r (voir [227] ou [231] pour des exemples). Si la constante de vitesse de référence est similaire à l'une de ces fonctions, la section efficace correspondant à cette dernière peut être prise comme solution approchée du problème d'inversion. La fiabilité de la section efficace obtenue dépend directement du degré de concordance entre la fonction modèle et la constante de vitesse de la réaction ; elle est donc d'autant plus faible que la gamme de température sur laquelle est connue k_r est petite.

L'autre possibilité consiste à postuler une forme de section efficace comportant un nombre arbitraire de paramètres libres et d'ajuster ces derniers en résolvant numériquement un problème d'optimisation, comme le montrent par exemple Minelli et al. [267]. Le procédé est très incertain car ce type de problème est mal posé et il peut aboutir à des sections efficaces d'allure peu physique si la forme *a priori* n'est pas choisie avec soin. D'autre part, les constantes de vitesse sont le plus souvent connues sur des intervalles de température étroits, qui permettent le calibrage de la section efficace sur des plages de vitesse de collision limitées. Il est pour le moins risqué d'utiliser la section efficace en dehors de ces plages de confiance car l'erreur n'est pas bornée et peut être excessivement importante.

Quelle que soit la méthode choisie, l'incertitude sur les sections efficaces dérivées est ainsi très élevée.

La façon qui semble la plus naturelle de simuler les processus chimiques avec la méthode DSMC est d'inclure les différentes réactions dans la liste des événements pouvant se produire à l'issue d'une collision, en affectant à chacun d'eux la probabilité $p_r = \frac{\sigma_r}{\sigma_T}$. Il est possible de suivre une approche différente avec la technique MCM (*Macroscopic Chemistry Method*) de Liley et Macrossan [232]. Le principe est de traiter les réactions chimiques séparément de la phase de collision, durant laquelle ne sont simulées que les collisions non-réactives, en empruntant une représentation statistique mésoscopique traditionnelle, sans faire intervenir de

processus aléatoires. Le taux de production de chaque espèce chimique est calculé à chaque itération d'après les populations déduites des particules présentes dans la cellule et la valeur de la constante de vitesse globale $k_r(T)$ à la température T de la cellule. Des particules sont ensuite retirées et de nouvelles sont ajoutées dans la simulation. Le but recherché est de pouvoir réutiliser directement les données k_r disponibles, peu importe leur forme, sans devoir les convertir en sections efficaces (le taux d'avancement peut néanmoins tout à fait être calculé rigoureusement en remplaçant $k_r(T)$ par $\langle \sigma_r v_{\text{rel}} \rangle$ si la section efficace de réaction est connue et fiable). La constante k_r n'a de sens qu'en conditions de quasi équilibre thermique, aussi, afin d'étendre le champ d'application de la méthode, une correction simple peut être implémentée pour prendre en compte le déséquilibre de la distribution de vitesse et d'énergie des particules [152] :

$$k_r^{\text{corr}} = k_r^{\text{éq}}(T) \frac{\mathcal{N}_{X, Y} F_{\varepsilon > E_a}}{\mathcal{N}_{X, Y}^{\text{éq}}(T) F_{\varepsilon > E_a}(T)}$$

où X et Y sont les réactifs et $F_{\varepsilon > E_a}$ est la fraction de collisions X – Y avec une énergie supérieure au seuil de la réaction. $\mathcal{N}_{X, Y}$ et $F_{\varepsilon > E_a}$ sont évalués au cours de la simulation, cellule par cellule. L'erreur commise avec ce modèle est donc principalement due au fait de négliger l'influence du déséquilibre du point de vue de la variation de la probabilité de réaction avec l'énergie au dessus du seuil.

Ceci étant, les modèles chimiques majoritairement utilisés en DSMC sont ceux qui optent pour une approche basée sur les collisions ; comme nous allons le voir, ils s'inspirent des théories chimiques élémentaires ou sont de nature totalement empirique. La principale source d'erreur est cette fois non pas la procédure de calcul du taux d'avancement mais la donnée de base, c'est-à-dire la section efficace de réaction elle-même.

2.3.1 Modèles génériques

Modèle TCE

Le modèle TCE (*total collision energy*) proposé par Bird [41] est une méthode d'inversion analytique destinée à être associée au modèle de collision VHS/VSS permettant d'estimer la section efficace d'une réaction bimoléculaire $X + Y \rightarrow \text{produits}$, où X et Y sont des atomes ou des molécules quelconques, d'après la valeur de la constante de vitesse $\vec{k}_r(T)$ connue sous la forme d'une loi d'Arrhenius

$$\vec{k}_r = AT^\alpha \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right)$$

On suppose que la section efficace de réaction est donnée par :

$$\sigma_r = p_r(\varepsilon_{\text{coll}}) \sigma_T^{\text{VHS}}(\varepsilon_{\text{trel}}) \quad (2.24)$$

avec la probabilité de réaction p_r fonction uniquement de l'énergie totale disponible dans la collision, c'est-à-dire $\varepsilon_{\text{coll}} \equiv \varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{\text{int}, X} + \varepsilon_{\text{int}, Y}$.

Le taux de réaction à l'équilibre s'écrit⁶ :

$$\dot{\xi}_r^{\text{éq}}(T) = \vec{k}_r(T)n_X n_Y = \mathcal{N}_{X,Y}^{\text{éq}} \int_0^\infty p_r(\varepsilon_{\text{coll}}) f_{\frac{\varepsilon_{\text{coll}}}{k_B T}} \left(\frac{\varepsilon_{\text{coll}}}{k_B T} \right) d\left(\frac{\varepsilon_{\text{coll}}}{k_B T} \right) \quad (2.25)$$

La forme de p_r , choisie de manière à pouvoir résoudre explicitement l'équation précédente, est la suivante :

$$p_r(\varepsilon_{\text{coll}}) = C_{\text{TCE}} \frac{(\varepsilon_{\text{coll}} - E_a)^\psi}{\varepsilon_{\text{coll}}^{\bar{\zeta} + \frac{3}{2} - \omega}} \mathcal{H}(\varepsilon_{\text{coll}} - E_a) \quad (2.26)$$

ω est l'exposant de la loi VHS, $\bar{\zeta}$ est la demi-somme des nombres de degrés de liberté associés aux modes d'énergie interne des partenaires de collision, modélisés comme des modes continus (cf. § 2.2.1), et C_{TCE} et ψ sont des constantes à évaluer pour chaque réaction.

On a alors à l'équilibre :

$$\frac{\mathcal{N}_{X,Y}^{\text{éq}}}{n_X n_Y} \langle p_r \rangle^{\text{éq}}(T) = A' T^{\alpha'} \exp\left(-\frac{E_a}{k_B T}\right) \quad (2.27)$$

où

$$\alpha' = \psi - \bar{\zeta} - \frac{1}{2} \quad (2.28)$$

et

$$A' = C_{\text{TCE}} \epsilon_{X,Y} \frac{2}{\sqrt{\pi}} \frac{\sigma_{\text{ref}}}{T_{\text{ref}}^\alpha} \sqrt{\frac{2k_B T_{\text{ref}}}{m_{i,j}}} \frac{\Gamma(\psi + 1)}{\Gamma(\bar{\zeta} + \frac{5}{2} - \omega)} (k_B T_{\text{ref}})^{\alpha + \omega - 1} \quad (2.29)$$

Il suffit ainsi d'identifier (2.27) à \vec{k}_r pour déterminer la valeur des paramètres C_{TCE} et ψ .

La probabilité de réaction a une allure plausible d'un point de vue physique à condition que

$$0 < \psi < \bar{\zeta} + \frac{3}{2} - \omega \quad (2.30)$$

p_r est dans ce cas nulle au seuil, augmente pour atteindre un maximum, puis décroît comme schématisé sur la figure 2.2. Lorsque $\psi > \bar{\zeta} + \frac{3}{2} - \omega$, la probabilité de réaction est strictement croissante et dépasse 1 au-delà d'une certaine énergie de collision. Elle a malgré tout une allure raisonnable près du seuil et peut éventuellement être exploitée si les vitesses de collision restent modérées. Le cas $\psi < 0$ est par contre inacceptable, puisque p_r tend vers l'infini au seuil de la réaction. Cette contrainte de ψ positif peut s'avérer problématique pour certaines réactions entre espèces ayant peu de degrés de liberté internes et des exposants α très négatifs, par exemple l'ionisation par impact électronique de O, N ou H ([92], [69]).

La formulation du modèle TCE repose sur une représentation continue des modes d'énergie interne, qui donne à la fonction de distribution $f_{\frac{\varepsilon_{\text{coll}}}{k_B T}}$ une forme commode sur le plan mathématique. Une modélisation basée sur des niveaux d'énergie discrets offre cependant un plus grand degré de réalisme, en particulier pour le mode de vibration, et il est souhaitable de pouvoir

6. Précisons que cette relation n'est pas rigoureusement correcte puisqu'elle suppose implicitement que les variables $\varepsilon_{\text{trel}}$ et $\varepsilon_{\text{coll}}$ sont indépendantes, ce qui n'est pas le cas.

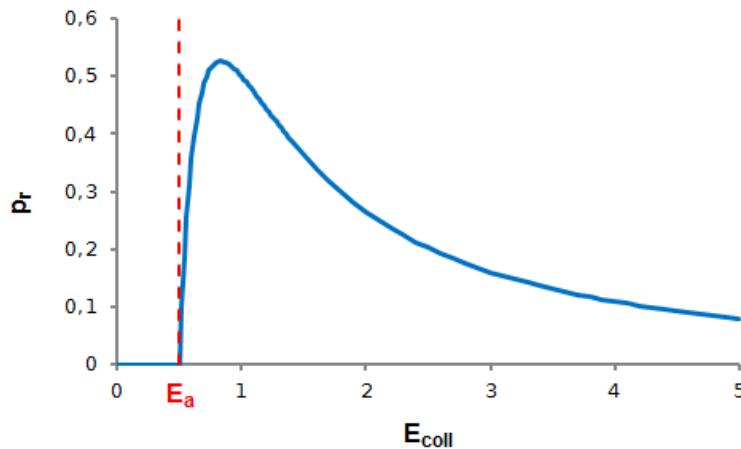


FIGURE 2.2 – Allure typique de la probabilité de réaction du modèle TCE pour $0 < \psi < \bar{\zeta} + \frac{3}{2} - \omega$.

également simuler les processus chimiques lorsque ce type de représentation est adopté. Un équivalent discret du modèle TCE ne pouvant être formulé, en raison des complications mathématiques apportées par les fonctions de distribution discrètes, Gimelshein et al. [140] suggèrent d'employer le modèle TCE tel quel, en laissant l'expression de la probabilité de réaction inchangée, mais en corrigeant empiriquement la valeur des paramètres Arrhenius A et α calculer C_{TCE} et ψ de sorte à retrouver le taux de réaction souhaité.

Le traitement des réactions inverses avec le modèle TCE est loin d'être immédiat. En général, la constante d'équilibre K a une allure complexe et la constante de vitesse inverse \overleftarrow{k} ne peut être représentée convenablement par une loi d'Arrhenius ; la réaction inverse ne se prête donc pas en l'état à une implantation DSMC avec ce modèle. L'une des pratiques les plus répandues consiste à approcher \overleftarrow{k} par une loi d'Arrhenius sur une plage de température adaptée autant que possible à l'écoulement étudiée, pour ensuite y appliquer le TCE. L'inconvénient de cette méthode est évidemment que le rapport $\frac{\overleftarrow{k}}{K}$ dans la simulation dévie toujours plus ou moins de K et l'équilibre chimique n'est pas exact. Boyd [70] montre, pour des réactions courantes comme les processus de Zeldovich, que l'écart peut atteindre un facteur 10 si l'on considère l'intervalle [0 ; 40 000 K].

Une autre approche respectant exactement l'équilibre est proposée par Bird [44]. Pour une réaction inverse $X + Y \leftarrow X' + Y'$, la section efficace est mise sous la forme :

$$\overleftarrow{\sigma} = F(T) \mathcal{H} \left(\varepsilon_{\text{coll}} - \overleftarrow{E}_a \right) \sigma_T (v_{\text{rel}}) \quad (2.31)$$

où F ne dépend que de la température apparente T de la cellule. La vitesse d'avancement de la réaction inverse à l'équilibre est donc :

$$\dot{\xi}_{\text{éq}}(T) = \mathcal{N}_{X', Y'}^{\text{éq}}(T) F(T) \frac{\Gamma \left(\bar{\zeta}_{X', Y'} + \frac{5}{2} - \omega_{X', Y'} ; \frac{\overleftarrow{E}_a}{k_B T} \right)}{\Gamma \left(\bar{\zeta}_{X', Y'} + \frac{5}{2} - \omega_{X', Y'} \right)} \quad (2.32)$$

Le dernier terme représente la fraction de collisions $X' - Y'$ avec $\varepsilon_{\text{coll}} > \overleftarrow{E}_a$. On déduit ensuite de l'égalité $\overleftarrow{\xi}^{\text{éq}}(T) = n_{X'}n_{Y'} \overleftarrow{k}(T)$ (où $\overleftarrow{k}(T) = \frac{\overrightarrow{k}(T)}{K(T)}$) l'expression appropriée pour $F(T)$. L'ennui est ici que la section efficace dépend d'une grandeur moyenne susceptible de fluctuer d'une itération à l'autre et dénuée de sens en situation de déséquilibre thermique.

Boyd [70] détaille une méthode semblable dans laquelle $\overleftarrow{\sigma}$ est aussi fonction de $\varepsilon_{\text{coll}}$. Partant du constat que la constante de vitesse inverse vérifie

$$\overleftarrow{k}(T) = \overrightarrow{k}(T)K(T)^{-1} = (AT^\alpha) \times \left(\exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) K(T)^{-1} \right)$$

$\overleftarrow{\sigma}$ est calculée comme le produit de la section efficace donnée par le modèle TCE en utilisant les paramètres Arrhenius A , α et $E_a = 0$, et d'un terme

$$\exp\left(\frac{E_a}{k_B T}\right) K(T)^{-1}$$

fonction de la température de la cellule.

Le modèle TCE ne spécifie pas les distributions d'énergie des différents modes accessibles aux produits de réaction. A défaut de méthode plus précise, l'énergie totale disponible $\varepsilon'_{\text{coll}} = \varepsilon_{\text{coll}} - \Delta\varepsilon_0$ est généralement répartie aléatoirement entre le mode de translation et les modes internes des particules en appliquant la procédure de redistribution de Larsen-Borgnakke. L'inconvénient de cette approche est qu'elle entraîne une violation du principe de balance détaillée lorsque les réactions directe et inverse sont toutes deux prises en compte dans la simulation, car la distribution d'énergie des particules réagissant dans un sens ne coïncide pas avec la distribution d'énergie des produits formés dans le sens opposé. Le déséquilibre ainsi induit est atténué par les collisions inélastiques, qui sont souvent nettement plus fréquentes que les collisions réactives, et a de ce fait la plupart du temps un impact limité sur l'état du gaz. Toutefois, les perturbations de l'équilibre peuvent être considérables dans les écoulements où les temps caractéristiques de relaxation sont plus grands et comparables aux temps caractéristiques chimiques (par exemple en conditions de combustion à température modérée). Afin de minimiser celles-ci, Sebastião et Alexeenko [314] ont adapté au TCE un stratagème élaboré par Bird [48] pour son modèle QK (voir infra), consistant à tirer au sort l'état vibrationnel des produits de réaction avec une loi de probabilité correspondant à la distribution des états vibrationnels des réactifs pour le processus inverse, à l'équilibre, à la même température que le gaz. Cette distribution est au préalable évaluée numériquement au moyen de simulations de bain thermique.

S'il permet d'accorder aisément à la DSMC les données macroscopiques employées dans les approches « continues » et de retrouver les taux de réaction attendus en conditions de proche équilibre, le modèle TCE ne garantit aucunement que σ_r ressemble même vaguement à la section efficace réelle et l'incertitude sur les taux calculés en situation de déséquilibre est impossible à quantifier. La formulation du modèle ne discrimine pas les différentes formes

d'énergie des partenaires de collision (translation et modes internes), la réaction peut de ce fait très bien avoir lieu avec une vitesse de collision nulle (si l'énergie interne des réactifs est supérieure au seuil), ce qui est irréaliste. En outre, il est impossible de prendre en compte l'éventuel caractère préférentiel d'une réaction. Divers modèles ont été développés dans le but d'améliorer la description des phénomènes chimiques, certains d'entre eux se focalisant sur des types de processus spécifiques. Néanmoins, le modèle TCE est resté *de facto* le modèle dominant, grâce à sa simplicité, son efficacité et son caractère très général [143].

Modèle GCE

Le modèle GCE *generalized collision energy* de Boyd et al. [72] est né à la suite des travaux QCT menés par Bose et Candler ([53], [55]) sur les deux réactions de Zeldovich. L'objectif est de tirer parti des données détaillées fournies par ces calculs et tenter de simuler fidèlement la dépendance du processus AB + X à l'état d'excitation vibrationnelle et rotationnelle de la molécule, sans devoir implanter directement ces données dans le code DSMC.

Le modèle garde le principe de base du TCE, mais les contributions des différents modes internes moléculaires sont séparées et peuvent être contrôlées indépendamment à travers un paramètre ajustable. La forme de la probabilité de réaction est la suivante :

$$p_r(\varepsilon_{\text{trel}}; \varepsilon_{\text{vib}}; \varepsilon_{\text{rot}}) = C_{\text{GCE}} \left(\frac{\varepsilon_{\text{trel}}}{\varepsilon_{\text{coll}}} \right)^{\alpha_{\text{GCE}}} \left(1 - \frac{\varepsilon_{\text{rot}}}{\varepsilon_{\text{coll}}} \right)^{\beta_{\text{GCE}}} \left(\frac{\varepsilon_{\text{vib}}}{\varepsilon_{\text{coll}}} \right)^{\gamma_{\text{GCE}}} \times \frac{(\varepsilon_{\text{coll}} - E_a)^{\psi_{\text{GCE}}}}{\varepsilon_{\text{coll}}^{\bar{\zeta} + \frac{3}{2} - \omega}} \mathcal{H}(\varepsilon_{\text{coll}} - E_a) \quad (2.33)$$

Les paramètres libres α_{GCE} , β_{GCE} et γ_{GCE} sont calibrés empiriquement avec l'aide des données QCT, de façon à reproduire au mieux la dépendance à ε_{vib} et ε_{rot} des sections efficaces de réaction. Les coefficients C_{GCE} et ψ_{GCE} sont déduits comme pour le modèle TCE de la constante de réaction à l'équilibre et sont fonction de la valeur de α_{GCE} , β_{GCE} et γ_{GCE} .

Sur l'exemple de la première réaction de Zeldovich (éq. (1.3)) mis en avant par Boyd et al., on constate que la variation de la section efficace avec l'énergie rotationnelle et l'énergie vibrationnelle peut être imitée convenablement avec le modèle proposé. L'allure des sections efficaces GCE et QCT diffère toutefois nettement, puisque les premières croissent strictement avec v_{rel} tandis que les secondes présentent un maximum et sont décroissantes à haute vitesse. En valeur absolue, un accord satisfaisant n'est obtenu que sur une plage restreinte de vitesse de collision. En outre, le seuil des sections efficaces GCE se décale vers zéro à mesure que l'énergie interne augmente, en contradiction avec les données QCT qui montrent qu'un seuil d'énergie translationnelle non-nul persiste (une vitesse de collision minimale est requise pour franchir la barrière de potentiel). Le modèle GCE partage ainsi avec le modèle TCE le même problème d'incertitude vis-à-vis de la dépendance à la vitesse de collision de la section efficace et par conséquent le même manque de fiabilité sur la vitesse de réaction calculée hors équilibre translationnel.

La plus grande flexibilité du GCE s'accompagne d'une indétermination qui, à moins d'être

levée, ne constitue pas un avantage mais uniquement un facteur d'incertitude additionnel. Les paramètres α_{GCE} , β_{GCE} et γ_{GCE} sont propres à chaque réaction et leur application à tout autre processus est hasardeuse. Dans l'opinion même des auteurs le recours à ce modèle n'est pertinent qu'à condition de disposer de données détaillées (sections efficaces état-par-état QCT ou autres) permettant de déterminer un paramétrage convenable sur la gamme d'énergie de collision la plus importante pour la configuration d'écoulement simulée.

Modèle QK

Le modèle QK *quantum kinetic* [47] est un modèle de nature phénoménologique conçu pour être employé avec une représentation discrète des niveaux d'énergie interne. Il repose sur l'idée que la réaction chimique est pilotée par un mode d'énergie particulier d'un des réactifs et peut être vue comme le résultat d'un processus d'excitation. Le modèle a initialement été imaginé pour simuler les réactions de dissociation et d'échange, provoquées par la rupture d'une liaison moléculaire, qui sont supposées être influencées principalement par l'énergie vibrationnelle. Liechty et Lewis [230] ont adapté le concept afin de traiter les processus d'ionisation et d'échange de charge, le mode électronique étant alors supposé contrôler les réactions. Nous ne présenterons ici que le modèle original pour la dissociation et l'échange.

Lors d'une collision entre une molécule et une autre particule, la condition de dissociation est vérifiée avant toute redistribution de l'énergie. On estime que la réaction a lieu immédiatement si l'énergie $E_{\text{coll}} \equiv \varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{\text{vib}}$ disponible est supérieure à la limite de dissociation E_d .

Pour ce qui est des processus d'échange, l'expression de la probabilité de réaction est inspirée des fonctions de distribution des états vibrationnels discrets utilisées dans l'algorithme de Larsen-Borgnakke pour les échanges vibration – translation. La molécule est représentée par un oscillateur harmonique, bien que le modèle QK ne soit pas restreint *a priori* à un modèle d'oscillateur particulier. On a alors :

$$p_r(E_{\text{coll}}) = \mathcal{H}(E_{\text{coll}} - E_a) \left(1 - \frac{E_a}{E_{\text{coll}}}\right)^{\frac{3}{2}-\omega} \sum_{i=0}^{i^+} \left(1 - i \frac{k_B \theta_{\text{vib}}}{E_{\text{coll}}}\right)^{\omega - \frac{3}{2}} \quad (2.34)$$

où θ_{vib} est la température caractéristique de l'oscillateur (dont le niveau vibrationnel maximal est i_{\max}), $i^+ = \left\lfloor \frac{E_{\text{coll}}}{k_B \theta_{\text{vib}}} \right\rfloor$ et E_a est le seuil de la réaction. Dans les versions plus anciennes du modèle, le terme $\frac{E_a}{E_{\text{coll}}}$ est remplacé par $i^* \frac{k_B \theta_{\text{vib}}}{E_{\text{coll}}}$ avec $i^* = \left\lfloor \frac{E_a}{k_B \theta_{\text{vib}}} \right\rfloor + 1$ ou encore $i^* = \left\lceil \frac{E_a}{k_B \theta_{\text{vib}}} \right\rceil + i_{\text{corr}}$ (où $i_{\text{corr}} \in \mathbb{N}$ est un paramètre correctif modifiable), ce qui revient à considérer que la probabilité de réaction est la probabilité que la molécule se trouve sur le niveau i^* à l'issue d'une procédure de redistribution de Larsen-Borgnakke. Gallis et al. [133] ont aussi suggéré une variante dans laquelle la réaction a lieu si le niveau vibrationnel i' post-redistribution est compris entre i^* et i_{\max} .

Le modèle QK ne comporte aucun paramètre ajustable et n'emploie aucune donnée macroscopique (constante de vitesse ou autre). Le taux de réaction est entièrement déterminé par l'énergie de seuil de la réaction et par les caractéristiques vibrationnelles de la molécule se décomposant (répartition des niveaux et énergie de dissociation). Les taux de dissociation obtenus à l'équilibre sont pourtant en bon accord avec les données de référence issues de la littérature [132] [133]. En revanche, les prédictions pour les réactions d'échange sont moins satisfaisantes. Les valeurs des énergies d'activation E_a dans les sens direct et inverse doivent dans la majorité des cas être altérées afin de retrouver des valeurs correctes des taux de réaction direct et inverse, comme l'explique Bird [47], qui préconise une correction variable fonction de la température. Ce travail d'ajustement manuel, sans fondement physique, doit être réitéré spécifiquement pour chaque réaction chimique, ce qui limite fortement l'applicabilité du modèle.

Pour assurer le maintien de l'équilibre, Bird [48] recommande de sélectionner le niveau vibrationnel post-réaction des molécules en s'appuyant sur la distribution des niveaux des molécules réagissant dans le processus inverse, qui avec le modèle QK a une forme explicite aussi bien pour la réaction de dissociation que pour celle d'échange.

2.3.2 Modèles dédiés à la dissociation et à la réassocation

Dissociation

Les deux modèles génériques communément employés en DSMC, les modèles TCE et QK, souffrent d'un même défaut : ils sont incapables de retranscrire le caractère préférentiel de la dissociation vis-à-vis du mode vibrationnel et pour cette raison ne permettent pas de simuler avec précision le couplage dissociation – vibration, qui est l'un des phénomènes thermochimiques les plus importants dans les écoulements hypersoniques. Les modes de vibration et de translation étant interchangeables dans l'expression des probabilités de réaction, la variation de la section efficace avec l'état vibrationnel de la molécule est sérieusement minimisée ([360], [197]) : celle-ci suit l'évolution de l'énergie $E_{\text{vib}}(v)$ et augmente de moins en moins rapidement avec v à mesure que l'on s'approche de la limite de dissociation, comme le montre la figure 2.3, alors que les calculs de dynamique moléculaire indiquent qu'elle a au contraire tendance à s'accroître de plus en plus vite. Ceci conduit à une sous-estimation du taux de dissociation en conditions vibrationnellement froides ($T_{\text{vib}} < T_{\text{tr}}$) et à une surestimation en conditions chaudes ($T_{\text{vib}} > T_{\text{tr}}$). Cette déficience des modèles TCE et QK a motivé l'introduction de plusieurs modèles empiriques consacrés à la dissociation, se focalisant principalement sur l'influence du mode vibrationnel.

Le modèle VFD *vibrationally favored dissociation* de Haas et Boyd [157] est une extension du modèle TCE rompant la symétrie de la section efficace par rapport aux différentes formes d'énergie interne pour accentuer la dépendance du taux de dissociation à l'énergie vibrationnelle. La probabilité de réaction se voit greffer un terme impliquant exclusivement l'énergie

Figure masquée pour cause de droit d'auteur.

FIGURE 2.3 – Comparaison des taux de dissociation $k_{N_2+N \rightarrow 3N}(T; v)$ obtenus avec les modèles TCE et QK et à partir de données QCT pour différents niveaux vibrationnels v . Extrait de Wysong et Gimelshein [357].

vibrationnelle ε_{vib} de la molécule dissociée :

$$p_d(\varepsilon_{\text{trel}}; \varepsilon_{\text{vib}}) = C_{\text{VFD}} \frac{(\varepsilon_{\text{coll}} - E_d)^{\psi}}{\varepsilon_{\text{coll}}^{\zeta + \frac{3}{2} - \omega}} \varepsilon_{\text{vib}}^{\phi} \mathcal{H}(\varepsilon_{\text{coll}} - E_d) \quad (2.35)$$

$\varepsilon_{\text{coll}}$ est définie de la même façon que pour le modèle TCE. Le paramètre ϕ qui contrôle l'efficacité du mode vibrationnel est ajusté empiriquement. La constante C_{VFD} est obtenue comme pour le modèle TCE en comparant le taux de dissociation à l'équilibre aux données de référence. La principale faiblesse du modèle est que la probabilité tend vers zéro quand ε_{vib} tend vers zéro ; la probabilité de dissociation des premiers niveaux vibrationnels est de ce fait fortement sous-estimée.

Koura [206] a combiné le modèle de la ligne des centres, qui considère que la réaction a lieu lorsque l'énergie cinétique radiale franchit le seuil E_a au cours de la collision, avec la section efficace VSS et un facteur de majoration vibrationnelle exponentiel, pour créer le modèle WVB *weak vibrational bias*. La section efficace de dissociation est :

$$\sigma_d(\varepsilon_{\text{trel}}; \varepsilon_{\text{coll}}; \varepsilon_{\text{vib}}) = \eta \frac{\varepsilon_{\text{coll}} - E_d}{\varepsilon_{\text{coll}} - \varepsilon_{\text{vib}}} \exp\left(\lambda_d \frac{\varepsilon_{\text{vib}} - E_d}{E_d}\right) \mathcal{H}(\varepsilon_{\text{coll}} - E_d) \sigma_{\text{VHS}} \quad (2.36)$$

L'énergie de collision est ici $\varepsilon_{\text{coll}} \equiv \varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{\text{vib}}$ où ε_{vib} est l'énergie vibrationnelle de la molécule dissociée. Le coefficient λ_d commande le degré de préférence de la réaction pour l'énergie vibrationnelle tandis que le facteur d'échelle η permet d'ajuster le taux global.

Wadsworth et Wysong [351] ont proposé une variante du modèle, baptisée WWVBr, tenant compte de l'énergie de rotation ε_{rot} de la molécule dissociée. La section efficace est donnée par l'expression (2.36) avec l'énergie de collision redéfinie par $\varepsilon_{\text{coll}} \equiv \varepsilon_{\text{trel}} + \varepsilon_{\text{vib}} + \varepsilon_{\text{rot}}$. Comme l'ont

mis en évidence Wysong et Gimelshein ([357], [358]), un très bon accord avec les taux de dissociation état-par-état QCT peut être obtenu avec ce modèle. Dans certains cas, le calibrage des paramètres amène $\eta > 1$; la section efficace de dissociation depuis les hauts niveaux vibrationnels est alors supérieure à la section efficace VSS. Cette situation résulte du fait que la loi de déviation simplifiée des modèles VHS et VSS est plus « raide » que nature et que la fréquence de collision (déterminée par la valeur de la section efficace totale) requise pour reproduire les propriétés de transport du gaz est par conséquent relativement petite et n'est pas compatible avec la fréquence des événements réactifs. Ce problème se pose également lorsqu'on souhaite utiliser des données (QCT ou autres) calculées avec un potentiel réaliste pour simuler les processus inélastiques et a déjà été évoqué au paragraphe 2.2.2. La définition de la section efficace totale dans l'algorithme de collision doit alors être revue pour pouvoir implanter le modèle dans un code DSMC, ce qui risque d'affecter les propriétés de transport. Cette difficulté constitue peut-être l'une des raisons pour lesquelles l'usage du modèle WVB ne s'est pas répandu davantage, en dépit de son réalisme accru.

Le modèle KSS *Kuznetsov state specific* de Bondar et al. [51] reprend l'idée d'inversion constante de vitesse → section efficace et se propose de constituer un jeu complet de sections efficaces de dissociation état-par-état vibrationnelles en partant d'une constante de dissociation bitempérature $k(T_{\text{tr}} ; T_{\text{vib}})$ de référence. Le modèle bitempérature retenu est celui de Kuznetsov et la molécule est représentée par un oscillateur de Morse. Contrairement au cas du modèle TCE, une solution explicite ne peut être trouvée, l'inversion est donc opérée de manière numérique, en choisissant une forme de section efficace *a priori* et en faisant appel à une technique de régularisation pour faciliter la résolution de ce problème mal posé. Les sections efficaces ainsi obtenues ont été appliquées par Wysong et al. [359] à la simulation des ondes de choc dans l'oxygène étudiées expérimentalement par Ibraguimova et al. [176].

Parallèlement au développement de ces modèles empiriques, plusieurs auteurs ont examiné la possibilité d'implémenter le modèle théorique de Macheret en DSMC. Les premiers d'entre eux, Boyd [68] et Wadsworth et Wysong [351], ont directement mis en œuvre les probabilités de réaction établies par Macheret et al. [252], fonction de $\varepsilon_{\text{trel}}$, ε_{vib} et ε_{rot} . Boyd en adopte une version simplifiée tandis que Wadsworth et Wysong considèrent les équations complètes. Dans les deux cas, la probabilité est multipliée par une constante de calibration afin de pouvoir ajuster la valeur absolue de la section efficace par comparaison aux constantes de vitesse disponibles. Pour les collisions avec un partenaire moléculaire, les probabilités ayant une forme très complexe, le choix est fait dans les deux études d'employer les expressions dérivées pour les collisions atome-molécule.

L'un des avantages du modèle de Macheret est qu'il prend en compte approximativement la contribution du mode de rotation de la molécule par le biais d'un abaissement du seuil de réaction, avec un terme intégrant l'effet de distorsion centrifuge. La dépendance de p_d à l'énergie rotationnelle apparaît mieux retranscrite par ce modèle que par les modèles DSMC

empiriques, qui se polarisent sur le mode de vibration [351]. Cependant, le modèle pâtit de l'extrême complexité des probabilités et des problèmes numériques associés à ces dernières, qui dépassent allègrement 1 à haute vitesse de collision et de surcroit tendent vers l'infini pour certaines valeurs de l'énergie vibrationnelle. Luo et al. [249] [247] ont récemment mis au point et évalué une nouvelle méthode permettant d'exploiter le modèle tout en évitant ces difficultés⁷. L'idée est d'employer la condition $\varepsilon_{\text{trel}} \geq F$ comme critère de dissociation, où F est le seuil d'énergie cinétique effectif prédit par le modèle, fonction de ε_{vib} , de ε_{rot} , de l'orientation des partenaires de collision et de l'angle de phase vibrationnel de la molécule, plutôt que les probabilités moyennes théoriques, qui découlent de l'expression de F mais sont obtenues au prix d'approximations mathématiques s'avérant problématiques. Les paramètres géométriques et l'angle de phase sont pour ce faire sélectionnés aléatoirement à chaque collision. Le modèle de Macheret profitera peut-être d'un regain d'intérêt à la faveur de cette implémentation facilitée.

Quel que soit le modèle de section efficace adopté, une fois que la dissociation a lieu, la vitesse post-collision des particules est calculée, en suivant généralement une procédure en deux étapes assurant la conservation de la quantité de mouvement et de l'énergie. La collision entre la molécule AB et le partenaire X laisse la molécule dans un état transitoire $(AB)^\dagger$, que l'on peut se figurer comme un complexe instable ou une paire d'atomes orbitant l'un autour de l'autre pendant une courte durée. Les vitesses de $(AB)^\dagger$ et de X sont calculées de manière habituelle avec le modèle de diffusion VHS/VSS. Une partie de l'énergie disponible est attribuée au complexe et la norme de la vitesse relative $v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X} = \left(2 \varepsilon_{\text{trel}, (AB)^\dagger, X} / m_{AB, X} \right)^{1/2}$ est déduite de l'énergie restante, de sorte que $\varepsilon_{\text{trel}, (AB)^\dagger, X} + \varepsilon_{(AB)^\dagger} = \varepsilon_{\text{trel}, AB, X} + \varepsilon_{\text{int}, AB} - E_d$; la méthode de partage est arbitraire et varie selon les auteurs. Le complexe se décompose ensuite en deux atomes A et B. La vitesse des fragments est déduite de celle de $(AB)^\dagger$, qui devient la vitesse barycentrique, et de la vitesse relative $v_{\text{rel}, A, B}$, en appliquant de nouveau les relations (1.28). La norme de la vitesse relative est déterminée par l'énergie assignée au complexe : $v_{\text{rel}, A, B} = \left(2 \varepsilon_{(AB)^\dagger} / m_{A, B} \right)^{1/2}$. La direction de $v_{\text{rel}, A, B}$ est choisie aléatoirement, avec par défaut une probabilité uniforme sur \mathbb{S} .

Réassocation

Les algorithmes de collision intégrés à la DSMC sont conçus pour des collisions binaires, qui sont les événements les plus fréquents dans un gaz dilué et sont entièrement caractérisés par les sections efficaces et les lois de déviation associés. Nous avions évoqué au chapitre précédent la difficulté d'une description microscopique des collisions impliquant trois corps. La prise en compte des processus tri-moléculaires, comme les réactions de réassocation, dans une méthode particulière reste problématique. Ces réactions ont souvent un taux d'avancement très faible dans les écoulements hypersoniques de basse densité et sont donc fréquemment négligés, bien que le fait d'inclure seule la réaction de dissociation empêche le gaz d'atteindre l'équilibre chi-

7. Luo et al. discutent par ailleurs des possibilités d'utiliser des modèles de collision moins raides que les modèles VHS/VSS pour résoudre les problèmes d'incohérence entre section efficace totale et section efficace de réaction.

mique. Quelques modèles ont tout de même été proposés afin de permettre la simulation des écoulements en régime de réassocation ou la relaxation complète d'un gaz jusqu'à l'équilibre.

Les constantes de vitesse de réassocation maxwelliennes $\overleftarrow{k}_d(T)$ peuvent toujours être calculées grâce à la loi d'action de masse. Ces constantes peuvent être employées directement dans une approche « macroscopique » de type MCM [151] pour calculer le taux de réassocation d'après la valeur de la température de cellule. Cette approche n'est bien sûr acceptable qu'en situation de faible déséquilibre translationnel, mais peut être intéressante dans certaines configurations, par exemple en aval d'un front de choc dans des conditions où la relaxation chimique est assez lente en regard de la relaxation translationnelle.

Plusieurs modèles phénoménologiques simples permettant de retrouver au niveau macroscopique les taux de réassocation attendus à l'équilibre thermique ont été élaborés pour les approches DSMC traditionnelles, dans lesquelles les réactions chimiques sont simulées directement à travers les collisions.

La méthode de Bird (voir par exemple [47]) est analogue à celle exposée plus haut pour calculer les réactions bimoléculaires inverses avec le modèle TCE. Lors d'une collision entre deux atomes A et B, un test aléatoire est réalisé pour décider si une molécule AB doit être formée ou si une collision binaire normale a lieu. La réassocation est acceptée avec une probabilité $p_r = nS$ où S , noté selon les sources F [44] ou V_{coll} [47], est un « volume de collision » à trois corps mis sous la forme $S = aT^b$ et ajusté de manière à approcher au mieux le taux de réassocation $\overleftarrow{k}_d(T)$ déduit de $\overrightarrow{k}_d(T)$ et de K_d , sur la plage de température pertinente pour la configuration d'écoulement étudiée. La température T qui apparaît ici est une température moyenne locale évaluée dans la cellule au cours de la simulation. Pour éviter le recours à une grandeur statistique mal définie en présence d'un déséquilibre translationnel, Bird suggère, lorsque les valeurs des paramètres b et $\omega_{A,B}$ le permettent ($b > \omega_{A,B} - \frac{5}{2}$), d'employer à la place de T une « température de collision » microscopique fonction de la vitesse de collision v_{rel}

$$T_{\text{coll}} \equiv \frac{\varepsilon_{\text{trel}}}{k_B} \left(\frac{5}{2} - \omega \right)^{-1}$$

les valeurs des constantes a et b devant alors être réajustées. Si la réassocation est acceptée, une particule faisant office de troisième corps est tirée au sort dans la cellule pour compléter la collision : d'abord, la vitesse initiale de la molécule AB nouvellement formée est calculée comme la vitesse barycentrique de A et B, puis les vitesses finales de AB et du partenaire X sélectionné sont calculées comme pour une collision binaire avec la loi de déviation VHS ou VSS, avec l'énergie cinétique relative post-collision $\varepsilon'_{\text{trel}, AB, X} = \varepsilon_{\text{trel}, A, B} + \varepsilon_{\text{trel}, AB, X} + E_d - \varepsilon'_{\text{int}, AB}$.

Boyd [65] a formulé une variante de ce modèle dans laquelle la probabilité de réassocation p_r ne fait pas intervenir de grandeur macroscopique mais dépend de l'état des atomes A, B et du troisième corps X choisi aléatoirement dans la cellule. Elle est exprimée en fonction de l'énergie totale de collision E_{coll} définie comme la somme de l'énergie cinétique relative entre

A et B, de l'énergie cinétique relative entre X et le centre de masse des deux atomes, et de l'énergie interne de X qui est associée à ζ degrés de liberté :

$$p_r(E_{\text{coll}}) = n \zeta E_{\text{coll}}^\psi$$

Les paramètres ζ et ψ sont déterminés en identifiant le taux volumique de réassocation moyen à l'équilibre résultant de ce modèle

$$n_A n_B \langle \sigma_{T, A, B}^{\text{VHS}} v_{\text{rel}, A, B} \rangle^{\text{éq}}(T) \int_0^\infty p_r(E_{\text{coll}}) f_{E_{\text{coll}}}(E_{\text{coll}}) dE_{\text{coll}}$$

au taux de réassocation d'équilibre « cible » $\overleftarrow{k}_d(T) n_A n_B$, où la constante de vitesse $\overleftarrow{k}_d = \overrightarrow{k}_d / K_d$ est prescrite sous la forme aT^b .

Gimelshein et Wysong [142] ont présenté un modèle similaire, à l'origine pensé pour compléter le modèle WVBr mais en réalité applicable à n'importe quel modèle de dissociation. La probabilité de réassocation est ici fonction uniquement de la vitesse de collision v_{rel} entre les deux atomes A et B :

$$p_r(v_{\text{rel}}) = n \Phi v_{\text{rel}}^\Psi$$

La constante de dissociation $\overrightarrow{k}_d(T)$ du modèle WVBr (pour laquelle il n'existe pas d'expression explicite) est approchée par une loi d'Arrhenius⁸, de sorte que la constante de réassocation $\overleftarrow{k}_d = \overrightarrow{k}_d / K_d$ se présente sous la forme aT^b . Les constantes Φ et Ψ sont là encore trouvées par identification du taux volumique de réassocation à l'équilibre

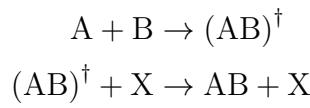
$$n_A n_B \int_0^\infty p_r(v_{\text{rel}}) \sigma_{T, A, B}^{\text{VHS}} v_{\text{rel}} f_{v_{\text{rel}, A, B}}(v_{\text{rel}}) dv_{\text{rel}}$$

au taux souhaité $\overleftarrow{k}_d(T) n_A n_B n$. D'autre part, afin que les réactions de dissociation/réassocation ne perturbent pas l'équilibre du gaz en biaisant la répartition d'énergie entre les différents modes et niveaux, une procédure imposant la balance détaillée en jouant sur l'énergie interne des molécules réassociées est mise sur pied (pour des modes de vibration et de rotation discrets). L'approche est purement numérique et très pragmatique : lors d'une réassocation, l'état ro-vibrationnel à attribuer à la molécule est sélectionné dans une liste des états rovibrationnels des molécules dernièrement dissociées, conservés en mémoire au cours de la simulation. Deux tableaux circulaires (un pour les états vibrationnels, un pour les états rotationnels) sont pour ce faire associés à chaque cellule. Une taille de tableau (tampon) de l'ordre de 5 à 10 est d'après les auteurs suffisante. Cette technique permet, quelle que soit la dépendance rovibrationnelle des sections efficaces de dissociation, le maintien des distributions vibrationnelle et rotationnelle correctes à l'équilibre, sans qu'il soit nécessaire d'établir au préalable les distributions pré-dissociation, comme dans les méthodes apparentées de Bird [48] et Sebastião et Alexeenko [314] décrites plus tôt.

⁸. Ce qui d'après les auteurs peut être fait avec une bonne précision (à 5% près sur l'intervalle [3000 K ; 20000 K])

L'une des seules tentatives de modélisation plausible du mécanisme collisionnel de réassocation est due à Koura [206].

Si l'on met de côté les collisions véritablement ternaires dans lesquelles les trois partenaires entrent en interaction simultanément, qui sont relativement rares, il est possible de décomposer le processus tri-moléculaire de réassocation en une succession de deux étapes binaires [320]. La première est la formation d'un complexe instable $(AB)^\dagger$ suite à la rencontre de deux atomes A et B, qui vont interagir pendant un temps significatif. La seconde est une collision entre le complexe $(AB)^\dagger$ et le troisième corps X, qui va stabiliser la paire $(AB)^\dagger$ en lui soustrayant de l'énergie, laquelle se change alors en molécule AB. La réassocation a lieu si la seconde étape intervient avant que le complexe $(AB)^\dagger$ ne se fragmente spontanément pour redonner deux atomes A et B :



Koura s'est appuyé sur ce schéma pour élaborer son modèle TSBC (*two-step binary collision*). La mise en œuvre de ce modèle nécessite de disposer d'un jeu de sections efficaces état-par-état pour les processus de dissociation.

L'étape de stabilisation qui laisse le complexe $(AB)^\dagger$ sur un état lié moléculaire i est vue comme le processus inverse de l'excitation vers l'état dissociatif $i \rightarrow (AB)^\dagger$. La section efficace de stabilisation $\sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow i}$ est donc déduite de celle de dissociation depuis l'état i , $\sigma_{i \rightarrow (AB)^\dagger} = \sigma_{d,i}$, en appliquant la relation de micro-réversibilité. Le taux de réassocation, assimilé au taux de stabilisation global, est :

$$\overleftarrow{\xi}_d = n_{(AB)^\dagger} n_X \sum_i \left\langle \sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow i} v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X} \right\rangle$$

On fait l'hypothèse que les processus de formation et de décomposition spontanée des complexes $(AB)^\dagger$ sont très rapides et en équilibre l'un avec l'autre, de sorte que :

$$\dot{n}_{(AB)^\dagger} \approx \varepsilon_{A,B} n_A n_B \left\langle \sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} v_{\text{rel}, A,B} \right\rangle - \frac{1}{\tau_{(AB)^\dagger}} n_{(AB)^\dagger} \approx 0$$

La densité de complexes est donc :

$$n_{(AB)^\dagger} = \tau_{(AB)^\dagger} \varepsilon_{A,B} n_A n_B \left\langle \sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} v_{\text{rel}, A,B} \right\rangle$$

où $\sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} (v_{\text{rel}, A,B})$ est la section efficace de formation du complexe et $\tau_{(AB)^\dagger}$ sa durée de vie (supposée constante). La constante de vitesse de réassocation à l'équilibre s'écrit alors :

$$\overleftarrow{k}_d = \frac{1}{n_A n_B n_X} \overleftarrow{\xi}_d^{\text{éq}} = \tau_{(AB)^\dagger} \varepsilon_{A,B} \left\langle \sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} v_{\text{rel}, A,B} \right\rangle^{\text{éq}} \sum_i \left\langle \sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow i} v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X} \right\rangle^{\text{éq}}$$

La constante de vitesse de dissociation est bien sûr :

$$\overrightarrow{k}_d = \sum_i x_i \langle \sigma_{d,i} v_{\text{rel}, AB, X} \rangle$$

Pour déterminer la section efficace de formation $\sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger}$, on identifie le rapport $\frac{\overrightarrow{k}_d}{\overleftarrow{k}_d}$ à la constante d'équilibre K_d . En tirant parti de la relation qui unit $\sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow i}$ et $\sigma_{d,i}$, on obtient l'équation suivante :

$$\tau_{(AB)^\dagger} \varepsilon_{A, B} \left\langle \sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} v_{\text{rel}, A, B} \right\rangle^{\text{éq}} = \frac{1}{K_d Z_{\text{vib}, AB}} e^{-\frac{E_d}{k_B T}}$$

En supposant que la fonction de partition rotationnelle est $Z_{\text{rot}, AB} = \frac{k_B T}{2B}$ et en approchant le terme électronique $\frac{Z_{\text{él}, A} Z_{\text{él}, B}}{Z_{\text{él}, AB}}$ par une constante indépendante de la température, on est en mesure d'inverser l'équation précédente et d'établir l'expression de la section efficace $\sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger}$:

$$\sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} (\varepsilon_{\text{trel}, A, B}) \propto \tau_{(AB)^\dagger}^{-1} \varepsilon_{\text{trel}, A, B}^{-1}$$

Lors de la phase de collision, on sélectionne

$$N_{(AB)^\dagger} \Big|_{\max} N_X \frac{F_N \Delta t}{\mathcal{V}} \sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow AB} v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X} \Big|_{\max} \quad (2.37)$$

paires de particules (A ; B) candidates à la réassocation, avec

$$N_{(AB)^\dagger} \Big|_{\max} = \varepsilon_{A, B} N_A N_B \frac{F_N}{\mathcal{V}} \tau_{(AB)^\dagger} \sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} v_{\text{rel}, A, B} \Big|_{\max} \quad (2.38)$$

où $\sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow AB} = \sum_i \sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow i}$ et $q|_{\max}$ désigne un majorant de la variable q . Pour chaque paire testée, un troisième corps X est tiré au sort et la réaction est acceptée avec la probabilité :

$$p_r = \frac{\sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} (v_{\text{rel}, A, B}) v_{\text{rel}, A, B}}{\sigma_{A+B \rightarrow (AB)^\dagger} v_{\text{rel}, A, B} \Big|_{\max}} \times \frac{\sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow AB} (v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X}) v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X}}{\sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow AB} v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X} \Big|_{\max}} \quad (2.39)$$

L'état interne de la molécule formée est ensuite choisi au hasard, avec pour chaque état i une probabilité

$$\frac{\sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow i} (v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X}) v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X}}{\sigma_{(AB)^\dagger \rightarrow AB} (v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X}) v_{\text{rel}, (AB)^\dagger, X}}$$

Pan et al. [279] ont il y a peu suivi la méthode de Koura pour construire un ensemble de sections efficaces de réassocation cohérent avec un jeu de sections efficaces de dissociation état-par-état provenant d'une base de donnée QCT (cf. paragraphe suivant).

2.3.3 Mise en œuvre de données état-par-état

Comme pour les processus inélastiques, les sections efficaces de réaction dérivées de calculs de trajectoire peuvent être implantées directement dans les codes DSMC pour simuler le plus fidèlement possible les processus chimiques hors équilibre thermique et leur interaction avec les modes internes. Il est ici aussi crucial de se conformer au principe de micro-réversibilité.

Les exemples d'études mettant en pratique cette stratégie sont peu nombreux et à notre connaissance se rapportent presque exclusivement aux réactions de dissociation.

Les premiers travaux publiés ont été consacrés à l'azote. Le mécanisme état-par-état vibrationnel de Bruno et al. [79], mis au point pour simuler la dynamique thermochimique en aval d'une onde de choc 1D, s'appuyait sur les sections efficaces vibrationnelles QCT d'Esposito et Capitelli [124] pour décrire les dissociations $N_2 - N$, les dissociations résultant d'une collision $N_2 - N_2$ étant quant à elles prises en compte par le biais du modèle de *ladder-climbing*. Ces sections efficaces *vibrationnelles* sont des sections moyennées par rapport à l'état rotationnel de la molécule, avec une distribution de Boltzmann de température fixée. Li et al. [229] ont simulé l'écoulement 2D axisymétrique autour d'un corps émoussé en utilisant des sections efficaces de dissociation QCT calculées sur la PES de Jaffe et al. [182] pour $N_2 - N$ et sur la PES créée par Parsons et al. [295] à partir des données *ab initio* de Paukku et al. pour $N_2 - N_2$. Les collisions inélastiques sont traitées de manière conventionnelle avec l'approche de Larsen-Borgnakke. Kim et Boyd [197], en plus d'implanter l'ensemble des transitions rovibrationnelles de la base de données $N_2 - N$ de Jaffe et al. [182], ont intégré dans leur outil DSMC la totalité des sections efficaces de dissociation, dans le but de simuler en détail le couplage avec les processus d'excitation dans des cas-tests de relaxation 0D isotherme. L'approche état-par-état est également confrontée aux modèles TCE et QK sur une configuration bidimensionnelle d'écoulement autour d'un cylindre, en ignorant les collisions inélastiques et réactives $N_2 - N_2$. Les taux de dissociation $N_2 - N$ de Jaffe et al. ont aussi été incorporés dans le modèle rovibrationnel réduit de Torres et al. [339], évalué sur un cas de relaxation 0D adiabatique dans des conditions mimant le passage d'une onde de choc. Pour terminer, Mankodi et al. [258] ont récemment calculé des sections efficaces de dissociation $N_2 - N_2$ sur la PES de Paukku et al. en vue de simuler l'écoulement hypersonique autour d'un cylindre en régime transitionnel. Un nombre restreint de combinaison d'états vibrationnels et rotationnels sont considérés dans l'étude QCT ; les auteurs s'en remettent à une interpolation sur v et J afin d'obtenir des données couvrant l'ensemble des niveaux rovibrationnels possibles.

En ce qui concerne l'oxygène, Sebastião et al. [315] ont adopté les sections efficaces vibrationnelles de dissociation $O_2 - O$ QCT de Kulakhmetov et al. [211] pour composer un modèle DSMC prenant en compte à la fois les collisions atome – molécule et molécule – molécule. Ces sections efficaces sont associées aux données QCT des mêmes auteurs concernant les processus VT. La méthode de Larsen-Borgnakke et un modèle TCE modifié sont adoptés pour les collisions $O_2 - O_2$. Le modèle est mis à l'épreuve au moyen de simulations 1D d'ondes de choc par comparaison aux mesures de température translationnelle et vibrationnelle et de densité d'oxygène atomique d'Ibraguimova et al. [176]. Pan et al. [279] ont de leur côté opté pour les sections

efficaces de dissociation QCT d'Esposito et al. [123] (la même source que pour les processus VT) afin de construire leur modèle état-par-état vibrationnel O₂ – O, décrivant uniquement les collisions atome – molécule. Celui-ci a la particularité d'être le seul de ce genre rapporté dans la littérature incluant les réactions de réassocation.

2.3.4 Le problème des espèces traces

Ainsi que nous l'avions expliqué à l'occasion de notre discussion de la description état-par-état des modes internes (§ 2.2.2), la simulation des espèces présentes en faible proportion et des processus rares avec la méthode DSMC standard est extrêmement délicate, car ceux-ci sont statistiquement très mal représentés, une partie infime des ressources de calcul mobilisées leur étant dévolue. Les espèces traces exercent généralement une influence limitée sur les propriétés globales de l'écoulement (grandeurs macroscopiques, coefficients aérodynamiques...). Cependant, il est possible dans certaines configurations particulières que les événements peu probables ayant lieu en un point donné dans l'espace ou dans le temps aient des répercussions significatives sur une partie de l'écoulement aval ou à un instant ultérieur. C'est notamment le cas lorsqu'un mécanisme d'avalanche est initié par une réaction, comme l'ionisation par impact électronique, le porteur de chaîne passant peu à peu du statut d'espèce minoritaire à celui d'espèce majoritaire jouant un rôle déterminant sur l'évolution du gaz. Dans la simulation, en raison du nombre réduit de particules simulées et de sa faible probabilité, la réaction se produira très rarement ; elle peut même ne jamais avoir lieu. L'avalanche ne s'amorcera ou ne se propagera donc pas et les résultats du calcul s'en trouveront faussés.

Les différentes stratégies déployées pour faciliter le traitement des espèces traces comprennent les techniques de pondération spécifique et les approches déterministes mésoscopiques, présentées ci-dessous, ainsi que les méthodes découpées de recouvrement, que nous aborderons au chapitre 4.

Méthodes de pondération

La technique de pondération par espèce vise à équilibrer le nombre de particules représentant les différentes espèces chimiques afin d'obtenir un niveau de résolution homogène en attribuant à chaque espèce un poids relatif w_s distinct, de sorte qu'une particule simulée d'espèce s représente $w_s F_N$ particules réelles du gaz. Le poids associé aux espèces traces est inférieur à celui des espèces majoritaires, ce qui a pour effet d'augmenter le nombre de particules représentant des traces sans accroître celui des particules correspondant à des espèces majoritaires. La difficulté majeure de ce type d'approche est la gestion des collisions entre particules de poids différents : celles-ci requièrent un traitement approprié puisque une collision simulée représente au plus $w^- F_N$ événements réels (où w^- est le poids le plus faible) et seule une fraction $\frac{w^-}{w^+}$ des particules réelles représentées par la particule de poids fort (w^+) prennent alors effectivement part à la collision. Le calcul des propriétés post-collision de cette particule doit donc être révisé. Deux méthodes différentes proposées par Bird et Boyd sont en usage dans la communauté DSMC :

- Dans le modèle de Bird [40], les propriétés (vitesse, etc.) de la particule de poids dominant ne sont modifiées à l'issue de la collision qu'avec une probabilité $\frac{w^-}{w^+}$, les propriétés de la particule de plus petit poids étant quant à elles toujours mises à jour. La masse, la quantité de mouvement et l'énergie ne sont donc pas conservées à chaque collision mais seulement « en moyenne ».
- Dans le modèle CSW (*Conservative Weighting Scheme*) de Boyd [67], une technique de scission – fusion est mise en œuvre de manière à conserver la masse et la quantité de mouvement à chaque collision. La particule de poids fort P est scindée en deux sous-particules P'_1 et P'_2 de poids w^- et $w^+ - w^-$ et de propriétés identiques à P . La collision avec la particule de poids faible Q est ensuite calculée en prenant pour partenaire P'_1 (de même poids que Q) à la place de P . Les propriétés post-collision sont assignées de manière habituelle à P'_1 et Q . Pour finir, les deux sous-particules P'_1 et P'_2 sont recombinées en une unique particule P de poids w^+ et de vitesse $\frac{w^-}{w^+} \underline{v}_{P'_1} + \left(1 - \frac{w^-}{w^+}\right) \underline{v}_{P'_2}$, de masse et de quantité de mouvement équivalente.

Lors de la fusion des deux sous-particules, il n'est pas possible de préserver à la fois la quantité de mouvement et l'énergie cinétique. Le défaut d'énergie ainsi accumulé au fil du temps est gardé en mémoire et réinjecté artificiellement dans la simulation dès qu'une collision entre deux particules de même poids intervient, en altérant la vitesse des deux particules en question. Pour que les fluctuations d'énergie se maintiennent dans des limites raisonnables, le rapport des poids $\frac{w^+}{w^-}$ doit être suffisamment grand, idéalement supérieur à 100.

Approche mésoscopique

La méthode MCM mentionnée au début de cette partie présente un intérêt manifeste pour la modélisation des espèces traces et des processus rares, puisqu'elle est basée sur une description mathématique déterministe pour le calcul des taux de production chimiques. Pour le comprendre, il nous faut apporter quelques précisions sur l'algorithme.

A chaque itération, le taux d'avancement d'une réaction est évalué d'après la population des réactifs et la constante de vitesse k_r . Etant donnée la valeur du pas de temps Δt de la simulation et la taille des mailles Δx , le nombre d'événements réactionnels se produisant dans une cellule durant une itération rapporté au facteur F_N (c'est-à-dire le nombre d'événements à simuler) est généralement fractionnaire. Le nombre lui aussi fractionnel de particules de chaque espèce s formées ou consommées par la réaction est ajouté ou retranché à un compteur R_s propre à la cellule. Cette quantité de particules « virtuelle » est prise en compte lors du calcul des densités, des diverses grandeurs moyennes et des taux d'avancement chimiques : le nombre de particules réelles d'espèce s est $N_s = (N_{p,s} + R_s) \times F_N$ où $N_{p,s}$ est le nombre de particules simulées présentes dans la cellule. La vitesse de ces dernières est aussi ajustée à chaque itération en fonction de l'énergie libérée ou consommée par les processus chimiques pour assurer la conservation de l'énergie. Ce n'est que lorsque $|R_s|$ atteint une valeur entière qu'une

particule de l'espèce s est créée ou détruite dans la simulation, le compteur étant ensuite mis à jour (+1 ou -1). Comptabiliser les processus impliquant des espèces traces ou peu probables ne pose aucune difficulté. La seule différence entre les espèces majoritaires et les traces est qu'on ne trouvera aucun représentant de ces dernières parmi les particules de la cellule, leur quantité étant trop faible, et qu'elles n'existeront donc dans la simulation qu'à travers les compteurs R_s .

Les aménagements nécessaires afin de pouvoir exploiter adéquatement l'approche MCM pour suivre l'évolution d'espèces traces dans un écoulement sont détaillés par Goldsworthy et al. [151]. Il est indispensable de modéliser le transport des traces afin de pallier l'absence de particule les représentant. La solution proposée consiste à déplacer les compteurs R_s de chaque espèce avec les particules simulées. Suite au calcul des processus chimiques, avant l'exécution de la phase de déplacement de l'algorithme DSMC, les quantités R_s sont réparties de manière égale entre toutes les particules de la cellule. A l'issue de cette phase, la somme des compteurs partiels portés par les particules situées dans la cellule devient la nouvelle valeur du compteur R_s local. Ainsi, les particules virtuelles sont entraînées par le mouvement d'advection de l'ensemble des espèces majoritaires et diffusent avec une vitesse qui est un amalgame des vitesses de diffusion de ces mêmes espèces, sans réelle valeur physique. Cette approximation est acceptable dans les configurations d'écoulement dominées par l'advection, dans lesquelles les phénomènes de diffusion des traces n'ont pas une place essentielle et il n'est pas nécessaire de décrire ces derniers avec précision. Un exemple d'application avec un modèle collisionnel-radiatif électronique simple pour l'azote, incluant les réactions d'excitation, d'ionisation, et les processus radiatifs lié-lié et de recombinaison radiative a été rapporté par Goldsworthy [150].

Chapitre 3

Simulation DSMC d'écoulements hypersoniques en régime transitionnel

Ce chapitre est consacré à l'étude d'écoulements hypersoniques en régime transitionnel, simulés à l'aide de la méthode DSMC. On considère des conditions d'écoulement représentatives de l'entrée atmosphérique depuis une orbite basse, semblables à celles rencontrées par les débris spatiaux.

On s'intéressera d'abord à un objet de géométrie sphérique. On analysera l'évolution des caractéristiques physiques de la couche de choc en fonction du degré de raréfaction. On déterminera également les propriétés aérodynamiques de la sphère, la trainée et le flux thermique pariétal et on discutera d'un modèle de corrélation empirique pour les coefficients de traînée et de transfert thermique.

On examinera ensuite le cas de la sonde RAM-C II. Celui-ci est fréquemment utilisé pour évaluer des modèles aérodynamiques et chimiques destinés aux écoulements hypersoniques ionisés grâce aux données de vol disponibles. Il sera étudié plus en détail dans la suite du mémoire.

Remarque : Une grande partie des calculs présentés ici ont été réalisés à l'occasion d'un séjour à l'ESTEC (Noordwijk, Pays-Bas), dans le cadre d'un partenariat avec l'Agence Spatiale Européenne.

3.1 Paramètres de simulation

3.1.1 Code de calcul

Les simulations DSMC présentées dans ce mémoire ont été effectuées au moyen du code *open source* SPARTA [3] [298].

Le code est basé sur une approche de maillage intersectant : le maillage n'épouse pas les contours des objets solides, ceux-ci sont matérialisés par des surfaces fermées discrétisées en éléments triangulaires (ou des segments de droite en 2D) immergées dans le maillage. Les particules interagissent directement avec ces surfaces, impénétrables, qui doivent être rigoureusement

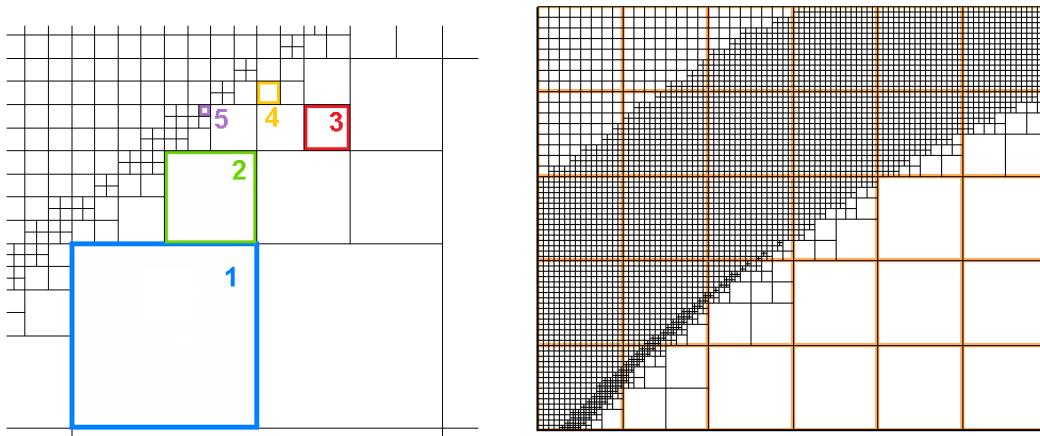


FIGURE 3.1 – *A gauche* : Schéma d'un maillage de type octree (ici en 2D). Les numéros désignent le niveau d'octree correspondant à la cellule. *A droite* : Schéma d'un domaine de calcul et son maillage dans SPARTA (ici en 2D). Les lignes colorées correspondent au maillage de fond, premier niveau de l'octree.

closes et délimiter un volume d'épaisseur non-nulle. Le maillage du domaine fluide est quant à lui utilisé pour situer les particules et les regrouper pour le calcul des collisions en phase gaz et des grandeurs statistiques macroscopiques. SPARTA emploie un système de maillage non-structuré de type *octree*, aussi appelé *quadtree* en 2D¹. Le domaine de calcul rectangulaire est couvert par un maillage cartésien uniforme de base, qui constitue le premier niveau de l'octree. Le maillage peut être raffiné cellule par cellule, en divisant la cellule en deux dans chaque dimension. On obtient 8 cellules filles (4 en 2D), qui correspondent au niveau suivant de la structure d'octree. Chaque cellule fille peut à son tour être scindée en plus petites cellules, indépendamment des autres, ajoutant de la profondeur à l'octree ; on obtient une structure dont l'allure est schématisée sur la figure 3.1. SPARTA propose un mécanisme de raffinement adaptatif automatique, qui peut être mis en œuvre pendant le calcul ; le critère de raffinement est choisi par l'utilisateur et peut être basé sur des quantités physiques calculées ou sur des paramètres numériques comme le nombre de particules. Cela permet d'ajuster localement le maillage aux variations d'état thermodynamique du gaz pour conserver une taille de maille en adéquation avec le libre parcours moyen, tout en gardant un nombre de particules par cellule assez homogène afin d'utiliser au mieux les ressources de calcul disponibles.

Précisons que le programme a été construit avec son réglage de compilation BigBig, pour lequel les variables identifiant les cellules du maillage sont représentées par des entiers 64 bits plutôt que 32 bits. Le recours à cette option est nécessaire lorsque la taille du maillage est importante. En effet, la manière dont SPARTA repère les cellules limite assez fortement leur nombre lorsque le maillage comporte plusieurs niveaux d'octree. Chaque cellule est identifié par un entier qui n'est pas qu'un simple numéro mais un code qui permet de la situer dans la hiérarchie de l'octree et de retrouver ses cellules parentes. Ainsi, plus le nombre de niveau de

1. En français « arbre d'octants » et « arbre de quadrants ».

l’octree est élevé, plus le nombre de cellules du maillage de fond (niveau 1) est restreint. Avec cet encodage, le nombre total maximal de cellules est donc inférieur à la capacité d’un entier, puisque chaque étage nécessite 3 bits (dans un schéma 2D 2×2) alors qu’il suffirait de 2 bits supplémentaires pour représenter le nombre total de cellules filles possibles. Il est important de signaler qu’à ce jour SPARTA ne dispose pas d’option pour éviter automatiquement la création d’un niveau d’octree supplémentaire qui dépasserait la limite admissible, provoquant une erreur et un arrêt du calcul ; les limites doivent être fixées par l’utilisateur. Le nombre maximal de cellules du maillage de fond en fonction de la profondeur de l’octree peut être calculé avec la relation suivante² :

$$N_{\text{cell } 1}^{\max} = 2^{N_{\text{bit}} - 1 - (L_{\max} - 1) \times (1 + \lfloor \log_2(2^d) \rfloor)} - 1 \quad (3.1)$$

où N_{bit} est la taille des entiers signés, L_{\max} est le niveau maximal de l’octree et d vaut respectivement 2 et 3 dans le cas 2D et 3D. Une table des valeurs obtenues dans les cas 2D et 3D (avec une subdivision classique 2×2 ou $2 \times 2 \times 2$) est donnée en annexe.

3.1.2 Modèle physique

L’air est modélisé par un mélange azote – oxygène, avec $x_{\text{N}_2, \infty} = 1 - x_{\text{O}_2, \infty} = 0,79$ dans l’écoulement aval. Les conditions de densité considérées correspondent à des altitudes où l’oxygène n’est pas dissocié (hors de la thermosphère). La température T_∞ est fixée à 200 K.

L’algorithme de sélection des partenaires de collision utilisé dans SPARTA est le schéma NTC. Les collisions sont décrites par le modèle VSS. Les paramètres du modèle sont définis espèce par espèce (leurs valeurs sont indiquées dans la table 3.1). La section efficace de collision entre deux particules d’espèces différentes est calculée en utilisant la moyenne arithmétique de leurs paramètres respectifs. C’est une approximation qui ne permet pas de décrire l’interaction aussi précisément qu’en spécifiant les paramètres propres à chaque couple d’espèces³ [330].

TABLE 3.1 – Paramètres du modèle VSS.

Espèce	d_{ref} (Å)	ω	T_{ref} (K)	α
N_2	4,07	0,74	273,15	1,6
O_2	3,96	0,77	273,15	1,4
N	3,0	0,80	273,15	1,0
O	3,0	0,80	273,15	1,0
NO	4,0	0,80	273,15	1,0

2. Celle-ci ne figure pas dans la documentation de SPARTA mais se déduit du code source.

3. Cette option vient d’être implantée dans SPARTA et figure dans la version parue le 20 novembre 2020.

La relaxation des modes internes est simulée à l'aide du modèle de Larsen-Borgnakke. SPARTA se base sur l'algorithme « par particule » permettant les relaxations multiples. Les modes de vibration et de rotation sont représentés par des modes continus à deux degrés de liberté. La probabilité qu'un mode interne soit concerné par une redistribution d'énergie est variable et dépend de l'énergie de collision. Les nombres de relaxation rotationnels et vibrationnels, ici définis comme l'inverse des probabilités de redistribution, sont donnés par les expressions suivantes, proposées par Bird [44] :

$$\mathcal{Z}_{\text{rot}} = \frac{\mathcal{Z}_{\text{rot}}^{\infty}}{1 + \frac{\sqrt{\pi}}{2} \sqrt{\frac{T^*}{T}} + \pi \left(1 + \frac{\pi}{4}\right) \frac{T^*}{T}} \quad (3.2)$$

$$\mathcal{Z}_{\text{vib}} = C_1 T^{-\omega} \exp(C_2 T^{-1/3}) \quad (3.3)$$

T est une température équivalente de collision, fonction de l'énergie cinétique. Les paramètres utilisés sont listés dans la table 3.2.

TABLE 3.2 – Paramètres de relaxation rotationnelle et vibrationnelle des espèces moléculaires.

Espèce	$\mathcal{Z}_{\text{rot}}^{\infty}$	T^* (K)	C_1 (K $^{\omega}$)	C_2 (K $^{1/3}$)
N ₂	18, 1	91, 5	9, 1	220, 0
O ₂	16, 5	113, 5	56, 5	153, 5
NO	7, 5	119, 0	9, 1	220, 0

L'écoulement est supposé chimiquement réactif. Un modèle à cinq espèces est employé. Le modèle TCE est utilisé pour calculer les probabilités de réaction à partir des constantes de vitesse macroscopiques à l'équilibre exprimées sous forme de loi d'Arrhenius. Les processus simulés incluent les dissociations et les réactions de Zeldovich et sont détaillés dans la table 3.3. Les constantes de vitesse dans le sens direct sont tirées de Park [288]. Les processus trimoléculaires de réassociation sont négligés. Les taux inverses des processus d'échange sont spécifiés séparément des taux directs, SPARTA ne mettant pas en œuvre le principe de balance détaillée. Ces taux sont calculés rigoureusement conformément au principe de balance détaillée, puis approchés par une expression de la forme Arrhenius afin d'être implantés dans le code ; les paramètres adoptés sont ceux proposés par Boyd [70].

Les phénomènes chimiques à la paroi ne sont pas pris en compte.

3.1.3 Paramètres numériques

Conditions aux limites

L'interaction entre les particules et la paroi de l'objet est supposée totalement diffuse. La température de la paroi est fixée à une valeur constante T_w . Elle est estimée selon l'altitude

TABLE 3.3 – Réactions chimiques incluses dans les simulations DSMC.

Réaction	A (m ³ /s)	α	E_a (J)
$N_2 + M \rightarrow N + N + M$	$1,165 \times 10^{-8}$	-1,6	$1,564 \times 10^{-18}$ ^a
$N_2 + A \rightarrow N + N + A$	$4,981 \times 10^{-8}$	-1,6	$1,564 \times 10^{-18}$ ^b
$O_2 + M \rightarrow O + O + M$	$3,323 \times 10^{-9}$	-1,5	$8,200 \times 10^{-19}$ ^a
$O_2 + A \rightarrow O + O + A$	$1,659 \times 10^{-8}$	-1,5	$8,200 \times 10^{-19}$ ^b
$NO + M \rightarrow N + O + M$	$2,410 \times 10^{-15}$	0,0	$1,038 \times 10^{-18}$ ^a
$NO + A \rightarrow N + O + A$	$1,600 \times 10^{-13}$	0,0	$1,038 \times 10^{-18}$ ^b
$N_2 + O \rightarrow NO + N$	$1,069 \times 10^{-12}$	-1,0	$5,175 \times 10^{-19}$
$N_2 + O \leftarrow NO + N$	$4,059 \times 10^{-12}$	-1,359	0,0
$NO + O \rightarrow O_2 + N$	$1,389 \times 10^{-17}$	0,0	$2,684 \times 10^{-19}$
$NO + O \leftarrow O_2 + N$	$4,601 \times 10^{-15}$	-0,546	0,0

^a $M \in \{N_2; O_2; NO\}$.

^b $A \in \{N; O\}$.

d’après les résultats d’un calcul de la trajectoire d’entrée atmosphérique à $M = 25$ d’une sphère de rayon 15 cm avec un revêtement métallique, réalisé avec le code DEBRISK⁴.

On procède à un calcul 2D axisymétrique. Le domaine de simulation est un rectangle dans le plan ($e_x; e_r$). La frontière en $r = 0$ correspond à l’axe de symétrie du problème et reçoit la condition adéquate. On associe aux frontières restantes une condition de sortie : toutes les particules traversant une de ces frontières sont retirées de la simulation. L’écoulement incident, dirigé selon l’axe de symétrie, est simulé en imposant un flux de particules avec une distribution de Maxwell-Boltzmann de vitesse moyenne $V_\infty e_x$ et de température T_∞ aux frontières $x = x_{\min}$ et $r = r_{\max}$. Le flux de particules entrant dans le domaine depuis la frontière aval $x = x_{\max}$ est négligé, en raison du caractère supersonique de l’écoulement à cet endroit.

Afin de vérifier que l’emploi d’une condition de sortie seule en $x = x_{\max}$ n’altère pas l’écoulement et que le flux de particules vers l’intérieur du domaine peut effectivement être considéré comme négligeable, deux simulations d’une même configuration de sphère à $M_\infty = 25$ ont été réalisés avec des domaines de longueur différentes, l’un étant prolongé en aval. Comme on peut le constater sur la figure 3.2 où sont comparées les lignes de champ de masse volumique et de vitesse, l’écoulement n’est pas affecté par la troncature du domaine de calcul qui supprime toute propagation d’information vers l’amont. Aucune différence n’est visible, même au plus près de la frontière aval du domaine court. Les profils de vitesse et de masse volumiques à l’abscisse $x = 0,69$ m, représentés sur la figure 3.3, sont identiques.

Organisation du calcul

Les configurations d’écoulement étudiées sont stationnaires (sur le plan macroscopique). Les grandeurs statistiques peuvent donc être évaluées à travers une moyenne temporelle. Chaque

4. Ces données ont été fournies par J. Annaloro (CNES).

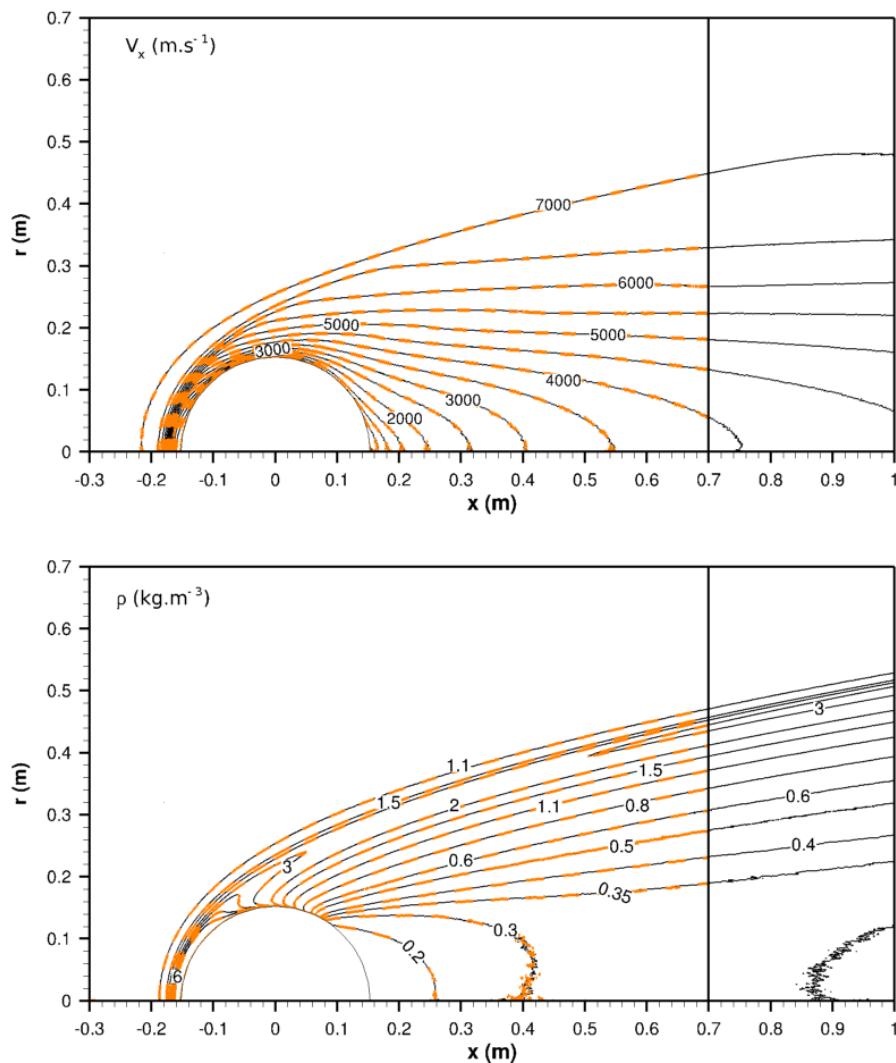


FIGURE 3.2 – Comparaison des champs de vitesse (*haut*) et de masse volumique (*bas*) obtenus avec le domaine de calcul original (*tirets oranges*) et le domaine étendu.

simulation est divisée en deux phases, une phase de relaxation permettant à l’écoulement de s’établir, avec notamment la formation de l’onde de choc en amont de l’objet, et une phase de collecte de données statistiques, durant laquelle les grandeurs macroscopiques sont estimées. Au moment de débuter la simulation, le domaine est peuplé de particules avec une distribution représentative de l’écoulement amont. Le maillage est initialement sur son second niveau de raffinement. La taille des mailles au niveau 2 est choisie d’après la valeur du libre parcours moyen en amont. La configuration étant axisymétrique, on applique aux cellules une pondération spatiale proportionnelle au rayon⁵.

Au cours de la phase de relaxation, le maillage est adapté périodiquement aux variations d’état du gaz, ce qui permet d’affiner progressivement la description de l’écoulement. Le critère

5. La définition du poids dans le code source de SPARTA est $w = r\Delta x$. Cette expression du poids dépendant de la taille de la cellule ne semble pas fondée et n’est par ailleurs pas en accord avec ce que suggère la documentation. Nous avons modifié le code pour avoir $w = r$.

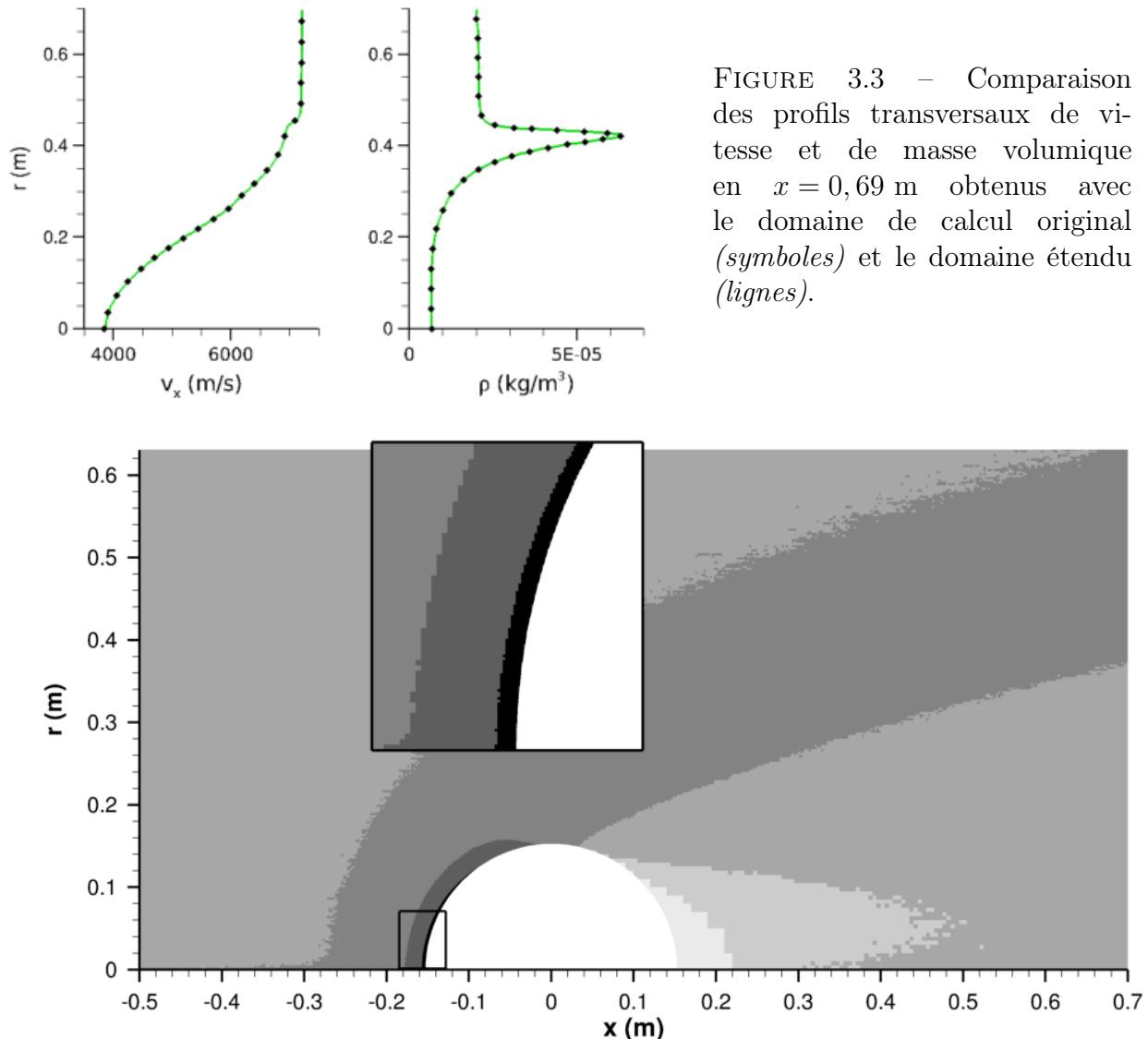


FIGURE 3.4 – Allure d'un maillage adapté en fonction du nombre moyen de particules par cellule. Chaque nuance de gris correspond à un niveau de raffinement de l'octree.

adopté est le nombre moyen de particules dans la cellule N_{ppc} . La valeur cible est fixée à 30 suivant les recommandations rencontrées dans la littérature, voire davantage pour les cas les moins coûteux. Un exemple de maillage ainsi adapté est représenté sur la figure 3.4. On s'assure de l'atteinte du régime stationnaire en contrôlant l'évolution du nombre de particules de chaque espèce et de l'énergie cinétique, rotationnelle et vibrationnelle totale. Le nombre moyen de particules simulées est de l'ordre de 10^7 .

La phase de collecte des statistiques a une durée au moins équivalente à dix fois le temps caractéristique de convection $\frac{L_x}{V_\infty}$. Les données relatives aux particules sont échantillonnées toutes les cinq itérations. Les grandeurs comme la masse volumique, la vitesse moyenne et l'énergie sont calculées cellule par cellule ; le maillage de collision est utilisé étant donné que SPARTA ne permet pas de définir un maillage indépendant pour le calcul des variables macroscopiques. Les grandeurs pariétales (flux de quantité de mouvement et d'énergie) sont mesurées pour chaque

élément de surface en déterminant la variation de vitesse et d'énergie des particules entrées en collision avec cet élément.

Aspects numériques

La qualité d'une simulation peut être évaluée en examinant les trois nombres sans dimension $Kn_{\text{cell}} \equiv \frac{\lambda}{l}$, $CFL_{\text{cell}} \equiv \frac{c\Delta t}{l}$ et N_{ppc} , où l est la longueur caractéristique de la maille, λ le libre parcours moyen local et c une vitesse caractéristique, représentative des particules les plus rapides. Ces quantités sont calculées parallèlement aux grandeurs macroscopiques et contrôlées après chaque simulation. Le libre parcours moyen calculé par SPARTA est une valeur estimative, basée sur l'expression du libre parcours moyen à l'équilibre pour le modèle VSS, ce qui suppose donc une distribution maxwellienne des vitesses. Nous prenons pour vitesse caractéristique $c = |\langle v \rangle| + 3\sqrt{\frac{2}{3} \langle v'^2 \rangle}$.

On examine ici la valeur de ces indicateurs sur le cas d'une sphère de rayon $R = 0,152$ m avec $Kn_{\infty} \equiv \frac{\lambda_{\infty}}{2R} = 0,01$, puisque les exigences en termes de finesse de discréétisation sont les plus fortes à faible nombre de Knudsen (libre parcours moyen et temps de collision plus petits). Comme on peut le constater sur la figure 3.5, le nombre de particules par cellule n'est jamais inférieur à cinq et reste supérieur à quinze dans la partie amont de l'écoulement où les gradients et l'activité thermochimique sont les plus forts. La taille des mailles (fig. 3.6) est partout une fraction du libre parcours moyen et le pas de temps Δt est bien inférieur au temps nécessaire à la particule pour traverser la cellule (fig. 3.7). Les paramètres de base de la simulation semblent donc convenables.

Pour s'en assurer, nous avons procédé à des simulations complémentaires en variant individuellement les trois paramètres numériques intervenant dans la méthode DSMC, à savoir l , Δt et F_N . La valeur de l (et par conséquent de Kn_{cell}) est réglée indirectement en jouant sur le facteur F_N : un nombre plus important de particules simulées, à N_{ppc} constant, implique un maillage plus fin. Le nombre de particules par cellule N_{ppc} est déterminé directement par le seuil de raffinement adaptif du maillage.

Un premier calcul a été réalisé en divisant par deux la taille de maille dans chaque direction.

Un deuxième essai a été effectué avec un pas de temps réduit de moitié.

Pour le troisième et dernier calcul, le nombre de particules par cellule a été quadruplé.

Les profils de masse volumique, de vitesse, de températures et de concentration de chaque espèce ont été comparés aux résultats du calcul de base. Aucune différence, abstraction faite des fluctuations statistiques dans les régions très peu denses de l'écoulement, n'a pu être perçue dans les trois tests.

Le libre parcours moyen décroissant vite avec la densité, des valeurs des paramètres Δt , F_N et N_{ppc} assurant le respect des critères de qualité avec une marge confortable ont pu être utilisées pour les cas où $Kn > 0,01$.

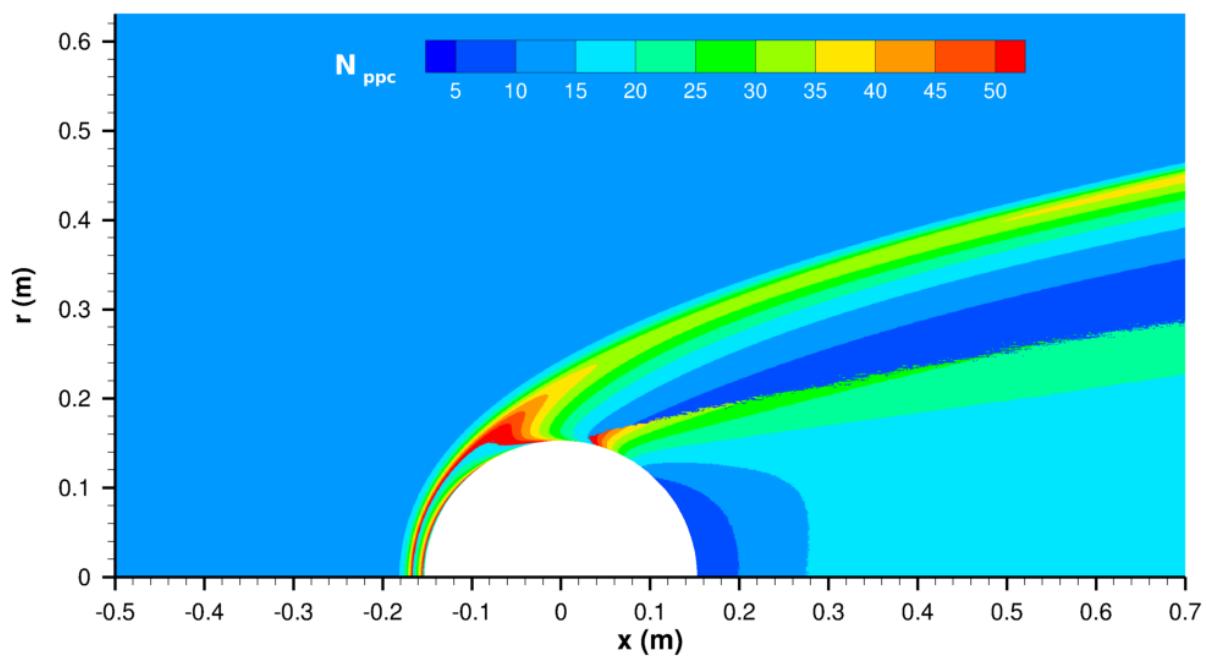


FIGURE 3.5 – Nombre moyen de particules par cellules dans le domaine de simulation.

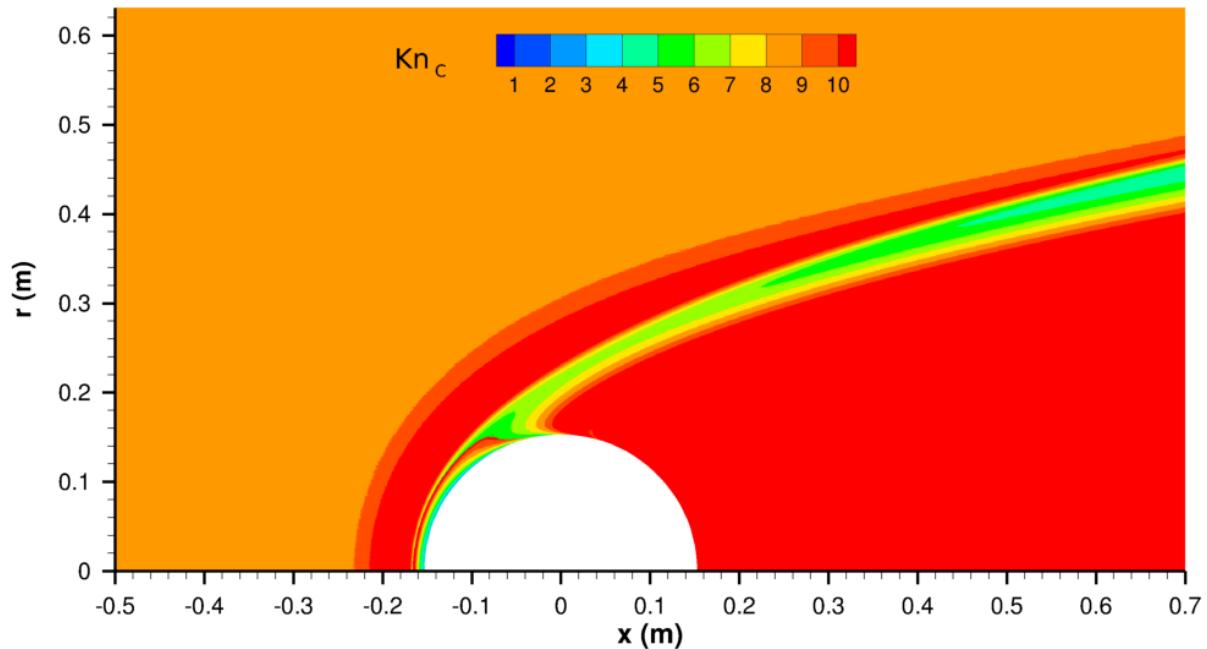
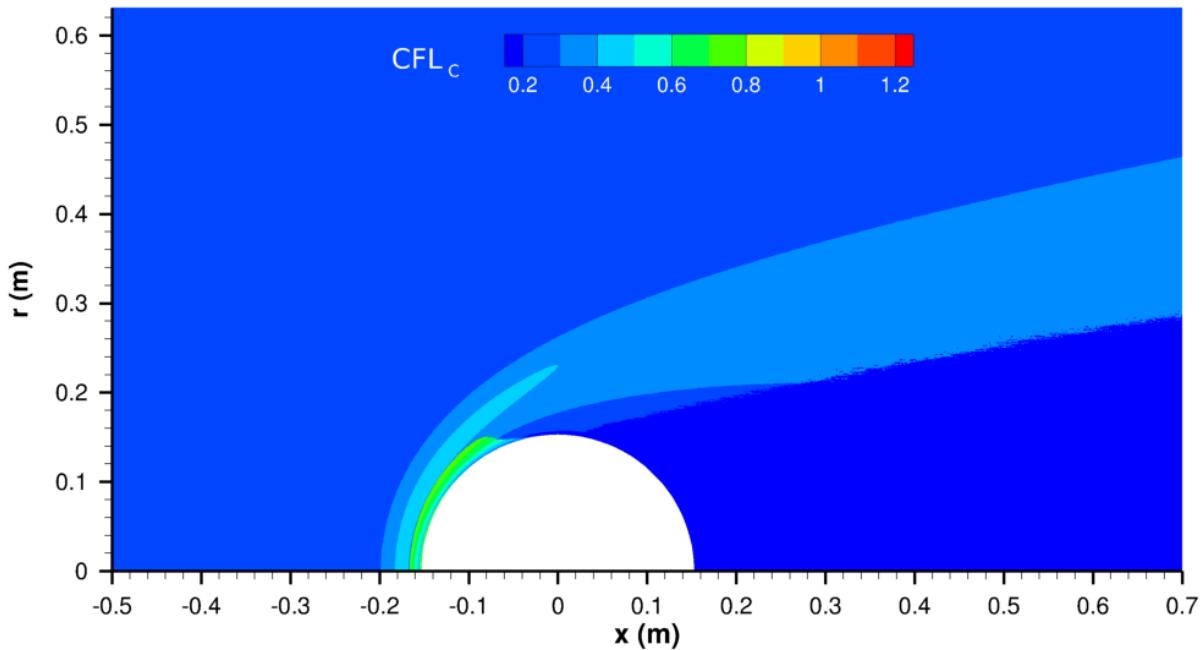


FIGURE 3.6 – Valeur de Kn_{cell} dans le domaine de simulation.

FIGURE 3.7 – Valeur de CFL_{cell} dans le domaine de simulation.

3.2 Ecoulement autour d'une sphère

On simule l'écoulement à $M_\infty = 25$ autour d'une sphère de rayon $R = 0,152$ m pour trois valeurs du nombre de Knudsen. La vitesse de l'écoulement incident est $V_\infty = 7,5$ km/s. Les autres paramètres physiques sont listés dans la table 3.4, où est également indiqué le coût des simulations.

Le mode de translation étant par endroits en fort déséquilibre, la température ne peut pas toujours être définie de manière univoque. On représentera dans toutes les figures à suivre une température équivalente $\tilde{T}_{\text{tr}} \equiv \frac{2}{3k_B} \langle \varepsilon_{\text{tr}} \rangle$. Pour les modes de vibration et de rotation, la température sera de même définie par $\tilde{T}_{\text{rot}} \equiv \frac{1}{k_B} \langle \varepsilon_{\text{rot}} \rangle$ et $\tilde{T}_{\text{vib}} \equiv \frac{1}{k_B} \langle \varepsilon_{\text{vib}} \rangle$.

TABLE 3.4 – Paramètres physiques et numériques des simulations de sphère.

Kn_∞	ρ_∞ (kg.m $^{-3}$)	T_w (K)	F_N	Δt (s)	t_{CPU} (h)
0,01	$2,0 \times 10^{-5}$	1500	$6,0 \times 10^{13}$	7×10^{-9}	4270
0,1	$2,0 \times 10^{-6}$	1000	$1,5 \times 10^{13}$	8×10^{-9}	4500
1	$2,0 \times 10^{-7}$	500	$5,0 \times 10^{12}$	5×10^{-8}	2215

3.2.1 $Kn = 0,01$

Comme on peut le constater sur les figures 3.8, 3.9 et 3.10, les effets de raréfaction sont bien présents et se manifestent en particulier par le caractère diffus de l'onde de choc en amont de l'objet. L'évolution de la vitesse, de la masse volumique et de la température a lieu sur une distance significative à l'échelle de l'objet. Il n'est pas possible de délimiter clairement le front de choc ; son épaisseur est telle qu'il se confond avec la couche limite.

La température de translation suit les variations de densité de l'écoulement : elle croît fortement au passage du choc, puis diminue lorsqu'il se détend en contournant la sphère et augmente de nouveau dans le sillage en raison de la légère recompression. La température vibrationnelle, du fait de l'inertie des processus inélastiques vibrationnels, a une distribution différente (fig. 3.11). Elle croît dans la région chaude en aval du choc autour de l'axe de symétrie, car la probabilité de redistribution d'énergie au cours des collisions est appréciable et de l'énergie d'agitation thermique est donc transférée vers le mode vibrationnel plus froid. Lorsque la température de translation diminue suite à la détente, la probabilité d'échange énergétique devient très faible et l'énergie vibrationnelle n'évolue quasiment plus, ce qui explique qu'elle soit relativement uniforme dans la zone de sillage.

La teneur en radicaux N, O et NO de l'écoulement est exposée sur les figures 3.12, 3.13 et 3.14. La majeure partie des transformations chimiques se produit dans la région chaude en avant de la sphère et les espèces créées sont emportées en aval jusqu'au sillage. Le taux de dissociation des molécules est important et une quantité substantielle de monoxyde d'azote est formée. La population de NO croît avec un certain retard par rapport à N et O et atteint son maximum hors de l'axe de symétrie, sur le flanc de la sphère, ce qui s'explique par le fait que les atomes apparaissent comme réactifs dans les processus de Zeldovich.

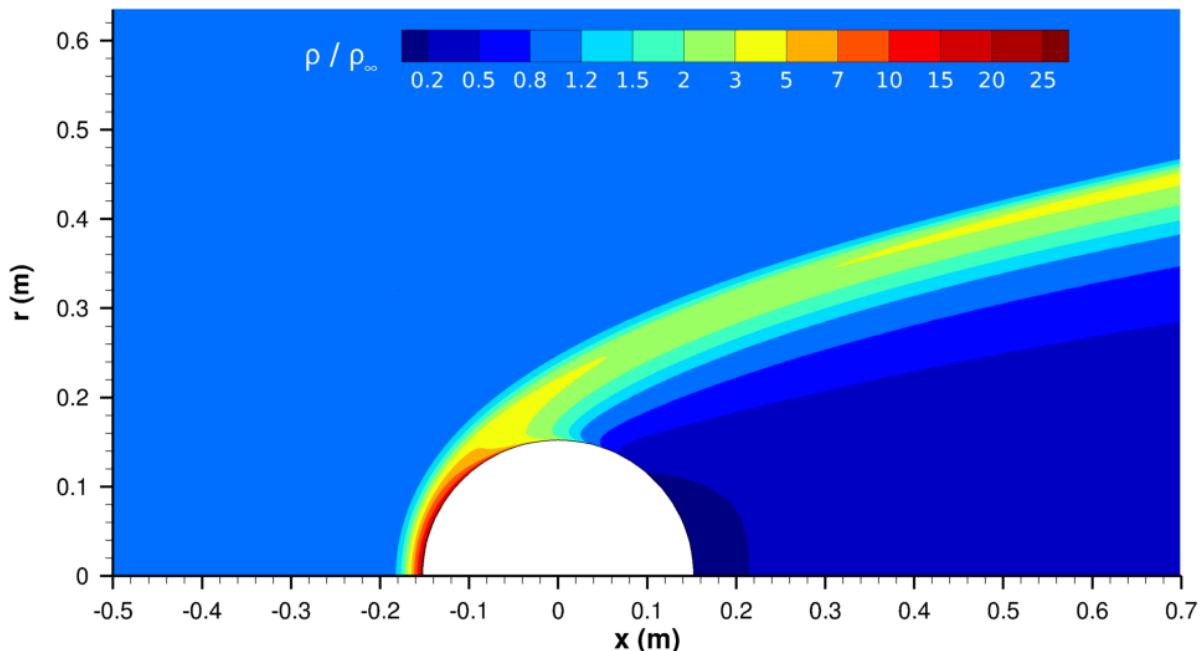


FIGURE 3.8 – Champ de masse volumique autour de la sphère ($Kn = 0,01$).

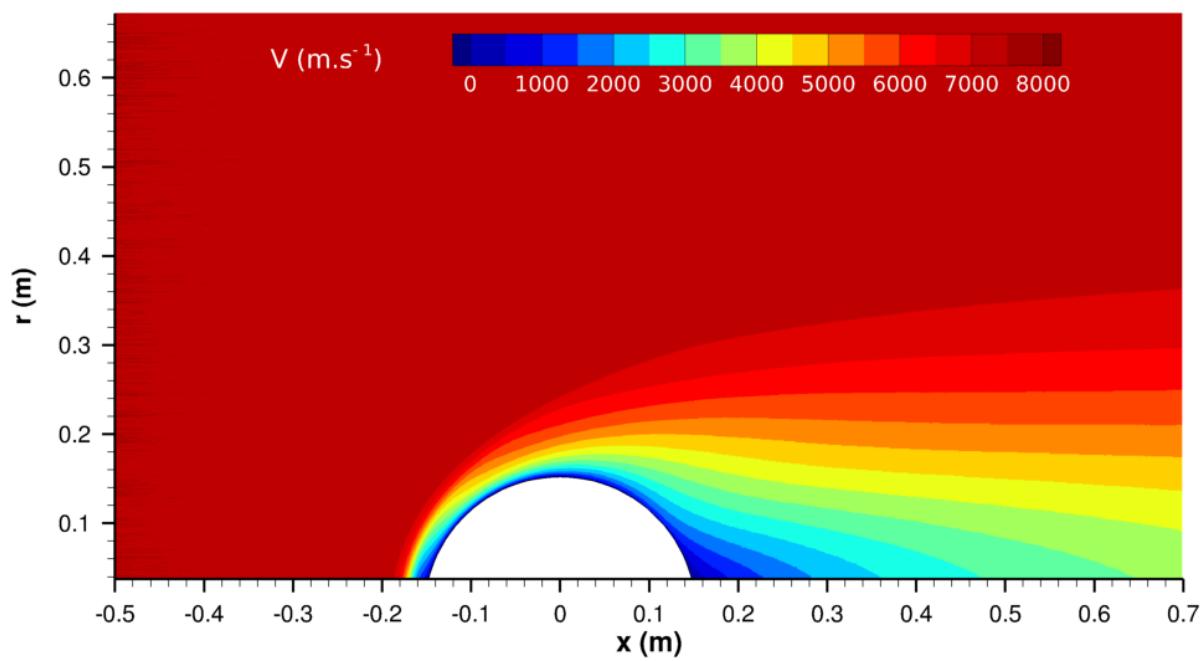


FIGURE 3.9 – Champ de vitesse autour de la sphère ($Kn = 0,01$).

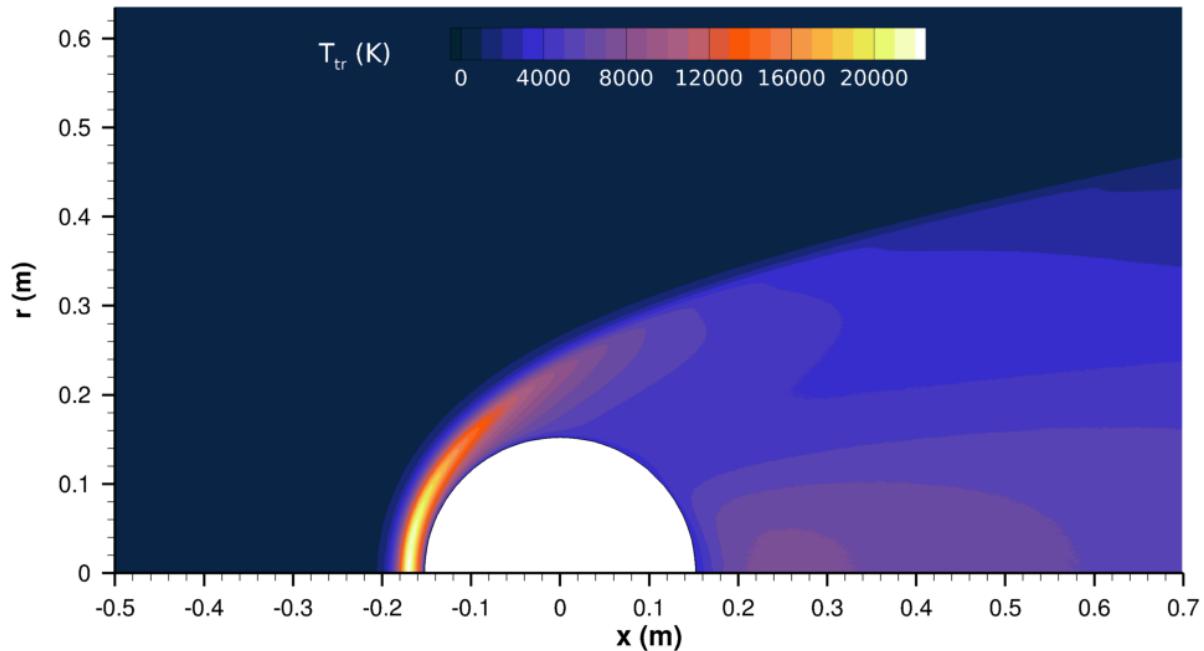


FIGURE 3.10 – Champ de température translationnelle autour de la sphère ($Kn = 0,01$).

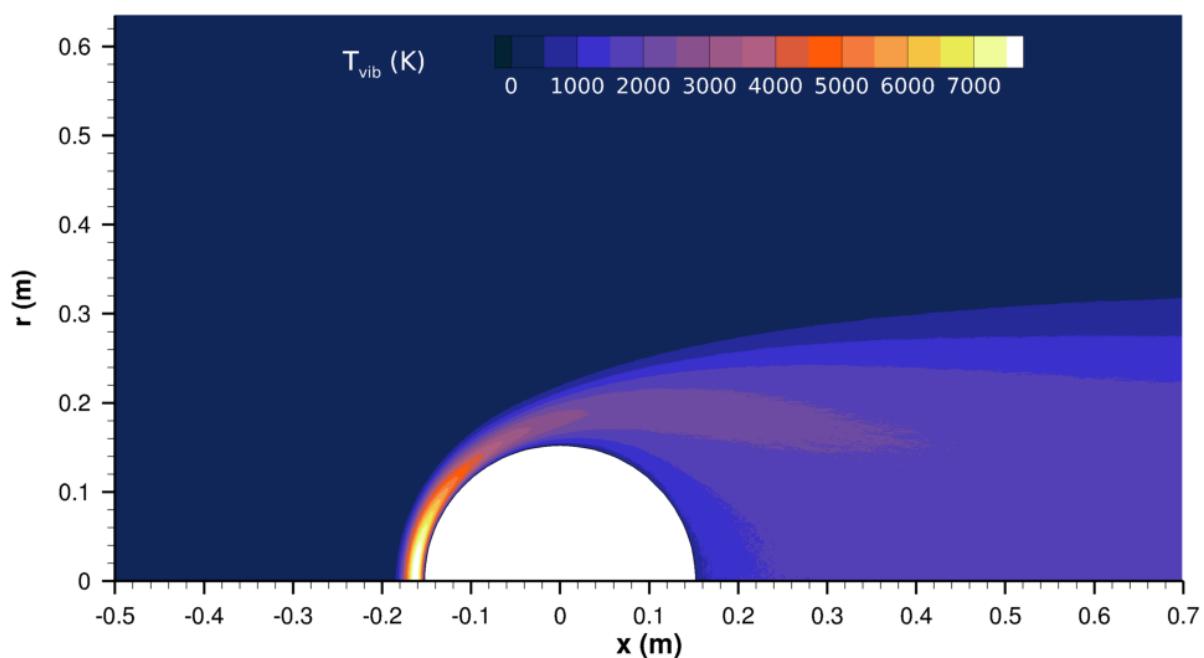


FIGURE 3.11 – Champ de température vibrationnelle autour de la sphère ($Kn = 0,01$).

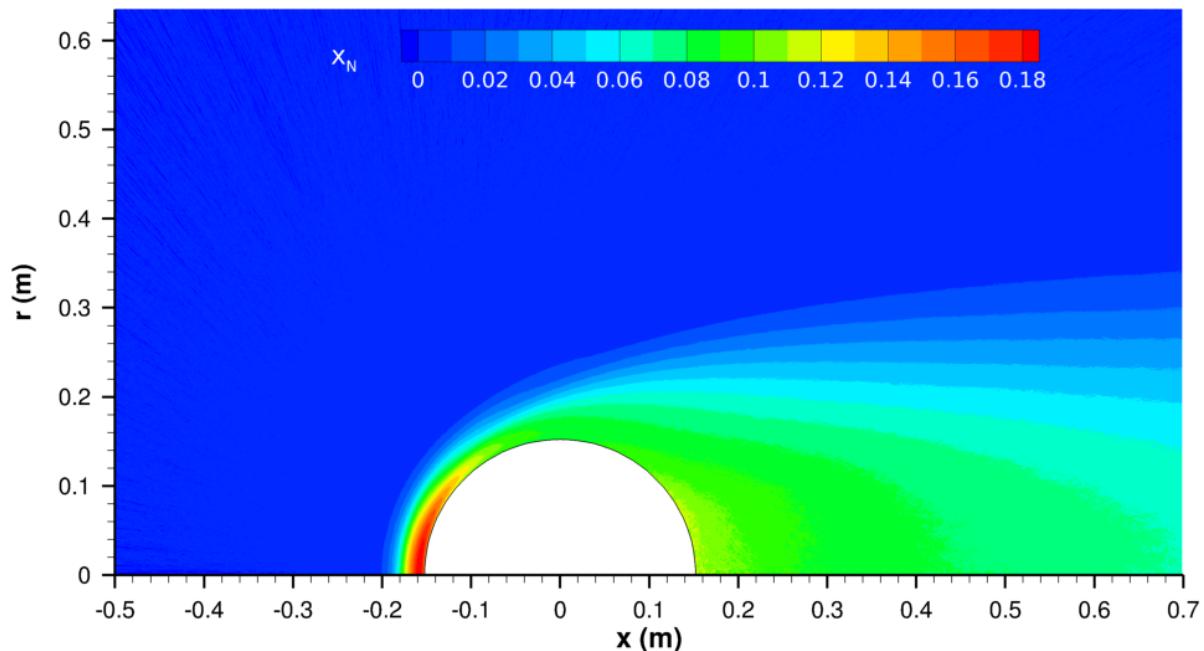


FIGURE 3.12 – Fraction molaire d'azote atomique ($Kn = 0,01$).

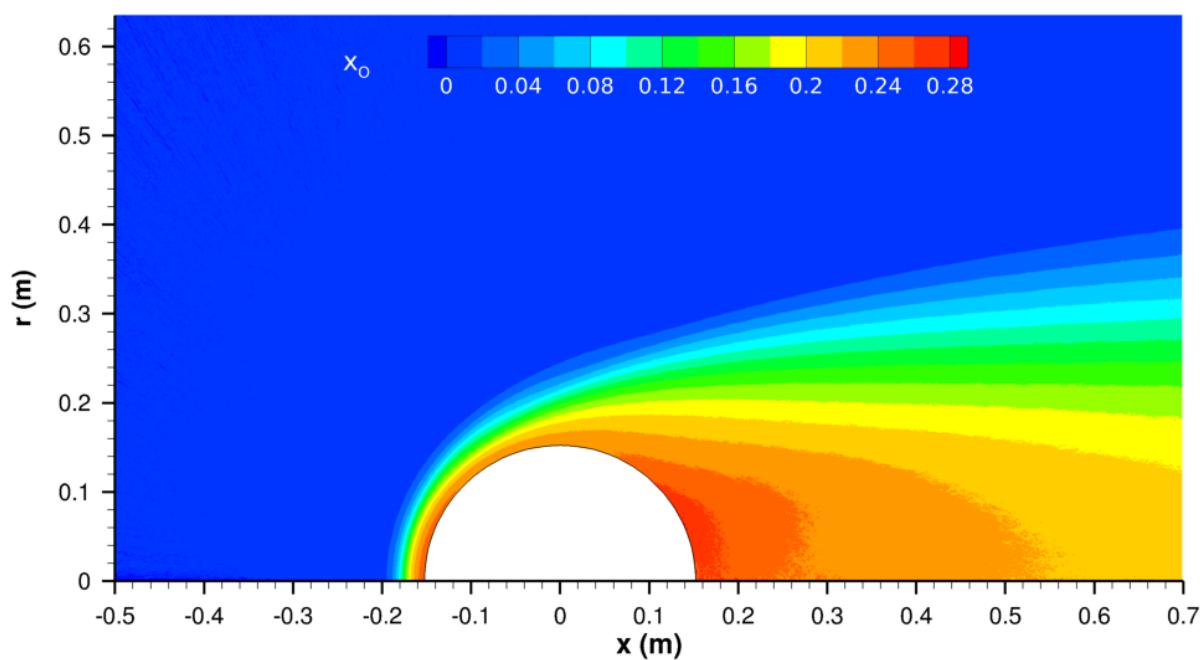


FIGURE 3.13 – Fraction molaire d’oxygène atomique ($Kn = 0,01$).

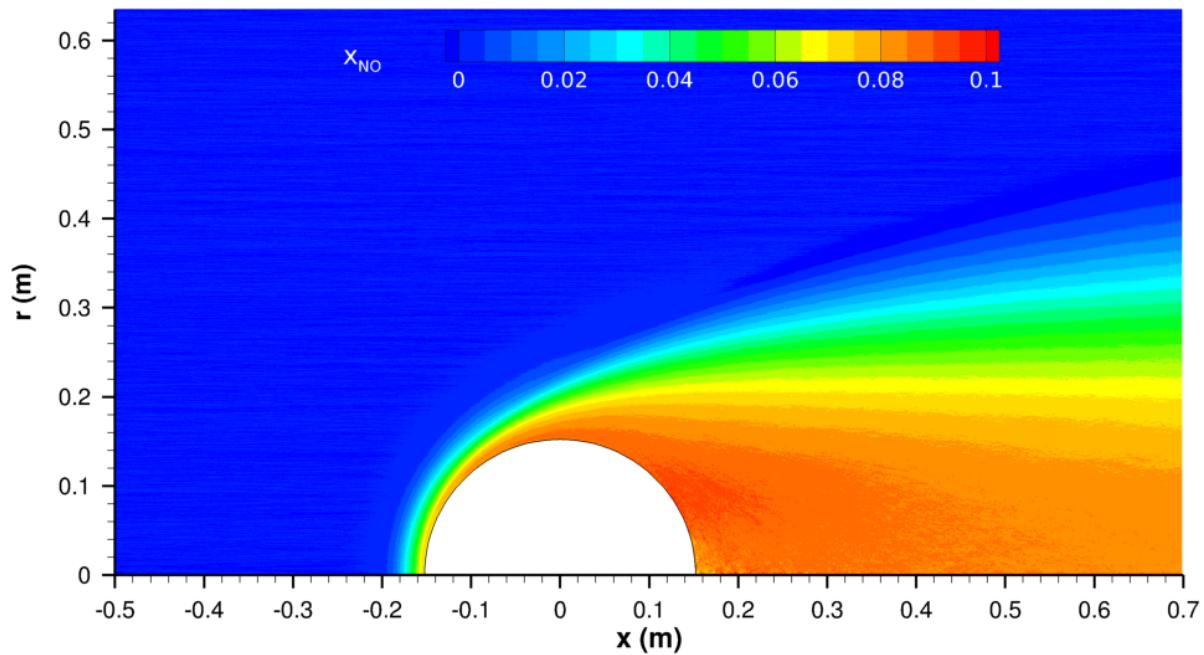


FIGURE 3.14 – Fraction molaire de monoxyde d’azote ($Kn = 0,01$).

Les caractéristiques de l'écoulement le long de la ligne du courant aboutissant au point d'arrêt frontal de la sphère sont présentées sur les figures 3.15, 3.16 et 3.17. Les modes internes moléculaires sont en déséquilibre avec le mode de translation. Le mode rotationnel évolue à peu près à la même vitesse que le mode de vibration et a un niveau d'excitation comparable. La température apparente de vibration est légèrement supérieure à celle de rotation ; ce résultat surprenant est dû à l'expression du nombre de relaxation \mathcal{Z}_{vib} (éq. (3.3)), qui à haute vitesse de collision devient inférieur à \mathcal{Z}_{rot} et même inférieur à 1, ce qui n'est pas physique. Le taux de relaxation vibrationnelle est donc quelque peu surestimé.

En ce qui concerne la composition chimique du gaz, on note que la fraction molaire de N₂ et O₂ remonte dans le voisinage de la paroi, tandis que celles des atomes et de NO recule. Rappeons que les réactions de réassocation hétérogènes et en phase gaz ne sont pas prises en compte dans les simulations. Les processus de Zeldovich ne peuvent expliquer la baisse simultanée de la quantité de N et de O. L'origine de cette concentration d'azote et d'oxygène moléculaires semble donc devoir se trouver exclusivement dans un phénomène de transport.

Le tracé des profils de température des différentes espèces (fig. 3.18) révèle l'existence d'un déséquilibre entre leurs modes de translation respectifs. L'énergie d'agitation thermique des particules atomiques et de monoxyde d'azote évolue différemment de celle des molécules, les températures ne convergeant qu'à proximité de la paroi.

Pour se forger une idée plus précise du degré de déséquilibre translationnel de l'écoulement, les distributions marginales des composantes de vitesse longitudinale et radiale des particules ont été extraites des simulations à différents endroits de la ligne de courant du point d'arrêt⁶. Elles sont représentées pour les molécules d'azote sur la figure 3.19. En traversant le choc, la distribution passe progressivement d'une loi gaussienne étroite centrée sur $v_x = 7,5 \text{ km/s}$, représentative des conditions en amont du choc, à une loi apparentée à une gaussienne, plus large et centrée sur une vitesse nulle, correspondant à l'écoulement chaud qui jouxte la paroi. Le gaz s'approche alors d'un état de quasi-équilibre local. L'énergie cinétique du mouvement d'ensemble des particules incidente est convertie en agitation thermique. Entre ces deux limites, les distributions des vitesses ont une nature hybride, bimodale, avec la présence simultanée des deux structures. Le dôme élargi apparaît pour $x > -0,2 \text{ m}$ tandis que T_{tr} croit et son amplitude augmente continuellement au détriment de celle du pic à 7,5 km/s. Au niveau du maximum de température translationnelle, la densité de probabilité est relativement étale sur l'intervalle de vitesse intermédiaire. Plus loin en aval, le pic associé aux particules incidentes s'estompe, mais les distributions de vitesse axiale restent asymétriques jusqu'à la paroi, les valeurs positives étant prévalentes.

6. Nous avons décelé et corrigé une erreur dans la partie du code source de SPARTA dévolue à la construction d'histogrammes de vitesse.

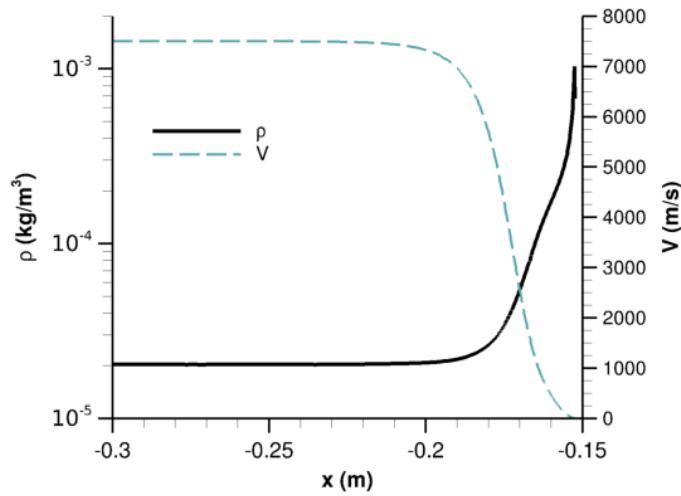


FIGURE 3.15 – Profils de vitesse et de masse volumique le long de la ligne de courant du point d’arrêt ($Kn = 0,01$).

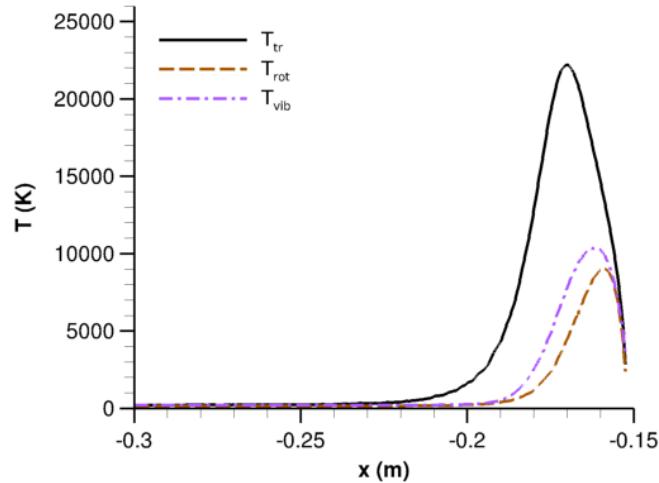


FIGURE 3.16 – Profils de température le long de la ligne de courant du point d’arrêt ($Kn = 0,01$).

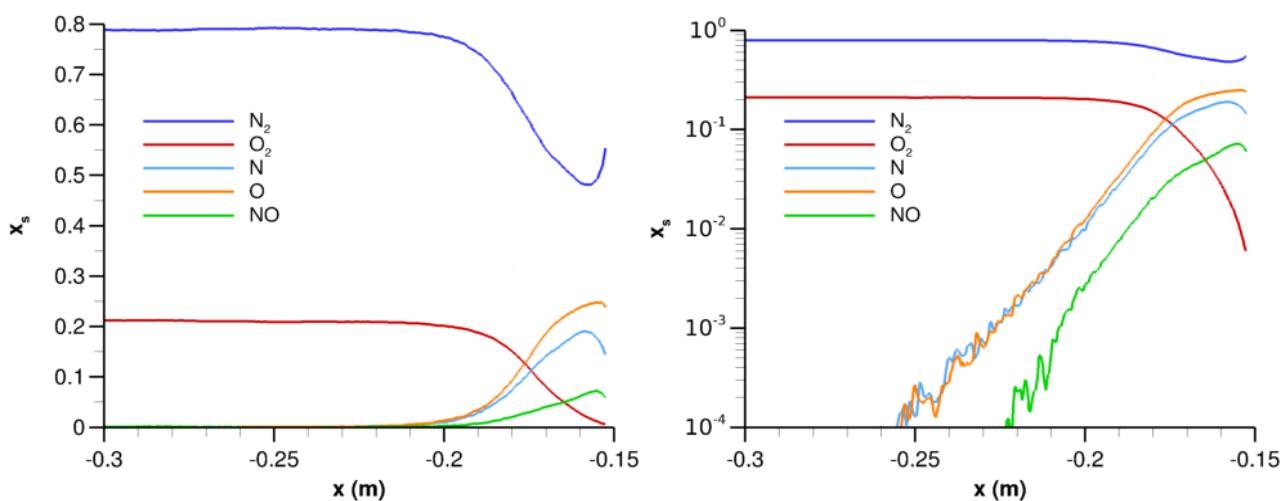


FIGURE 3.17 – Fraction molaire des différentes espèces chimiques le long de la ligne de courant du point d’arrêt ($Kn = 0,01$).

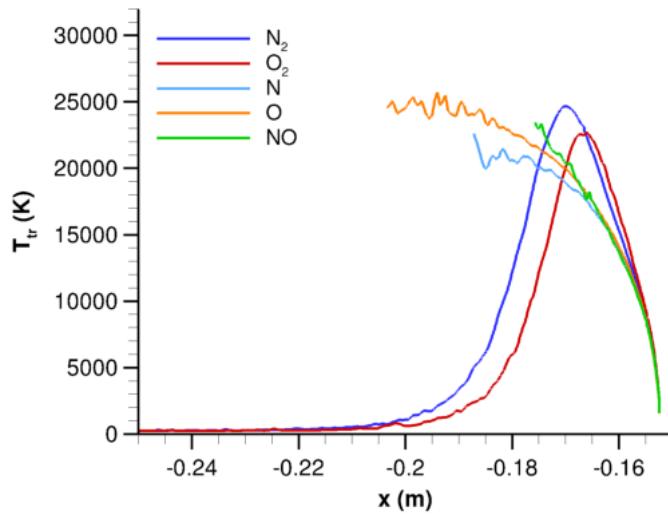


FIGURE 3.18 – Températures translationnelles spécifiques le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0,01$). Les profils ne sont tracés que dans les régions où le nombre de particules est suffisant pour évaluer convenablement la température.

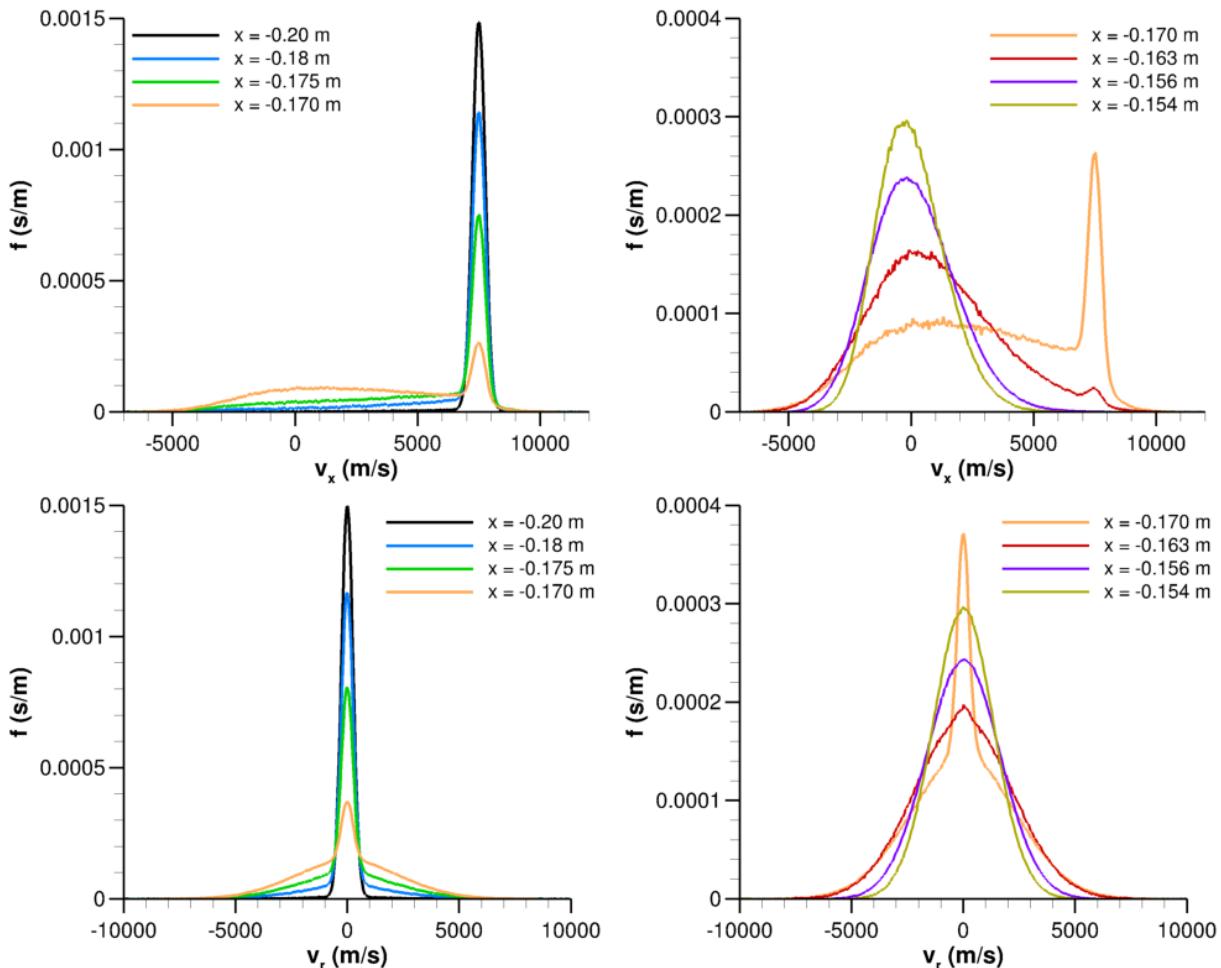


FIGURE 3.19 – Distribution de vitesse longitudinale v_x (haut) et radiale v_r (bas) de N_2 à différents endroits le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0,01$).

3.2.2 $Kn = 0, 1$

L'onde de choc est nettement plus diffuse et l'épaisseur de la couche de choc dans la partie avant est comparable au rayon de la sphère (figures 3.20, 3.21 et 3.22). Le taux de dissociation de l'oxygène est significatif, mais par comparaison avec le cas précédent la proportion d'azote atomique et de monoxyde d'azote est minime, avec une fraction molaire maximale inférieure à 1%.

Afin d'évaluer l'influence des processus chimiques sur la structure de l'écoulement et sur les propriétés aérodynamiques de la sphère, une autre simulation de la même configuration a été effectuée en supposant l'air inerte. Les champs de vitesse et de masse volumique sont peu affectés, mais l'effet des réactions, en particulier des dissociations qui consomment une part conséquente de l'énergie thermique du gaz, sur le champ de température est tangible (fig. 3.24). La couche de choc est globalement plus chaude lorsque les réactions sont négligées, avec un écart atteignant 3000 K au voisinage du pic de température.

L'évolution des paramètres sur l'axe de symétrie est décrite sur les figures 3.25, 3.26 et 3.27. Les modes internes sont assez faiblement excités. On remarque dans la simulation non-réactive une légère altération de la composition du gaz près de la paroi, avec une diminution de la fraction molaire d'azote et une hausse de celle d'oxygène. Elle ne peut être due qu'à un phénomène diffusif, vraisemblablement identique à celui décelé dans les simulations réactives.

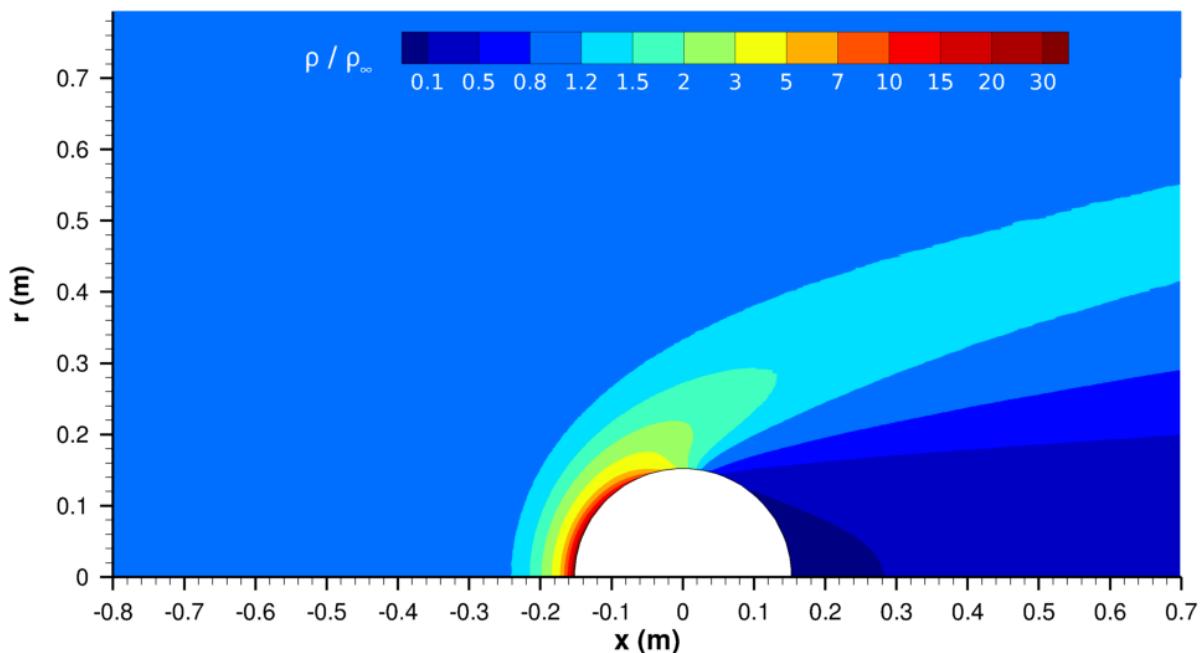
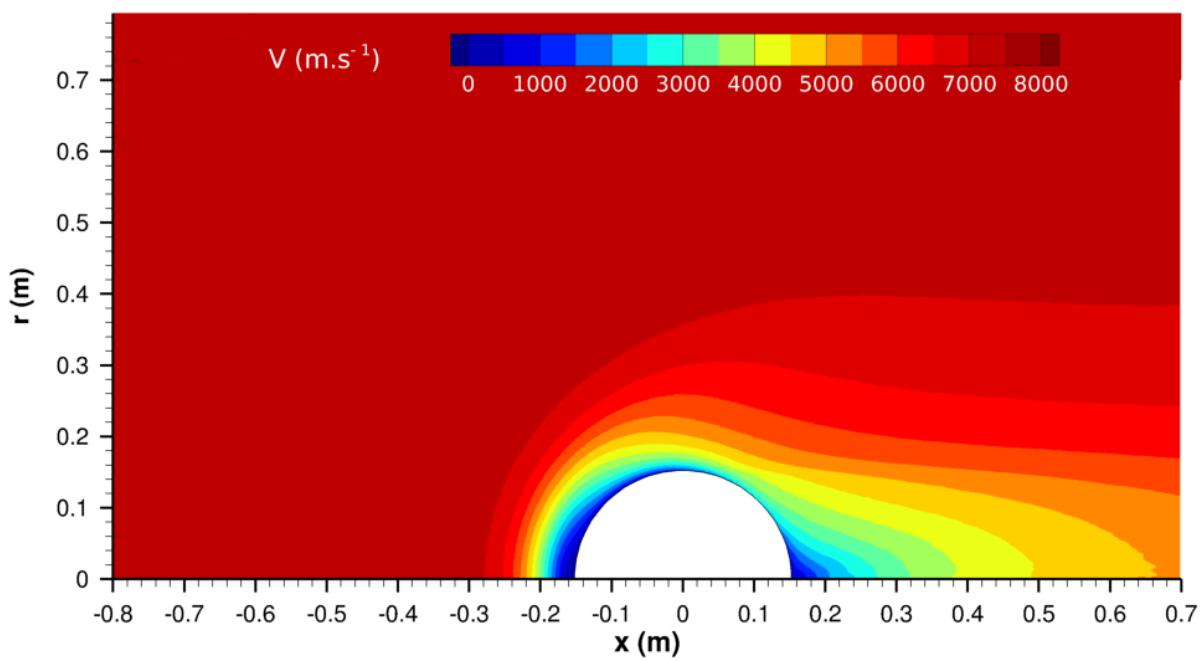
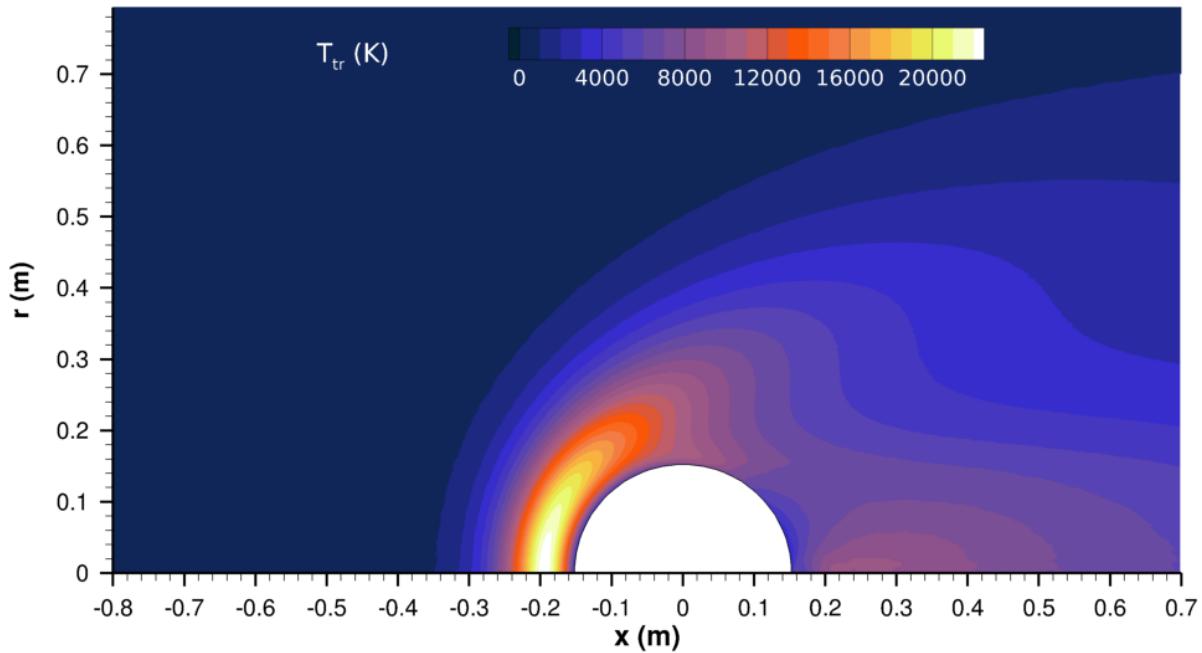


FIGURE 3.20 – Champ de masse volumique autour de la sphère ($Kn = 0, 1$).

FIGURE 3.21 – Champ de vitesse autour de la sphère ($Kn = 0, 1$).FIGURE 3.22 – Champ de température translationnelle autour de la sphère ($Kn = 0, 1$).

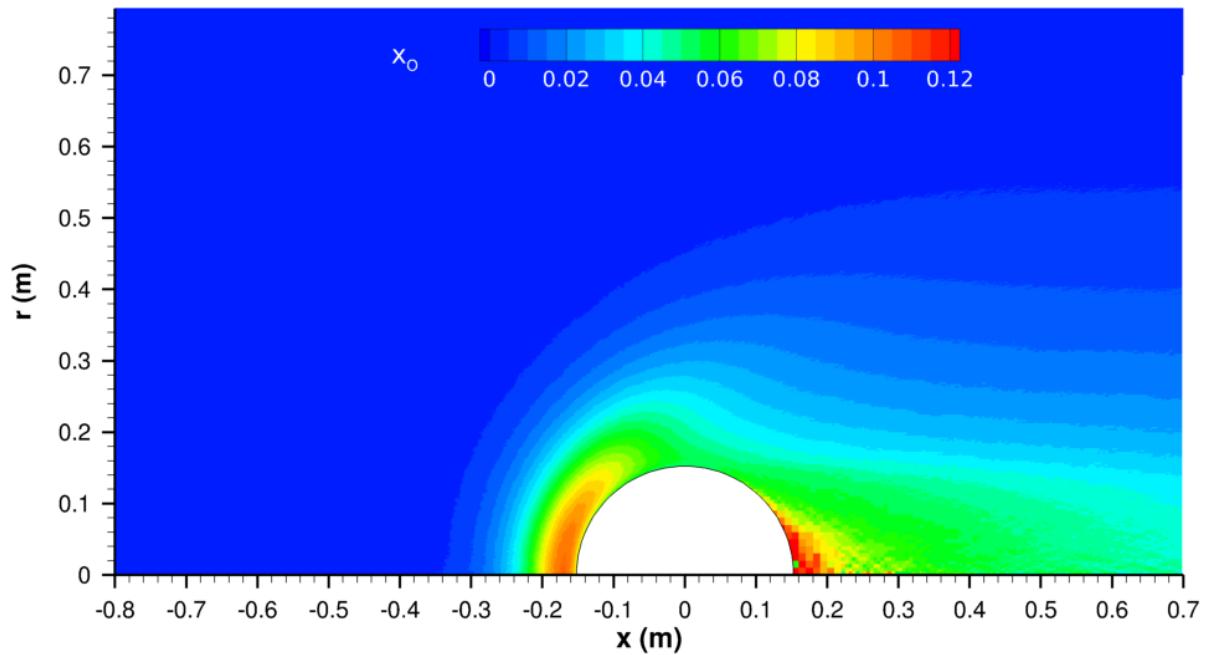


FIGURE 3.23 – Fraction molaire d’oxygène atomique ($Kn = 0, 1$).

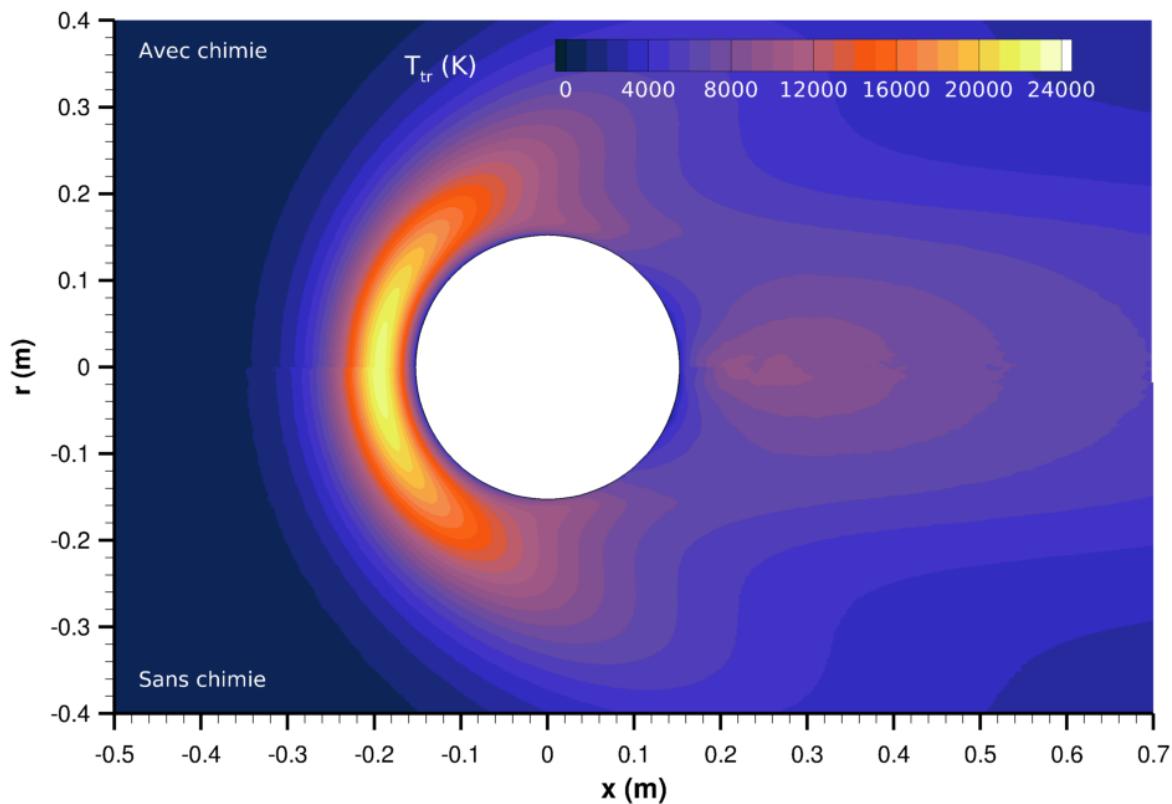


FIGURE 3.24 – Comparaison de température translationnelle ($Kn = 0, 1$).

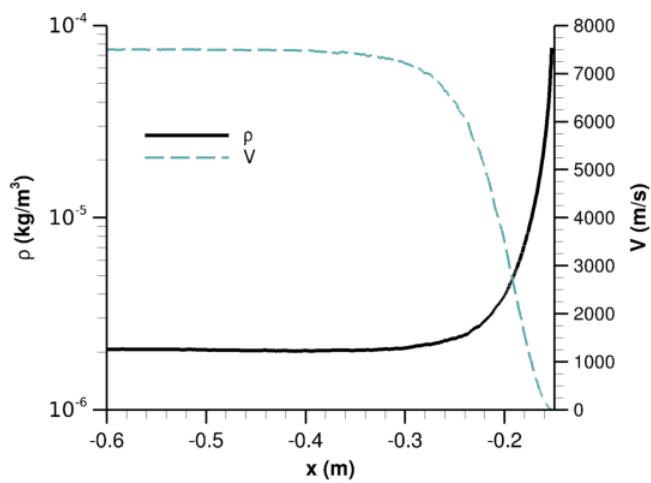


FIGURE 3.25 – Profils de vitesse et de masse volumique le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0, 1$).

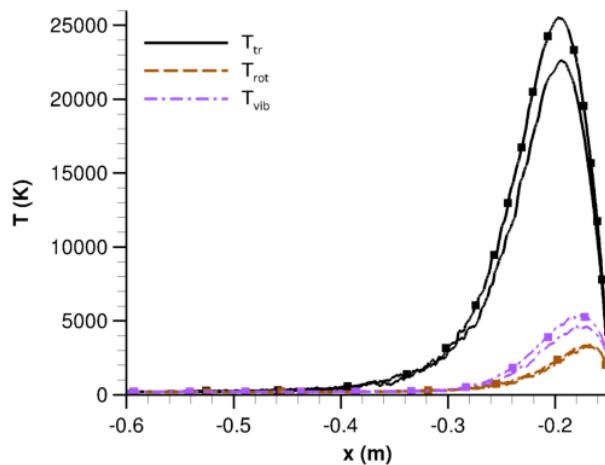


FIGURE 3.26 – Profils de température le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0, 1$). Les lignes garnies de symboles représentent les résultats d'un calcul sans réaction chimique.

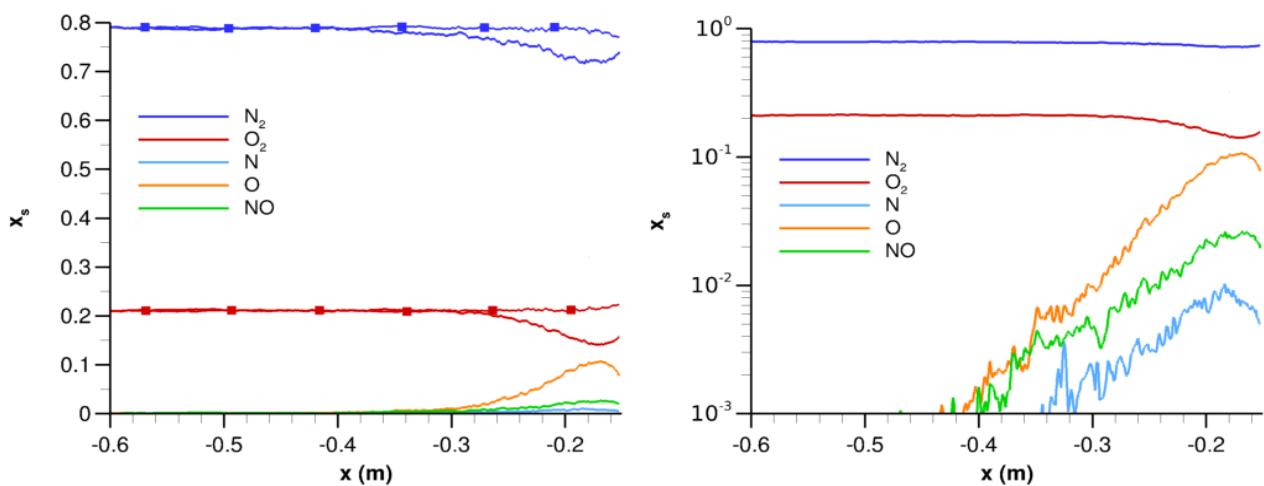


FIGURE 3.27 – Fraction molaire des différentes espèces chimiques le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0, 1$).

La distribution des vitesses des atomes d'oxygène se distingue ici aussi de celle de N₂ et O₂, avec une température sensiblement inférieure (fig. 3.28). Cet écart de température demeure présent jusqu'à la paroi.

Les densités marginales de vitesse axiale et radiale de N₂ sont représentées sur la figure 3.29. Comme dans le cas $Kn = 0,01$, les distributions comportent un pic étroit correspondant aux particules de l'écoulement amont. Celui-ci persiste cependant plus longtemps, jusqu'à proximité de la paroi. La partie inférieure de la distribution de v_x est un peu différente. On peut discerner deux structures, d'une part un dôme large, peu élevé, centré approximativement sur zéro, d'autre part un lobe plus étroit et de plus grande amplitude couvrant un intervalle de vitesses négatives. Ces deux structures se confondent lorsque l'on s'approche de la paroi et le lobe restant se recentre sur zéro. Au point le plus proche de la paroi, la structure a une forme sensiblement différente d'une gaussienne, beaucoup plus pincée (sans compter la petite bosse autour de 7,5 km/s qui montre que certaines molécules de l'écoulement amont parviennent à la paroi sans prendre part à une collision). Le déséquilibre thermique est donc beaucoup plus important que dans le cas $Kn = 0,01$. Le pic de densité de probabilité observé à $v_x < 0$ pourrait être attribué à un groupe de particules réfléchies par la paroi et n'ayant pas subi de collisions avec les autres particules. Les distributions des vitesses des atomes d'oxygène (fig. 3.30), représentatives des distributions de N et NO, comportent deux structures élargies similaires à celles décrites pour N₂ (et également présentes chez O₂). Le pic associé aux conditions amont est bien sûr absent, ces espèces apparaissant en aval du choc.

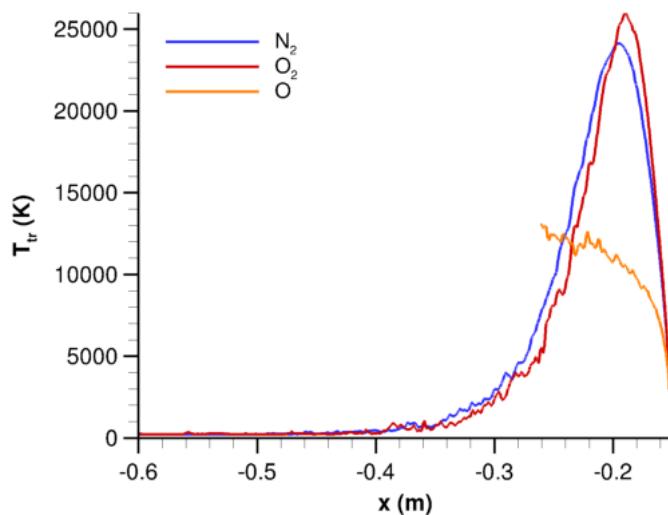


FIGURE 3.28 – Températures translationnelles spécifiques le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0,1$). Les profils ne sont tracés que dans les régions où le nombre de particules est suffisant pour évaluer convenablement la température.

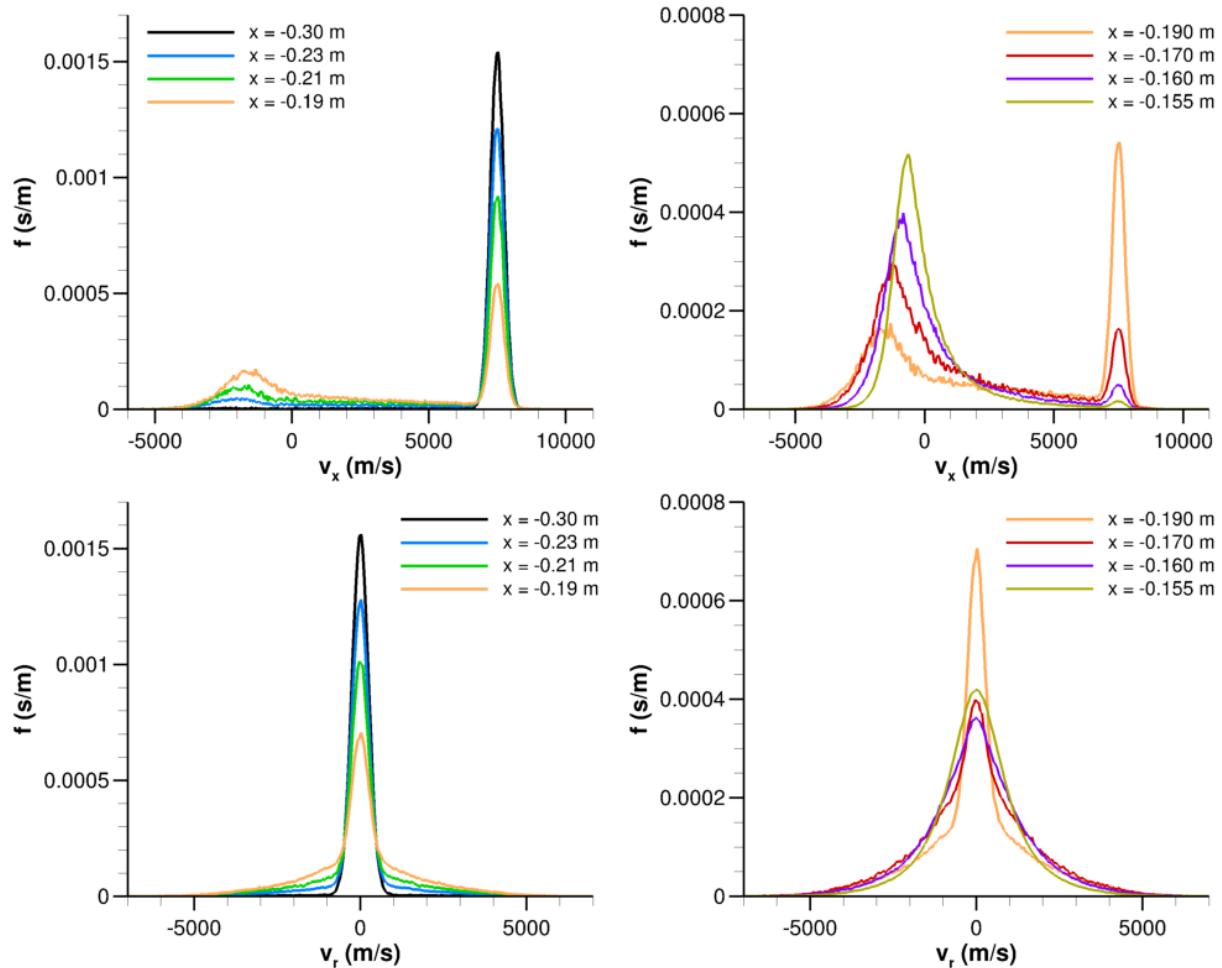


FIGURE 3.29 – Distribution de vitesse longitudinale v_x (haut) et radiale v_r (bas) de N_2 à différents endroits le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0, 1$).

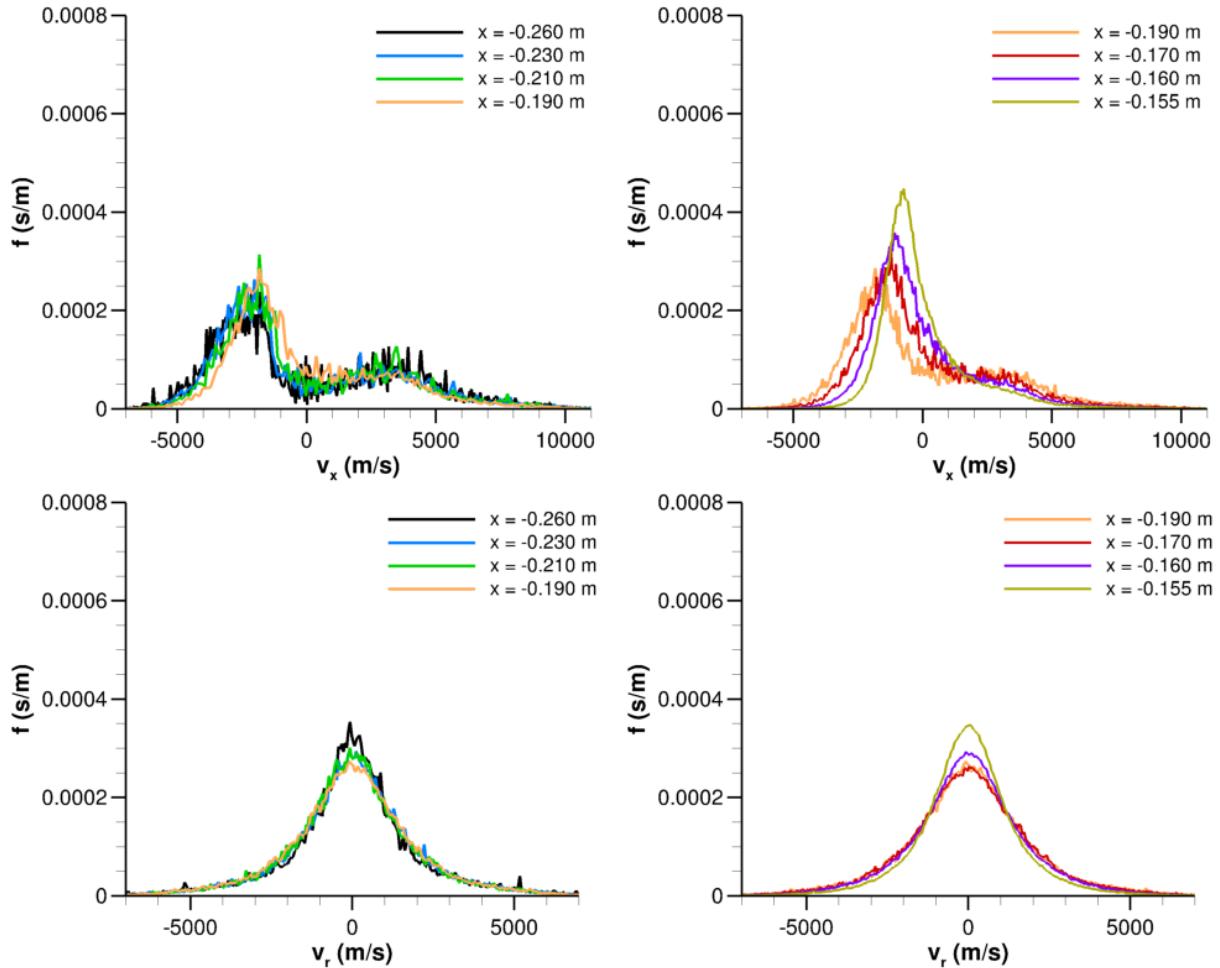


FIGURE 3.30 – Distribution de vitesse longitudinale v_x (haut) et radiale v_r (bas) de O à différents endroits le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 0, 1$).

3.2.3 $Kn = 1$

L'écoulement autour de la sphère est représenté sur les figures 3.31 à 3.33 et la ligne de courant centrale détaillée sur les figures 3.35 à 3.38. On ne discerne plus véritablement d'onde de choc. L'activité chimique du milieu est extrêmement réduite ; le taux de dissociation de l'azote est très faible et la proportion d'oxygène atomique (fig. 3.34) est inférieure à 5%. Celle-ci est néanmoins suffisante pour entraîner la formation de monoxyde d'azote (environ 1%) par le biais de la première réaction de Zeldovich. L'influence des processus chimiques sur l'écoulement est modeste. En l'absence de réaction, la température translationnelle est majorée de quelques pourcents, soit environ 1000 K à son maximum (fig. 3.36).

Le déséquilibre thermique est de plus en plus marqué. La dynamique des modes internes est très lente et ceux-ci sont à peine excités.

Les distributions marginales de vitesse de N_2 sont tracées sur la figure 3.39. Par contraste avec le cas $Kn = 0,01$, on observe deux pics bien séparés, centrés respectivement sur V_∞ et sur une vitesse dont la composante axiale est négative, de largeur comparable, la densité de probabilité étant quasi nulle sur l'intervalle. Au voisinage de la paroi, on remarque la nette asymétrie de la seconde structure ; l'allure de celle-ci fait songer à une demi-gaussienne et sa largeur est compatible avec la valeur de la température de la paroi. La distribution des vitesses semble ainsi résulter de la superposition de deux distributions propres aux molécules de l'écoulement amont et à des molécules diffusées par la paroi de la sphère. Les deux structures conservent leur forme le long de la ligne de courant et la densité de probabilité des vitesses intermédiaires reste très faible, ce qui suggère que les particules incidentes et réfléchies interagissent assez peu. On est au seuil du régime moléculaire libre. On voit que les distributions dans le cas $Kn = 0,1$ se trouvent à mi-chemin entre la forme bimodale froid et rapide – chaud et lent du cas $Kn = 0,01$, amenée par un taux de collision suffisamment élevé, et le schéma flux incident – flux réfléchi qui vient d'être discuté.

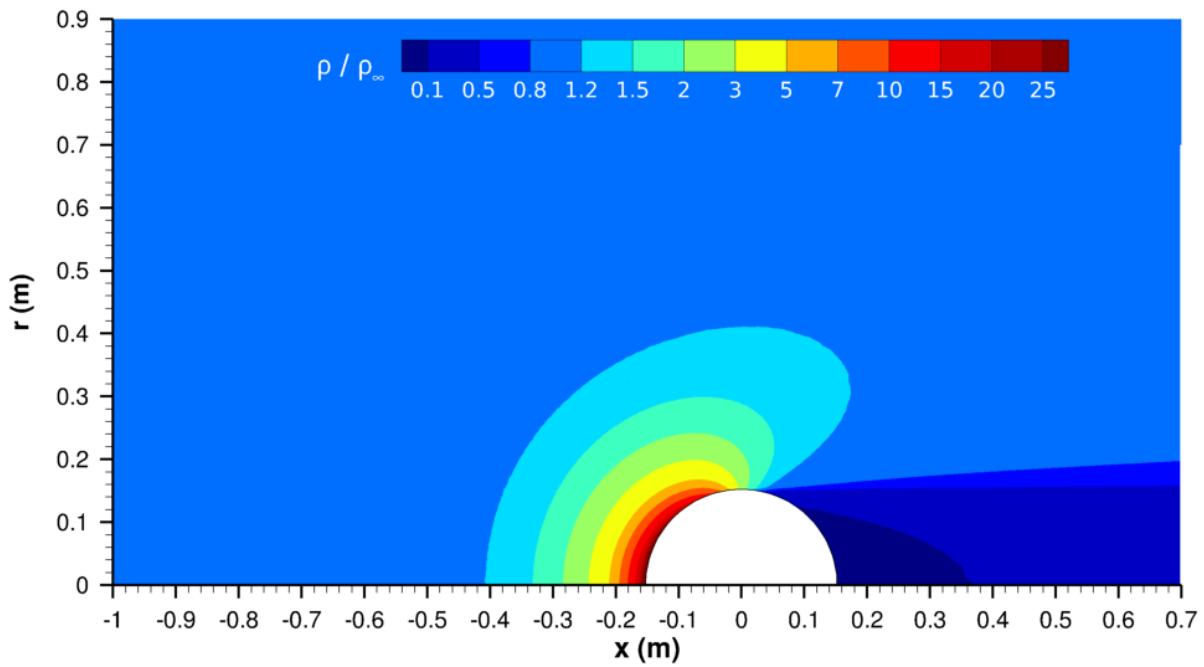


FIGURE 3.31 – Champ de masse volumique autour de la sphère ($Kn = 1$).

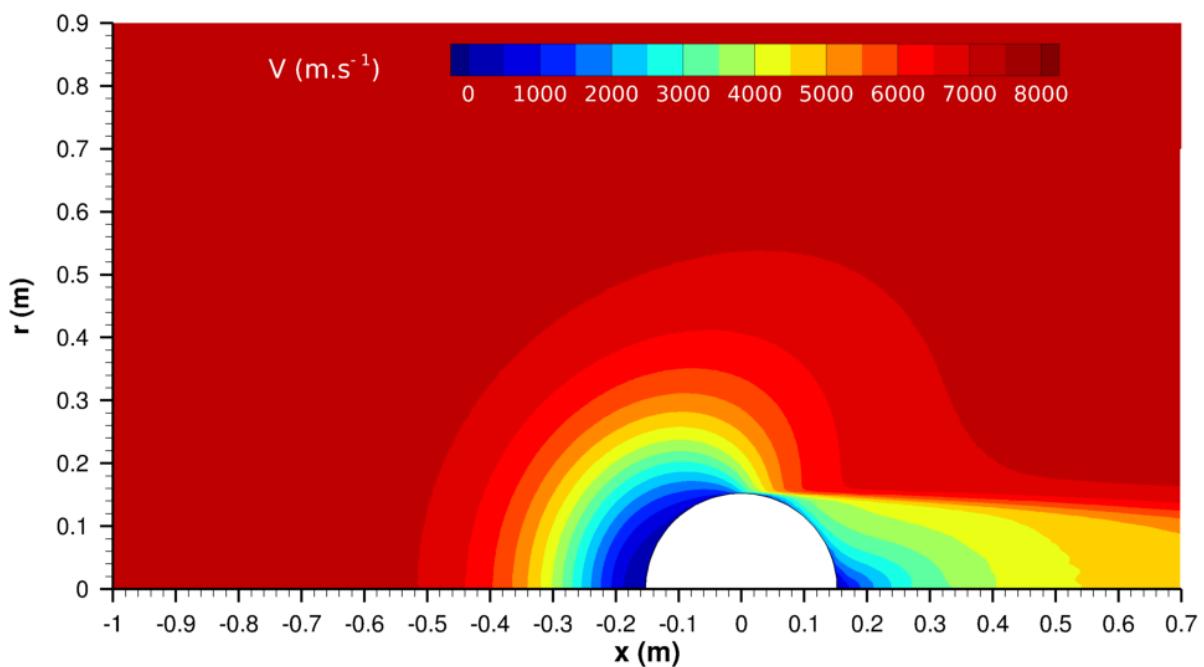


FIGURE 3.32 – Champ de vitesse autour de la sphère ($Kn = 1$).

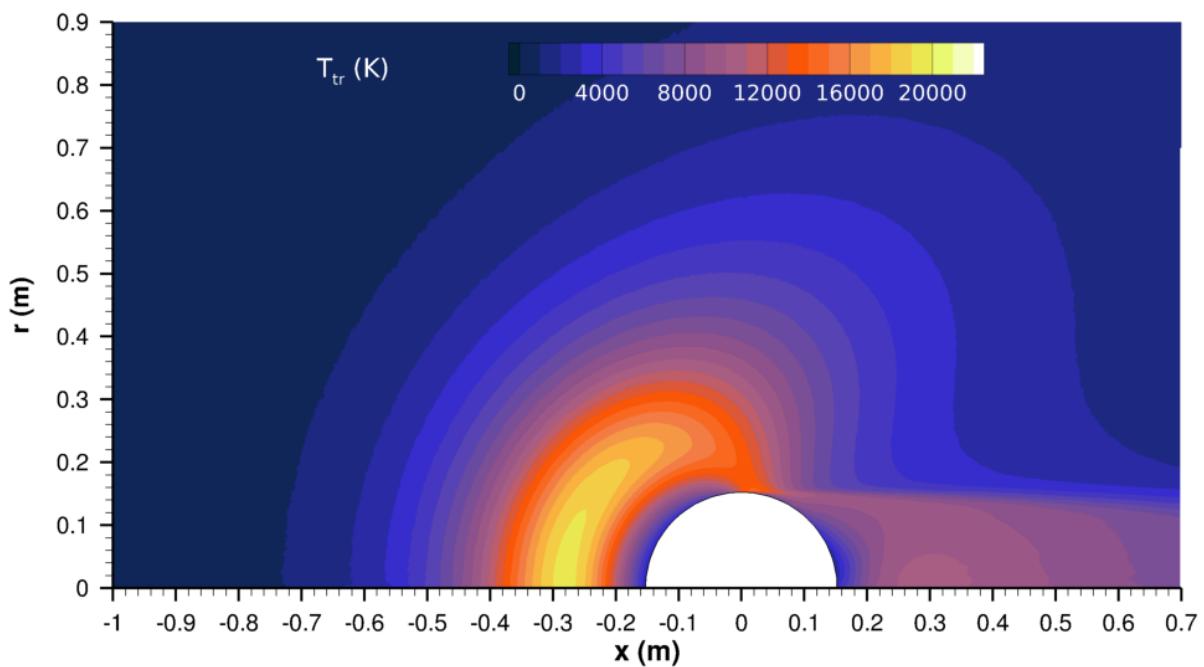


FIGURE 3.33 – Champ de température translationnelle autour de la sphère ($Kn = 1$).

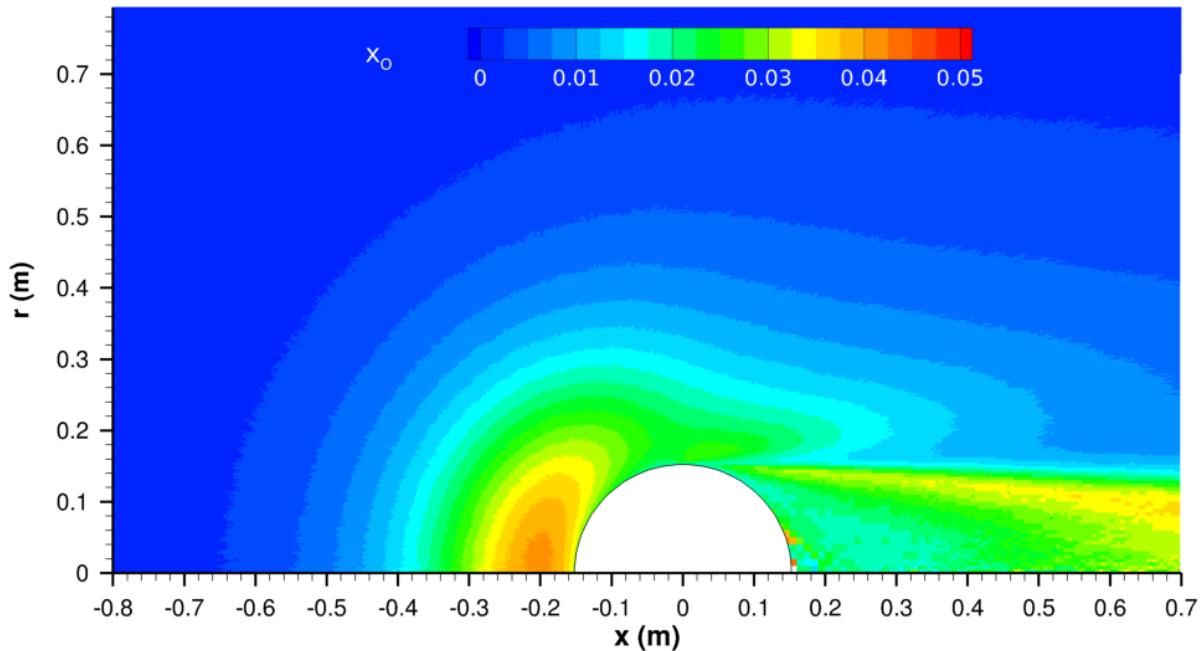


FIGURE 3.34 – Fraction molaire d'oxygène atomique ($Kn = 1$).

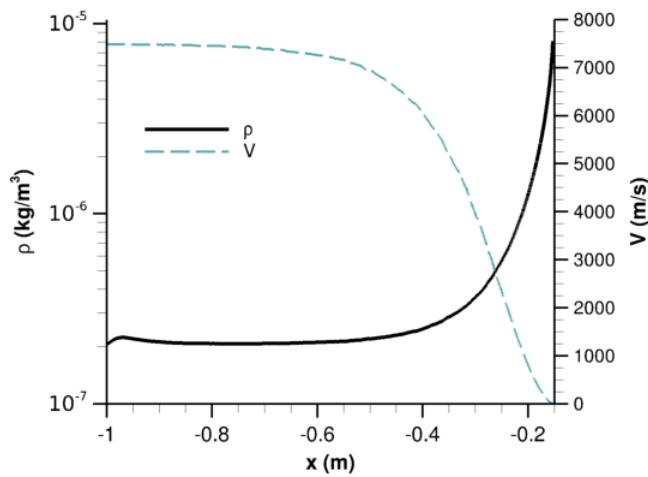


FIGURE 3.35 – Profils de vitesse et de masse volumique le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 1$).

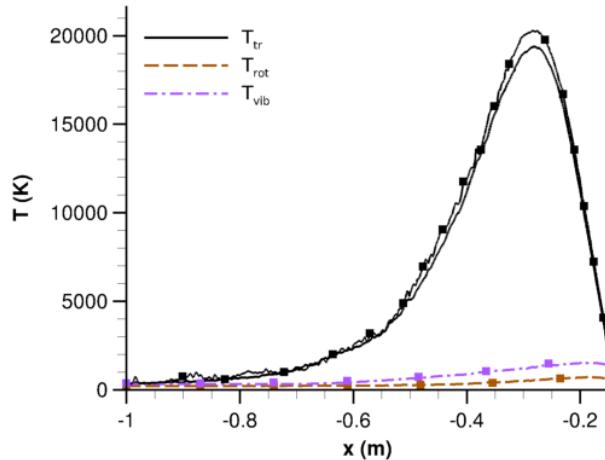


FIGURE 3.36 – Profils de température le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 1$). Les lignes garnies de symboles représentent les résultats d'un calcul sans réaction chimique.

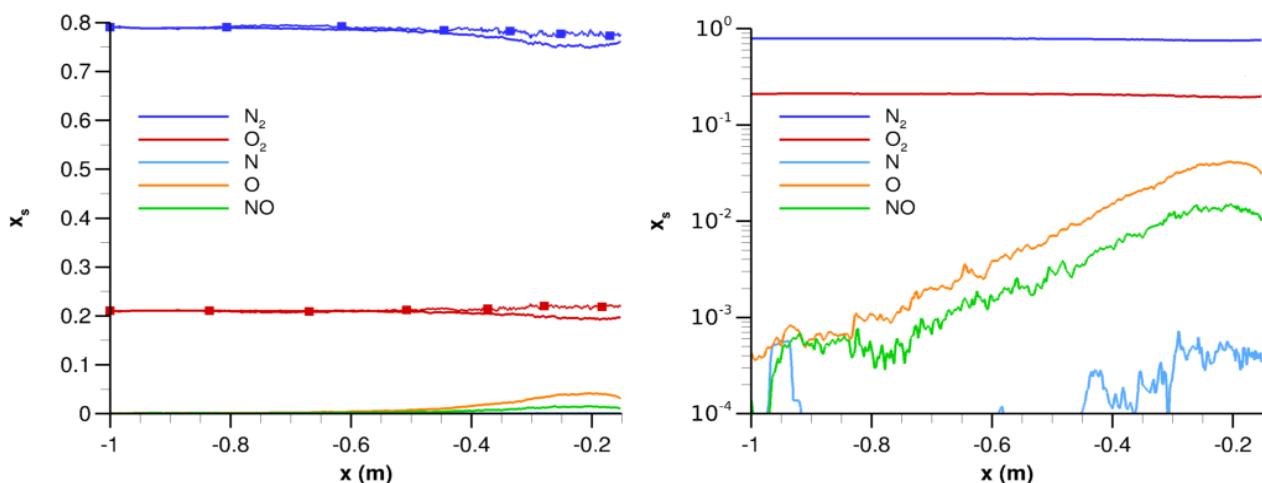


FIGURE 3.37 – Fraction molaire des différentes espèces chimiques le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 1$).

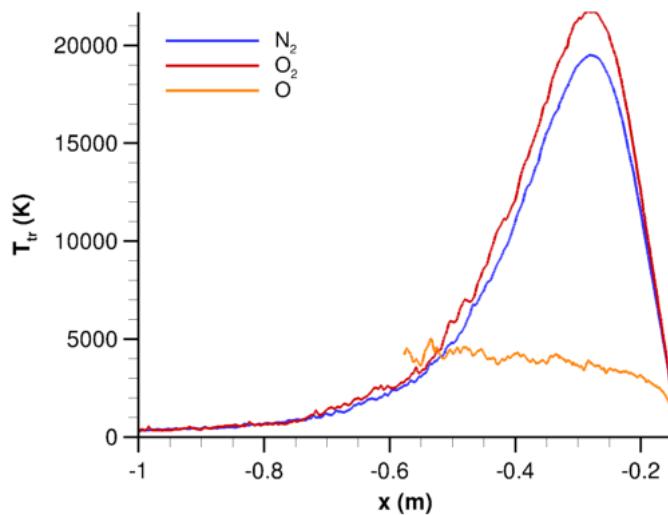


FIGURE 3.38 – Températures translationnelles spécifiques le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 1$). Les profils ne sont tracés que dans les régions où le nombre de particules est suffisant pour évaluer convenablement la température.

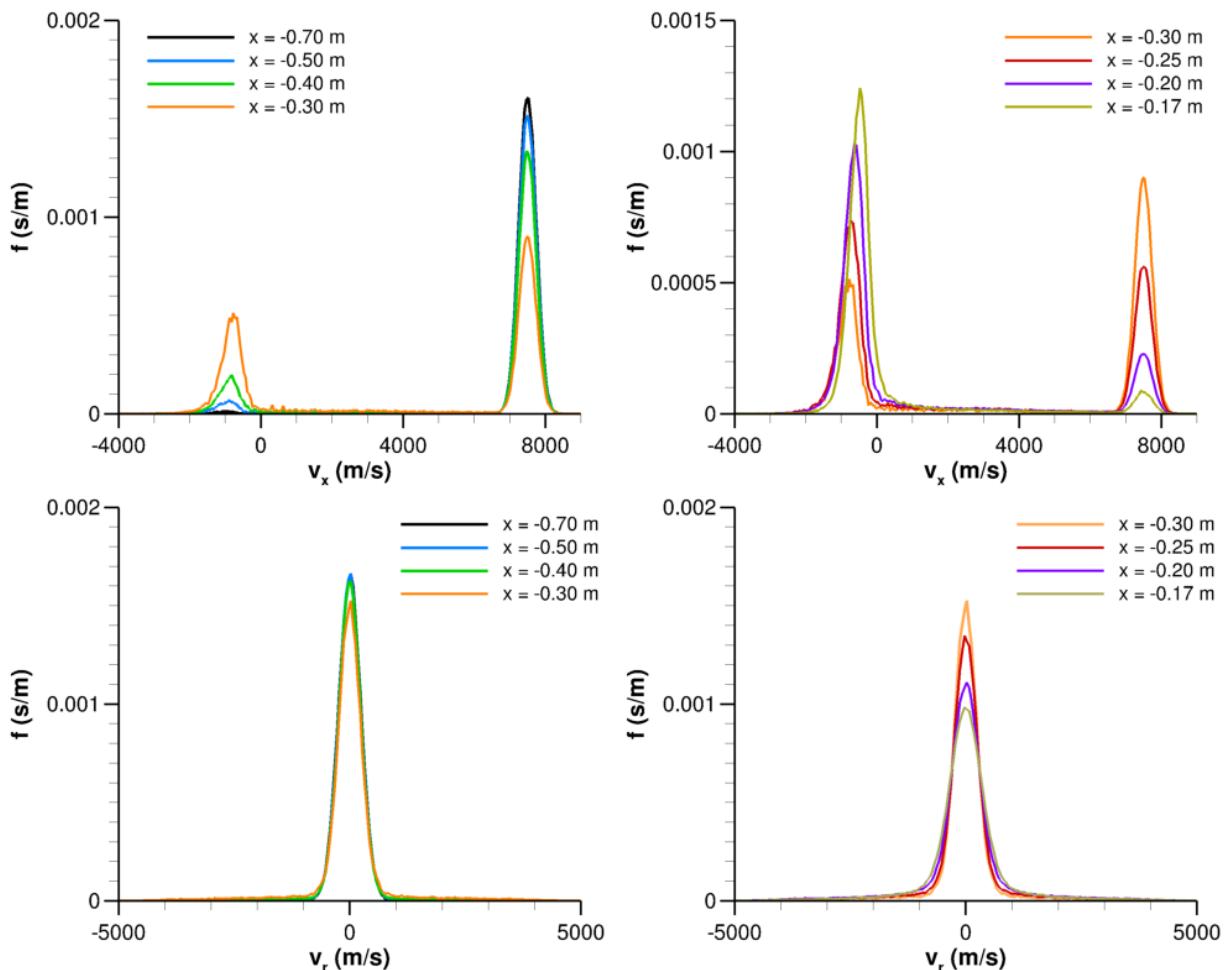


FIGURE 3.39 – Distribution de vitesse longitudinale v_x (haut) et radiale v_r (bas) de N_2 à différents endroits le long de la ligne de courant du point d'arrêt ($Kn = 1$).

3.2.4 Coefficients aérodynamiques

La valeur de la traînée totale et du flux thermique au point d'arrêt de la sphère en fonction du nombre de Knudsen sont reportées dans la table 3.5.

TABLE 3.5 – Traînée totale et densité surfacique de flux thermique au point d'arrêt de la sphère.

Kn_∞	Traînée totale (N)	q_{PA} (W/m ²)
0,01	46,26	$9,22 \times 10^5$
0,1	6,664	$2,65 \times 10^5$
1	0,7883	$3,76 \times 10^4$

La concentration maximale en radicaux N, O et NO rencontrée au sein de la couche de choc (figure 3.40) décroît rapidement avec l'altitude. Comme le montrent les simulations à $Kn = 0,1$ et $Kn = 1$ discutées précédemment, les processus chimiques jouent un rôle secondaire sur le plan aérodynamique dans la partie haute du régime transitionnel. On peut examiner leur influence sur les grandeurs pariétales en comparant les données de la table 3.5 aux résultats des calculs réalisés en négligeant ces processus. La valeur de la traînée totale demeure quasiment inchangée avec respectivement 6,668 N et 0,7869 N, soit un écart de 0,06% et 0,2%. L'omission des réactions chimiques a un effet mesurable sur l'intensité du flux thermique, mais celui-ci reste modéré.

La répartition de la densité surfacique de flux sur la surface de la sphère est représentée sur la figure 3.41. La densité de flux se trouve majorée en l'absence de réaction chimique, avec une valeur au point d'arrêt de $2,82 \times 10^5$ W/m² à $Kn = 0,1$ et de $3,84 \times 10^4$ W/m² à $Kn = 1$, soit une différence de 6% et 2%. Cet accroissement du flux est la conséquence de la température globalement plus élevée de la couche de choc. Il est possible qu'en prenant en compte les processus de réassocation catalytique hétérogène dans la simulation l'écart entre les flux thermiques soit réduit, la réassocation des atomes à la paroi y libérant de l'énergie.

L'influence des processus chimiques sur les propriétés aérothermodynamiques peut ainsi être négligée dès lors que le nombre de Knudsen est supérieur à 0,1. Par ailleurs, les modes de rotation et de vibration des molécules apparaissent très faiblement excités dans le cas $Kn = 1$. En régime raréfié, l'écoulement peut donc être considéré comme chimiquement et thermiquement figé.

Corrélations

De multiples expressions empiriques et semi-empiriques, ou « corrélations », ont été élaborées pour permettre une estimation rapide des coefficients aérodynamiques d'objets de forme simple sans avoir recours à une simulation numérique, coûteuse et limitée à un unique jeu

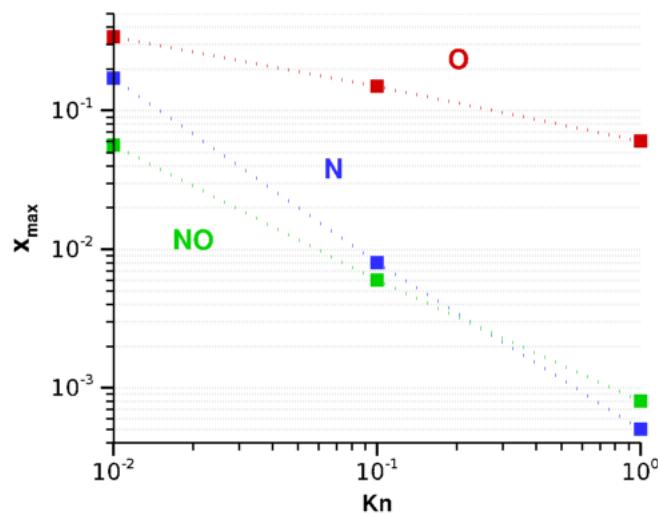


FIGURE 3.40 – Fraction molaire maximale des espèces N, O et NO en fonction de Kn .

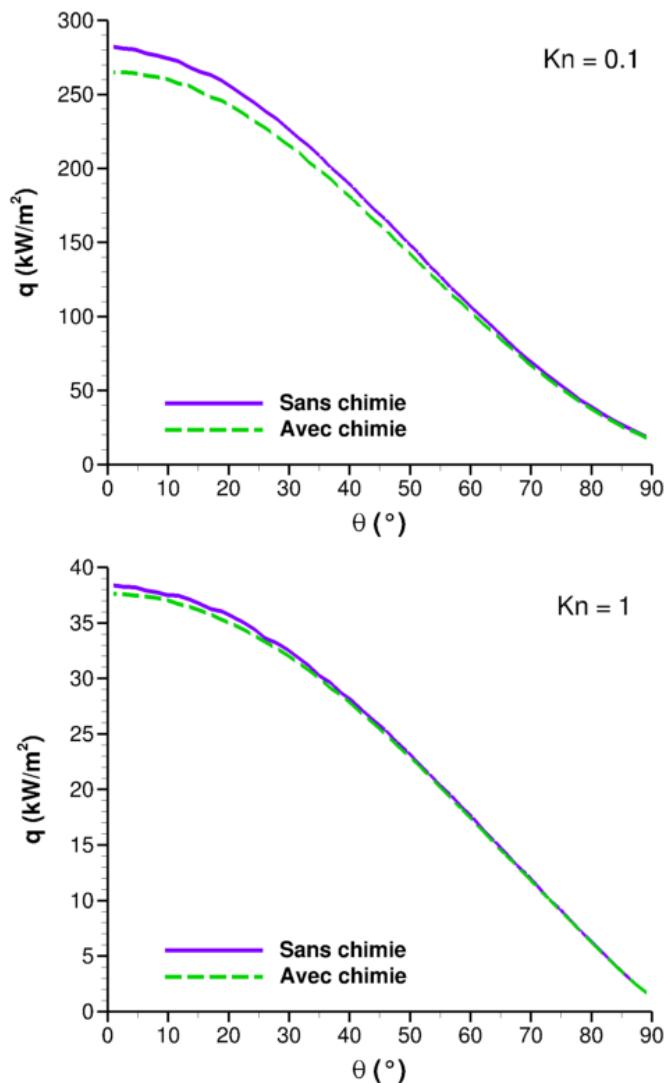


FIGURE 3.41 – Distribution de densité surfacique de flux thermique sur la sphère. Comparaison des simulations avec et sans chimie.

de paramètres d'écoulement. Les corrélations destinées aux écoulements hypersonique transitionnels sont généralement des modèles composites, construits en associant deux expressions théoriques ou empiriques applicables respectivement aux régimes limites continu et moléculaire libre. Ces expressions sont raccordées sur la plage de nombre de Knudsen intermédiaire (le régime transitionnel) à l'aide d'une fonction choisie de façon purement empirique.

Singh et Schwartzentruber [317] ont récemment proposé un modèle semi-empirique pour les coefficients de traînée et de flux thermique d'une sphère valables du régime raréfié au régime continu et sur une large gamme de nombre de Mach, appuyés par des simulations DSMC réalisés par les auteurs ainsi que des données expérimentales et numériques issues de la littérature.

Un point essentiel dans l'élaboration d'une corrélation consiste à identifier des paramètres de similitude permettant de décrire un éventail de conditions de densité et de vitesse à l'aide d'une unique fonction comportant le moins de variables possible. Les corrélations sont parfois formulées en fonction du nombre de Knudsen Kn_∞ , mais d'autres paramètres adimensionnels plus adaptés, minimisant la dépendance des coefficients aérodynamiques aux différentes propriétés de l'écoulement amont, ont été introduits.

Dans le cas de la traînée, Singh et Schwartzentruber s'appuient sur le nombre

$$K_C^2 \equiv \frac{2Rp_\infty}{C^*V_\infty\mu(T_\infty)} = \frac{2Re_\infty}{\gamma C^*M_\infty^2}$$

appelé paramètre de Cheng⁷, où $C^* = \frac{\mu(T^*)T_\infty}{\mu(T_\infty)T^*}$ avec μ la viscosité dynamique et $T^* = \frac{T_s + T_w}{2}$ où T_s est la température juste en aval du choc, qui est approximativement égale à la température d'arrêt de l'écoulement amont. Les régimes limites continu et raréfié correspondent à $K_C^{-2} \ll 1$ et $K_C^{-2} \gg 1$.

En régime moléculaire libre, où les collisions entre particules sont négligeables, le coefficient de traînée de la sphère peut être calculé théoriquement et mis sous une forme explicite [44] :

$$C_d^r = \frac{2S^2 + 1}{\sqrt{\pi}S^3} \exp(-S^2) + \frac{4S^4 + 4S^2 - 1}{2S^4} \operatorname{erf}(S) + \frac{2\sqrt{\pi}}{3S} \sqrt{\frac{T_w}{T_\infty}} \quad (3.4)$$

$$\text{avec } S \equiv V_\infty \sqrt{\frac{m}{2k_B T_\infty}} = M_\infty \sqrt{\frac{\gamma}{2}}.$$

Singh et Schwartzentruber suggèrent d'employer la relation suivante pour évaluer la traînée jusqu'en régime continu :

$$C_d = C_d^r \times \left(1 - 0,55 \left(1 + \frac{C^*M_\infty^2}{2Re_\infty} \right)^{-1} \right) \quad (3.5)$$

7. Des combinaisons similaires des nombres de Mach et de Reynolds se rencontrent dans l'étude des écoulements hypersoniques ; on a par exemple pour l'épaisseur de la couche limite d'une plaque plane $\frac{\delta}{x} \propto \frac{M_\infty}{\sqrt{Re_x}}$ [13].

En ce qui concerne le coefficient de transfert thermique, le paramètre de similitude choisi est le nombre $W_r \equiv \frac{M_\infty^{2\omega}}{Re_\infty}$ où ω est tel que $\mu \propto T^\omega$ et apparaît aussi dans le modèle VHS. La densité de flux thermique maximale, c'est à dire la densité de flux au point d'arrêt, est exprimée de la manière suivante :

$$C_h = C_h^c + (C_h^r - C_h^c) \max \left(\frac{W_r - 0,75}{W_r + 0,75}; 0 \right) \quad (3.6)$$

où C_h^c et C_h^r sont les expressions du coefficient de flux en régime continu ($Kn_\infty \rightarrow 0$) et raréfié ($Kn_\infty \rightarrow \infty$). Pour évaluer C_h^c , Singh et Schwartzenruber font appel aux corrélations mises au point par Brandis et Johnston pour $M_\infty > 10$ à partir de simulations numériques Navier-Stokes, tenant compte des effets chimiques et radiatifs. Celles-ci sont fonction des grandeurs dimensionnées V_∞ , ρ_∞ et du rayon R :

$$q_{NS} = \begin{cases} 7,455 \times 10^{-5} \rho_\infty^{0,4705} V_\infty^{3,089} R^{-0,52} & 3 \text{ km/s} < V_\infty < 9,5 \text{ km/s} \\ 1,270 \times 10^{-2} \rho_\infty^{0,4678} V_\infty^{2,524} R^{-0,52} & 9,5 \text{ km/s} \geq V_\infty < 17 \text{ km/s} \end{cases} \quad (3.7)$$

q_{NS} est en W/m^2 , ρ_∞ en kg/m^3 , V_∞ en m/s , R en m . Un facteur correctif est appliqué afin d'étendre ces corrélations au régime quasi continu (valeurs modérées de Kn_∞) :

$$C_h^c = \frac{q_{NS}}{\frac{1}{2} \rho_\infty V_\infty^3} \left(1 - 1,192 \left(1 + \frac{T_w}{T_\infty} \frac{(\gamma+1)^2}{4\gamma + 2\gamma(\gamma-1)M_\infty^2} \right)^{\omega+1} \left(\frac{2}{M_\infty^2} + \gamma - 1 \right)^\omega W_r \right)^{-1} \quad (3.8)$$

Pour le domaine raréfié, le flux au point d'arrêt est estimé d'après l'expression théorique du flux thermique sur une plaque plane en incidence normale en régime moléculaire libre [44] :

$$\begin{aligned} C_h^r = \frac{1}{2\sqrt{\pi}S^3} & \left(\left(S^2 + \frac{\gamma}{\gamma-1} - \frac{\gamma+1}{2(\gamma-1)} \frac{T_w}{T_\infty} \right) \right. \\ & \left. \times \left(\exp(-S^2) + \sqrt{\pi}S(1 + \operatorname{erf}(S)) \right) - \frac{1}{2} \exp(-S^2) \right) \end{aligned} \quad (3.9)$$

La valeur du coefficient de transfert thermique pour $T_\infty = 200 \text{ K}$ et $M_\infty = 25$ est tracée sur la figure 3.42 en fonction de W_r , qui détermine alors la densité de l'écoulement amont et donc le degré de raréfaction (à T_∞ et V_∞ fixés, on a $W_r \propto (\rho_\infty R)^{-1} \propto Kn_\infty$). L'accord entre les résultats de nos simulations et la corrélation proposée est excellent. L'influence de la température de paroi est mineure en régime transitionnel mais est bien perceptible en régime raréfié. La dépendance de C_h au rapport $\frac{T_w}{T_\infty}$, qui apparaît explicitement dans l'expression (3.9), est surtout visible pour les hautes valeurs du nombre de Knudsen. Le coefficient de flux thermique varie en revanche très faiblement avec le rayon, si bien que les courbes tracées pour différentes valeurs de R entre 0,1 m et 5 m sont indiscernables sur la figure 3.42.

L'évolution du coefficient de traînée C_d en fonction du paramètre K_C^{-2} est représentée sur la figure 3.43. Les valeurs obtenues avec la DSMC apparaissent quelque peu sous-estimées par les corrélations. Un écart du même ordre est observé avec les simulations à $M_\infty = 25$ de Singh et Schwartzentruber. Celui-ci correspond de fait au degré de dispersion des données numériques et expérimentales issues de sources diverses, balayant l'intervalle de nombres de Mach compris entre 5 et 25 [317]. On notera par ailleurs que la valeur de C_d prédite par le modèle dépend sensiblement du rapport $\frac{T_w}{T_\infty}$, quelle que soit la valeur du paramètre de raréfaction K_C^{-2} . L'amplitude de variation est cependant comparable à l'incertitude associée à la corrélation.

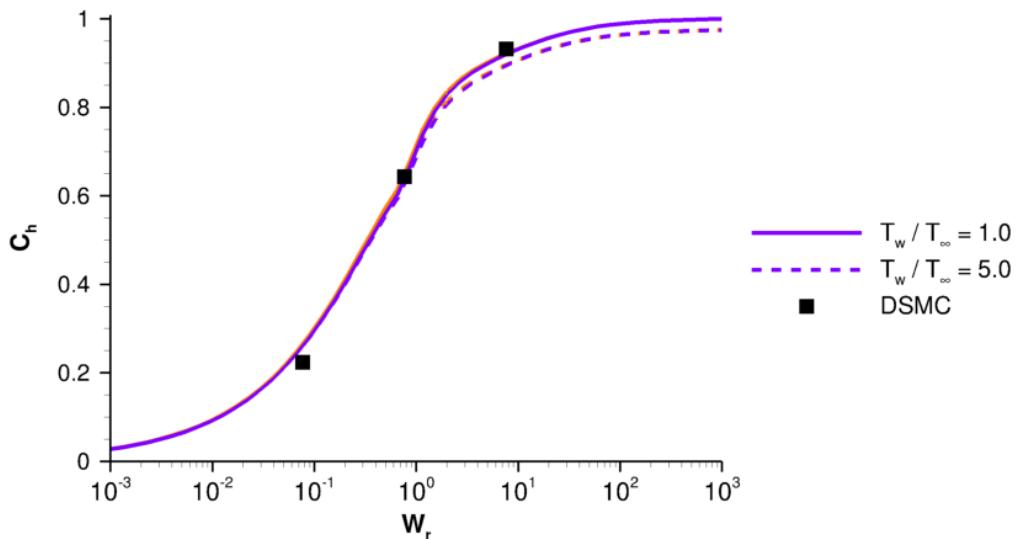


FIGURE 3.42 – Coefficient de flux thermique au point d'arrêt d'une sphère. Corrélations de Singh et Schwartzentruber et résultats des simulations DSMC.

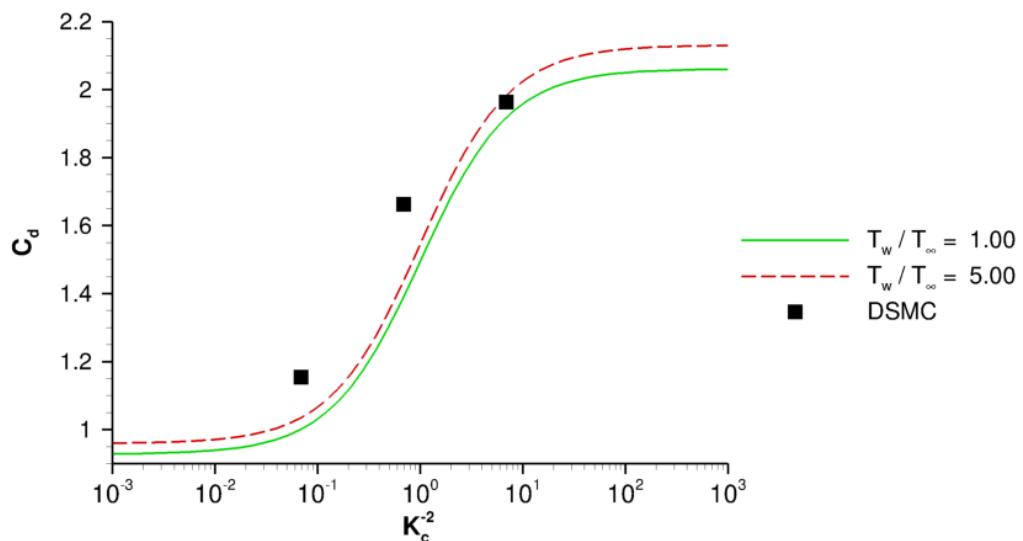


FIGURE 3.43 – Coefficient de traînée au point d'arrêt d'une sphère. Corrélations de Singh et Schwartzentruber et résultats des simulations DSMC.

Singh et Schwartzentruber recommandent aussi une expression pour la variation de la densité surfacique de flux thermique autour de la sphère en fonction de l'angle θ mesuré à partir du point d'arrêt :

$$q(\theta) = q_{PA} \frac{0,55 + 0,45 \cos(2\theta) + \frac{W_r}{3} \cos(\theta)}{1 + \frac{W_r}{3}} \quad (3.10)$$

On peut constater sur la figure 3.44 que cette expression fournit en effet une très bonne approximation du profil calculé avec la DSMC.

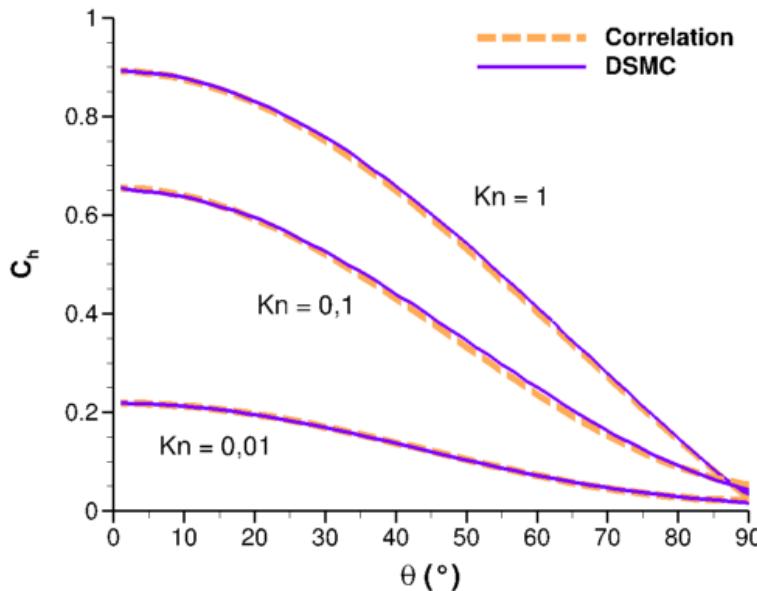


FIGURE 3.44 – Profils angulaires du coefficient de flux thermique autour de la sphère. Comparaison des résultats de simulation DSMC et du modèle représenté par l'équation 3.10, où la valeur de q_{PA} est tirée des données DSMC.

3.3 Simulation de la sonde RAM-C

La géométrie de la sonde RAM-C II et l'implantation des capteurs sont schématisés sur la figure 3.45. La sonde est formée d'un nez hémisphérique de rayon 15,24 cm et d'un fuselage conique de 18° d'angle, pour une longueur totale de 1,295 m [187]. Le domaine de simulation choisi s'étend jusqu'au niveau de l'arête du culot de la sonde ; l'écoulement d'arrière-corps n'est pas simulé car on s'intéresse principalement aux caractéristiques de la couche de choc à l'avant de l'objet et sur les flancs de celui-ci, où est mesurée la densité électronique du gaz. Ceci permet en outre une réduction non négligeable du coût de calcul.

La vitesse de la sonde est $V_\infty = 7650$ km/s, soit un nombre de Mach $M_\infty \approx 27$. La température de paroi est fixée à $T_w = 1500$ K. Deux conditions d'écoulements sont simulées, correspondant aux altitudes de 81 km et 71 km, pour lesquelles les données de vol sont disponibles. Les paramètres des calculs sont rassemblés dans la table 3.6.

TABLE 3.6 – Paramètres physiques et numériques des simulations RAM.

Altitude	ρ_∞ (kg.m ⁻³)	T_∞ (K)	F_N	Δt (s)	t_{CPU} (h)
81 km	$1,68 \times 10^{-5}$	194	$9,5 \times 10^{13}$	7×10^{-9}	2820
71 km	$7,66 \times 10^{-5}$	218	$4,2 \times 10^{13}$	3×10^{-9}	58 000

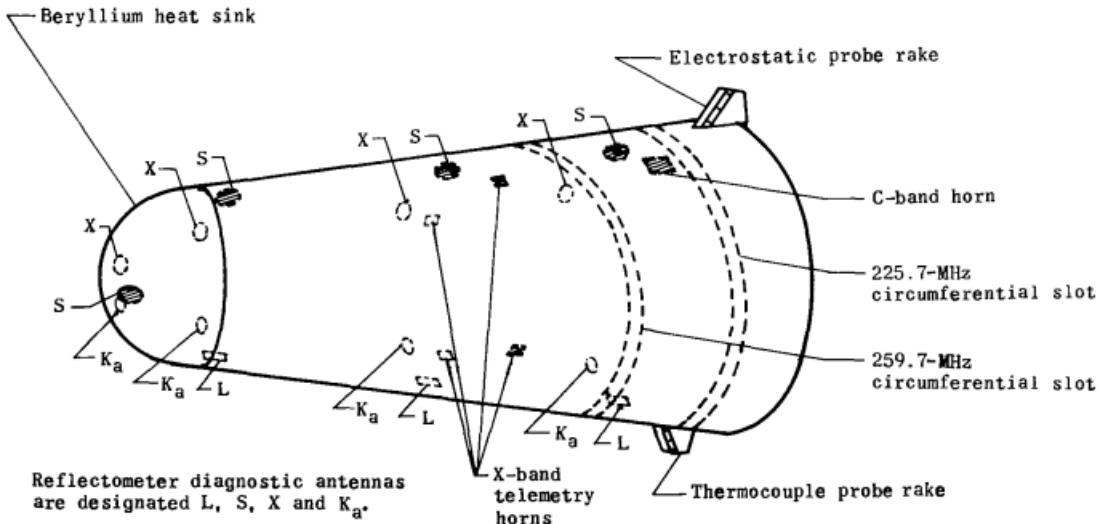


FIGURE 3.45 – Schéma de la sonde RAM-C II [187].

3.3.1 Altitude 81 km

A cette altitude le nombre de Knudsen global Kn_∞ , basé sur le diamètre, est d'environ 0,01.

On comparera les résultats de la simulation employant le mécanisme chimique basé sur les données de Park (table 3.3) à un second calcul réalisé avec un mécanisme composé à partir des taux employés par Dunn et Kang [116] pour leur travaux portant sur la sonde RAM-C, décrit dans la table 3.7. Les taux inverses des processus de Zeldovich ont été déterminés en suivant la méthode précédemment exposée. Les taux obtenus par l'application du principe de balance détaillée et leurs approximations compatibles avec le modèle TCE et mis en œuvre dans les simulations DSMC sont représentés sur la figure 3.46. Il est difficile de reproduire fidèlement les taux de réaction inverses avec une expression du type Arrhenius, en particulier sur la large gamme de température nécessaire à la simulation d'un écoulement hypersonique. Les paramètres choisis ne sont en aucun cas les seuls envisageables.

Les figures 3.47 à 3.49 montrent une vue bidimensionnelle des champs de masse volumique, de vitesse et de température. Les caractéristiques de l'écoulement sur la ligne de courant du point d'arrêt sont représentées sur les figures 3.53 à 3.55. En raison de la parenté géométrique et de la similitude des paramètres de l'écoulement amont, la structure de l'écoulement dans la partie avant est très semblable à celle observée plus tôt dans le cas de la sphère à $Kn = 0,01$.

TABLE 3.7 – Modèle chimique employant les données de Dunn et Kang.

Réaction	A (m^3/s)	α	E_a (J)
$\text{N}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}_2$	$7,805 \times 10^{-13}$	-0,5	$1,560 \times 10^{-18}$
$\text{N}_2 + \text{N} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{N}$	$6,783 \times 10^{-8}$	-1,5	$1,560 \times 10^{-18}$
$\text{N}_2 + \text{X} \rightarrow \text{N} + \text{N} + \text{X}$	$3,155 \times 10^{-13}$	-0,5	$1,560 \times 10^{-18}$ ^a
$\text{O}_2 + \text{N}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{N}_2$	$1,196 \times 10^{-11}$	-1,0	$8,215 \times 10^{-19}$
$\text{O}_2 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}_2$	$5,380 \times 10^{-11}$	-1,0	$8,215 \times 10^{-19}$
$\text{O}_2 + \text{O} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{O}$	$1,494 \times 10^{-10}$	-1,0	$8,215 \times 10^{-19}$
$\text{O}_2 + \text{X} \rightarrow \text{O} + \text{O} + \text{X}$	$5,978 \times 10^{-12}$	-1,0	$8,215 \times 10^{-19}$ ^b
$\text{NO} + \text{X} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{X}$	$6,476 \times 10^{-10}$	-1,5	$1,042 \times 10^{-18}$ ^c
$\text{NO} + \text{X} \rightarrow \text{N} + \text{O} + \text{X}$	$1,295 \times 10^{-8}$	-1,5	$1,042 \times 10^{-18}$ ^d
$\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$	$1,162 \times 10^{-16}$	0,0	$5,246 \times 10^{-19}$
$\text{N}_2 + \text{O} \leftarrow \text{NO} + \text{N}$	$9,963 \times 10^{-17}$	-0,160	$4,142 \times 10^{-21}$
$\text{NO} + \text{O} \rightarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$5,314 \times 10^{-21}$	1,0	$2,720 \times 10^{-19}$
$\text{NO} + \text{O} \leftarrow \text{O}_2 + \text{N}$	$1,827 \times 10^{-16}$	0,018	$8,974 \times 10^{-20}$

^a $\text{X} \in \{\text{O}_2; \text{O}; \text{NO}\}$.^b $\text{X} \in \{\text{N}; \text{NO}\}$.^c $\text{X} \in \{\text{N}_2; \text{O}_2\}$.^d $\text{X} \in \{\text{N}; \text{O}; \text{NO}\}$.

Les champs de vitesse et de masse volumique sont peu sensibles au modèle chimique utilisé et aucune différence notable n'est perceptible entre les deux simulations. La distribution de température est légèrement modifiée. Les écarts sont principalement visibles au niveau du choc, en amont du pic de température, et s'élèvent à 1000 K tout au plus. La composition de l'écoulement dépend quant à elle fortement du modèle chimique. La proportion d'azote atomique (fig. 3.50) et de monoxyde d'oxyde (fig. 3.51) est plus petite avec le modèle de Park, tandis que celle d'oxygène atomique (fig. 3.52) et de diazote est plus importante.

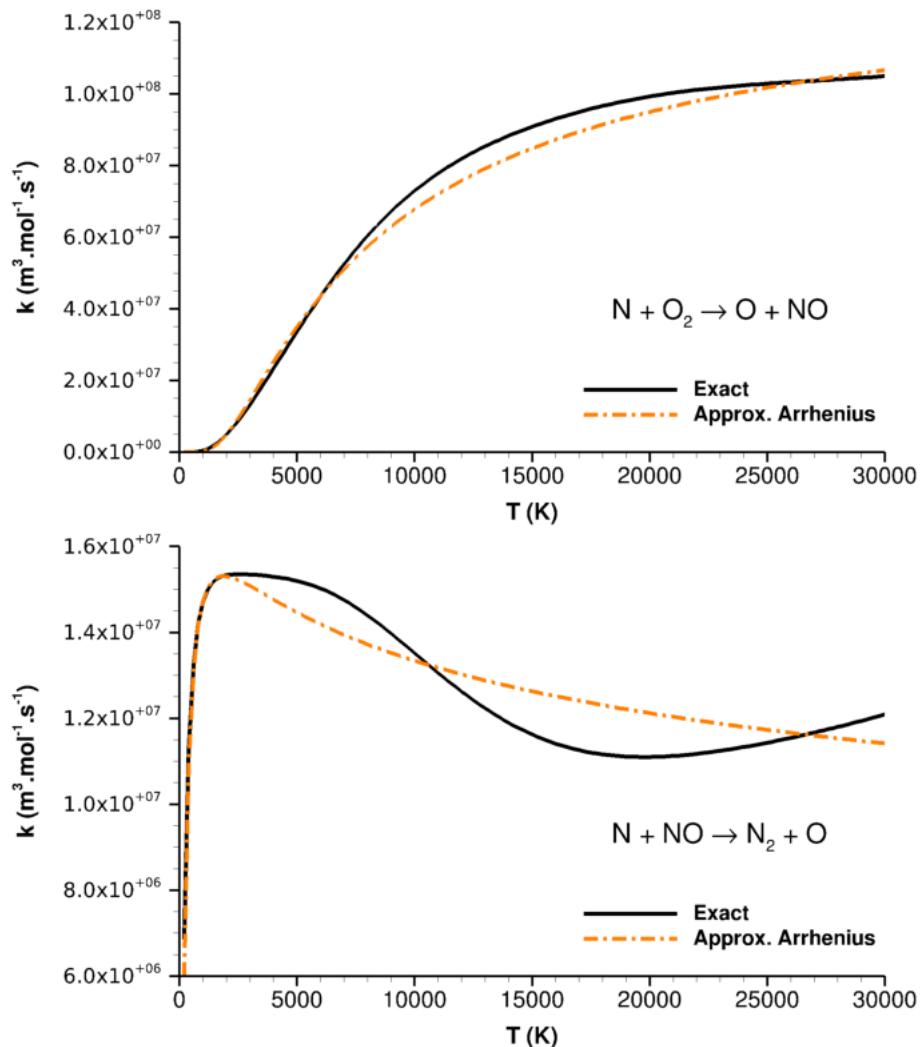


FIGURE 3.46 – Approximation sous forme Arrhenius des taux inverses des réactions de Zeldovich.

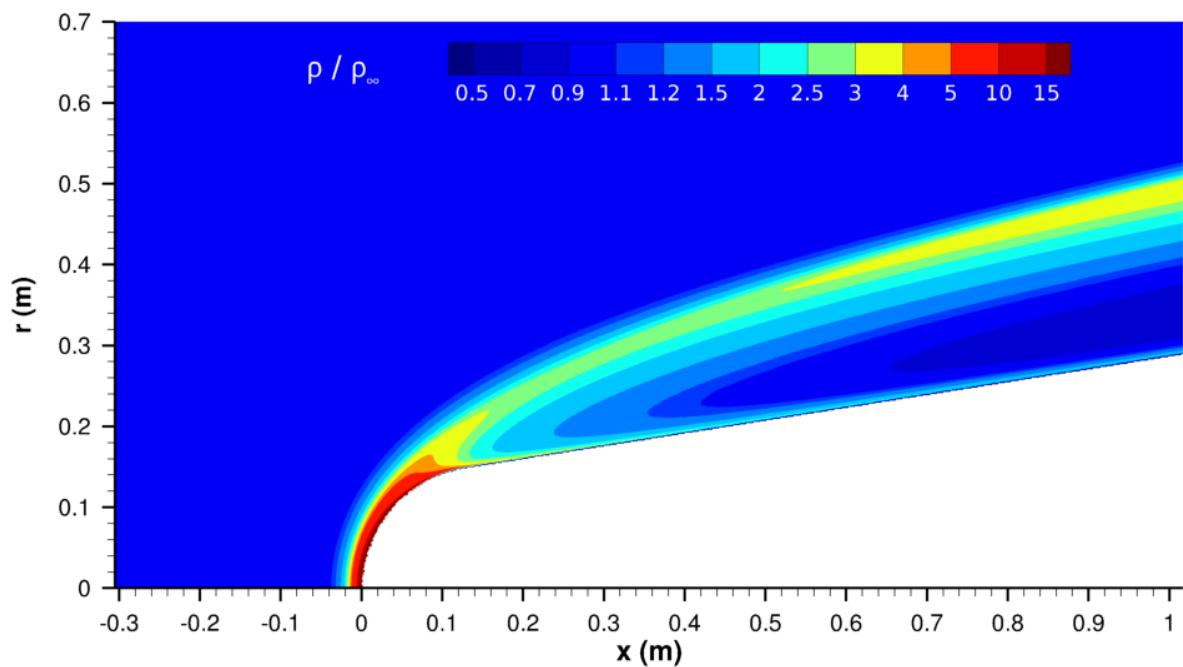


FIGURE 3.47 – Champ de masse volumique autour de la sonde RAM-C (81 km).

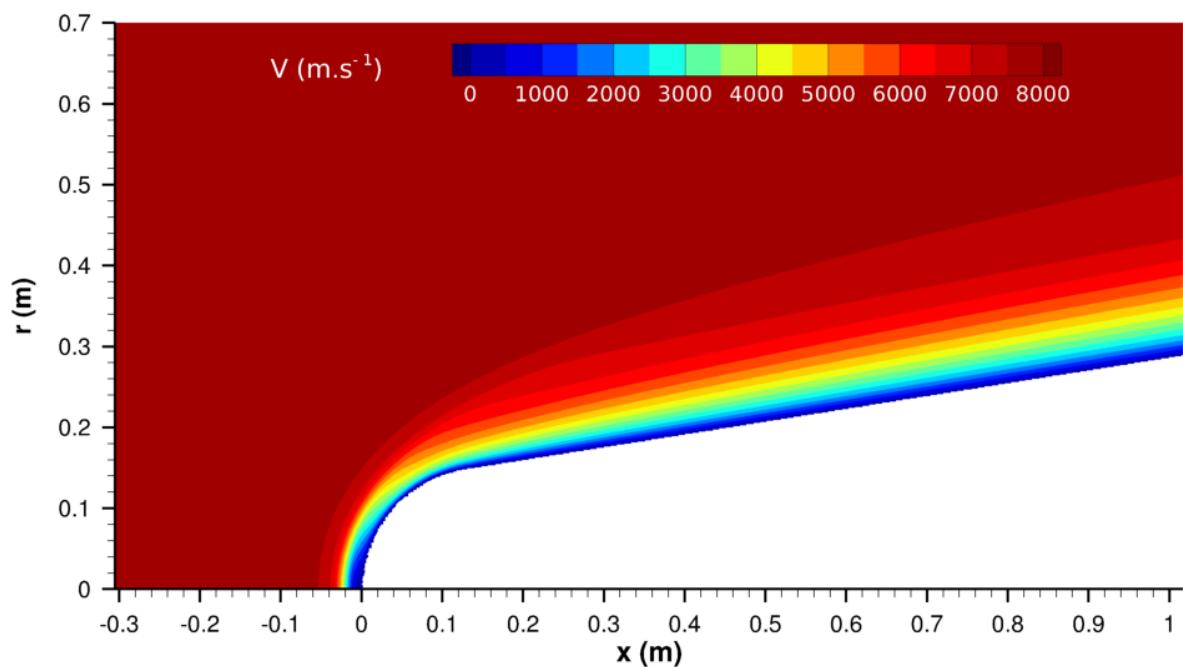


FIGURE 3.48 – Champ de vitesse autour de la sonde RAM-C (81 km).

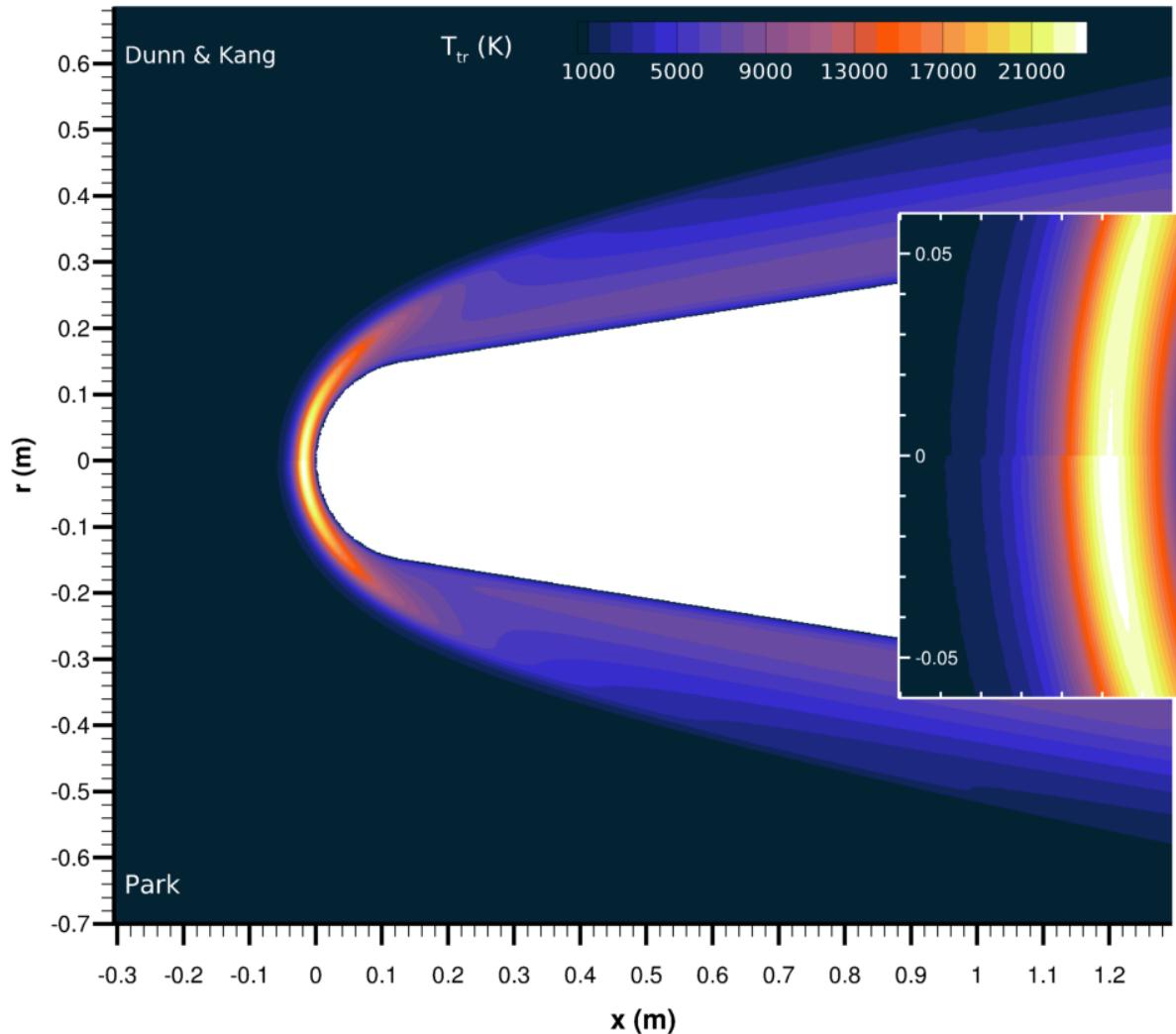


FIGURE 3.49 – Champ de température translationnelle autour de la sonde RAM-C (81 km). Comparaison des modèles chimiques basés sur les données de Park et Dunn et Kang. La vignette montre un gros plan de l'écoulement au niveau du nez de la sonde.

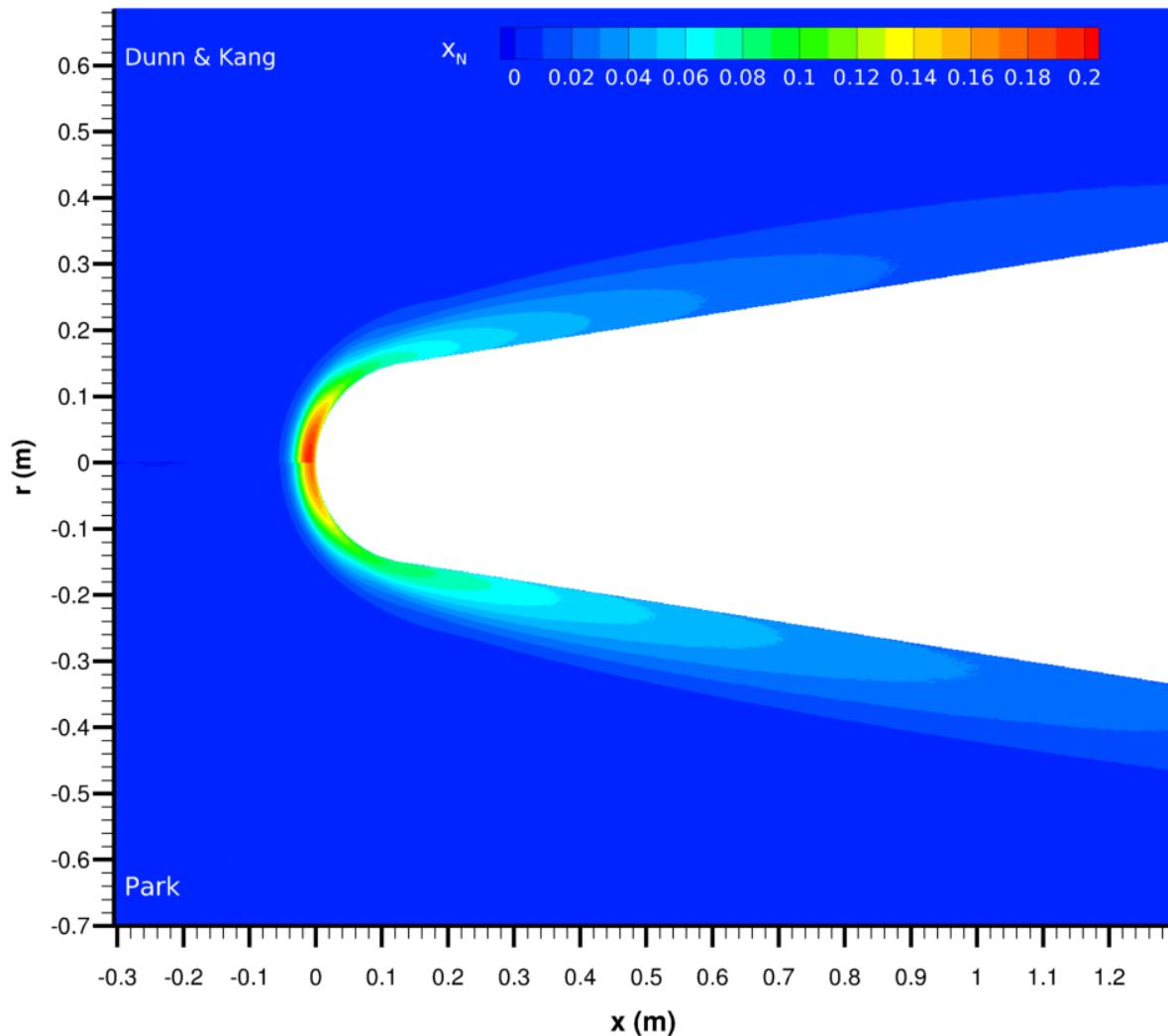


FIGURE 3.50 – Fraction molaire d'azote atomique (RAM-C 81 km).

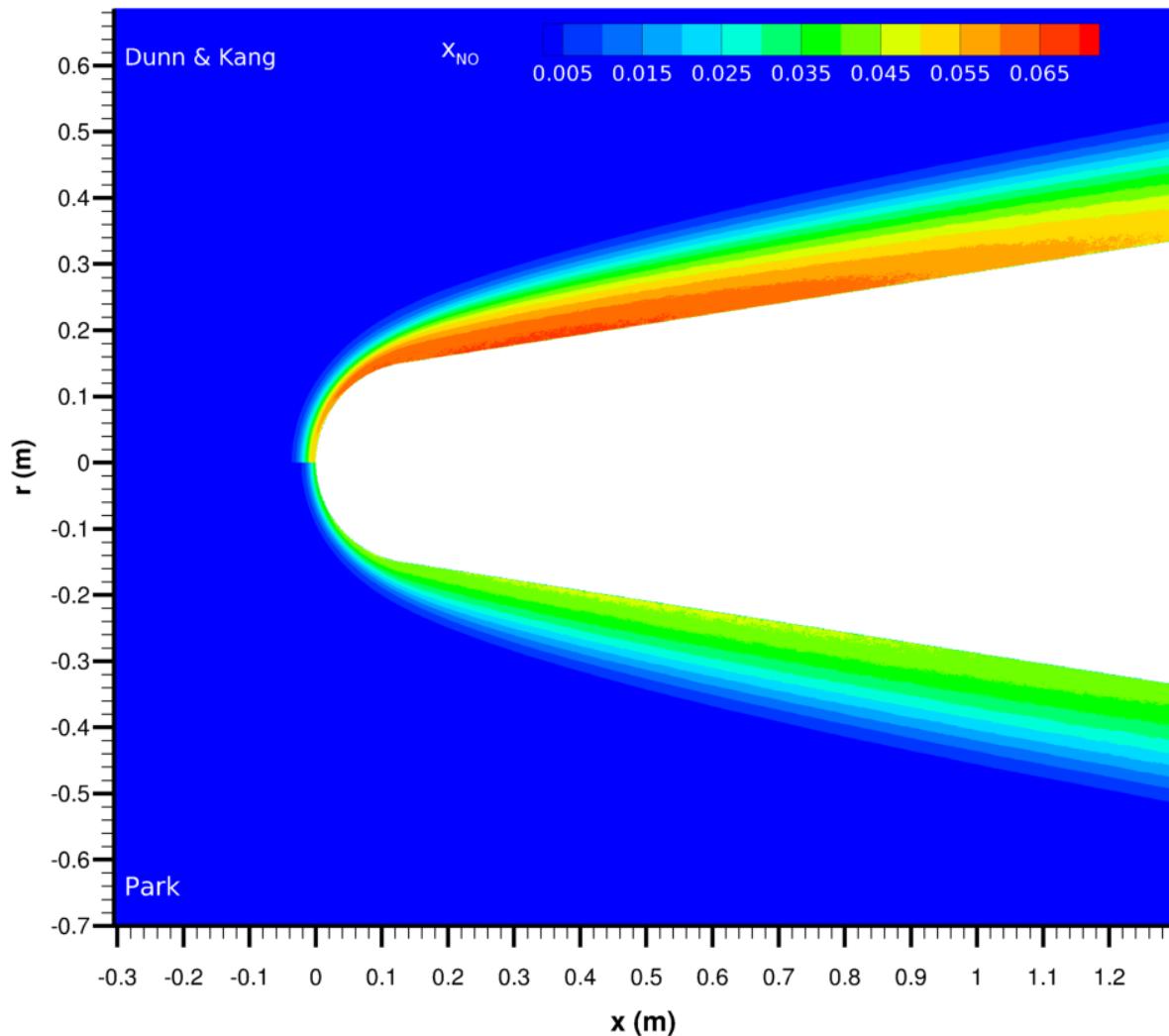


FIGURE 3.51 – Fraction molaire de monoxyde d'azote (RAM-C 81 km).

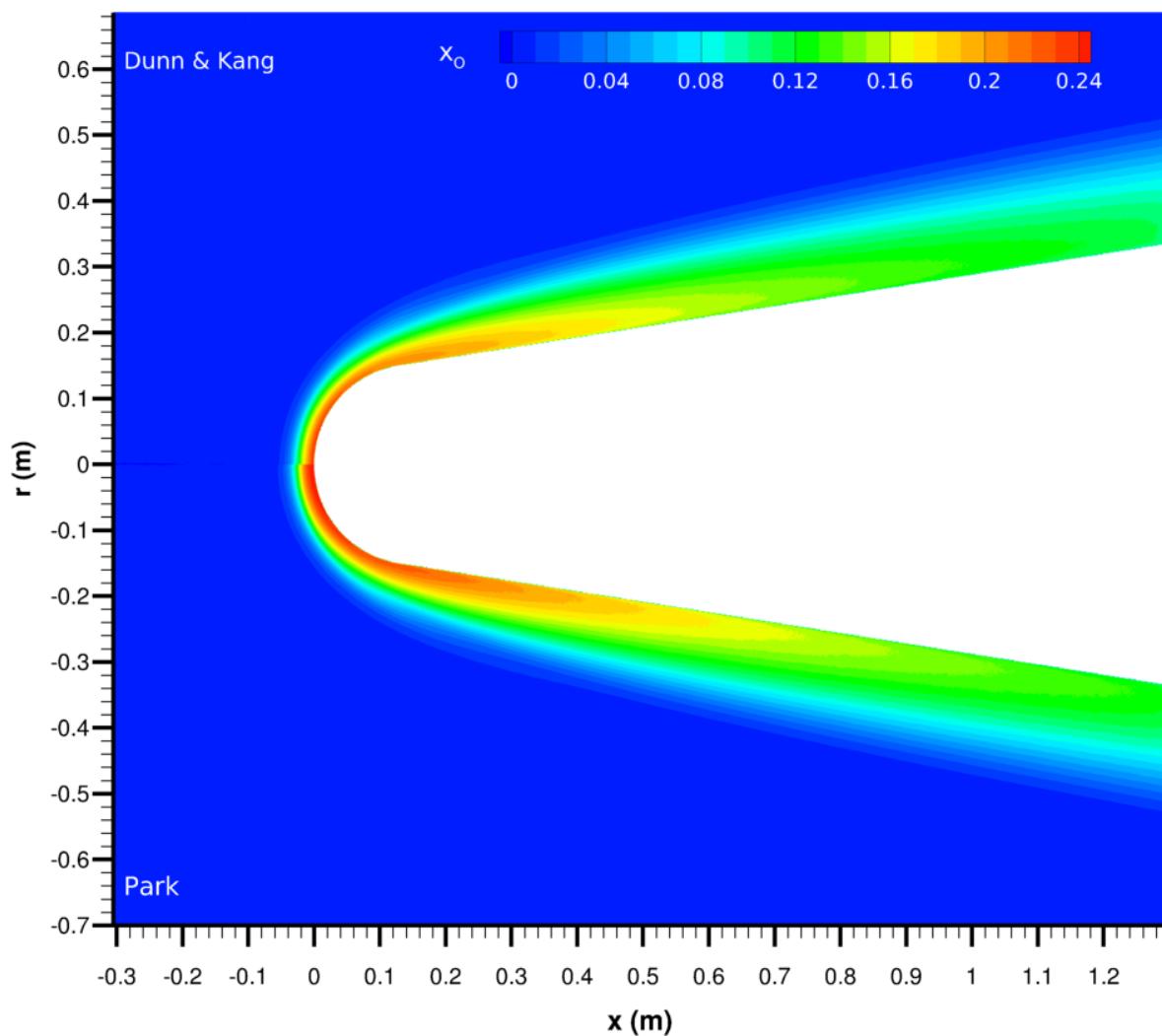


FIGURE 3.52 – Fraction molaire d’oxygène atomique (RAM-C 81 km).

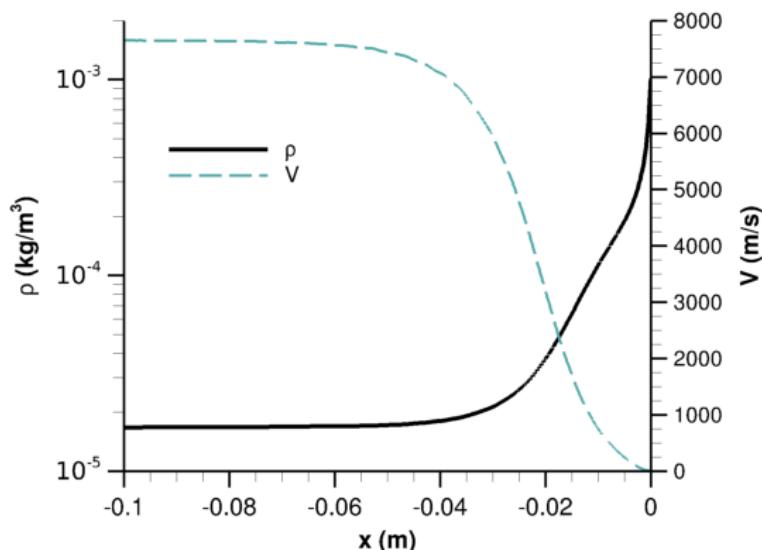


FIGURE 3.53 – Profils de vitesse et de masse volumique le long de la ligne de courant du point d’arrêt (RAM-C 81 km).

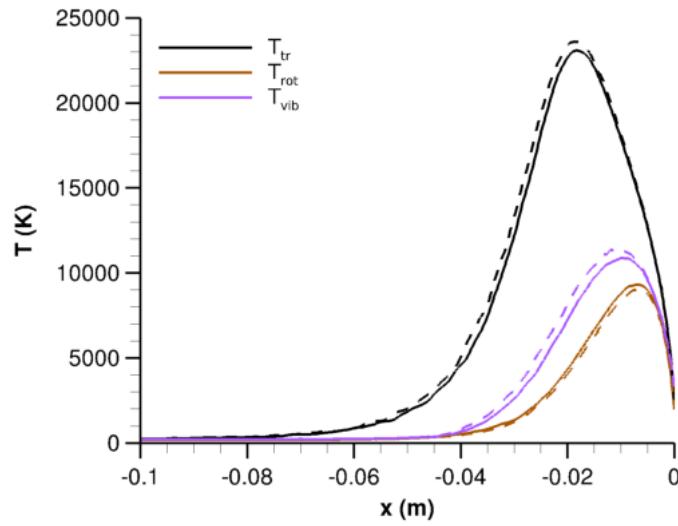


FIGURE 3.54 – Profils de température le long de la ligne de courant du point d’arrêt (RAM-C 81 km). Comparaison des résultats obtenus avec les modèles de Dunn et Kang (*lignes continues*) et de Park (*lignes discontinues*).

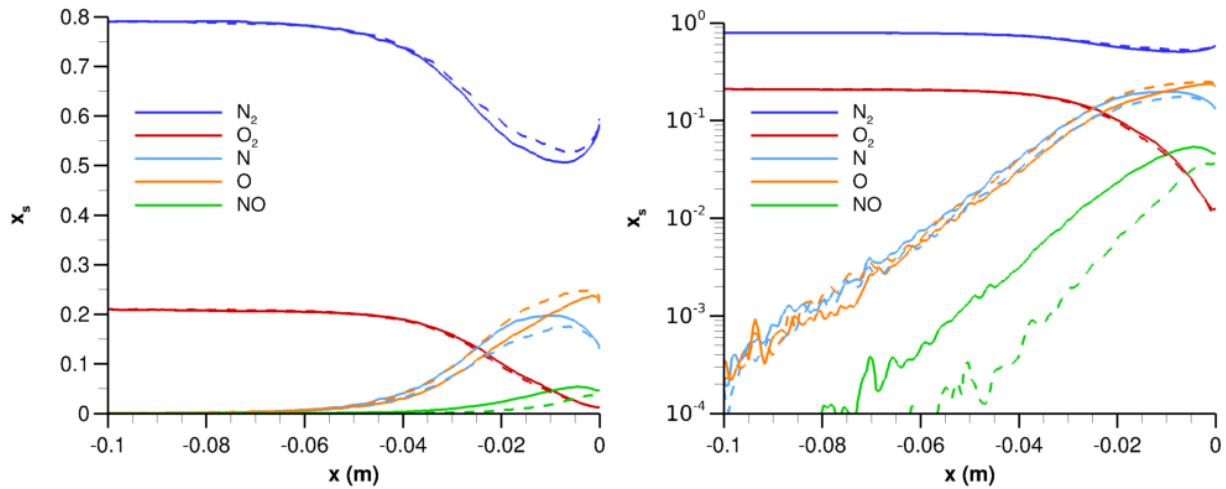


FIGURE 3.55 – Fraction molaire des différentes espèces chimiques le long de la ligne de courant du point d’arrêt (RAM-C 81 km). Comparaison des résultats obtenus avec les modèles de Dunn et Kang (*lignes continues*) et de Park (*lignes discontinues*).

3.3.2 Altitude 71 km

Le nombre de Knudsen est ici 0,003. L'écoulement se situe à la limite du régime continu. Avec la diminution rapide du libre parcours moyen, la méthode DSMC devient très coûteuse et celle-ci est rarement appliquée lorsque $Kn < 10^{-3}$. La présente simulation emploie quelque 250 millions de particules et la taille de maille au niveau du point d'arrêt est d'environ 30 μm .

Une cartographie générale de l'écoulement est donnée par les figures 3.56, 3.57 et 3.58. L'onde de choc est bien distincte, plus mince qu'à 81 km et ressemble davantage aux chocs typiques du régime continu. Les courbes de vitesse et de masse volumique le long de l'axe de symétrie (fig. 3.59) s'infléchissent vers $x \approx -0,01$ m et on devine les prémisses de la région quasi uniforme située en arrière du choc dans les écoulements plus denses. L'analyse des profils de température (fig. 3.60) montre cependant que l'écoulement est en déséquilibre thermique dans la totalité de l'épaisseur de la couche de choc. La zone de relaxation thermochimique chevauche toujours la couche limite.

L'oxygène est entièrement dissocié et la concentration en azote atomique devient supérieure à celle de N₂ (fig. 3.61). La fraction d'oxygène atomique atteint un plateau à $x \approx -0,01$ m, ce qui suggère que la réaction parvient à son terme assez rapidement après le passage du front de choc. Au contraire, la dissociation de l'azote se poursuit jusqu'à la couche limite.

Le déséquilibre entre les modes de translation des différentes espèces est encore présent à cette altitude, mais se manifeste dans une région plus limitée en aval du front de choc (fig. 3.62).

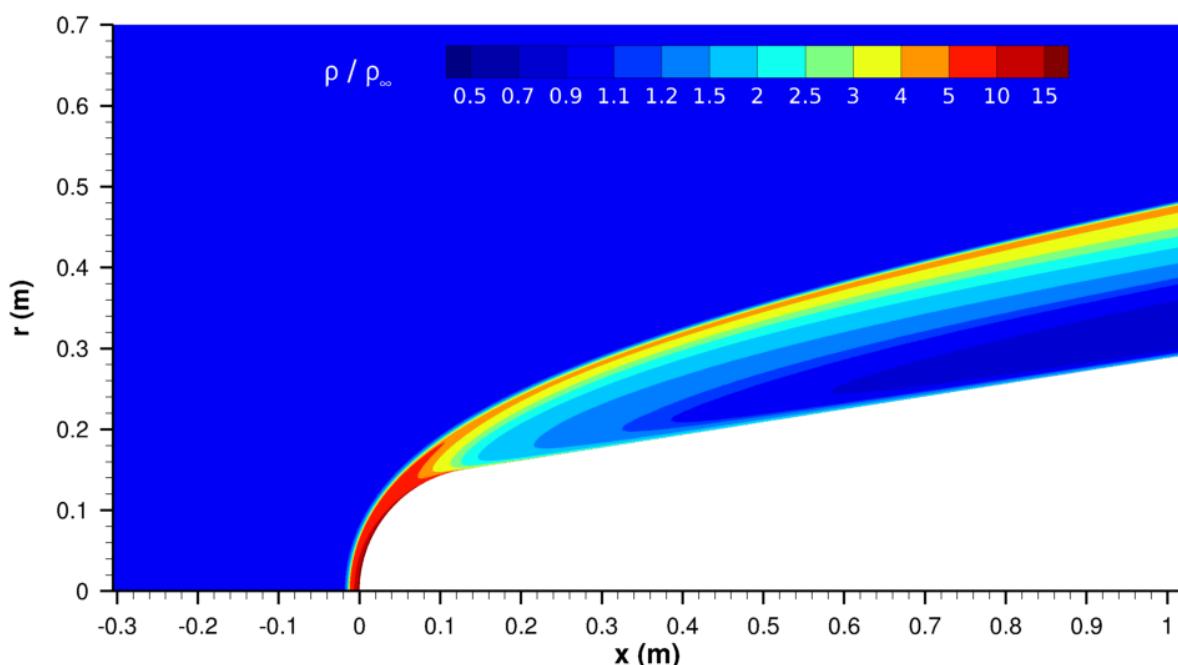


FIGURE 3.56 – Champ de masse volumique autour de la sonde RAM-C (71 km).

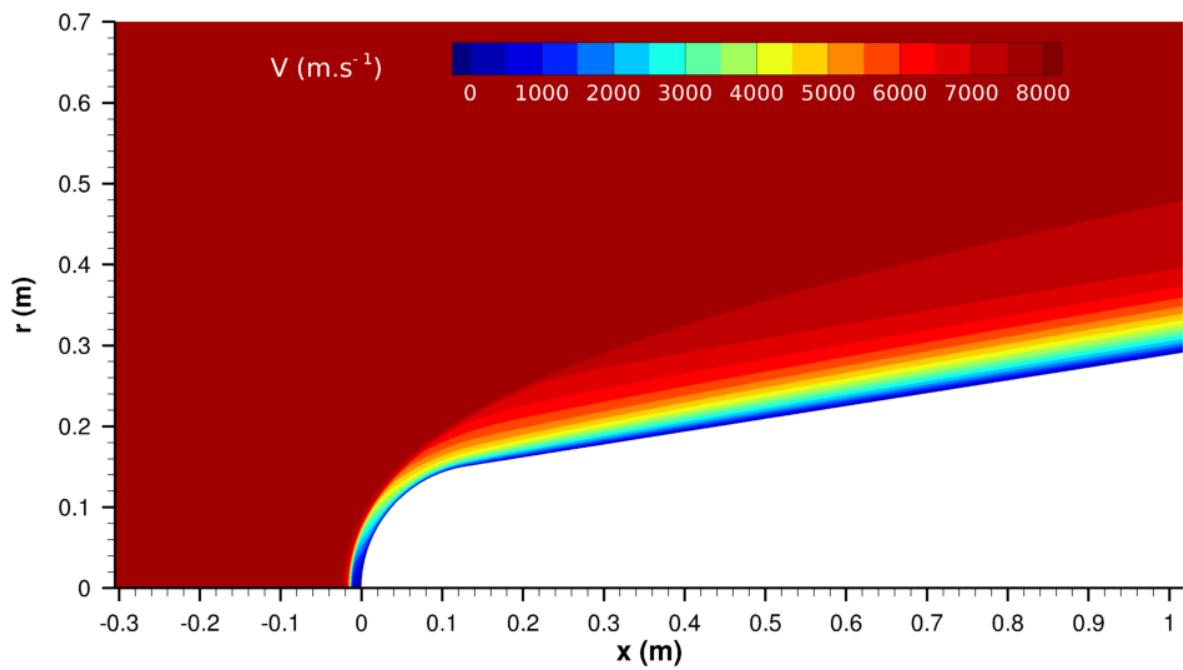


FIGURE 3.57 – Champ de vitesse autour de la sonde RAM-C (71 km).

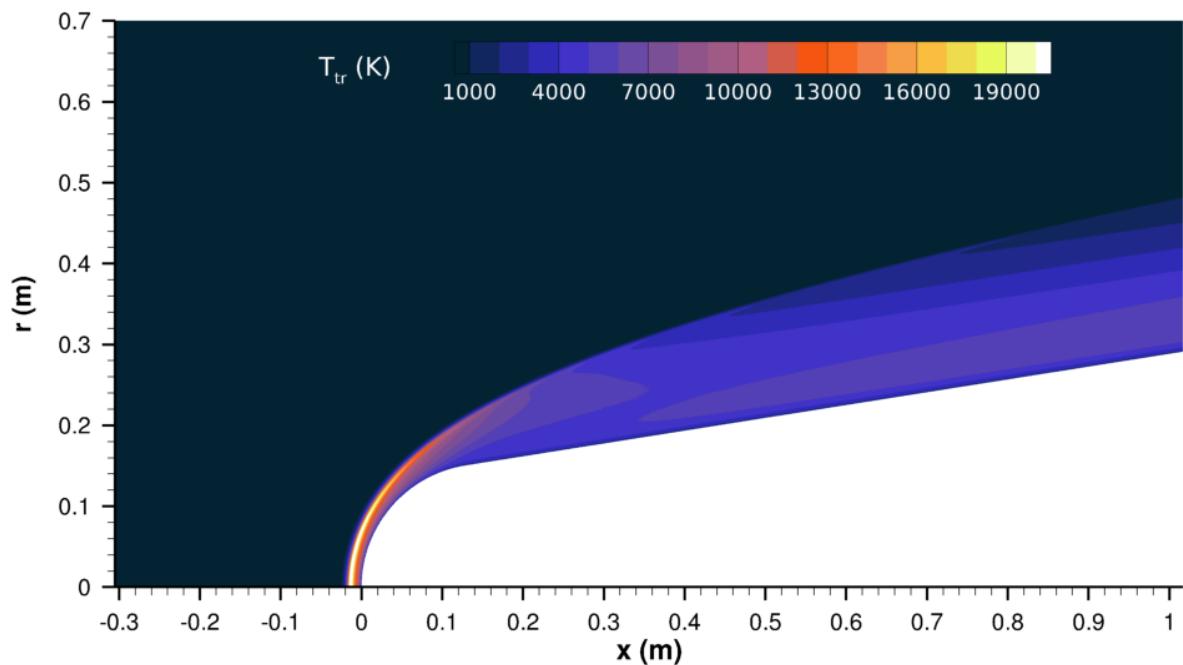


FIGURE 3.58 – Champ de température translationnelle autour de la sonde RAM-C (71 km).

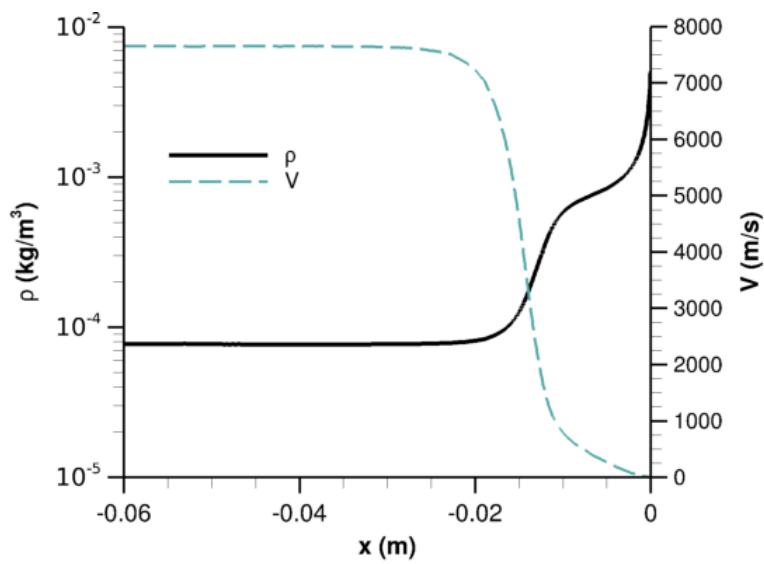


FIGURE 3.59 – Profils de vitesse et de masse volumique le long de la ligne de courant du point d’arrêt (RAM-C 71 km).

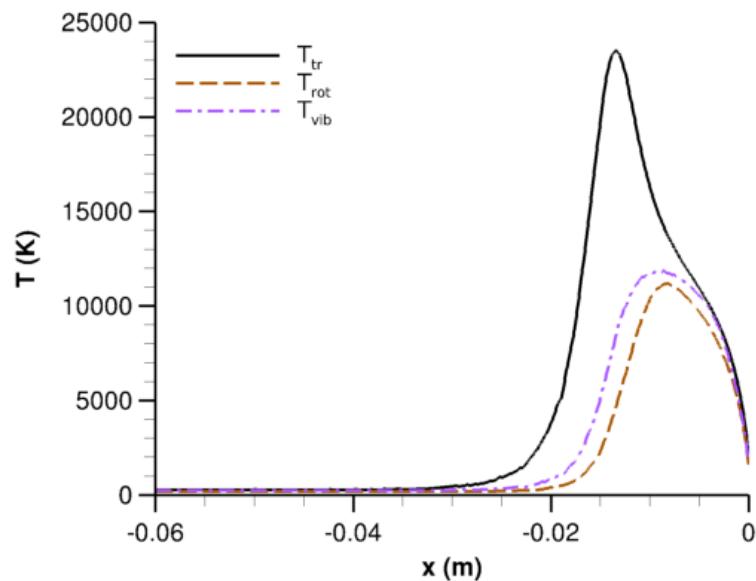


FIGURE 3.60 – Profils de température le long de la ligne de courant du point d’arrêt (RAM-C 71 km).

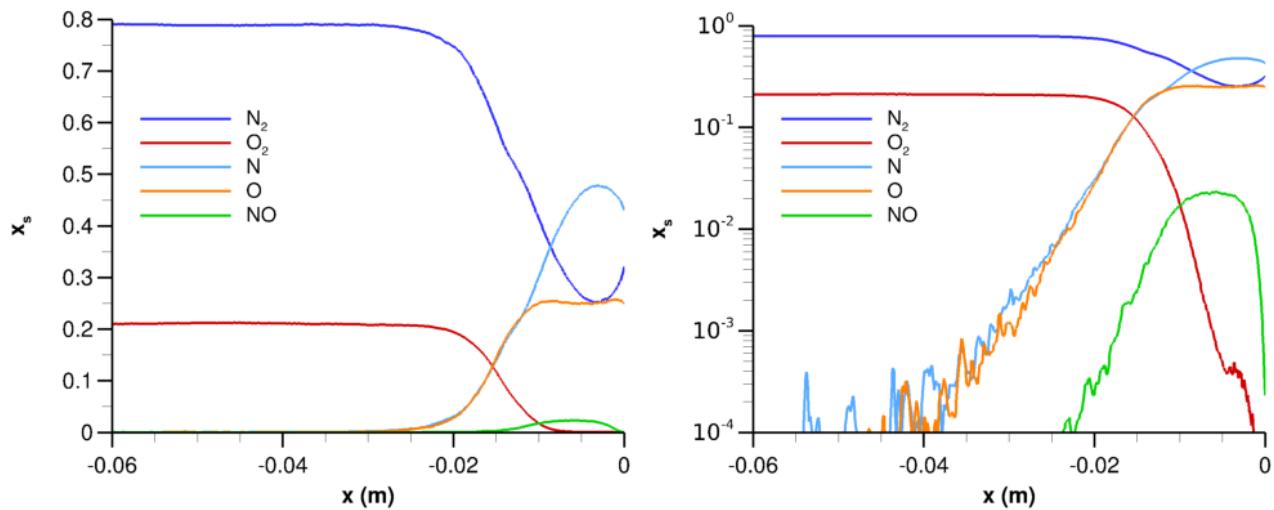


FIGURE 3.61 – Fraction molaire des différentes espèces chimiques le long de la ligne de courant du point d'arrêt (RAM-C 71 km).

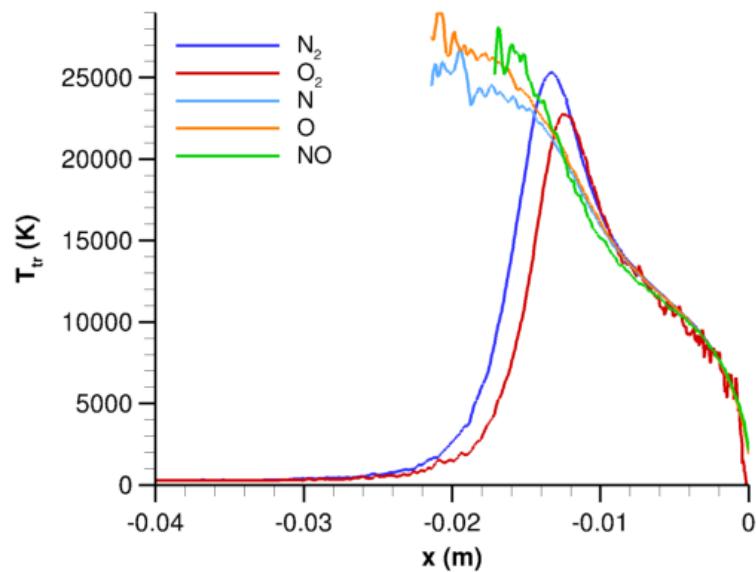


FIGURE 3.62 – Températures translationnelles spécifiques le long de la ligne de courant du point d'arrêt (RAM-C 71 km).

3.4 Bilan du chapitre

Le code *open source* SPARTA a été employé pour simuler l'écoulement autour d'une sphère de rayon $R = 15,24$ cm à différentes altitudes, correspondant à des nombres de Knudsen globaux basés sur le diamètre de 0,01, 0,1 et 1, afin d'étudier les effets de raréfaction à travers l'ensemble du régime transitionnel. L'air est modélisé par un mélange à cinq espèces, les réactions chimiques de dissociation et d'échange et les processus de relaxation rotationnels et vibrationnels sont pris en compte à l'aide, respectivement, du modèle de Larsen-Borgnakke continu et du modèle TCE, qui sont les modèles les plus couramment utilisés en DSMC. Certaines corrections ont dû être apportées au code source de SPARTA, notamment en ce qui concerne la pondération radiale et la construction des histogrammes de vitesse. Une stratégie de raffinement adaptatif du maillage, avec une consigne basée sur le nombre de particules par cellule, a été mise en œuvre.

La raréfaction de l'écoulement se manifeste par un épaississement du front de choc qui s'accentue avec Kn . Celui-ci est diffus et se mêle partiellement avec la couche limite. L'analyse des fonctions de distribution des vitesses le long de l'axe de symétrie de l'écoulement nous a permis de mettre en évidence deux régimes bimodaux de caractère différent à haut ($Kn = 1$) et bas ($Kn = 0,01$) nombre de Knudsen. Pour $Kn = 0,01$, la distribution est un hybride entre la distribution maxwellienne associée aux particules de l'écoulement amont et une autre distribution quasi maxwellienne de vitesse moyenne plus faible et d'écart-type plus élevé, qui correspond au gaz comprimé, chaud et lent, en aval du choc. Pour $Kn = 1$, la distribution comporte elle aussi un pic maxwellien dû aux particules de l'écoulement amont, mais la seconde structure s'apparente à une demi-maxwellienne de faible largeur, qui représente des particules ayant été réfléchies vers l'amont par la paroi de la sphère. La densité quasi nulle aux vitesses intermédiaires nous révèle que le taux de collision dans le gaz est très faible ; cette situation est typique du régime moléculaire libre. Le cas $Kn = 0,1$ représente la transition entre ces deux comportements et on devine trois composantes sur les distributions.

Le déséquilibre entre les modes internes est significatif et d'autant plus marqué que Kn est élevé ; pour le cas le plus raréfié ($Kn = 1$), l'énergie interne des molécules varie assez peu par rapport à sa valeur en amont, l'écoulement est quasiment thermiquement figé.

Les processus chimiques sont importants dans la partie basse du régime transitionnel ($Kn = 0,01$), où le taux de dissociation et la teneur en monoxyde d'azote NO sont appréciables, mais perdent rapidement de leur intensité lorsque l'altitude augmente. Leur influence sur l'énergie moyenne du gaz reste mesurable, en particulier à $Kn = 0,1$, mais l'écart maximal entre les flux thermiques pariétaux prédicts par des simulations incluant ou non les réactions chimiques se limite à quelques pourcent pour $Kn \geq 0,1$. Leur effet sur les champs de vitesse et de masse volumique et sur la traînée est par ailleurs négligeable.

Les coefficients aérodynamiques (traînée et flux thermique) ont été comparés avec les corrélations récemment publiées par Singh et Schwartzenruber [317]. Un très bon accord est obtenu en ce qui concerne la valeur maximale du flux thermique et sa répartition sur la surface de la sphère. On note en revanche un écart d'une dizaine de pourcent pour le coefficient de traînée. Ceci tient notamment au fait que le paramètre de similitude choisi pour cette grandeur ne

permet pas à lui seul de représenter la variation de la traînée avec tous les paramètres (vitesse, température et masse volumique amont, température de la paroi etc.) de l'écoulement. La dispersion autour de la corrélation des données expérimentales et numériques issues de la littérature, associées à des conditions d'écoulement diverses, est ainsi plus grande que pour le flux thermique et l'écart mesuré pour nos valeurs est cohérent avec celle-ci.

Pour finir, le code SPARTA a aussi été utilisé pour simuler l'écoulement autour de la sonde RAM-C II dans des conditions correspondant aux altitudes de 81 km et 71 km, en vue d'étudier les processus d'excitation électronique et d'ionisation de la couche de choc avec un modèle chimique état-par-état électronique, dans une approche lagrangienne découpée. Ces travaux sont exposés dans le prochain chapitre.

Chapitre 4

Mise en œuvre d'un modèle état-par-état dans une approche de réacteur Lagrangien

Nous allons nous pencher dans ce chapitre sur la mise en pratique d'un modèle état-par-état électronique dans des régimes d'écoulement transitionnels, afin de simuler les processus d'excitation électronique et d'ionisation au sein de la couche de choc à haute altitude.

Il s'agit, pour parvenir à cet objectif, d'associer une description chimique état-par-état à une méthode de calcul aérodynamique adaptée aux situations de déséquilibre translationnel, en s'assurant d'être en mesure de traiter des configurations géométriques bidimensionnelles ou tridimensionnelles de taille raisonnable. Eu égard à ce dernier point, l'implantation directe d'un modèle état-par-état dans un code DSMC n'est pas envisageable et un procédé plus efficace doit être trouvé. En effet, dans les conditions de vitesse et de densité considérées, la concentration en espèces chargées et la population des états électroniques excités sont relativement faibles. Or, la modélisation d'espèces (ou pseudo-espèces) présentes à l'état de traces dans un calcul DSMC est très délicate. La nécessité d'avoir un nombre minimal de particules de chaque espèce impose une réduction du facteur F_N avec pour conséquence une explosion du nombre de particules représentant les espèces majoritaires et un coût de calcul prohibitif. Des stratégies de pondération spécifique permettant d'associer à chaque espèce un facteur F_N différent ont été proposées [67], cependant ces modèles enfreignent le principe de conservation de l'énergie au niveau des collisions. La conservation de l'énergie est assurée uniquement « en moyenne », en ajustant artificiellement l'énergie du gaz. Cette procédure n'est satisfaisante que si les concentrations relatives des espèces minoritaires pondérées et des espèces majoritaires restent suffisamment éloignées, ce qui ne peut pas toujours être assuré. Par ailleurs, le biais introduit dans les processus physiques par ces méthodes de pondération reste à évaluer précisément.

On adopte ici une approche indirecte basée sur une technique de type *réacteur Lagrangien*, qui permet de simuler l'évolution thermochimique d'une particule fluide au fil de sa trajectoire en prenant en compte des processus réactifs omis lors du calcul de l'écoulement, sans qu'il soit nécessaire de recalculer celui-ci, pourvu que ces processus aient une influence négligeable sur les champs de masse volumique et de vitesse.

La méthode est appliquée à l'écoulement autour d'une sphère à $M = 25$, ainsi qu'au cas de

la sonde RAM-C II, pour lequel les valeurs de densité électronique calculées sont confrontées aux données de vol.

4.1 Description du modèle état-par-état

4.1.1 Espèces chimiques et niveaux d'énergie

Le modèle état-par-état électronique employé pour cette étude est dérivé du modèle CoRaM développé au laboratoire CORIA par Bultel et al. [81] [21]. CoRaM est un modèle à onze espèces électronique qui intègre aussi un traitement état-par-état pour le mode vibrationnel des états électroniques fondamentaux de N₂, O₂ et NO.

Les informations relatives aux états électroniques atomiques sont tirées de la base de données du NIST [4]. Les niveaux dont l'énergie excède la limite d'ionisation sont ignorés. On recense ainsi 311 états pour l'azote et 234 pour l'oxygène, qui ont pour certains une énergie très proche. Les niveaux ayant une différence d'énergie inférieure à 0,02 eV sont regroupés en pseudo-niveaux, avec une énergie égale à l'énergie moyenne pondérée par la dégénérescence et une dégénérescence totale égale à la somme des dégénérescences, en évitant de fusionner des états de spin différent pour ne pas fausser le calcul des taux de transition électronique qui dépendent fortement de cette propriété (voir infra). Ce regroupement permet de réduire d'environ deux tiers le nombre de niveaux, ramené à 98 et 68. La liste des états groupés de N et de O est fournie en annexe.

Concernant les ions atomiques, seuls les états ³P₀, ³P₁ (énergie 6,04 meV) et ³P₂ (énergie 16,22 meV) de N⁺ et l'état ⁴S_{3/2}^o de O⁺ sont pris en compte.

Les modes vibrationnel et rotationnel des molécules sont modélisés respectivement par un oscillateur harmonique et un rotateur rigide. Les niveaux électroniques moléculaires inclus et les constantes rovibrationnelles associées sont précisés dans les tables 4.1 à 4.6.

Le modèle compte au total 281 espèces.

Niveau	$E_{\text{él}}$ (eV)	ω_e (eV)	B_e (eV)
$\text{N}_2 (X^1\Sigma_g^+)$	0,000	0,2924	$2,477 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (A^3\Sigma_u^+)$	6,224	0,1811	$1,803 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (B^3\Pi_g)$	7,392	0,2150	$2,031 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (W^3\Delta_u)$	7,415	0,1861	$1,823 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (B'^3\Sigma_u^-)$	8,217	0,1881	$1,827 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (a'^1\Sigma_u^-)$	8,450	0,1897	$1,835 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (a^1\Pi_g)$	8,590	0,2100	$2,005 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (w^1\Delta_u)$	8,939	0,1933	$1,854 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (G^3\Delta_g)$	10,898	0,0921	$1,151 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (C^3\Pi_u)$	11,052	0,2539	$2,265 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2 (E^3\Sigma_g^+)$	11,885	0,2709	$2,390 \times 10^{-4}$

TABLE 4.1 – Niveaux électroniques de N_2 inclus dans le modèle état-par-état.

Niveau	$E_{\text{él}}$ (eV)	ω_e (eV)	B_e (eV)
$\text{O}_2 (X^3\Sigma_g^-)$	0,000	0,1949	$1,792 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2 (a^1\Delta_g)$	0,982	0,1839	$1,769 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2 (b^1\Sigma_g^+)$	1,636	0,1776	$1,736 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2 (c^1\Sigma_u^-)$	4,099	0,0985	$1,135 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2 (A'^3\Delta_u)$	4,301	0,1054	$1,190 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2 (A^3\Sigma_u^+)$	4,389	0,0991	$1,129 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2 (B^3\Sigma_u^-)$	6,174	0,0880	$1,015 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2 (f^1\Sigma_u^+)$	9,434	0,2389	$2,111 \times 10^{-4}$

TABLE 4.2 – Niveaux électroniques de O_2 inclus dans le modèle état-par-état.

Niveau	$E_{\text{él}}$ (eV)	ω_e (eV)	B_e (eV)
$\text{NO} (X^2\Pi)$	0,000	0,2361	$2,114 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (a^4\Pi)$	4,766	0,1261	$1,398 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (A^2\Sigma^+)$	5,451	0,2944	$2,475 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (B^2\Pi)$	5,695	0,1292	$1,394 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (b^4\Sigma^-)$	6,036	0,1495	$1,656 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (C^2\Pi)$	6,469	0,2952	$2,499 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (D^2\Sigma^+)$	6,582	0,2881	$2,483 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (B'^2\Delta)$	7,484	0,1509	$1,651 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (E^2\Sigma^+)$	7,517	0,2945	$2,463 \times 10^{-4}$
$\text{NO} (F^2\Delta)$	7,662	0,2968	$2,457 \times 10^{-4}$

TABLE 4.3 – Niveaux électroniques de NO inclus dans le modèle état-par-état.

Niveau	$E_{\text{él}}$ (eV)	ω_e (eV)	B_e (eV)
$\text{N}_2^+ (X ^2\Sigma_g^+)$	0,000	0,2737	$2,395 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2^+ (A ^2\Pi_u)$	1,137	0,2360	$2,163 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2^+ (B ^2\Sigma_u^+)$	3,157	0,3002	$2,585 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2^+ (a ^4\Sigma_u^+)$	3,158	0,2973	$2,568 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2^+ (D ^2\Pi_g)$	6,487	0,1125	$1,380 \times 10^{-4}$
$\text{N}_2^+ (C ^2\Sigma_u^+)$	8,010	0,2566	$1,872 \times 10^{-4}$

TABLE 4.4 – Niveaux électroniques de N_2^+ inclus dans le modèle état-par-état.

Niveau	$E_{\text{él}}$ (eV)	ω_e (eV)	B_e (eV)
$\text{O}_2^+ (X ^2\Pi_g)$	0,000	0,2362	$2,097 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2^+ (a ^4\Pi_u)$	4,087	0,1284	$1,370 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2^+ (A ^2\Pi_u)$	5,042	0,1114	$1,316 \times 10^{-4}$
$\text{O}_2^+ (b ^4\Sigma_g^-)$	6,144	0,1484	$1,596 \times 10^{-4}$

TABLE 4.5 – Niveaux électroniques de O_2^+ inclus dans le modèle état-par-état.

Niveau	$E_{\text{él}}$ (eV)	ω_e (eV)	B_e (eV)
$\text{NO}^+ (X ^1\Sigma^+)$	0,000	0,2946	$2,476 \times 10^{-4}$
$\text{NO}^+ (a ^3\Sigma^+)$	6,471	0,1603	$1,697 \times 10^{-4}$
$\text{NO}^+ (b ^3\Pi)$	7,345	0,2120	$2,026 \times 10^{-4}$
$\text{NO}^+ (W ^3\Delta)$	7,672	0,1628	$1,707 \times 10^{-4}$
$\text{NO}^+ (b' ^3\Sigma^-)$	8,396	0,1592	$1,682 \times 10^{-4}$
$\text{NO}^+ (A' ^1\Sigma^+)$	8,622	0,1591	$1,690 \times 10^{-4}$
$\text{NO}^+ (W ^1\Delta)$	8,859	0,1585	$1,687 \times 10^{-4}$
$\text{NO}^+ (A ^1\Pi)$	9,109	0,1986	$1,966 \times 10^{-4}$

TABLE 4.6 – Niveaux électroniques de NO^+ inclus dans le modèle état-par-état.

4.1.2 Processus inélastiques

Etant donné que dans les conditions d'écoulement étudiées la concentration en électrons est peu élevée, que la température électronique reste modérée et qu'elle est sensiblement inférieure à la température translationnelle dans la région la plus chimiquement active, en aval du choc, il est essentiel de modéliser aussi bien les processus inélastiques impliquant une collision entre deux partenaires atomiques ou moléculaires (« lourd ») que ceux impliquant un électron.

L'excitation électronique des espèces atomiques par impact de lourd est décrite avec le modèle suivant, proposé par Annaloro et Bultel [21] :

$$\vec{k}_{\text{aET}}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_r}} a_1 \sigma_0 \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^{a_2} \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (4.1)$$

avec $a_1 = 0,39534$, $a_2 = 0,3546$, $\sigma_0 = 1 \text{ \AA}^2$, m_r la masse réduite et $\Delta E \equiv E_{\text{el}}(i') - E_{\text{el}}(i)$ où i désigne l'état électronique initial et i' l'état final.

Le taux d'excitation des espèces moléculaires par impact de lourd est donné par :

$$\vec{k}_{\text{mET}}(T) = \sqrt{\frac{8k_B T}{\pi m_r}} A \frac{f_{ij}}{\Delta E^2} \left(1 + 2 \frac{k_B T}{\Delta E} \right) \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) \quad (4.2)$$

avec $A = 0,701 \text{ \AA}^2 \text{ eV}^2$. Ici, $f_{ij} = 1 \times 10^{-1}$ si la transition est autorisée et $f_{ij} = 1 \times 10^{-3}$ sinon.

L'expression suivante est employée pour l'excitation des espèces atomiques par impact électronique :

$$\vec{k}_{\text{aEe}}(T_e) = \begin{cases} 0,63255 \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} 4\pi a_0^2 \left(\frac{E_{\text{ion, H}}}{k_B T} \right)^2 \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^{-1,6454} \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) & \text{pour une transition autorisée} \\ 1,19665 \times 10^{-2} \sqrt{\frac{8k_B T_e}{\pi m_e}} 4\pi a_0^2 \left(\frac{\Delta E}{k_B T} \right)^{0,5067} \exp \left(-\frac{\Delta E}{k_B T} \right) & \text{pour une transition interdite} \end{cases} \quad (4.3)$$

avec $a_0 = 0,529 \text{ \AA}^2$ et $E_{\text{ion, H}} = 13,6 \text{ eV}$.

Enfin, les processus d'excitation électronique des molécules par impact électronique sont répertoriés dans la table 4.7. Les constantes de vitesse sont tirées de Teulet et al. [334], Capitelli et al. [91] et Park [291].

TABLE 4.7 – Processus d'excitation Ee moléculaires inclus dans le modèle état-par-état.*

Réaction	A (m^3/s)	α	E_a (kJ/mol)
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$1,344744 \times 10^{+6}$	0,717	594,43 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{e}^-$	$2,395005 \times 10^{+8}$	0,280	714,69 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{W}^3\Delta_u) + \text{e}^-$	$6,401535 \times 10^{+5}$	0,843	709,45 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{B}'^3\Sigma_u^-) + \text{e}^-$	$8,611660 \times 10^{+6}$	0,492	790,53 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) + \text{e}^-$	$4,096260 \times 10^{+5}$	0,788	818,73 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{a}^1\Pi_g) + \text{e}^-$	$1,388103 \times 10^{+7}$	0,529	825,39 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{w}^1\Delta_u) + \text{e}^-$	$5,612032 \times 10^{+7}$	0,330	864,06 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{G}^3\Delta_g) + \text{e}^-$	$2,986981 \times 10^{+10}$	-0,119	1063,43 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{e}^-$	$2,657570 \times 10^{+10}$	-0,111	1075,85 ^a
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{E}^3\Sigma_g^+) + \text{e}^-$	$9,406583 \times 10^{+3}$	0,907	1142,57 ^a
$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{e}^-$	$3,896325 \times 10^{+5}$	1,250	76,73
$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{e}^-$	$1,716310 \times 10^{+9}$	0,280	387,91
$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{e}^-$	$6,925461 \times 10^{+14}$	-0,990	369,04
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^-$	$3,733727 \times 10^{+8}$	-0,120	103,92
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^-$	$2,818362 \times 10^{+10}$	-0,520	173,64
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{c}^1\Sigma_u^-) + \text{e}^-$	$1,579005 \times 10^{+6}$	0,472	396,62 ^b
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$9,876310 \times 10^{+14}$	-1,700	406,92
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{B}^3\Sigma_u^-) + \text{e}^-$	$3,631350 \times 10^{+14}$	-1,510	590,11
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^-$	$1,065919 \times 10^{+8}$	0,180	75,36
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$8,009446 \times 10^{+16}$	-2,360	330,08
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{B}^3\Sigma_u^-) + \text{e}^-$	$2,613609 \times 10^{+16}$	-2,090	513,66
$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$7,045904 \times 10^{+16}$	-2,390	274,66
$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{B}^3\Sigma_u^-) + \text{e}^-$	$2,059572 \times 10^{+16}$	-2,090	456,02
$\text{O}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2(\text{B}^3\Sigma_u^-) + \text{e}^-$	$6,925461 \times 10^{+7}$	0,030	177,65
$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{a}^4\Pi) + \text{e}^-$	$1,856024 \times 10^{+5}$	0,848	461,98 ^b
$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^-$	$1,656088 \times 10^{+6}$	0,510	443,88
$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^-$	$1,909018 \times 10^{+7}$	0,360	483,27
$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{b}^4\Sigma^-) + \text{e}^-$	$9,906420 \times 10^{+6}$	0,369	626,14 ^b
$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^-$	$6,202804 \times 10^{+7}$	0,090	551,42
$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^-$	$3,396487 \times 10^{+11}$	-0,680	694,20
$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^-$	$4,396162 \times 10^{+10}$	-0,700	695,29
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^-$	$2,884605 \times 10^{+10}$	-0,620	156,64
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^-$	$1,638022 \times 10^{+11}$	-0,800	129,29
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^-$	$6,383468 \times 10^{+12}$	-1,290	216,98
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^-$	$1,824708 \times 10^{+14}$	-1,590	252,78
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^-$	$3,980635 \times 10^{+9}$	-0,650	111,94
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^-$	$8,611660 \times 10^{+9}$	-0,440	158,53
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^-$	$1,126140 \times 10^{+11}$	-1,200	135,68

TABLE 4.7 – Processus d'excitation Ee moléculaires inclus dans le modèle état-par-état (suite).

$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^-$	$3,787926 \times 10^{+13}$	-1,580	155,06
$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^-$	$6,202804 \times 10^{+13}$	-1,530	152,31
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^-$	$4,305830 \times 10^{+9}$	-0,870	53,28
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^-$	$5,239262 \times 10^{+4}$	1,460	72,75
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$9,153653 \times 10^{+7}$	0,750	278,54
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{a}^4\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$1,035206 \times 10^{+8}$	0,291	316,35 ^c
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{D}^2\Pi_g) + \text{e}^-$	$2,622642 \times 10^{+6}$	0,737	599,93 ^c
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$3,962568 \times 10^{+9}$	0,410	707,05
$\text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$1,415203 \times 10^{+3}$	1,800	99,38
$\text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$7,949225 \times 10^{+10}$	0,110	651,88
$\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^-$	$2,324546 \times 10^{+9}$	0,340	412,59
$\text{O}_2^+(\text{X}^2\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+(\text{a}^4\Pi_u) + \text{e}^-$	$4,197432 \times 10^{+9}$	-0,150	332,74
$\text{O}_2^+(\text{X}^2\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^-$	$5,853520 \times 10^{+10}$	-0,610	433,66
$\text{O}_2^+(\text{X}^2\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+(\text{b}^4\Sigma_g^-) + \text{e}^-$	$1,511557 \times 10^{+11}$	-0,400	544,12
$\text{O}_2^+(\text{a}^4\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^-$	$7,226568 \times 10^{+14}$	-1,530	126,83
$\text{O}_2^+(\text{a}^4\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+(\text{b}^4\Sigma_g^-) + \text{e}^-$	$8,069668 \times 10^{+6}$	0,490	168,98
$\text{O}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}_2^+(\text{b}^4\Sigma_g^-) + \text{e}^-$	$7,889003 \times 10^{+6}$	0,440	87,90
$\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + \text{e}^-$	$3,179690 \times 10^{+5}$	1,130	473,55
$\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + \text{e}^-$	$3,908369 \times 10^{+8}$	0,440	614,19
$\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{W}^3\Delta) + \text{e}^-$	$3,159215 \times 10^{+8}$	0,227	739,14 ^c
$\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + \text{e}^-$	$8,190110 \times 10^{+8}$	0,350	676,46
$\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}'^1\Sigma^+) + \text{e}^-$	$1,037615 \times 10^{+6}$	0,741	811,30 ^c
$\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{W}^1\Delta) + \text{e}^-$	$2,904478 \times 10^{+8}$	0,243	850,07 ^c
$\text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + \text{e}^-$	$1,114096 \times 10^{+8}$	0,370	785,88
$\text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + \text{e}^-$	$4,432295 \times 10^{+3}$	1,110	62,87
$\text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + \text{e}^-$	$4,691247 \times 10^{+9}$	-0,230	209,48
$\text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + \text{e}^-$	$4,751468 \times 10^{+10}$	-0,410	240,00
$\text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + \text{e}^-$	$1,246583 \times 10^{+6}$	0,520	94,65
$\text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + \text{e}^-$	$3,739749 \times 10^{+12}$	-0,910	196,35
$\text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + \text{e}^-$	$2,360679 \times 10^{+10}$	-0,470	91,90

^a Sauf mention contraire les données sont tirées de Teulet et al. [334].

^b Réf. : Capitelli et al. [91].

^c Réf. : Park [291].

^c Réf. : Annaloro et Bultel [21].

4.1.3 Réactions chimiques

Les principales réactions régissant la dynamique thermique de la couche de choc, à savoir les réactions de dissociation et les réactions de Zeldovich, ainsi que celles pilotant le processus d'ionisation comme l'ionisation associative et l'ionisation directe par impact de lourd d'électron,

sont prises en compte dans le mécanisme chimiques. De nombreuses réactions impliquant des espèces excitées ou des ions sont également incluses dans le modèle. Les constantes de vitesse à l'équilibre thermique utilisées, exprimées sous la forme d'une loi d'Arrhenius, sont répertoriées dans la table 4.8. Les taux de dissociation et d'échange de Zeldovich coïncident avec ceux employés dans les simulations DSMC discutées dans le précédent chapitre.

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état.

Réaction	A (m^3/s)	α	E_a (kJ/mol)
Dissociation par impact électronique			
$\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$2,475100 \times 10^{-15}$	6,160	941, 72
$\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$3,980635 \times 10^{-2}$	2,980	346, 45
$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,625978 \times 10^{-5}$	3,730	462, 14
$\text{N}_2(\text{B}^3\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,083985 \times 10^{-5}$	3,730	462, 14
$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,857228 \times 10^{-3}$	3,270	107, 17
$\text{N}_2(\text{C}^3\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,238152 \times 10^{-3}$	3,270	107, 17
$\text{N}_2(\text{W}^3\Delta_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$3,608948 \times 10^{+8}$	0,534	456, 44
$\text{N}_2(\text{W}^3\Delta_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$2,405965 \times 10^{+8}$	0,534	456, 44
$\text{N}_2(\text{B}'^3\Sigma_u^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{P}_{1/2}^\circ) + \text{e}^-$	$6,927468 \times 10^{+7}$	0,811	145, 42
$\text{N}_2(\text{B}'^3\Sigma_u^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{P}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,385494 \times 10^{+8}$	0,811	145, 42
$\text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$4,886605 \times 10^{+12}$	-0,500	591, 37
$\text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$6,515474 \times 10^{+12}$	-0,500	591, 37
$\text{N}_2(\text{a}'^1\Sigma_u^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$2,171825 \times 10^{+12}$	-0,500	591, 37
$\text{N}_2(\text{a}^1\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$4,364124 \times 10^{+12}$	-0,500	576, 82
$\text{N}_2(\text{a}^1\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$5,818833 \times 10^{+12}$	-0,500	576, 82
$\text{N}_2(\text{a}^1\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,939611 \times 10^{+12}$	-0,500	576, 82
$\text{N}_2(\text{w}^1\Delta_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$4,448675 \times 10^{+12}$	-0,500	544, 08
$\text{N}_2(\text{w}^1\Delta_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$5,931567 \times 10^{+12}$	-0,500	544, 08
$\text{N}_2(\text{w}^1\Delta_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,977189 \times 10^{+12}$	-0,500	544, 08
$\text{N}_2(\text{G}^3\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$2,862444 \times 10^{+12}$	-0,500	129, 82
$\text{N}_2(\text{G}^3\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,908296 \times 10^{+12}$	-0,500	129, 82
$\text{N}_2(\text{E}^3\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{5/2}^\circ) + \text{e}^-$	$2,814387 \times 10^{+11}$	-0,500	25, 88
$\text{N}_2(\text{E}^3\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}({}^4\text{S}_{3/2}^\circ) + \text{N}({}^2\text{D}_{3/2}^\circ) + \text{e}^-$	$1,876258 \times 10^{+11}$	-0,500	25, 88
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{e}^-$	$1,070603 \times 10^{-4}$	3,520	493, 63
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{e}^-$	$1,284723 \times 10^{-4}$	3,520	493, 63
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{e}^-$	$4,282411 \times 10^{-5}$	3,520	493, 63
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{e}^-$	$3,854170 \times 10^{-5}$	3,520	493, 63
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{e}^-$	$2,569446 \times 10^{-5}$	3,520	493, 63
$\text{O}_2(\text{X}^3\Sigma_g^-) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{e}^-$	$4,282411 \times 10^{-6}$	3,520	493, 63
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{e}^-$	$1,750881 \times 10^{-3}$	3,170	399, 33
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{e}^-$	$2,101058 \times 10^{-3}$	3,170	399, 33
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{e}^-$	$7,003526 \times 10^{-4}$	3,170	399, 33
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{e}^-$	$6,303173 \times 10^{-4}$	3,170	399, 33
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{e}^-$	$4,202115 \times 10^{-4}$	3,170	399, 33
$\text{O}_2(\text{a}^1\Delta_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{e}^-$	$7,003526 \times 10^{-5}$	3,170	399, 33
$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{e}^-$	$5,464534 \times 10^{-2}$	2,810	337, 25
$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_1) + \text{e}^-$	$6,557441 \times 10^{-2}$	2,810	337, 25
$\text{O}_2(\text{b}^1\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}({}^3\text{P}_2) + \text{O}({}^3\text{P}_0) + \text{e}^-$	$2,185814 \times 10^{-2}$	2,810	337, 25

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

$O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + e^-$	$1,967232 \times 10^{-2}$	2,810	337, 25
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + e^-$	$1,311488 \times 10^{-2}$	2,810	337, 25
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + e^-$	$2,185814 \times 10^{-3}$	2,810	337, 25
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + e^-$	$1,882848 \times 10^{+6}$	0,897	95, 26
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + e^-$	$2,259418 \times 10^{+6}$	0,897	95, 26
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + e^-$	$7,531392 \times 10^{+5}$	0,897	95, 26
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + e^-$	$6,778253 \times 10^{+5}$	0,897	95, 26
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + e^-$	$4,518835 \times 10^{+5}$	0,897	95, 26
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + e^-$	$7,531392 \times 10^{+4}$	0,897	95, 26
$O_2(A'^3\Delta_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + e^-$	$8,129889 \times 10^{+12}$	-0,500	83, 00
$O_2(A'^3\Delta_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + e^-$	$9,755867 \times 10^{+12}$	-0,500	83, 00
$O_2(A'^3\Delta_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + e^-$	$3,251956 \times 10^{+12}$	-0,500	83, 00
$O_2(A'^3\Delta_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + e^-$	$2,926760 \times 10^{+12}$	-0,500	83, 00
$O_2(A'^3\Delta_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + e^-$	$1,951173 \times 10^{+12}$	-0,500	83, 00
$O_2(A'^3\Delta_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + e^-$	$3,251956 \times 10^{+11}$	-0,500	83, 00
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + e^-$	$6,486811 \times 10^{+4}$	1,490	74, 81
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + e^-$	$7,784174 \times 10^{+4}$	1,490	74, 81
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + e^-$	$2,594725 \times 10^{+4}$	1,490	74, 81
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + e^-$	$2,335252 \times 10^{+4}$	1,490	74, 81
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + e^-$	$1,556835 \times 10^{+4}$	1,490	74, 81
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + e^-$	$2,594725 \times 10^{+3}$	1,490	74, 81
$O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^1D_2) + e^-$	$7,694957 \times 10^{+4}$	1,540	93, 21
$O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^1D_2) + e^-$	$4,616974 \times 10^{+4}$	1,540	93, 21
$O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^1D_2) + e^-$	$1,538991 \times 10^{+4}$	1,540	93, 21
$O_2(f^1\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O(^1D_2) + O(^1S_0) + e^-$	$6,341313 \times 10^{+12}$	-0,500	175, 68
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2) + e^-$	$5,821402 \times 10^{-9}$	4,520	626, 83
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_1) + e^-$	$3,492841 \times 10^{-9}$	4,520	626, 83
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_0) + e^-$	$1,164280 \times 10^{-9}$	4,520	626, 83
$NO(a^4\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$2,633683 \times 10^{+5}$	0,786	162, 55
$NO(a^4\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$1,580210 \times 10^{+5}$	0,786	162, 55
$NO(a^4\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$5,267365 \times 10^{+4}$	0,786	162, 55
$NO(A^2\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$1,598477 \times 10^{+5}$	0,894	96, 96
$NO(A^2\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$1,065651 \times 10^{+5}$	0,894	96, 96
$NO(A^2\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$9,590860 \times 10^{+4}$	0,894	96, 96
$NO(A^2\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$6,393907 \times 10^{+4}$	0,894	96, 96
$NO(A^2\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$3,196953 \times 10^{+4}$	0,894	96, 96
$NO(A^2\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$2,131302 \times 10^{+4}$	0,894	96, 96
$NO(B^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$7,146273 \times 10^{+2}$	1,900	307, 56
$NO(B^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$4,764182 \times 10^{+2}$	1,900	307, 56
$NO(B^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$4,287764 \times 10^{+2}$	1,900	307, 56
$NO(B^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$2,858509 \times 10^{+2}$	1,900	307, 56
$NO(B^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$1,429255 \times 10^{+2}$	1,900	307, 56
$NO(B^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$9,528364 \times 10^{+1}$	1,900	307, 56
$NO(b^4\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^1D_2) + N(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$1,245379 \times 10^{+5}$	0,661	271, 30
$NO(C^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$1,217476 \times 10^{+12}$	-0,500	230, 49
$NO(C^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$8,116506 \times 10^{+11}$	-0,500	230, 49
$NO(C^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{5/2}^o) + e^-$	$7,304856 \times 10^{+11}$	-0,500	230, 49
$NO(C^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{3/2}^o) + e^-$	$4,869904 \times 10^{+11}$	-0,500	230, 49

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$2,434952 \times 10^{+11}$	-0,500	230, 49
$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$1,623301 \times 10^{+11}$	-0,500	230, 49
$\text{NO}(\text{D}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$1,158860 \times 10^{+12}$	-0,500	219, 39
$\text{NO}(\text{D}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$7,725736 \times 10^{+11}$	-0,500	219, 39
$\text{NO}(\text{D}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$6,953163 \times 10^{+11}$	-0,500	219, 39
$\text{NO}(\text{D}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$4,635442 \times 10^{+11}$	-0,500	219, 39
$\text{NO}(\text{D}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$2,317721 \times 10^{+11}$	-0,500	219, 39
$\text{NO}(\text{D}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$1,545147 \times 10^{+11}$	-0,500	219, 39
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$4,677195 \times 10^{+2}$	1,950	134, 68
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$3,118130 \times 10^{+2}$	1,950	134, 68
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$2,806317 \times 10^{+2}$	1,950	134, 68
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$1,870878 \times 10^{+2}$	1,950	134, 68
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$9,354391 \times 10^{+1}$	1,950	134, 68
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$6,236261 \times 10^{+1}$	1,950	134, 68
$\text{NO}(\text{E}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$6,807026 \times 10^{+11}$	-0,500	128, 86
$\text{NO}(\text{E}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$4,538017 \times 10^{+11}$	-0,500	128, 86
$\text{NO}(\text{E}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$4,084215 \times 10^{+11}$	-0,500	128, 86
$\text{NO}(\text{E}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$2,722810 \times 10^{+11}$	-0,500	128, 86
$\text{NO}(\text{E}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$1,361405 \times 10^{+11}$	-0,500	128, 86
$\text{NO}(\text{E}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$9,076034 \times 10^{+10}$	-0,500	128, 86
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$6,060280 \times 10^{+11}$	-0,500	114, 76
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_2) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$4,040187 \times 10^{+11}$	-0,500	114, 76
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$3,636168 \times 10^{+11}$	-0,500	114, 76
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_1) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$2,424112 \times 10^{+11}$	-0,500	114, 76
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{e}^-$	$1,212056 \times 10^{+11}$	-0,500	114, 76
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{O}(\text{P}_0) + \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{e}^-$	$8,080374 \times 10^{+10}$	-0,500	114, 76
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_0) + \text{e}^-$	$5,366396 \times 10^{-14}$	5,540	840, 60
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_1) + \text{e}^-$	$1,609919 \times 10^{-13}$	5,540	840, 60
$\text{N}_2^+(\text{X}^2\Sigma_g^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_2) + \text{e}^-$	$2,683198 \times 10^{-13}$	5,540	840, 60
$\text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_0) + \text{e}^-$	$5,533678 \times 10^{-9}$	4,380	732, 70
$\text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_1) + \text{e}^-$	$1,660103 \times 10^{-8}$	4,380	732, 70
$\text{N}_2^+(\text{A}^2\Pi_u) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_2) + \text{e}^-$	$2,766839 \times 10^{-8}$	4,380	732, 70
$\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_0) + \text{e}^-$	$1,726347 \times 10^{-15}$	5,810	534, 74
$\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_1) + \text{e}^-$	$5,179040 \times 10^{-15}$	5,810	534, 74
$\text{N}_2^+(\text{B}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_2) + \text{e}^-$	$8,631734 \times 10^{-15}$	5,810	534, 74
$\text{N}_2^+(\text{a}^4\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_0) + \text{e}^-$	$1,166288 \times 10^{+12}$	-0,500	534, 72
$\text{N}_2^+(\text{a}^4\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_1) + \text{e}^-$	$3,498863 \times 10^{+12}$	-0,500	534, 72
$\text{N}_2^+(\text{a}^4\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_2) + \text{e}^-$	$5,831439 \times 10^{+12}$	-0,500	534, 72
$\text{N}_2^+(\text{D}^2\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_0) + \text{e}^-$	$7,454071 \times 10^{+11}$	-0,500	219, 82
$\text{N}_2^+(\text{D}^2\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_1) + \text{e}^-$	$2,236221 \times 10^{+12}$	-0,500	219, 82
$\text{N}_2^+(\text{D}^2\Pi_g) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{S}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_2) + \text{e}^-$	$3,727036 \times 10^{+12}$	-0,500	219, 82
$\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_0) + \text{e}^-$	$5,259336 \times 10^{-12}$	4,930	298, 56
$\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_1) + \text{e}^-$	$1,577801 \times 10^{-11}$	4,930	298, 56
$\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{D}_{5/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_2) + \text{e}^-$	$2,629668 \times 10^{-11}$	4,930	298, 56
$\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_0) + \text{e}^-$	$3,506224 \times 10^{-12}$	4,930	298, 56
$\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_1) + \text{e}^-$	$1,051867 \times 10^{-11}$	4,930	298, 56
$\text{N}_2^+(\text{C}^2\Sigma_u^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{N}(\text{D}_{3/2}^o) + \text{N}^+(\text{P}_2) + \text{e}^-$	$1,753112 \times 10^{-11}$	4,930	298, 56

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$6,624354 \times 10^{-9}$	4,500	642, 84
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$3,974612 \times 10^{-9}$	4,500	642, 84
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$1,324871 \times 10^{-9}$	4,500	642, 84
$O_2^+(a^4\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$9,702337 \times 10^{+2}$	1,880	253, 72
$O_2^+(a^4\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$5,821402 \times 10^{+2}$	1,880	253, 72
$O_2^+(a^4\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$1,940467 \times 10^{+2}$	1,880	253, 72
$O_2^+(A^2\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$2,425584 \times 10^{+5}$	1,350	163, 45
$O_2^+(A^2\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$1,455350 \times 10^{+5}$	1,350	163, 45
$O_2^+(A^2\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$4,851168 \times 10^{+4}$	1,350	163, 45
$O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + e^- \rightleftharpoons O(^1D_2) + O(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$4,889978 \times 10^{+2}$	2,020	244, 15
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^4S_{3/2}^o) + N(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$4,829756 \times 10^{-15}$	6,160	1046, 97
$NO^+(a^3\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^4S_{3/2}^o) + N(^4S_{3/2}^o) + e^-$	$2,475100 \times 10^{+2}$	2,070	429, 08
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_0) + e^-$	$1,204428 \times 10^{-6}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_1) + e^-$	$3,613284 \times 10^{-6}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_2) + e^-$	$6,022140 \times 10^{-6}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_0) + e^-$	$7,226568 \times 10^{-7}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_1) + e^-$	$2,167970 \times 10^{-6}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_2) + e^-$	$3,613284 \times 10^{-6}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_0) + e^-$	$2,408856 \times 10^{-7}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_1) + e^-$	$7,226568 \times 10^{-7}$	3,700	430, 66
$NO^+(b^3\Pi) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_2) + e^-$	$1,204428 \times 10^{-6}$	3,700	430, 66
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_0) + e^-$	$6,642941 \times 10^{+11}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_1) + e^-$	$1,992882 \times 10^{+12}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_2) + e^-$	$3,321470 \times 10^{+12}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_0) + e^-$	$3,985765 \times 10^{+11}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_1) + e^-$	$1,195729 \times 10^{+12}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_2) + e^-$	$1,992882 \times 10^{+12}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_0) + e^-$	$1,328588 \times 10^{+11}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_1) + e^-$	$3,985765 \times 10^{+11}$	-0,500	496, 41
$NO^+(W^3\Delta) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_2) + e^-$	$6,642941 \times 10^{+11}$	-0,500	496, 41
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_0) + e^-$	$3,107722 \times 10^{-1}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_1) + e^-$	$9,323165 \times 10^{-1}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_2) + e^-$	$1,553861 \times 10^{+0}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_0) + e^-$	$1,864633 \times 10^{-1}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_1) + e^-$	$5,593899 \times 10^{-1}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_2) + e^-$	$9,323165 \times 10^{-1}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_0) + e^-$	$6,215443 \times 10^{-2}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_1) + e^-$	$1,864633 \times 10^{-1}$	2,460	331, 78
$NO^+(b'^3\Sigma^-) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_2) + e^-$	$3,107722 \times 10^{-1}$	2,460	331, 78
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_0) + e^-$	$5,773076 \times 10^{+11}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_1) + e^-$	$1,731923 \times 10^{+12}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^3P_2) + e^-$	$2,886538 \times 10^{+12}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_0) + e^-$	$3,463846 \times 10^{+11}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_1) + e^-$	$1,039154 \times 10^{+12}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^3P_2) + e^-$	$1,731923 \times 10^{+12}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_0) + e^-$	$1,154615 \times 10^{+11}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_1) + e^-$	$3,463846 \times 10^{+11}$	-0,500	404, 90
$NO^+(A'^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^3P_2) + e^-$	$5,773076 \times 10^{+11}$	-0,500	404, 90

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2,223508 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1,482339 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$2,470564 \times 10^{+13}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + NO(X^2\Pi)$	$6,176411 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + NO(X^2\Pi)$	$7,411693 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + NO(X^2\Pi)$	$2,470564 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + NO(X^2\Pi)$	$2,223508 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + NO(X^2\Pi)$	$1,482339 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + NO(X^2\Pi)$	$2,470564 \times 10^{+13}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + N(^4S_{3/2})$	$3,083559 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + N(^4S_{3/2})$	$3,700270 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + N(^4S_{3/2})$	$1,233423 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + N(^4S_{3/2})$	$1,110081 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + N(^4S_{3/2})$	$7,400541 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + N(^4S_{3/2})$	$1,233423 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + O(^3P_2)$	$3,083559 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$3,700270 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$1,110081 \times 10^{+15}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$7,400541 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+14}$	-1,500	493,81
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + O(^3P_2)$	$3,083559 \times 10^{+15}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$3,700270 \times 10^{+15}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+15}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,110081 \times 10^{+15}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$7,400541 \times 10^{+14}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+14}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$6,176411 \times 10^{+14}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$7,411693 \times 10^{+14}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,470564 \times 10^{+14}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,223508 \times 10^{+14}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,482339 \times 10^{+14}$	-1,500	399,09
$O_2(a^1\Delta_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,470564 \times 10^{+13}$	-1,500	399,09
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + O(^3P_2)$	$3,083559 \times 10^{+15}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$3,700270 \times 10^{+15}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+15}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$1,110081 \times 10^{+15}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$7,400541 \times 10^{+14}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+14}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$6,176411 \times 10^{+14}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$7,411693 \times 10^{+14}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,470564 \times 10^{+14}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,223508 \times 10^{+14}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,482339 \times 10^{+14}$	-1,500	335,96
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,470564 \times 10^{+13}$	-1,500	335,96
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + O(^3P_2)$	$3,083559 \times 10^{+15}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$3,700270 \times 10^{+15}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+15}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$1,110081 \times 10^{+15}$	-1,500	98,36

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$7,400541 \times 10^{+14}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,233423 \times 10^{+14}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$6,176411 \times 10^{+14}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$7,411693 \times 10^{+14}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,470564 \times 10^{+14}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,223508 \times 10^{+14}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,482339 \times 10^{+14}$	-1,500	98,36
$O_2(c^1\Sigma_u^-) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,470564 \times 10^{+13}$	-1,500	98,36
$NO(X^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$8,062976 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_1) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,837786 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_0) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,612595 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$8,062976 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_1) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$4,837786 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_0) + O_2(X^3\Sigma_g^-)$	$1,612595 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2) + NO(X^2\Pi)$	$5,353013 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_1) + NO(X^2\Pi)$	$3,211808 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_0) + NO(X^2\Pi)$	$1,070603 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + N(^4S_{3/2}^o) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2) + N(^4S_{3/2}^o)$	$5,353013 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + N(^4S_{3/2}^o) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_1) + N(^4S_{3/2}^o)$	$3,211808 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + N(^4S_{3/2}^o) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_0) + N(^4S_{3/2}^o)$	$1,070603 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2) + O(^3P_2)$	$5,353013 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_1) + O(^3P_2)$	$3,211808 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(X^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_0) + O(^3P_2)$	$1,070603 \times 10^{+8}$	0,000	625,33
$NO(a^4\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$5,353013 \times 10^{+8}$	0,000	166,21
$NO(a^4\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$3,211808 \times 10^{+8}$	0,000	166,21
$NO(a^4\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$1,070603 \times 10^{+8}$	0,000	166,21
$NO(a^4\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^4S_{3/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$8,062976 \times 10^{+8}$	0,000	166,21
$NO(a^4\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^4S_{3/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,837786 \times 10^{+8}$	0,000	166,21
$NO(a^4\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^4S_{3/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,612595 \times 10^{+8}$	0,000	166,21
$NO(A^2\Sigma^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_2)$	$3,211808 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$2,141205 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_2)$	$1,927085 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$1,284723 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_2)$	$6,423616 \times 10^{+7}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$4,282411 \times 10^{+7}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,837786 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{3/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$3,225191 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{5/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$2,902671 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{3/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$1,935114 \times 10^{+8}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{5/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$9,675572 \times 10^{+7}$	0,000	100,11
$NO(A^2\Sigma^+) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{3/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$6,450381 \times 10^{+7}$	0,000	100,11
$NO(B^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_2)$	$3,211808 \times 10^{+8}$	0,000	306,60
$NO(B^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$2,141205 \times 10^{+8}$	0,000	306,60
$NO(B^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_2)$	$1,927085 \times 10^{+8}$	0,000	306,60
$NO(B^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_1) + N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$1,284723 \times 10^{+8}$	0,000	306,60
$NO(B^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_2)$	$6,423616 \times 10^{+7}$	0,000	306,60
$NO(B^2\Pi) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O(^3P_0) + N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$4,282411 \times 10^{+7}$	0,000	306,60
$NO(B^2\Pi) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \rightleftharpoons O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) + N_2(X^1\Sigma_g^+)$	$4,837786 \times 10^{+8}$	0,000	306,60

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

NO(B ² Π) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	⇒ O(³ P ₂) + N(² D _{3/2} ^o) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	3, 225191 × 10 ⁺⁸	0, 000	306, 60
NO(B ² Π) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	⇒ O(³ P ₁) + N(² D _{5/2} ^o) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	2, 902671 × 10 ⁺⁸	0, 000	306, 60
NO(B ² Π) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	⇒ O(³ P ₁) + N(² D _{3/2} ^o) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	1, 935114 × 10 ⁺⁸	0, 000	306, 60
NO(B ² Π) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	⇒ O(³ P ₀) + N(² D _{5/2} ^o) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	9, 675572 × 10 ⁺⁷	0, 000	306, 60
NO(B ² Π) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	⇒ O(³ P ₀) + N(² D _{3/2} ^o) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	6, 450381 × 10 ⁺⁷	0, 000	306, 60
NO(b ⁴ Σ ⁻) + O(³ P ₂)	⇒ O(¹ D ₂) + N(⁴ S _{3/2} ^o) + O(³ P ₂)	9, 635424 × 10 ⁺⁸	0, 000	233, 54
NO(b ⁴ Σ ⁻) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	⇒ O(¹ D ₂) + N(⁴ S _{3/2} ^o) + N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺)	1, 451336 × 10 ⁺⁹	0, 000	233, 54
Echange				
N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₂)	⇒ NO(X ² Π) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	6, 437668 × 10 ⁺¹¹	-1, 000	311, 63
N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₁)	⇒ NO(X ² Π) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	6, 437668 × 10 ⁺¹¹	-1, 000	311, 63
N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₀)	⇒ NO(X ² Π) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	6, 437668 × 10 ⁺¹¹	-1, 000	311, 63
NO(X ² Π) + O(³ P ₂)	⇒ O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	8, 364752 × 10 ⁺⁶	0, 000	161, 30
NO(X ² Π) + O(³ P ₁)	⇒ O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	8, 364752 × 10 ⁺⁶	0, 000	161, 30
NO(X ² Π) + O(³ P ₀)	⇒ O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	8, 364752 × 10 ⁺⁶	0, 000	161, 30
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + O(³ P ₂)	⇒ NO(X ² Π) + N(² D _{5/2} ^o)	2, 529299 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + O(³ P ₂)	⇒ NO(X ² Π) + N(² D _{3/2} ^o)	1, 686199 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + O(³ P ₁)	⇒ NO(X ² Π) + N(² D _{5/2} ^o)	2, 529299 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + O(³ P ₁)	⇒ NO(X ² Π) + N(² D _{3/2} ^o)	1, 686199 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + O(³ P ₀)	⇒ NO(X ² Π) + N(² D _{5/2} ^o)	2, 529299 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
N ₂ (A ³ Σ _u ⁺) + O(³ P ₀)	⇒ NO(X ² Π) + N(² D _{3/2} ^o)	1, 686199 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{5/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₂)	2, 897318 × 10 ⁺⁴	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{5/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₁)	1, 738391 × 10 ⁺⁴	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{5/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₀)	5, 794637 × 10 ⁺³	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₂)	2, 897318 × 10 ⁺⁴	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₁)	1, 738391 × 10 ⁺⁴	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₀)	5, 794637 × 10 ⁺³	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² P _{1/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₂)	8, 698647 × 10 ⁺²	0, 000	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² P _{1/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₁)	5, 219188 × 10 ⁺²	0, 000	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² P _{1/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₀)	1, 739729 × 10 ⁺²	0, 000	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² P _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₂)	8, 698647 × 10 ⁺²	0, 000	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² P _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₁)	5, 219188 × 10 ⁺²	0, 000	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² P _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₀)	1, 739729 × 10 ⁺²	0, 000	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² P _{1/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₂)	2, 083660 × 10 ⁺⁵	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{5/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(¹ D ₂)	2, 083660 × 10 ⁺⁵	0, 500	0, 00
O ₂ (X ³ Σ _g ⁻) + N(² D _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(¹ D ₂)	2, 083660 × 10 ⁺⁵	0, 500	0, 00
O ₂ (a ¹ Δ _g) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₂)	6, 691267 × 10 ⁺³	0, 000	0, 00
O ₂ (a ¹ Δ _g) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₁)	4, 014760 × 10 ⁺³	0, 000	0, 00
O ₂ (a ¹ Δ _g) + N(⁴ S _{3/2} ^o)	⇒ NO(X ² Π) + O(³ P ₀)	1, 338253 × 10 ⁺³	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² D _{5/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₂)	6, 022140 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² D _{5/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₁)	3, 613284 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² D _{5/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₀)	1, 204428 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² D _{3/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₂)	6, 022140 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² D _{3/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₁)	3, 613284 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² D _{3/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₀)	1, 204428 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² P _{1/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₂)	1, 003690 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² P _{1/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₁)	6, 022140 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² P _{1/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₀)	2, 007380 × 10 ⁺⁶	0, 000	0, 00
NO(X ² Π) + N(² P _{3/2} ^o)	⇒ N ₂ (X ¹ Σ _g ⁺) + O(³ P ₂)	1, 003690 × 10 ⁺⁷	0, 000	0, 00

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

Transfert d'excitation (EE)				
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$5,227218 \times 10^{+3}$	0,550	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(a^1\Delta_g)$	$5,227218 \times 10^{+3}$	0,550	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(X^3\Sigma_g^-) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(B^3\Sigma_u^-)$	$5,492192 \times 10^{+4}$	0,550	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + NO(X^2\Pi) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + NO(A^2\Sigma^+)$	$9,033210 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(A^3\Sigma_u^+) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$1,750034 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(B^3\Sigma_u^-) \rightleftharpoons O_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$6,020333 \times 10^{+2}$	0,000	0,00	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_2)$	$3,345633 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_1)$	$2,007380 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(a^1\Delta_g) + O(^3P_0)$	$6,691267 \times 10^{+4}$	0,000	0,00	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2)$	$8,698647 \times 10^{+6}$	0,000	-,56	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_1)$	$5,219188 \times 10^{+6}$	0,000	-,56	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_0)$	$1,739729 \times 10^{+6}$	0,000	-,56	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D_2)$	$6,020333 \times 10^{+2}$	0,000	0,00	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_2)$	$9,943222 \times 10^{+5}$	0,000	7,07	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_1)$	$5,965933 \times 10^{+5}$	0,000	7,07	
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_0)$	$1,988644 \times 10^{+5}$	0,000	7,07	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(B^3\Pi_g)$	$1,806642 \times 10^{+8}$	0,000	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P_{1/2}^\circ)$	$3,593210 \times 10^{+8}$	-0,667	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P_{3/2}^\circ)$	$7,186420 \times 10^{+8}$	-0,667	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1S_0)$	$1,264649 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_1) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1S_0)$	$1,264649 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_0) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + O(^1S_0)$	$1,264649 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C^3\Pi_u)$	$3,336266 \times 10^{+14}$	-2,640	0,00	
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + O_2(a^1\Delta_g) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + O_2(A^3\Sigma_u^+)$	$3,009866 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P_{1/2}^\circ)$	$2,006778 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$N_2(B^3\Pi_g) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P_{3/2}^\circ)$	$4,013556 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$N_2(B^3\Pi_g) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N_2(C^3\Pi_u)$	$2,769582 \times 10^{+8}$	0,000	0,00	
$N_2(C^3\Pi_u) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P_{1/2}^\circ)$	$6,000059 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$N_2(C^3\Pi_u) + N(^4S_{3/2}) \rightleftharpoons N_2(X^1\Sigma_g^+) + N(^2P_{3/2}^\circ)$	$1,200012 \times 10^{+8}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O_2(a^1\Delta_g) \rightleftharpoons O_2(X^3\Sigma_g^-) + O_2(b^1\Sigma_g^+)$	$4,215498 \times 10^{-10}$	3,800	-5,82	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2)$	$7,828782 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_1) \rightleftharpoons O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2)$	$7,828782 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_0) \rightleftharpoons O_2(X^3\Sigma_g^-) + O(^1D_2)$	$7,828782 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_2)$	$3,680197 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_1)$	$2,208118 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_0)$	$7,360393 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D_2)$	$1,746421 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_2)$	$1,666795 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_1)$	$1,000077 \times 10^{+7}$	0,000	0,00	
$O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D_2) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^3P_0)$	$3,333589 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D_2)$	$1,630796 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_1) \rightleftharpoons O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D_2)$	$1,630796 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_0) \rightleftharpoons O_2(a^1\Delta_g) + O(^1D_2)$	$1,630796 \times 10^{+6}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_2) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D_2)$	$8,129889 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_1) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D_2)$	$8,129889 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + O(^3P_0) \rightleftharpoons O_2(b^1\Sigma_g^+) + O(^1D_2)$	$8,129889 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O(^3P_2) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O(^1D_2) + O(^1D_2)$	$3,011070 \times 10^{+7}$	0,000	2,49	
$O(^3P_1) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O(^1D_2) + O(^1D_2)$	$3,011070 \times 10^{+7}$	0,000	2,49	

TABLE 4.8 – Processus de dissociation, d'échange, de transfert d'excitation et de recombinaison dissociative comprises dans le modèle état-par-état (suite).

Recombinaison dissociative				
$O(^3P_0) + O(^1S_0) \rightleftharpoons O(^1D_2) + O(^1D_2)$	$3,011070 \times 10^{+7}$	0,000	2,49	
$O(^3P_2) + N(^2D_{5/2}^o) \rightleftharpoons O(^1D_2) + N(^4S_{3/2}^o)$	$2,408856 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O(^3P_2) + N(^2D_{3/2}^o) \rightleftharpoons O(^1D_2) + N(^4S_{3/2}^o)$	$2,408856 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O(^3P_1) + N(^2D_{5/2}^o) \rightleftharpoons O(^1D_2) + N(^4S_{3/2}^o)$	$2,408856 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O(^3P_1) + N(^2D_{3/2}^o) \rightleftharpoons O(^1D_2) + N(^4S_{3/2}^o)$	$2,408856 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O(^3P_0) + N(^2D_{5/2}^o) \rightleftharpoons O(^1D_2) + N(^4S_{3/2}^o)$	$2,408856 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
$O(^3P_0) + N(^2D_{3/2}^o) \rightleftharpoons O(^1D_2) + N(^4S_{3/2}^o)$	$2,408856 \times 10^{+5}$	0,000	0,00	
<hr/>				
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + N(^2D_{5/2}^o)$	$1,293556 \times 10^{+11}$	-0,300	0,00	
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + N(^2D_{3/2}^o)$	$8,623704 \times 10^{+10}$	-0,300	0,00	
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + N(^2P_{1/2}^o)$	$2,147897 \times 10^{+10}$	-0,300	0,00	
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + N(^2P_{3/2}^o)$	$4,295793 \times 10^{+10}$	-0,300	0,00	
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{5/2}^o) + N(^2D_{5/2}^o)$	$1,092657 \times 10^{+11}$	-0,300	0,00	
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{5/2}^o) + N(^2D_{3/2}^o)$	$1,456876 \times 10^{+11}$	-0,300	0,00	
$N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{3/2}^o) + N(^2D_{3/2}^o)$	$4,856254 \times 10^{+10}$	-0,300	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_2)$	$4,832581 \times 10^{+11}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_1)$	$5,799098 \times 10^{+11}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^3P_0)$	$1,933033 \times 10^{+11}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_1)$	$1,739729 \times 10^{+11}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^3P_0)$	$1,159820 \times 10^{+11}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^3P_0)$	$1,933033 \times 10^{+10}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_2) + O(^1D_2)$	$1,739729 \times 10^{+12}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_1) + O(^1D_2)$	$1,043838 \times 10^{+12}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^3P_0) + O(^1D_2)$	$3,479459 \times 10^{+11}$	-0,700	0,00	
$O_2^+(X^2\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons O(^1D_2) + O(^1D_2)$	$3,131513 \times 10^{+12}$	-0,700	0,00	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$1,109412 \times 10^{+13}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_1)$	$6,656472 \times 10^{+12}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^4S_{3/2}^o) + O(^3P_0)$	$2,218824 \times 10^{+12}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_2)$	$2,661786 \times 10^{+13}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_1)$	$1,597072 \times 10^{+13}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{5/2}^o) + O(^3P_0)$	$5,323572 \times 10^{+12}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_2)$	$1,774524 \times 10^{+13}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_1)$	$1,064714 \times 10^{+13}$	-0,933	3,14	
$NO^+(X^1\Sigma^+) + e^- \rightleftharpoons N(^2D_{3/2}^o) + O(^3P_0)$	$3,549048 \times 10^{+12}$	-0,933	3,14	

Les réactions d'ionisation depuis les états excités sont, du fait de leur seuil énergétique plus faible, très importantes vis-à-vis de la cinétique d'ionisation. Les processus pris en compte sur la base des données de Teulet et al. [334] et de Capitelli et al. [91] sont recensées dans la table 4.9.

TABLE 4.9 – Processus d'ionisation moléculaires inclus dans le modèle état-par-état.*

Réaction	A (m ³ /s)	α	E_a (kJ/mol)
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + 2e^-$	$1,656088 \times 10^{+5}$	1,500	1480, 20 ^a
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$1,778338 \times 10^{+6}$	0,714	1609, 87 ^a

TABLE 4.9 – Processus d’ionisation Ie moléculaires inclus dans le modèle état-par-état (suite).

$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$2,298651 \times 10^{+5}$	0,822	1802,66 a
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(D^2\Pi_g) + 2e^-$	$1,136980 \times 10^{+6}$	0,603	2120,40 a
$N_2(X^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(C^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$1,324871 \times 10^{+6}$	0,599	2274,92 a
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + 2e^-$	$3,300133 \times 10^{+2}$	1,430	777,22
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$3,282066 \times 10^{+3}$	1,250	926,92
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$3,631350 \times 10^{+0}$	1,770	1014,41
$N_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(C^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$6,684575 \times 10^{+5}$	0,630	1689,05
$N_2(B^3\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + 2e^-$	$9,635424 \times 10^{+4}$	1,000	730,53
$N_2(B^3\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$6,082361 \times 10^{+6}$	0,620	894,11
$N_2(B^3\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$7,648118 \times 10^{+2}$	1,360	945,07
$N_2(B^3\Pi_g) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(C^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$8,732103 \times 10^{+6}$	0,420	1572,56
$N_2(C^3\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + 2e^-$	$1,463380 \times 10^{+3}$	1,520	439,39
$N_2(C^3\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$4,215498 \times 10^{+3}$	1,400	534,99
$N_2(C^3\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$1,385092 \times 10^{+0}$	2,090	686,13
$N_2(C^3\Pi_u) + e^- \rightleftharpoons N_2^+(C^2\Sigma_u^+) + 2e^-$	$4,757491 \times 10^{+0}$	1,840	1181,51
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(X^2\Pi_g) + 2e^-$	$2,198081 \times 10^{+4}$	1,160	1081,73
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(a^4\Pi_u) + 2e^-$	$1,138184 \times 10^{+8}$	0,310	1522,96
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$6,925461 \times 10^{+9}$	-0,140	1620,10
$O_2(X^3\Sigma_g^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + 2e^-$	$3,727705 \times 10^{+8}$	0,170	1750,49
$O_2(a^1\Delta_g) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(X^2\Pi_g) + 2e^-$	$5,341638 \times 10^{+3}$	1,210	984,91
$O_2(a^1\Delta_g) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(a^4\Pi_u) + 2e^-$	$5,227218 \times 10^{+7}$	0,310	1438,49
$O_2(a^1\Delta_g) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$2,950849 \times 10^{+9}$	-0,130	1536,00
$O_2(a^1\Delta_g) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + 2e^-$	$1,565756 \times 10^{+8}$	0,180	1663,06
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(X^2\Pi_g) + 2e^-$	$3,510908 \times 10^{+3}$	1,230	920,44
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(a^4\Pi_u) + 2e^-$	$6,202804 \times 10^{+7}$	0,280	1383,00
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$3,113446 \times 10^{+9}$	-0,150	1480,09
$O_2(b^1\Sigma_g^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + 2e^-$	$1,782553 \times 10^{+8}$	0,160	1605,67
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(X^2\Pi_g) + 2e^-$	$6,564133 \times 10^{-7}$	3,440	802,20
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(a^4\Pi_u) + 2e^-$	$1,120118 \times 10^{+1}$	1,830	1103,88
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$1,499513 \times 10^{+3}$	1,330	1208,83
$O_2(A^3\Sigma_u^+) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + 2e^-$	$9,575203 \times 10^{-2}$	2,270	1303,25
$O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(X^2\Pi_g) + 2e^-$	$3,450686 \times 10^{-8}$	3,760	640,26
$O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(a^4\Pi_u) + 2e^-$	$6,443690 \times 10^{-2}$	2,380	910,77
$O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(A^2\Pi_u) + 2e^-$	$2,836428 \times 10^{+1}$	1,760	1020,84
$O_2(B^3\Sigma_u^-) + e^- \rightleftharpoons O_2^+(b^4\Sigma_g^-) + 2e^-$	$1,330893 \times 10^{-3}$	2,720	1119,43
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons NO^+(X^1\Sigma^+) + 2e^-$	$2,703941 \times 10^{+4}$	1,130	7525,35
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons NO^+(a^3\Sigma^+) + 2e^-$	$5,275395 \times 10^{+5}$	0,920	1466,40
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons NO^+(b^3\Pi) + 2e^-$	$1,168295 \times 10^{+7}$	0,570	1606,13
$NO(X^2\Pi) + e^- \rightleftharpoons NO^+(b'^3\Sigma^-) + 2e^-$	$3,715660 \times 10^{+6}$	0,670	1655,76

TABLE 4.9 – Processus d’ionisation Ie moléculaires inclus dans le modèle état-par-état (suite).

$\text{NO}(\text{X}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + 2\text{e}^-$	$8,491217 \times 10^{+7}$	0,260	1773,56
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$8,190110 \times 10^{+10}$	-0,230	387,50
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$9,816088 \times 10^{+4}$	0,990	936,92
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + 2\text{e}^-$	$3,270022 \times 10^{+6}$	0,620	1033,48
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + 2\text{e}^-$	$5,690922 \times 10^{+5}$	0,740	1130,60
$\text{NO}(\text{A}^2\Sigma^+) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + 2\text{e}^-$	$5,998051 \times 10^{+6}$	0,420	1205,11
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$3,155601 \times 10^{+6}$	0,540	189,48
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$3,998701 \times 10^{+3}$	1,370	899,38
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + 2\text{e}^-$	$5,558435 \times 10^{+0}$	1,880	898,69
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + 2\text{e}^-$	$2,715985 \times 10^{+4}$	1,130	1098,17
$\text{NO}(\text{B}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + 2\text{e}^-$	$5,811365 \times 10^{+0}$	1,800	1084,35
$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$2,487144 \times 10^{+11}$	-0,350	290,22
$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$6,202804 \times 10^{+3}$	1,230	855,88
$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + 2\text{e}^-$	$6,263026 \times 10^{+5}$	0,740	939,15
$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + 2\text{e}^-$	$5,618657 \times 10^{+4}$	0,940	1052,15
$\text{NO}(\text{C}^2\Pi) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + 2\text{e}^-$	$1,011720 \times 10^{+6}$	0,560	1113,51
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$2,565432 \times 10^{+3}$	1,340	117,92
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$1,999350 \times 10^{+4}$	1,240	781,84
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + 2\text{e}^-$	$2,330568 \times 10^{+0}$	2,050	811,28
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + 2\text{e}^-$	$7,407232 \times 10^{+4}$	1,050	973,27
$\text{NO}(\text{B}'^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + 2\text{e}^-$	$2,788251 \times 10^{+1}$	1,700	999,41
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{X}^1\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$4,016767 \times 10^{+11}$	-0,430	167,49
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{a}^3\Sigma^+) + 2\text{e}^-$	$5,215173 \times 10^{+1}$	1,660	770,86
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}^3\Pi) + 2\text{e}^-$	$6,142583 \times 10^{+4}$	0,900	837,42
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{b}'^3\Sigma^-) + 2\text{e}^-$	$8,190110 \times 10^{+2}$	1,300	970,11
$\text{NO}(\text{F}^2\Delta) + \text{e}^- \rightleftharpoons \text{NO}^+(\text{A}^1\Pi) + 2\text{e}^-$	$3,396487 \times 10^{+4}$	0,840	1013,42

* Sauf mention contraire les données sont tirées de Teulet et al. [334].

^a Réf. : Capitelli et al. [91].

Concernant les processus par impact électronique sur une cible atomique et par impact de lourd, il existe très peu de données cinétiques expérimentales ou théoriques et pour une grande majorité d’états les taux sont inconnus. Il est donc nécessaire de faire appel à un modèle empirique. Les réactions sont considérées comme des processus d’excitation électronique autorisés et les taux de réaction sont évalués à l’aide des équations (4.1), (4.2) (4.3), avec $\Delta E \equiv E_{\text{ion}} + E_{\text{él}}(i') - E_{\text{él}}(i)$. L’ensemble des états électroniques sont ainsi pris en compte.

Le mécanisme chimique comprend au total environ 16 000 processus réactifs et inélastiques.

4.2 Méthode du réacteur Lagrangien

4.2.1 Principe

La méthode du réacteur Lagrangien se rattache à la famille des techniques de superposition (« *overlay method* ») dont le principe est de découpler une partie du calcul de cinétique chimique du calcul aérodynamique, dans le but de réduire le coût global d'une simulation et tirer le meilleur parti des ressources de calcul disponibles.

Ces techniques offrent le moyen de travailler avec des modèles chimiques complexes même lorsque ceux-ci imposent des contraintes numériques trop fortes pour permettre une résolution directe. Deux des facteurs les plus pénalisants sur ce point sont d'une part la présence d'un très grand nombre d'espèces chimiques, et d'autre part la prise en compte d'espèces en faible abondance relative dans les conditions physiques étudiées, en d'autres termes des espèces traces qui posent notoirement problème aux méthodes de type Monte Carlo. Ils sont malencontreusement tous deux caractéristiques des modèles état-par-état.

La structure de l'écoulement est dans un premier temps calculée avec un modèle chimique de base comprenant les principales espèces et décrivant uniquement les processus ayant l'influence prédominante sur la dynamique du fluide. Une seconde simulation est ensuite réalisée avec un mécanisme détaillé incluant de nouvelles espèces afin de raffiner la description chimique du gaz, en s'appuyant sur les résultats initiaux, sans recalculer le champ de vitesse d'ensemble ni celui de masse volumique totale. Cette décomposition repose sur l'hypothèse que l'écoulement est faiblement affecté par la présence des espèces supplémentaires et par les processus thermochimiques négligés dans le modèle de base. Elle est donc particulièrement appropriée à la modélisation d'espèces traces.

La manière la plus simple de mettre en place une méthode de recouvrement consiste à adopter une représentation « fluide » pour le calcul subsidiaire, qui consistera à résoudre l'équation de continuité pour chacune des espèces du mécanisme détaillé introduites *a posteriori*. Le champ de vitesse de base est repris tel quel pour calculer le terme d'advection. Cette formule apparaît naturelle lorsque le champ de base provient d'une simulation Navier-Stokes, les équations de recouvrement étant alors apparentées aux équations de masse du modèle aérodynamique. Le fait de scinder en deux le calcul permet d'alléger la tâche car le coût de calcul croît en puissance du nombre d'espèces (ou d'équations) considérées, mais aussi parce que les propriétés numériques des équations sont différentes en l'absence du bilan de quantité de mouvement. Cette approche a par exemple été suivie par Levin et al. [228] pour étudier le rayonnement émis par les états excités de molécules dipolaires dont NO, OH et CO, mais aussi pour réaliser une simulation état-par-état vibrationnelle de la relaxation de CO dans une tuyère de moteur-fusée, avec un modèle incluant une quarantaine de niveaux vibrationnels.

Le recouvrement Navier-Stokes peut également venir se substituer à une autre technique. Boyd [73] a employé une surcouche continue afin de simuler la formation d'oxygène atomique et de monoxyde d'azote dans un écoulement raréfié, dans le cadre de son travail d'analyse des données de vol de l'expérience BSUV. Le champ aérodynamique de base est cette fois issu d'une

simulation DSMC. Le facteur F_N utilisé dans celle-ci est trop grand pour saisir les processus réactifs, très rares dans ces conditions. Pour suppléer à ce manque, un système d'équations de continuité conventionnel formulé pour l'ensemble des radicaux produits par les réactions est résolu a posteriori. La diffusion massique est modélisée par la loi de Fick. Contrairement au calcul DSMC, le déséquilibre translationnel n'est pas pris en compte et le transport est donc traité de façon approximative.

Karipides et al. [195] ont opté pour une stratégie différente pour caractériser le flux de monoxyde d'azote sur les objets en orbite entre 140 et 180 km d'altitude. La simulation DSMC précurseur est recouverte par un autre calcul DSMC avec un poids F_N plus faible adapté aux traces, les espèces majoritaires étant exclues. Les collisions entre ces dernières et les traces sont simulées en créant des particules fictives temporaires durant la phase de collision, représentant des partenaires majoritaires, dont les propriétés (vitesse, énergie interne) sont sélectionnées aléatoirement parmi un échantillon extrait au cours de la simulation initiale (dans chaque cellule du maillage et pour chaque espèce majoritaire). Afin de modéliser les collisions réactives entre espèces majoritaires, qui sont la principale source d'espèces traces, les vitesses d'avancement des processus concernés sont calculées à partir des résultats de la simulation de base et un nombre correspondant de particules représentant les produits (uniquement les traces) sont introduits dans la simulation.

L'approche de réacteur Lagrangien [254] [50] dérive comme les deux premiers exemples des équations de conservation continues, employées sous une forme simplifiée et plus efficace. On fait ici l'hypothèse additionnelle que le transport dans l'écoulement est essentiellement advectif, et on néglige les phénomènes de diffusion de masse et d'énergie thermique. L'absence de termes de diffusion fait que les équations de continuité et d'énergie peuvent être mises sous la forme d'équations différentielles ordinaires. La résolution du système se fait à un coût minime en marchant le long des lignes de courant, à partir d'un point où sont prescrites la concentration des espèces et les températures des différents modes (typiquement un point en amont du choc). La méthode est bien adaptée aux écoulements hypersoniques qui montrent une direction d'advection dominante, dans lesquels la variation des grandeurs macroscopiques se fait préférentiellement le long des lignes de courant. Son faible coût permet d'employer des modèles chimiques comprenant un grand nombre d'espèces. Les espèces chimiques et processus inclus dans la simulation initiale peuvent même être réintégrés au calcul postérieur, rendant celui-ci cohérent du point de vue de la conservation de la masse et de l'énergie.

Les étapes de la procédure sont les suivantes :

1. réaliser une simulation aérodynamique de l'écoulement avec un modèle chimique de base incluant les espèces majoritaires et les principaux processus réactifs ;
2. extraire les lignes de courant et déterminer la variation des grandeurs globales V , ρ en fonction de l'abscisse curviligne s ;
3. calculer l'évolution de la composition (x_i) et de l'énergie des différents modes (T_m) le long de chaque ligne de courant avec le modèle thermochimique détaillé.

Dans notre cas, les champs aérodynamiques de départ sont issus des simulations DSMC présentées dans le chapitre précédent, réalisées avec un modèle à cinq espèces pour l'air. Le réacteur Lagrangien est utilisé pour introduire les processus impliquant les espèces chargées (ions et électrons) et les états électroniques excités.

L'extraction d'une ligne de courant à partir du champ de vitesse simulé est accomplie sans peine avec l'aide des logiciels de visualisation et de post-traitement pour la CFD. Celle-ci ayant en général une forme quelconque, il serait difficile d'en trouver un paramétrage cartésien $(x(t); y(t))$, qui nous permettrait de calculer l'abscisse curviligne $s = \int \sqrt{x'(t)^2 + y'(t)^2} dt$. En pratique, on approximera la courbe par des segments rectilignes i de longueur L_i et on calculera simplement $s \approx \sum_i L_i$.

Le taux d'avancement des processus inélastiques et réactifs est calculé comme dans une approche multitempérature au moyen de constantes de réaction exprimées en fonction de la température de translation, ce qui suppose implicitement une distribution quasi maxwellienne des vitesses. Le déséquilibre translationnel est donc ignoré. Une estimation plus rigoureuse des vitesses de réaction serait obtenue par le calcul du taux de réaction moyen $\langle \sigma_r(v)v \rangle$ (cf. § 1.2.1), à supposer que l'on dispose de la section efficace et de la distribution des vitesses. Néanmoins, l'emploi des constantes de vitesses $k(T)$ a pour avantage la simplicité puisqu'il nous permet d'utiliser sans modification les données du modèle CoRaM. Par ailleurs, les données disponibles dans la littérature, en particulier concernant les collisions entre molécules neutres qui sont majoritaires dans les milieux que nous étudions ici, se présentent le plus souvent sous la forme de constantes de vitesse fonction de la température. Déterminer l'allure des sections efficaces à partir des constantes de vitesse est une tâche hasardeuse, d'autant plus que ces dernières sont dans la plupart des cas connues sur des intervalles de température restreints. Par conséquent, il est certain que les bénéfices apportés par une description précise du taux de réaction $\langle \sigma_r(v)v \rangle$ hors-équilibre seraient annihilés par l'incertitude affectant les sections efficaces des divers processus, lesquels se comptent par milliers dans le cas d'un mécanisme état-par-état.

Il serait toutefois possible de prendre en considération la distribution des vitesses réelle pour calculer les termes de production chimiques. Ainsi, dans le modèle de Boyd [73], les taux de réaction macroscopiques sont précalculés au cours de la simulation DSMC, en moyennant les probabilités de réaction évaluées durant les collisions. Pour les processus impliquant une espèce trace, absente du calcul DSMC, des probabilités sont tout de même calculées en prenant la vitesse de particules représentant d'autres espèces, ajustée pour tenir compte de la différence de masse. Avec une approche de recouvrement DSMC telle que celle de Karipides et al. [195], les collisions sont par nature simulées par le biais des sections efficaces, en utilisant la vitesse réelle des particules. La distribution de vitesse des espèces majoritaires est échantillonnée durant la simulation DSMC de base et réintroduite dans le second calcul.

Le recours à un modèle de recouvrement de type réacteur lagrangien peut soulever des interrogations légitimes étant donné le degré de raréfaction des écoulements considérés. La question est ici abordée dans une optique pragmatique, en ayant à l'esprit le désir de pouvoir traiter

des configurations 2D voire 3D de taille raisonnable. Si des techniques de recouvrement plus sophistiquées existent, elles sont nettement plus coûteuses et n'autorisent pas le même niveau de raffinement du modèle chimique. Ce point est crucial compte tenu du nombre d'espèces comprises dans les modèles collisionnel-radiatifs. On souhaite pour cette raison examiner la pertinence de la méthode lagrangienne en vue de l'application de tels modèles aux écoulements hypersoniques transitionnels.

4.2.2 Formulation

Les équations du réacteur Lagrangien sont similaires aux équations d'un modèle fluide multitempérature en régime stationnaire, à ceci près que les termes d'advection sont réécrits en fonction de l'abscisse curviligne s en vertu de l'équivalence $\underline{V} \cdot \underline{\nabla} \longleftrightarrow V \frac{\partial}{\partial s}$.

La composition du gaz est déterminée à partir des équations de conservation de la masse établies pour chaque espèce ou pseudo-espèce i :

$$\rho V \frac{dy_i}{ds} = \omega_i \quad (4.4)$$

ω_i est le terme de production massique dû aux processus chimiques et inélastiques :

$$\omega_i = m_i \sum_r \dot{\xi}_r \nu_{i,r} \quad (4.5)$$

où $\dot{\xi}_r$ est le taux d'avancement de la réaction r .

$$\dot{\xi}_r = \overrightarrow{k}_r \prod_i n_i^{\nu'_{i,r}} - \overleftarrow{k}_r \prod_i n_i^{\nu''_{i,r}} \quad (4.6)$$

On adopte un modèle thermodynamique bitempérature $T - T_v$; l'état interne du gaz est défini par les températures rotranslationalle T_{rotr} et vibrationnelle T_{vib} .

Le modèle de Park est utilisé pour évaluer les constantes de vitesse de réaction hors-équilibre en fonction des températures T_{rotr} et T_{vib} , à partir des constantes à l'équilibre thermique du modèle collisionnel-radiatif. Les températures effectives dans les sens direct \overrightarrow{T} et indirect \overleftarrow{T} sont précisées dans la table 4.10.

L'évolution thermique du gaz est gouvernée par deux équations d'énergie, une pour le mode vibrationnel – électronique et une pour le mode de translation – rotation; cette dernière est déduite de l'équation de conservation de l'enthalpie totale et de l'équation de bilan d'énergie vibrationnelle. Les deux équations sont formulées en termes de température avec T_{rotr} et T_{vib} :

$$\rho V c_v^{\text{vib}, e} \frac{dT_{\text{vib}}}{ds} = \Omega^{\text{VT}} + \Omega^{\text{vib, chim}} + \Omega^{\text{e, tr}} + \Omega^{\text{e, chim}} - \rho V \sum_{i \in S} \frac{dy_i}{ds} e_{\text{vib}, i} - \rho V \frac{dy_e}{ds} e_{\text{tr, e}} \quad (4.7)$$

$$\rho V c_p^{\text{roti}} \frac{dT_{\text{rotr}}}{ds} = -\frac{1}{2} \rho V \frac{dV^2}{ds} - \rho V \sum_{i \in S} h_i \frac{dy_i}{ds} - \rho V c_p^{\text{vib}, e} \frac{dT_{\text{vib}}}{ds} + \mathcal{S}^* \quad (4.8)$$

TABLE 4.10 – Températures effectives employées en fonction du type de processus chimique ou inélastique.

Processus	\overrightarrow{T}	\overleftarrow{T}
Echange	T_{rotr}	T_{rotr}
Dissociation par impact de lourd	$\sqrt{T_{\text{rotr}} T_{\text{vib}}}$	T_{rotr}
Dissociation par impact électronique	T_{vib}	T_{vib}
Ionisation par impact de lourd	T_{rotr}	T_{rotr}
Ionisation par impact électronique	T_{vib}	T_{vib}
Ionisation associative	T_{rotr}	T_{vib}
Excitation par impact de lourd	T_{rotr}	T_{rotr}
Excitation par impact électronique	T_{vib}	T_{vib}

avec $c_p^{\text{rotr}} = \sum_{i \in \mathcal{S}} y_i c_{p,i}^{\text{rotr}}$ la capacité thermique à pression constante associée aux modes translationnel et rotationnel, $c_p^{\text{vib}, e} = \sum_{i \neq e^-} y_i c_i^{\text{vib}} + y_e c_{p,e}^{\text{tr}}$ celle associée au mode vibrationnel et au bain d'électrons libres, et $c_v^{\text{vib}, e} = \sum_{i \neq e^-} y_i c_i^{\text{vib}} + y_e c_{v,e}^{\text{tr}}$ la capacité thermique à volume constant correspondante.

Le terme de transfert Ω^{VT} modélise les échanges d'énergie entre les modes vibrationnel et translationnel dus aux processus VT à l'aide du modèle de Landau-Teller allié aux corrélations de Millikan et White, avec la correction de Park (éq. (1.64) et (1.65)) :

$$\Omega^{\text{VT}} = \sum_{i \in \text{molecules}} \rho_i \frac{e_{\text{vib}, i}(T_{\text{rotr}}) - e_{\text{vib}, i}(T_{\text{vib}})}{\tau_{\text{VT}, i}} \quad (4.9)$$

avec

$$\tau_{\text{VT}, i}^{-1} = \sum_{j \neq e^-} x_j \tau_{\text{VT}, i, j}^{-1} \quad (4.10)$$

où $\tau_{\text{VT}, i, j} = \tau_{\text{VT}, i, j}^{\text{M-W}} + \tau_{\text{VT}, i, j}^{\text{lim}}$.

Le terme $\Omega^{\text{vib, chim}} = \sum_{i \in \mathcal{S}} \omega_i e_{\text{vib}, i}$ simule le couplage chimie – vibration avec un modèle non-préférentiel (éq. (1.66)).

$\Omega^{\text{e, tr}}$ modélise la relaxation thermique provoquée par les collisions élastiques entre les électrons libres et les lourds :

$$\Omega^{\text{e, tr}} = \rho_e \frac{e_{\text{tr, e}}(T_{\text{rotr}}) - e_{\text{tr, e}}(T_{\text{vib}})}{\tau_{\text{e, tr}}} \quad (4.11)$$

avec

$$\tau_{\text{e, tr}}^{-1} = \sum_{i \neq e^-} \frac{m_e}{m_i} \frac{8}{3} \sqrt{\frac{8k_B T_{\text{vib}}}{\pi m_e}} n_i \Omega_{\text{e}, i}^{1,1} \quad (4.12)$$

où $\Omega_{\text{e}, i}^{1,1}$ est une intégrale de collision définie dans [255].

Enfin, $\Omega^{e, \text{chim}} = \frac{\omega_e}{m_e} \frac{3}{2} k_B T_{\text{vib}} + \sum_{r \in \mathcal{R}_e} \dot{\xi}_r \Delta_r H$ représente le transfert d'énergie du mode ro-translationnel au bain électronique causé par les processus chimiques. \mathcal{R}_e est l'ensemble des réactions impliquant une collision avec un électron. Le second terme décrit le gain d'énergie cinétique des électrons lors des collisions réactives avec les lourds, l'énergie de réaction libérée étant communiquée en majeure partie aux premiers en raison de leur faible masse.

Le bilan d'enthalpie totale inclut un terme source \mathcal{S}^* représentant une source externe d'énergie. Il est ainsi possible d'estimer à partir du calcul de base les variations d'enthalpie totale causée par des phénomènes physiques négligés dans le modèle lagrangien, pour ensuite réinjecter ces gains (ou pertes) dans la simulation lagrangienne.

$$\mathcal{S}^* = \rho V \left. \frac{dh}{ds} \right|_{\text{ext}} \quad (4.13)$$

Cette méthode permet en particulier de modéliser les flux diffusifs thermiques et d'en tenir compte dans le bilan d'énergie, sans calculer explicitement ceux-ci. Comme l'ont montré Boccelli et al. [50], le recours à cet artifice est indispensable dans les régions de l'écoulement où ce dernier ne peut pas être considéré adiabatique. C'est notamment le cas au voisinage du point d'arrêt d'un corps émoussé.

Certaines des simulations présentées dans la suite du texte intègrent dans le mécanisme cinétique les processus radiatifs d'émission spontanée atomiques. Ceux-ci sont pris en compte très simplement au moyen du concept de *facteur d'échappement*. Cette approche consiste à considérer que pour un processus $X(i) \xrightarrow{\vec{k}_{j \rightarrow i}} X(j) + h\nu$ la constante de vitesse est $\vec{k}_{j \rightarrow i} = \Lambda A_{j,i}$, où $A_{j,i}$ est le coefficient d'Einstein de la transition et Λ est le facteur d'échappement. Si le milieu est optiquement épais, le rayonnement émis est réabsorbé au voisinage du point d'émission, et tout se passe comme si le processus d'émission spontanée n'avait pas eu lieu. Cet effet peut donc être modélisé en prenant $\Lambda = 0$. À l'opposé, une valeur de $\Lambda = 1$ représente un milieu optiquement transparent, dans lequel l'intégralité du rayonnement émis s'échappe sans être absorbé. Formellement, le terme de production suivant est ajouté à l'équation de bilan de masse (éq. (4.4)) des pseudo-espèces atomiques :

$$\omega_{X(j)}^{\text{rad}} = m_{X(j)} \left(\sum_i \vec{k}_{i \rightarrow j} n_{X(i)} - \sum_i \vec{k}_{j \rightarrow i} n_{X(j)} \right) \quad (4.14)$$

et le terme source suivant est ajouté à l'équation d'énergie ro-translationnelle :

$$\Omega^{\text{rad}} = \sum_{i \in \mathcal{S}} \omega_i^{\text{rad}} h_i \quad (4.15)$$

Les coefficients d'Einstein des transitions entre pseudo-niveaux de N et O (cf. § 4.1.1) sont calculés comme les moyennes pondérées (par la dégénérescence du niveau initial) des coefficients d'Einstein des transitions entre les niveaux réels appartenant aux groupes. Les coefficients des

transitions réelles sont tirés de la base de données du NIST.

4.2.3 Outils numériques

Les travaux présentés dans ce chapitre ont été réalisés en interaction avec l'institut Von Karman (Belgique). Nous avons employé un code de simulation de réacteur Lagrangien créé par Boccelli et al. [50] implémentant la formulation exposée précédemment. La résolution du système d'équations différentielles ordinaires qui constitue le cœur numérique du programme est confiée à la librairie C++ BOOST. Le calcul des propriétés thermodynamiques du gaz et les termes sources massiques et énergétiques est quant à lui géré par la librairie thermochimique *open source* MUTATION++ [1]. Cette librairie développée au VKI par Scoggins et al. [313] est destinée à la modélisation de mélanges gazeux réactifs et potentiellement ionisés, en vue notamment d'une application à la simulation des écoulements hypersoniques. Elle prend en charge l'évaluation des coefficients de transport, de multiples paramètres thermodynamiques et cinétiques, et est pourvue en outre d'un module dédié aux interactions gaz-paroi. Différents modèles physiques sont disponibles et la librairie est conçue pour être facilement extensible. L'idée est d'offrir une interface unique donnant accès à toutes les propriétés macroscopiques nécessaires au calcul de l'évolution aérothermochimique du gaz, permettant ainsi de coupler aux codes CFD une représentation physique complète et aussi cohérente que possible.

Plusieurs modifications ont été apportées à MUTATION++ afin d'être en mesure d'y intégrer les données du modèle collisionnel-radiatif.

Pour commencer, la librairie a été dotée de la capacité à manipuler des pseudo-espèces symbolisant des niveaux électroniques, vibrationnels ou rotationnels, de sorte à ce qu'il soit possible de définir des modèles état-par-état électroniques, vibrationnels voire rotationnels, en mélangeant éventuellement plusieurs niveaux de description (par exemple, un traitement état-par-état pour le mode vibrationnel de certains états électroniques et un traitement global pour d'autres). Le type de niveau d'énergie associé à une pseudo-espèce est bien entendu pris en compte pour déterminer ses modes de stockage internes ainsi que sa contribution aux divers termes sources énergétiques et termes d'échange entre les différents modes du gaz. Les processus inélastiques peuvent être simulés comme des réactions chimiques et sont reconnus comme tels. Les propriétés de transport d'une pseudo-espèce sont reprises de l'espèce chimique correspondante à défaut de données spécifiques.

L'algorithme d'identification des types de réaction, qui est utilisé en particulier pour assigner automatiquement à chaque réaction chimique ou processus inélastique les températures effectives directe \vec{T} et inverse \overleftarrow{T} appropriées, a également été revu et complété.

Dans MUTATION++, le taux d'avancement de chaque réaction dans le sens indirect est calculé à partir du taux direct et de la valeur prise par la constante d'équilibre K_r à la température \overleftarrow{T} :

$$\overleftarrow{k}(\overleftarrow{T}) = \frac{\vec{k}(\overleftarrow{T})}{K_r(\overleftarrow{T})} \quad (4.16)$$

Cette approximation utilisée dans les approches multi-températures nous assure de retrouver l'égalité $\overrightarrow{k} = K_r \overleftarrow{k}$ attendue à l'équilibre thermique. L'expression précédente ne coïncide pas exactement avec la relation (1.68) qui s'applique dans le cas particulier des processus d'ionisation/recombinaison par impact de lourd, où interviennent à la fois T_{tr} et T_e . Le mode de calcul de la constante d'« équilibre » K_r pour ce type de réaction a donc été retouché pour obtenir la loi de Saha bitempérature adéquate.

Le mécanisme CoRaM comprend plusieurs types de réactions pour lesquelles la constante de vitesse a une forme différente de la loi d'Arrhenius. La structure de certaines classes de MUTATION++ a été modifiée pour permettre d'implanter aisément de nouvelles formes de constantes de vitesse. Une loi de la forme

$$k(T) = \frac{a_0 + a_1 T + a_2 T^2}{b_0 + b_1 T + b_2 T^2 + b_3 T^3} T^\alpha \exp\left(-\frac{T_a}{T}\right)$$

a par exemple été ajoutée de façon à pouvoir incorporer les processus d'excitation ET moléculaires avec les taux donnés par l'équation (4.2).

Enfin, les processus d'émission spontanée ont été implantés en tant que processus élémentaires dans la librairie, en modifiant la gestion des termes sources afin de pouvoir définir des termes sources pour l'énergie totale, tels que Ω^{rad} . Les changements nécessaires ont également été apportés au code de réacteur lagrangien.

4.3 Applications

4.3.1 Sphère à Mach 25

Nous allons dans un premier temps mettre en application l'approche Lagrangienne dans le cas de la sphère à $M_\infty = 25$ à $Kn_\infty = 0,01$. Le nombre de Knudsen le plus bas est choisi compte tenu du fait que l'activité chimique dans les conditions plus raréfiées est relativement faible, comme nous l'avons vu au chapitre précédent.

Le champ aérodynamique de base a été discuté au paragraphe 3.2.1. Les lignes de courant étudiées sont représentées sur la figure 4.8. La ligne de courant extraite du champ DSMC est discrétisée et passée au code de calcul lagrangien sous forme d'une série de points. La valeur du terme source externe d'énergie thermique (éq. (4.13)) est estimée sur un stencil de deux points successifs : $\frac{dh}{ds}\Big)_{\text{ext}, i} = \frac{h_{i+1} - h_i}{s_{i+1} - s_i}$. La répartition exacte des points n'est pas déterminante pour la précision de l'intégration, du moment que la courbe obtenue est suffisamment régulière et épouse bien le profil des grandeurs macroscopiques. En effet, le pas d'espace est adapté automatiquement par le résolveur d'équation différentielle qui se charge d'introduire de nouveaux points au besoin, les variables aérodynamiques étant alors interpolées linéairement entre les points de la ligne de courant fournie en entrée.

Du fait de la nature même de la méthode DSMC, les différentes variables macroscopiques associées à une espèce faiblement abondante montrent des fluctuations de grande amplitude. Les valeurs de fraction molaire d'une espèce sont pour cette raison arrondies à zéro lorsque celles-ci sont inférieures à 10^{-4} . Ce procédé a été préféré au filtrage car l'intensité des fluctuations est très grande ; de plus, la taille réduite de l'échantillon duquel est tirée la valeur de la grandeur macroscopique implique l'existence d'un biais inquantifiable et potentiellement important.

La question de la définition des températures T_{rotr} et T_{vib} mérite une attention particulière. Dans les simulations DSMC, la température translationnelle est déterminée individuellement pour chaque espèce et des écarts appréciables ont pu être notés entre celles-ci. La température unique $T_{\text{tr}}^{\text{RL, in}}$ employée comme donnée d'entrée pour le réacteur Lagrangien est calculée de manière à avoir la même valeur d'énergie interne :

$$e_{\text{tr}}^{\text{RL, in}} = e_{\text{tr}}^{\text{DSMC}} \Leftrightarrow \sum_{s \in \mathcal{S}} x_s \frac{3}{2} k_B T_{\text{tr}}^{\text{RL, in}} = \sum_{s \in \mathcal{S}} x_s \frac{3}{2} k_B T_{\text{tr, s}}^{\text{DSMC}} \Leftrightarrow T_{\text{tr}}^{\text{RL, in}} = \sum_{s \in \mathcal{S}} x_s T_{\text{tr, s}}^{\text{DSMC}} \quad (4.17)$$

L'analyse des champs DSMC nous a révélé que le mode de rotation est mal couplé avec le mode de translation et que la température rotationnelle est de fait plus proche de la température vibrationnelle. Le recours à un modèle $T - T_v$ supposant $T_{\text{tr}} \approx T_{\text{rot}}$ est donc discutable. La température T_{rotr} lue par le réacteur lagrangien peut être calculée de sorte que l'énergie rotranslationnelle dans le modèle lagrangien corresponde à celle du champ DSMC, c'est-à-dire $e_{\text{rotr}}^{\text{RL, in}} = e_{\text{tr}}^{\text{DSMC}} + e_{\text{rot}}^{\text{DSMC}}$. L'inconvénient majeur de cette solution est que T_{rotr} n'est alors représentative ni du mode de translation (elle est trop basse), ni du mode de rotation (trop élevée). Nous avons choisi d'assigner à T_{rotr} la valeur de la température translationnelle ($T_{\text{rotr}}^{\text{RL, in}} = T_{\text{tr}}^{\text{RL, in}}$), afin de préserver une estimation correcte de la vitesse d'avancement des

processus chimiques et inélastiques. L'énergie rotationnelle du gaz est donc surestimée. La température de rotation n'apparaissant pas dans l'expression des taux d'avancement des processus chimiques ni dans les termes sources modélisant le transfert (échange VT par exemple), la valeur absolue de l'énergie de rotation affecte uniquement l'enthalpie de réaction.

La principale conséquence de l'hypothèse $T_{\text{tr}} \approx T_{\text{rot}}$ est que les gains et les pertes d'énergie thermique (conversion d'énergie cinétique d'ensemble en énergie thermique, chaleur de réaction etc.) seront réparties entre les modes de translation et de rotation, alors que le calcul DSMC indique qu'elles se répercutent en majeure partie sur le mode translationnel. La variation de température correspondant à une variation d'énergie donnée sera sous-estimée. Ces erreurs seront en partie compensées par le terme S^* , qui ajustera les variations d'énergie pour rattraper le niveau de T_{rot} prédit par la simulation DSMC. Ceci vaut à condition que la population des espèces majoritaires ne change pas trop entre la simulation de base et le calcul détaillé. Les espèces introduites a posteriori ne seront en effet pas prises en compte dans la correction ; leur contribution au bilan d'énergie du gaz est cependant moindre.

Afin de s'assurer de l'applicabilité de la méthode du réacteur lagrangien dans les configurations d'écoulement considérées, nous avons recalculé l'évolution thermochimique le long de la ligne de courant du point d'arrêt avec un modèle chimique à cinq espèces identique à celui utilisé dans les simulations DSMC. Si tant est que les hypothèses qui sous-tendent l'approche lagrangienne soient valides (absence de diffusion) et que le modèle physique soit équivalent à celui mis en œuvre en DSMC, les prédictions des deux calculs devraient en effet être similaires.

Les profils de fraction molaire et de température obtenus sont comparés aux profils originaux sur les figures 4.1 et 4.2. On constate que le changement de composition du gaz s'opère sur une distance nettement plus petite dans la simulation lagrangienne, principalement en aval du maximum de température, alors que, selon la DSMC, la proportion d'espèces atomiques en amont du choc est significative. L'énergie interne du gaz est en outre nettement surévaluée au niveau du choc, avec un écart de température rotranslational de 35 % au maximum. Le pic de température vibrationnelle est majoré de 60 %.

Le désaccord entre les champs lagrangien et DSMC peut être dû entre autres à une estimation erronée des vitesses d'avancement chimique, en raison du déséquilibre translationnel, ou à la présence d'effets de diffusion massique. Pour vérifier cette dernière hypothèse, il est instructif d'examiner le champ de vitesse de diffusion des espèces atomiques, représenté sur la figure 4.3. Il s'avère que dans toute la partie de la couche de choc située en avant de la sphère la vitesse de diffusion, orientée radialement dans un repère sphérique centré sur la sphère, est de norme comparable à la vitesse d'ensemble. Le flux diffusif le long des lignes de courant est donc conséquent, en particulier pour celles qui sont à peu près parallèles à l'axe de symétrie en amont du choc.

Pour tenter d'améliorer les résultats du calcul lagrangien, nous allons nous efforcer de restituer la diffusion de masse des espèces majoritaires en nous appuyant sur les données DSMC. Le terme de flux diffusif $\nabla \cdot (\rho_i \underline{V}_i)$ de l'équation de continuité pour l'espèce i , qui était jusqu'à

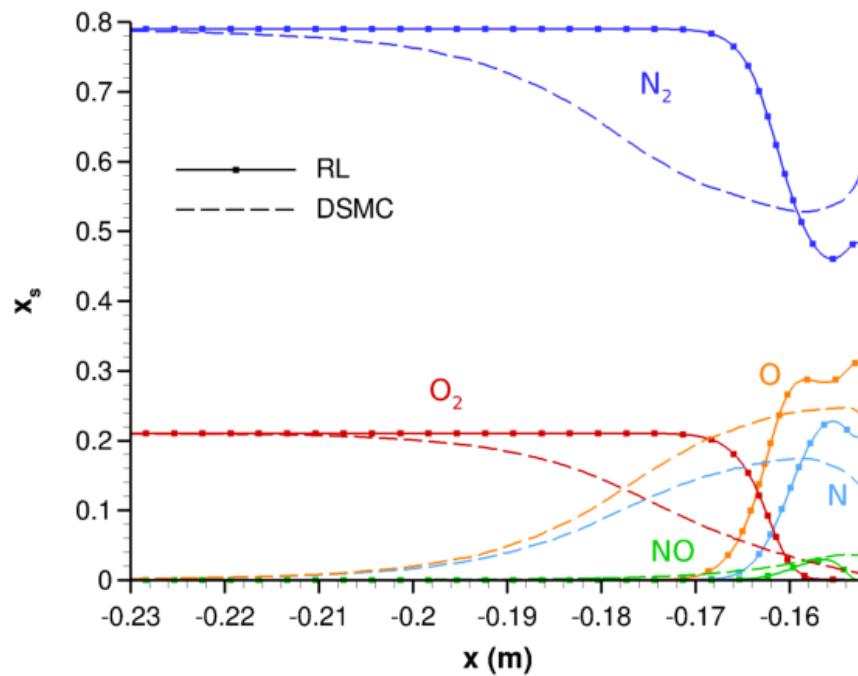


FIGURE 4.1 – Fractions molaires des espèces majoritaires recalculées avec le réacteur lagrangien.

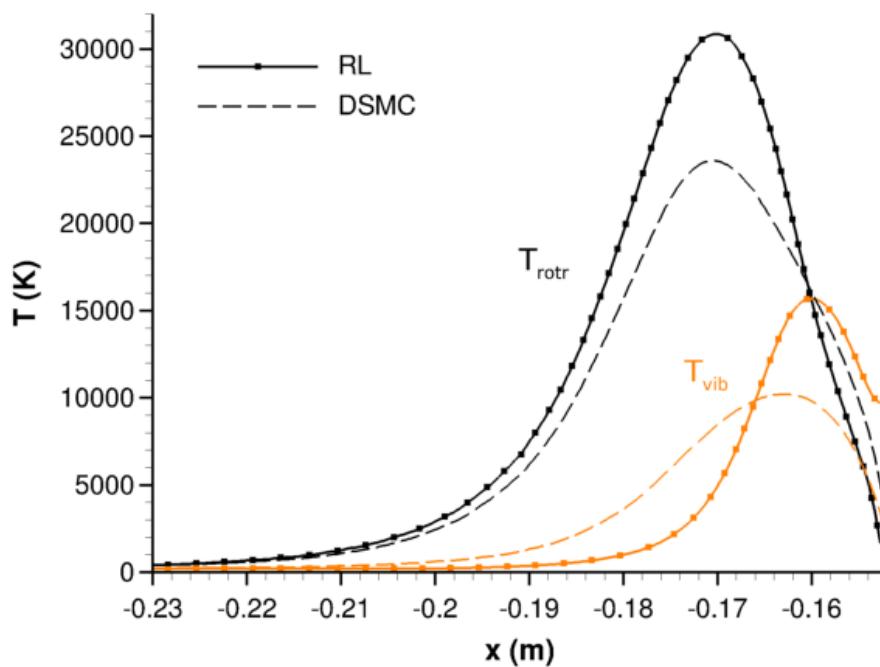


FIGURE 4.2 – Températures de rototranslation et de vibration recalculées avec le réacteur lagrangien.

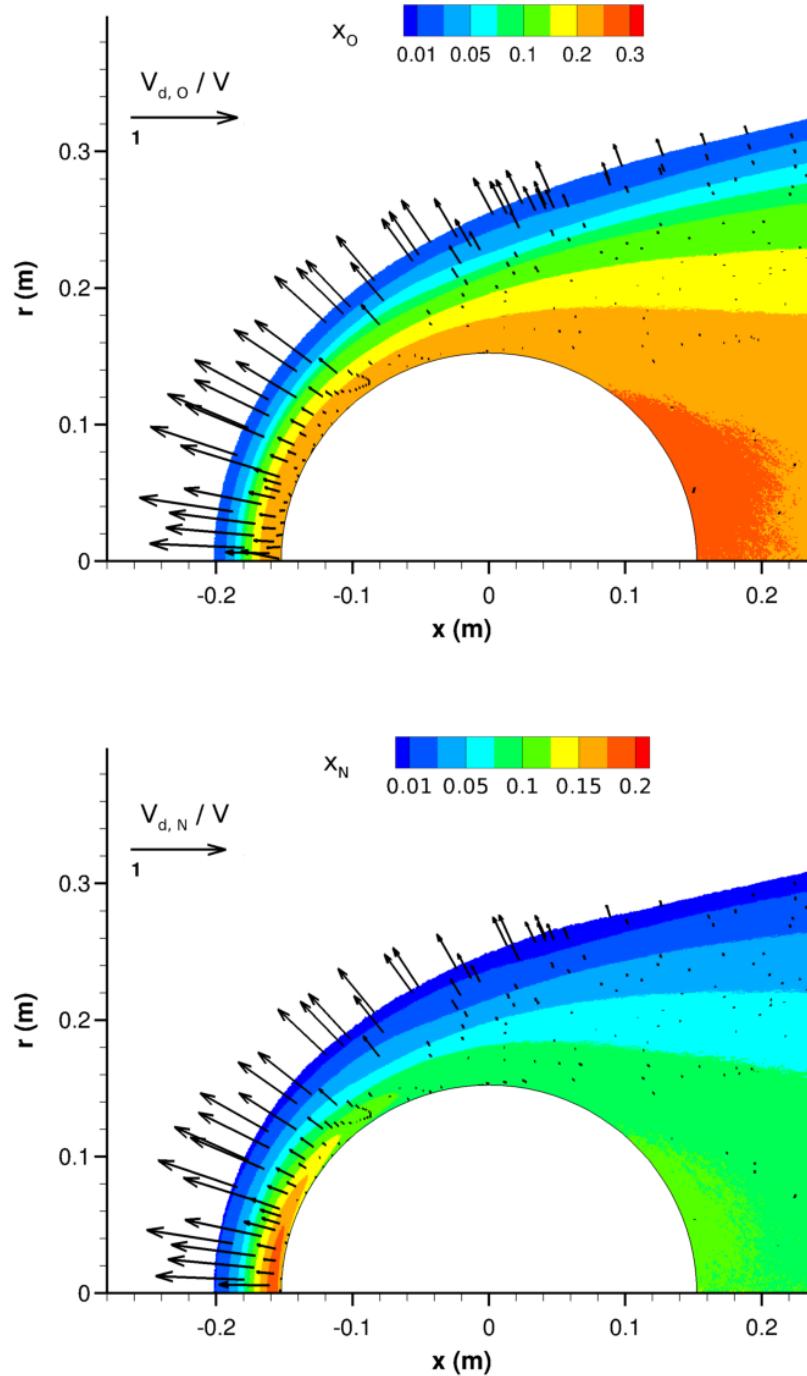


FIGURE 4.3 – Vitesse de diffusion de l'oxygène atomique (*haut*) et de l'azote atomique (*bas*) normalisée par la vitesse d'ensemble dans l'écoulement autour de la sphère à $M_\infty = 25$ et $Kn_\infty = 0,01$. Les champs ne sont figurés que dans les régions où la fraction molaire de l'espèce est supérieure à 10^{-2} . Données issues de la simulation DSMC.

présent négligé, est reproduit par un terme $\frac{d\rho_i V_i^{\text{LR, in}}}{ds}$ où $V_i^{\text{LR, in}}$ est une vitesse de diffusion longitudinale estimée à partir du champ de base, calculée comme suit : $V_i^{\text{LR, in}} = \frac{1}{\|V\|} \underline{V}_i \cdot \underline{V}$.

Un terme $\sum_i \frac{d\rho_i e_{\text{vib},i} V_i^{\text{LR, in}}}{ds}$ est de même ajouté au membre de droite de l'équation de bilan d'énergie vibrationnelle (4.7).

Les résultats obtenus après modification, présentés sur les figures 4.4 et 4.5, se montrent plus satisfaisants. Les profils de fraction molaire ont désormais la forme attendue, bien que des écarts soient visibles dans la zone la plus chimiquement active. Ceux-ci sont inévitables en raison d'une part du déséquilibre thermique et d'autre part du déséquilibre translationnel (distribution de vitesse non-maxwellienne), qui font que la vitesse d'avancement des réactions chimiques prédites par le modèle continu et par le modèle TCE ne coïncident pas, bien qu'ils partagent les mêmes données (constante de vitesse sous forme Arrhenius). Par ailleurs, l'excédent d'énergie rotranslational s'est résorbé et la courbe de T_{rot} est proche de celle du calcul de base. L'accord entre les profils de température vibrationnelle est plus relatif. Dans la simulation lagrangienne T_{vib} commence à augmenter plus tardivement et dépasse légèrement T_{rot} à proximité de la paroi, ce qu'on n'observe pas dans le champ DSMC. Ces différences peuvent être imputées à l'incompatibilité intrinsèque en situation de déséquilibre des modèles de relaxation vibrationnelle (processus inélastiques VT) et de couplage chimie – vibration utilisés en DSMC et dans le réacteur continu.

Le terme correctif introduit pour simuler la diffusion est complètement découplé du calcul lagrangien et ignore donc les variations de composition et d'énergie dues aux processus chimiques additionnels. Par ailleurs, la diffusion des espèces traces n'est pas du tout prise en compte. Celle-ci pourrait être évaluée explicitement en recourant par exemple à une loi de comportement approchée comme la loi de Fick, mais on perdrat alors la formulation Lagrangienne qui est la clé de l'efficacité de la méthode. La procédure adoptée doit être vue comme un simple expédient permettant de recouvrir une répartition d'espèces et un niveau d'énergie convenable, de reproduire les principaux processus chimiques façonnant l'écoulement et de disposer ainsi d'une base solide pour la simulation des processus minoritaires lorsque le phénomène de diffusion longitudinale est présent et important. L'approche n'est pas parfaitement cohérente sur le plan de la conservation de la masse et de l'énergie, à l'instar d'autres méthodes de recouvrement mentionnées plus tôt, mais elle se veut avant tout pratique.

Venons-en à présent à la simulation état-par-état des processus d'excitation et d'ionisation avec le modèle collisionnel-radiatif décrit précédemment.

Nous allons dans un premier temps nous concentrer sur l'évolution des fractions molaires globales de chaque espèce sur la ligne de courant du point d'arrêt (fig. 4.6) pour analyser le mécanisme d'ionisation. La fraction molaire d'électrons commence à s'accroître suite à l'élévation de la température rotranslational, en parallèle de celle des ions NO^+ . Les premiers électrons sont donc le produit de la réaction d'ionisation associative $\text{N} + \text{O} \rightarrow \text{NO}^+ + \text{e}^-$. Des ions N_2^+ et O_2^+ sont également formés, en proportion beaucoup plus faible, là aussi par ionisation associa-

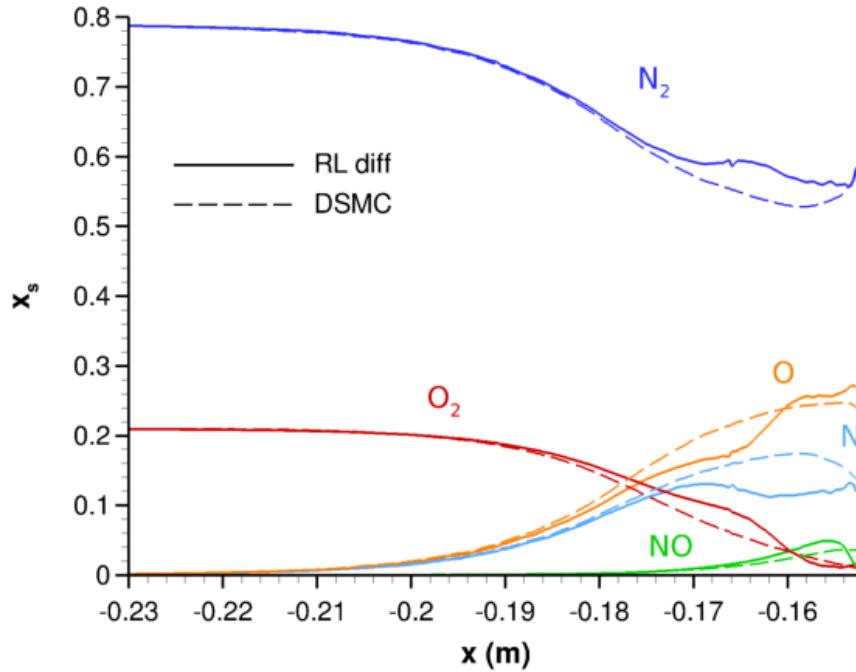


FIGURE 4.4 – Fractions molaires des espèces majoritaires recalculées avec le réacteur lagrangien, avec une prise en compte simplifiée de la diffusion massique.

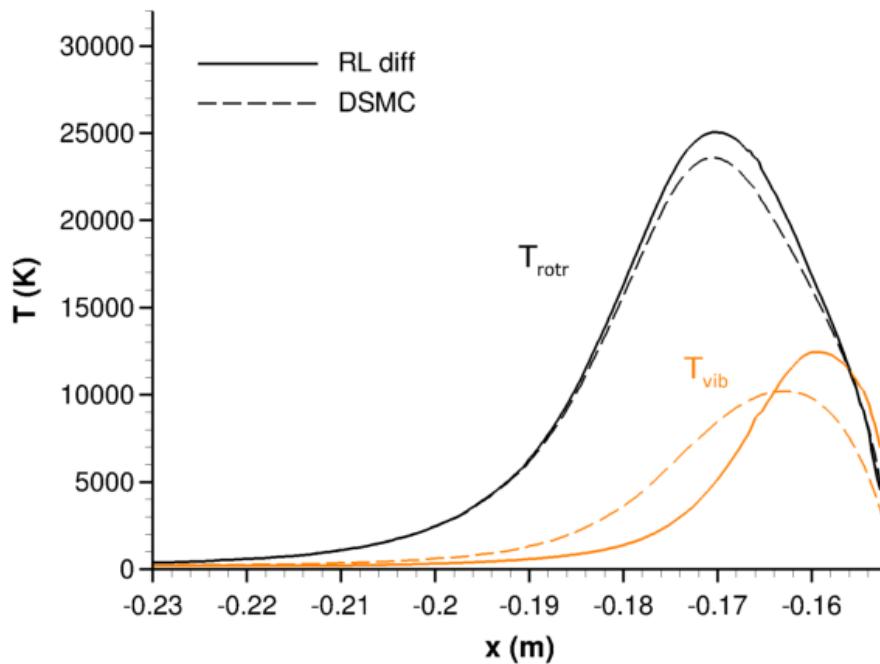


FIGURE 4.5 – Températures de rotranslation et de vibration recalculées avec le réacteur lagrangien, avec une prise en compte simplifiée de la diffusion massique.

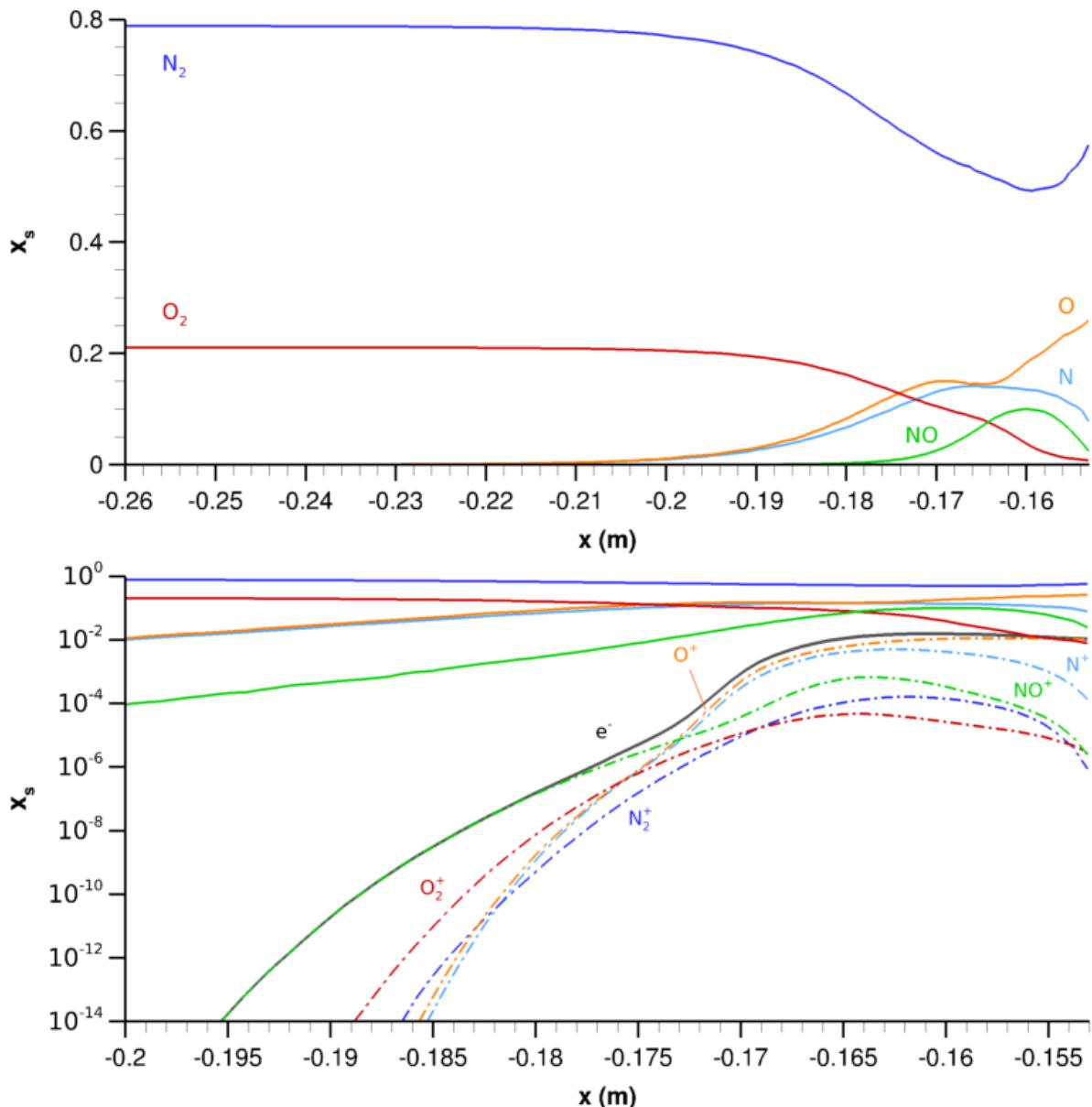


FIGURE 4.6 – Evolution de la composition chimique sur la ligne de courant du point d'arrêt de la sphère.

tive. Un peu plus loin en aval, les fractions molaires de N^+ et de O^+ se mettent à augmenter avec un rythme plus soutenu que celle de NO^+ , en même temps que T_{vib} ; elles finissent par la dépasser lorsque x_e atteint environ 10^{-5} . La courbe associée aux électrons revêt ensuite une allure similaire à celle de N^+ et O^+ . Les réactions d'ionisation directe des atomes prennent le relais de l'ionisation associative et entraînent une croissance rapide de la concentration en électrons libres par un effet d'avalanche. La teneur en ions moléculaires reste inférieure de un à deux ordres de grandeur à celles des ions atomiques après ce basculement. Le degré d'ionisation est de quelques pourcents et se maintient jusqu'à la paroi. L'ion majoritaire est O^+ .

Nous allons maintenant examiner quelques lignes de courant représentatives de l'écoulement autour de la sphère, tracées sur la figure 4.8. L'évolution de la vitesse, de la masse volumique, de la composition et des températures en fonction de l'abscisse x est rapportée sur les figures

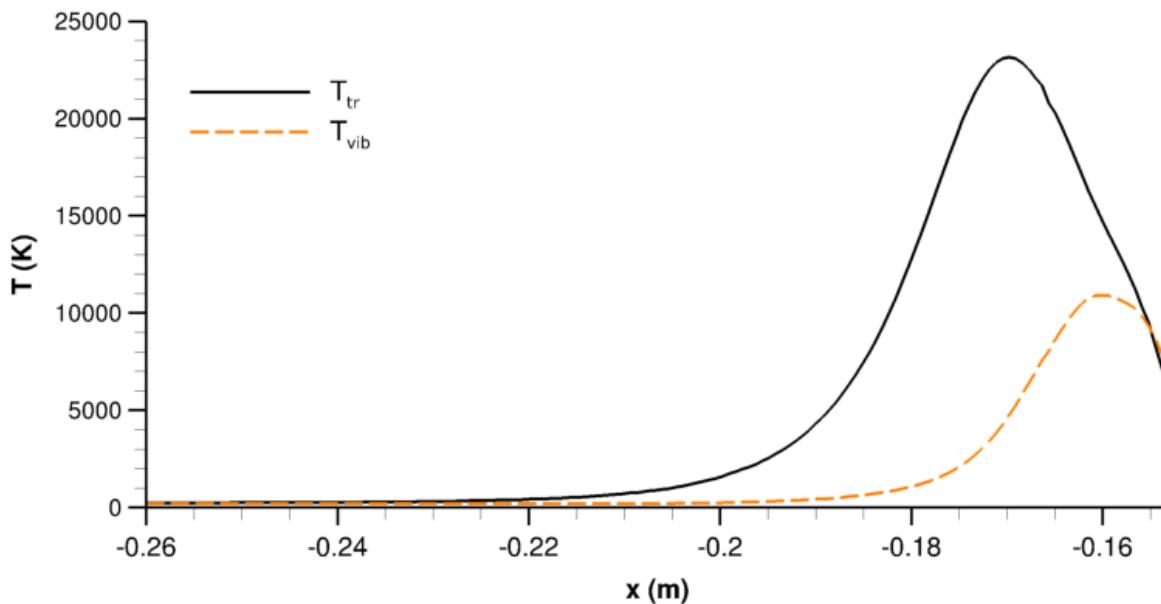


FIGURE 4.7 – Evolution des températures sur la ligne de courant du point d’arrêt de la sphère.

4.9 à 4.21.

Le processus d’ionisation pour les lignes de courant proches de l’axe de symétrie (n°1 à 3) est similaire à celui décrit pour la ligne du point d’arrêt. La fraction molaire des différentes espèces varie de manière similaire jusqu’au moment où les lignes de courant s’infléchissent pour contourner la sphère ; la proportion d’espèces chargées diminue alors légèrement. La composition du gaz n’évolue quasiment plus pour $x > 0$ m (fig. 4.10 et 4.13). T_{vib} ne varie plus non plus, tandis que T_{rot} suit les variations de vitesse. L’écoulement se trouve ainsi chimiquement et thermiquement figé suite à la détente de l’écoulement à l’arrière de la sphère. Ce gel induit un déséquilibre thermique marqué puisque T_{vib} est jusqu’à quatre fois supérieur à T_{rot} (fig. 4.11 et 4.14).

A mesure que le rayon augmente, l’onde de choc s’affaiblit et l’activité chimique se réduit (fig. 4.16 et 4.19). Pour les lignes de courant les plus éloignées de l’axe de symétrie, cette dernière devient négligeable d’un point de vue aérodynamique, avec un taux de dissociation très faible. Le mode vibrationnel du gaz est de moins en moins excité et T_{vib} cesse de surpasser T_{rot} (fig. 4.17 et 4.20). La cinétique d’ionisation est également modifiée : la proportion d’ions NO^+ parmi les espèces chargées s’accroît et se rapproche progressivement de celle de O^+ , alors que les ions N^+ sont de moins en moins abondants. Sur les lignes de courant extérieures (n° 5 et 6), le phénomène d’avalanche ne se déclenche pas et NO^+ conserve sa place d’ion majoritaire.

La variation de la densité électronique le long des lignes de courant est représentée sur la figure 4.22. Le degré d’ionisation du gaz passant à proximité de l’axe de symétrie avant de contourner la sphère est de plusieurs ordres de grandeurs supérieur à celui du fluide en périphérie. Bien que ce dernier subisse une détente légèrement plus forte (comparer les figures 4.9 et 4.21), la concentration en électrons dans le sillage est par conséquent relativement uniforme.

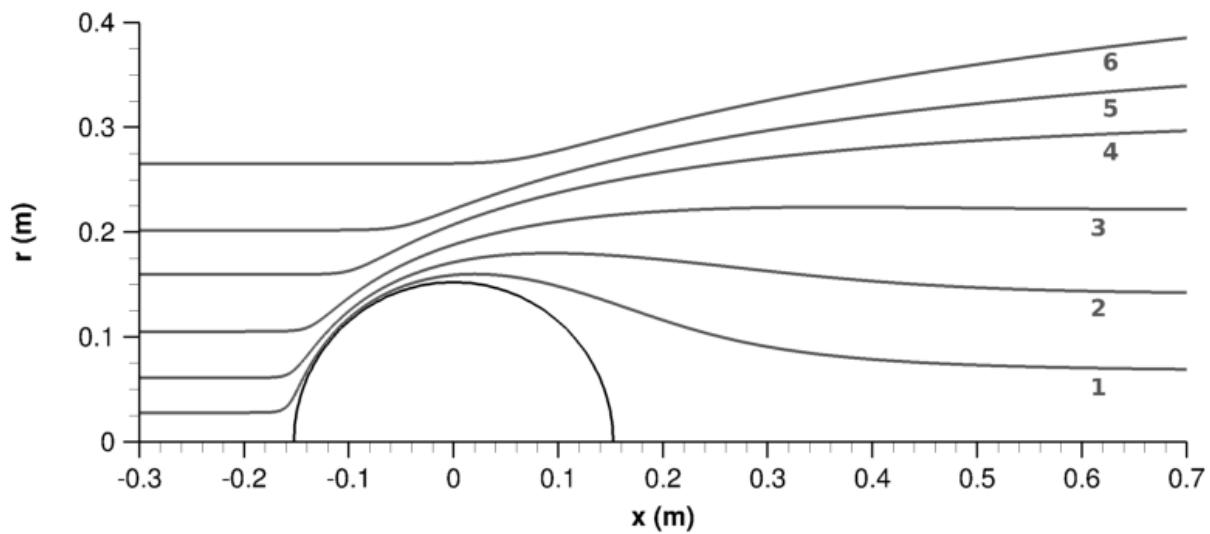


FIGURE 4.8 – Lignes de courant pour l’écoulement autour de la sphère ($M_\infty = 25$, $Kn_\infty = 0,01$).

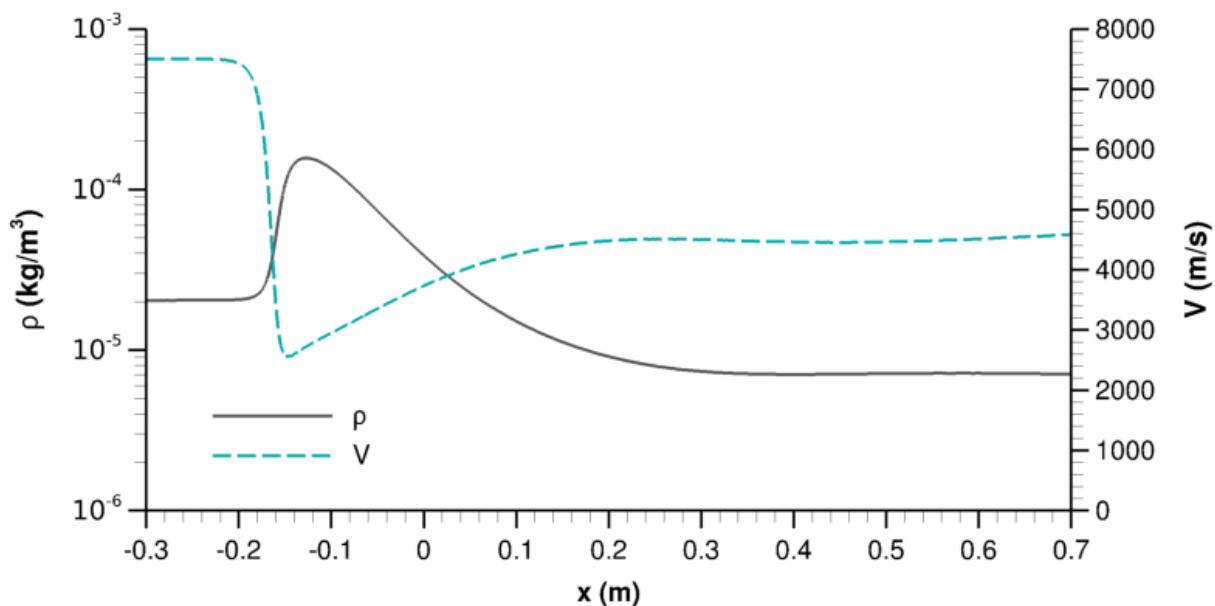


FIGURE 4.9 – Evolution de la vitesse et de la masse volumique sur la ligne de courant n°2.

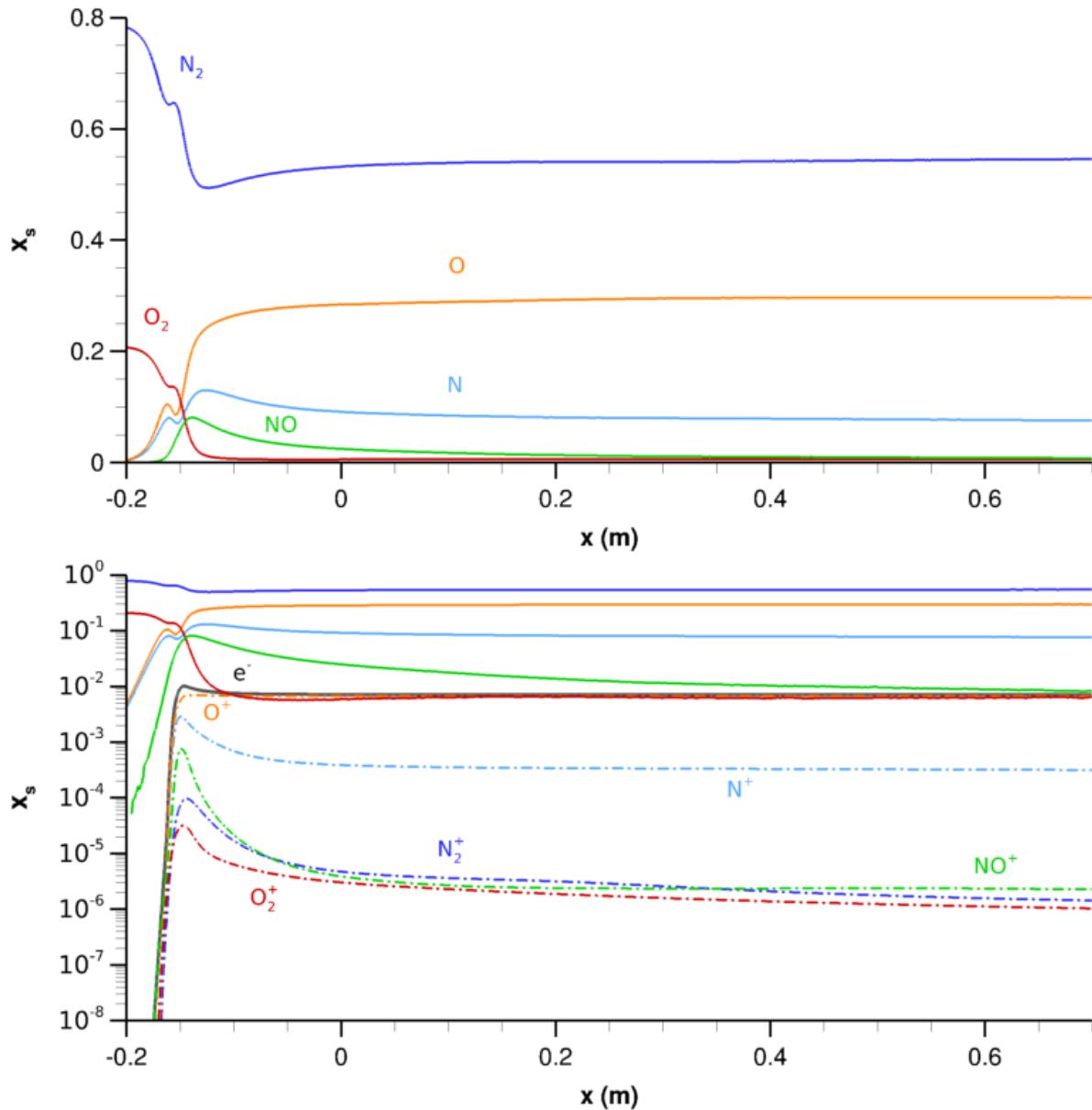


FIGURE 4.10 – Evolution de la composition chimique sur la ligne de courant n°2.

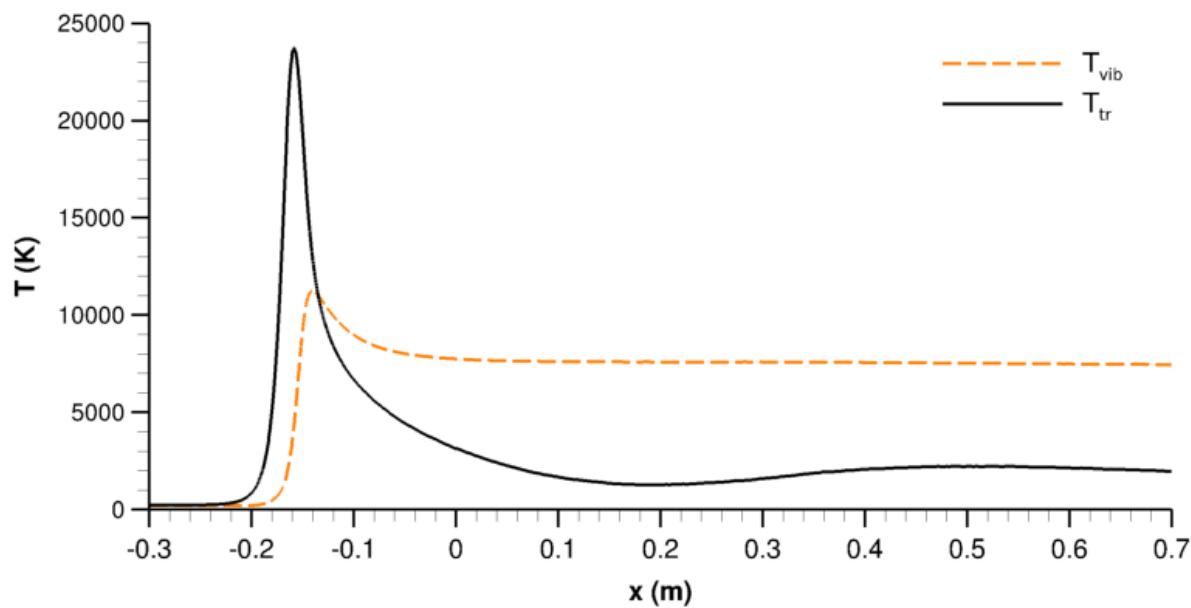


FIGURE 4.11 – Evolution des températures sur la ligne de courant n°2.

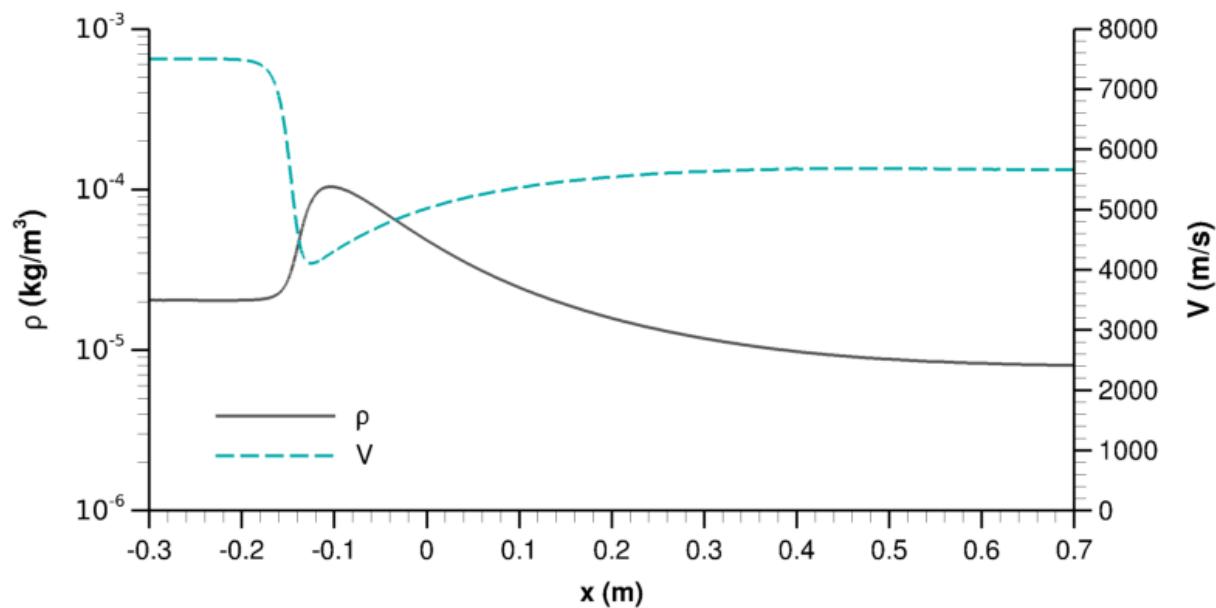


FIGURE 4.12 – Evolution de la vitesse et de la masse volumique sur la ligne de courant n°3.

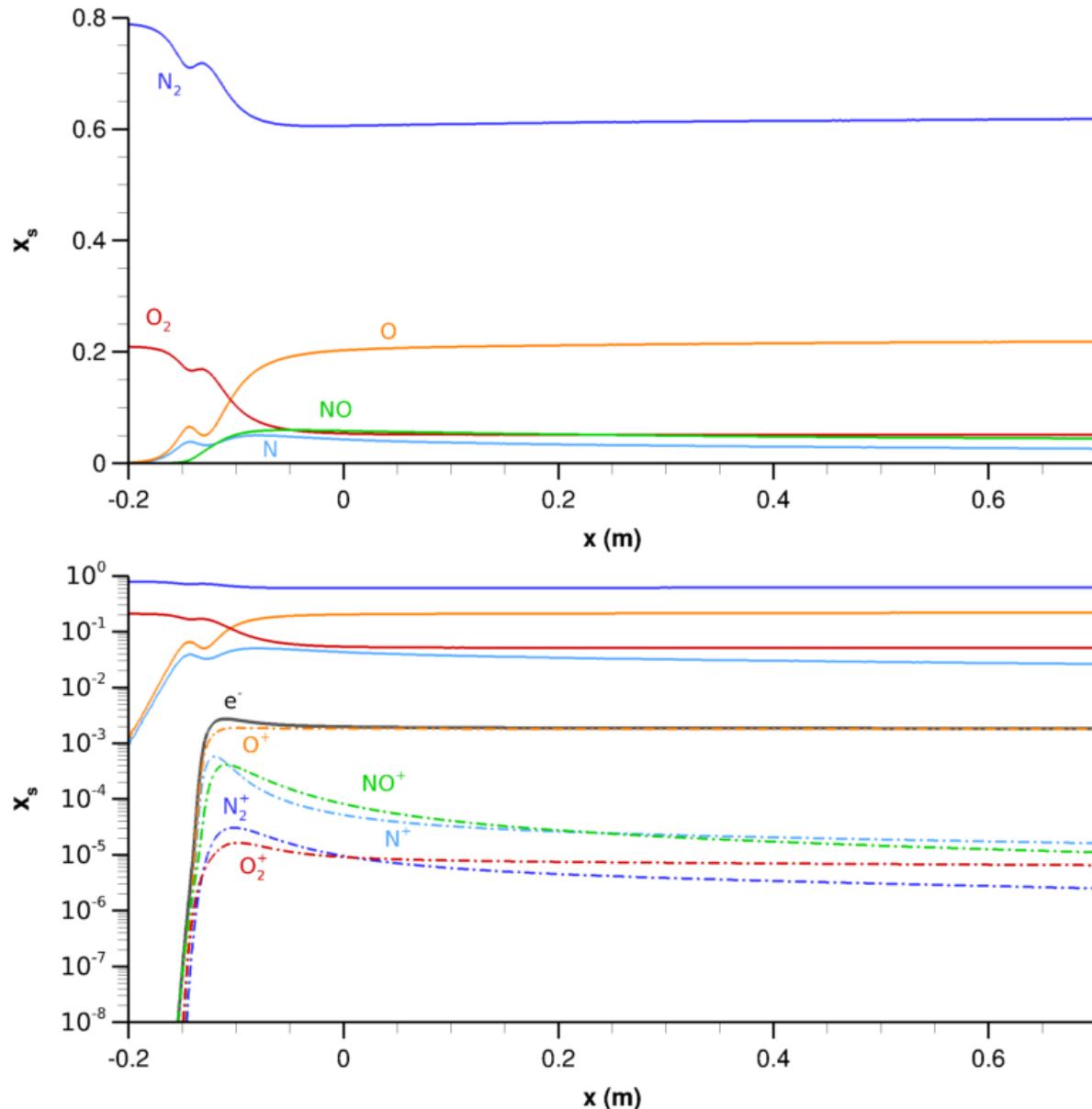


FIGURE 4.13 – Evolution de la composition chimique sur la ligne de courant n°3.

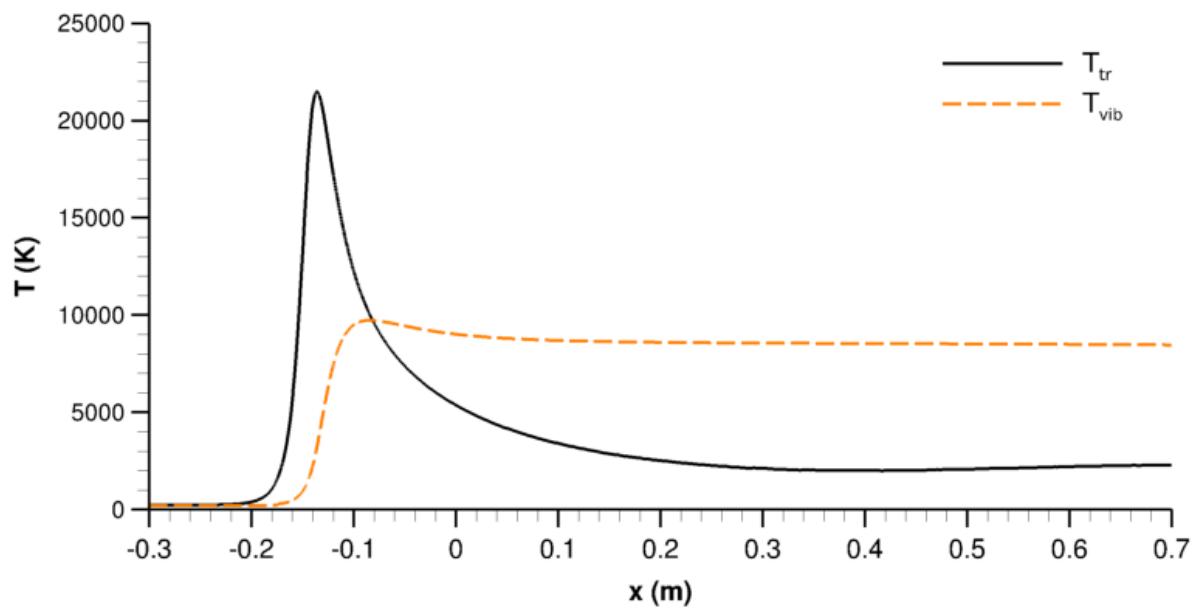


FIGURE 4.14 – Evolution des températures sur la ligne de courant n°3.

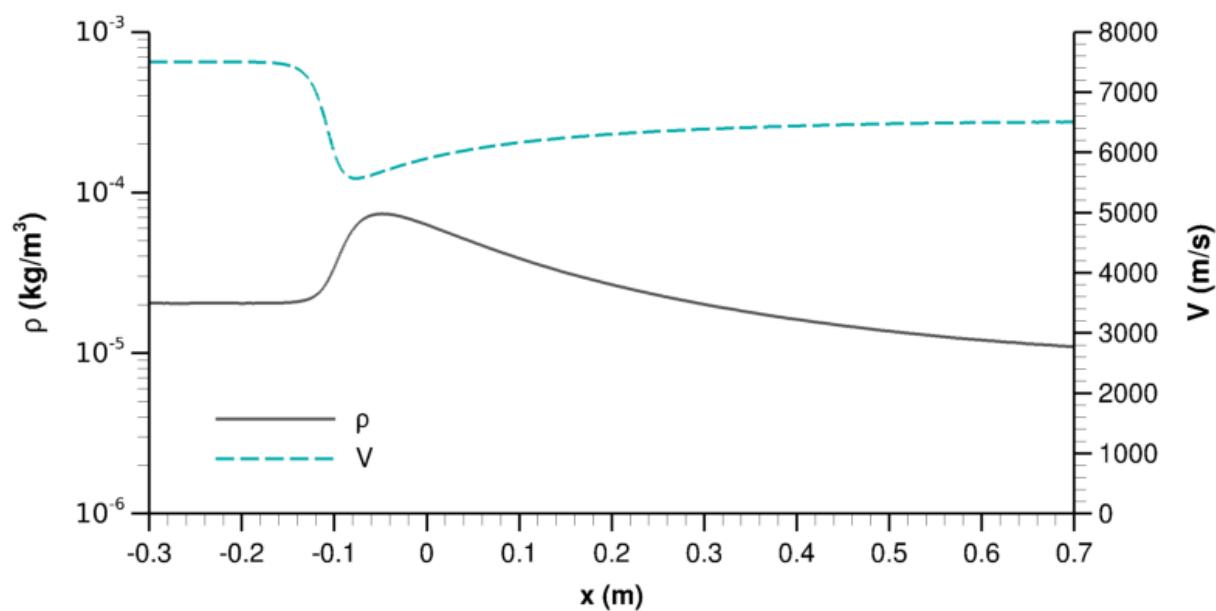


FIGURE 4.15 – Evolution de la vitesse et de la masse volumique sur la ligne de courant n°4.

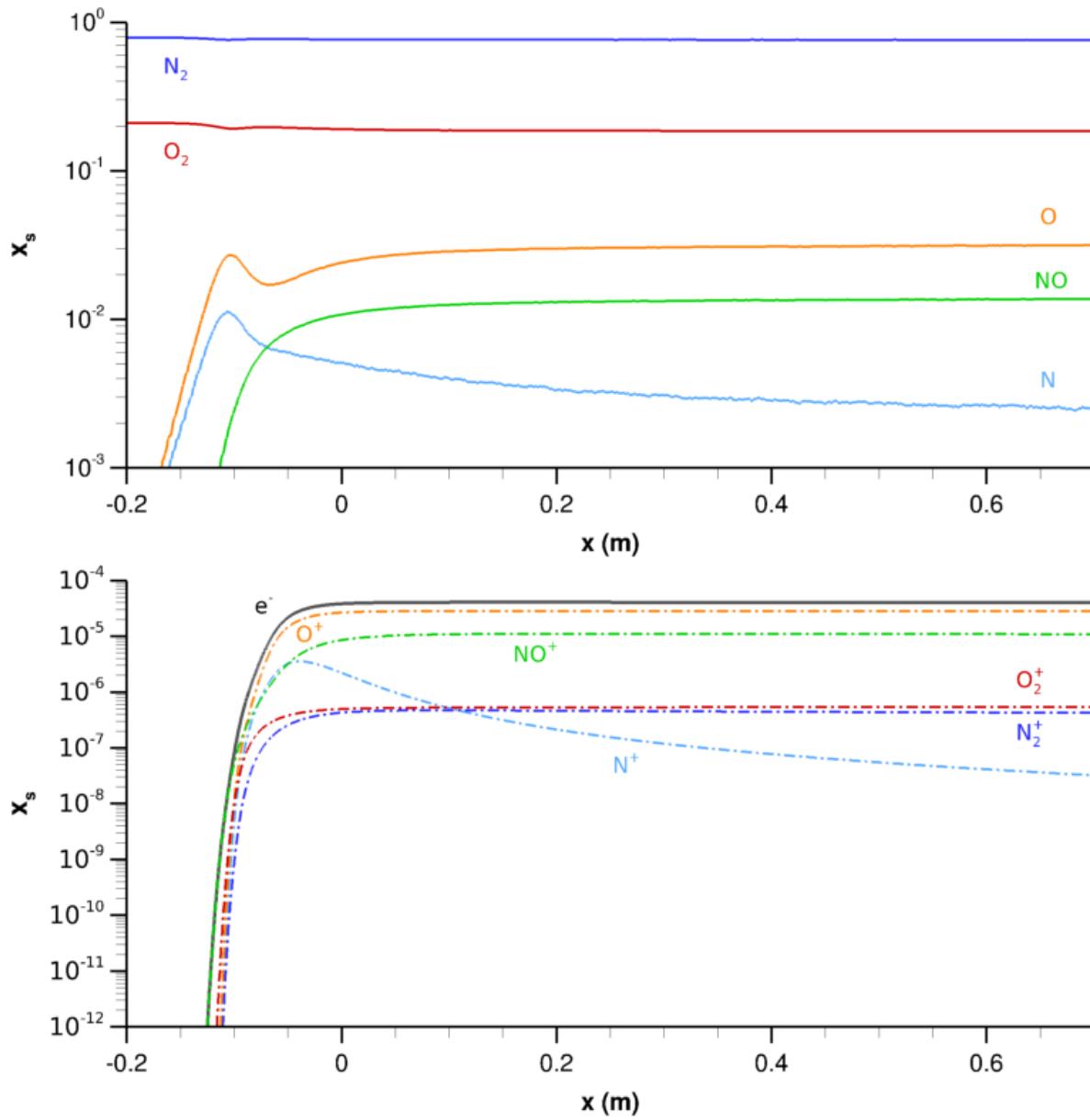


FIGURE 4.16 – Evolution de la composition chimique sur la ligne de courant n°4.

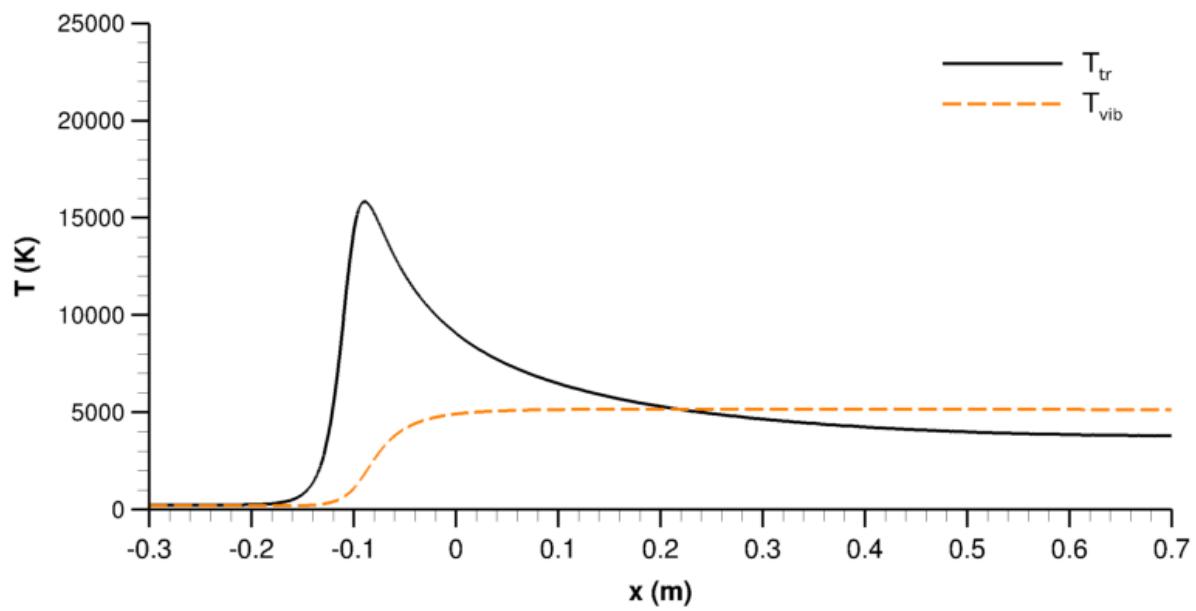


FIGURE 4.17 – Evolution des températures sur la ligne de courant n°4.

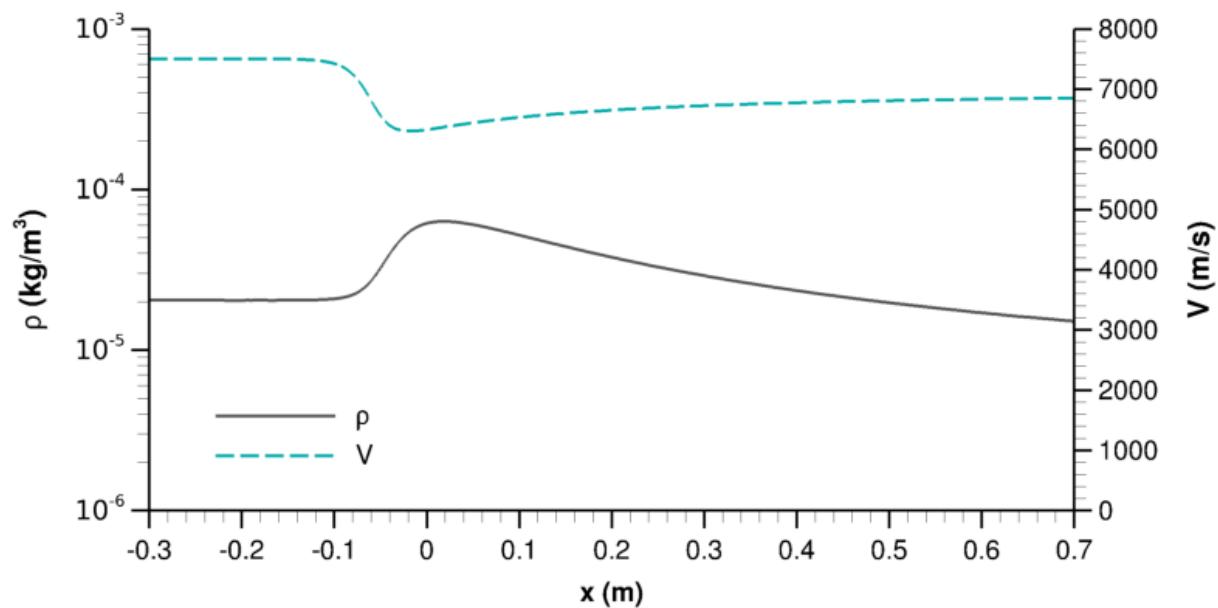


FIGURE 4.18 – Evolution de la vitesse et de la masse volumique sur la ligne de courant n°5.

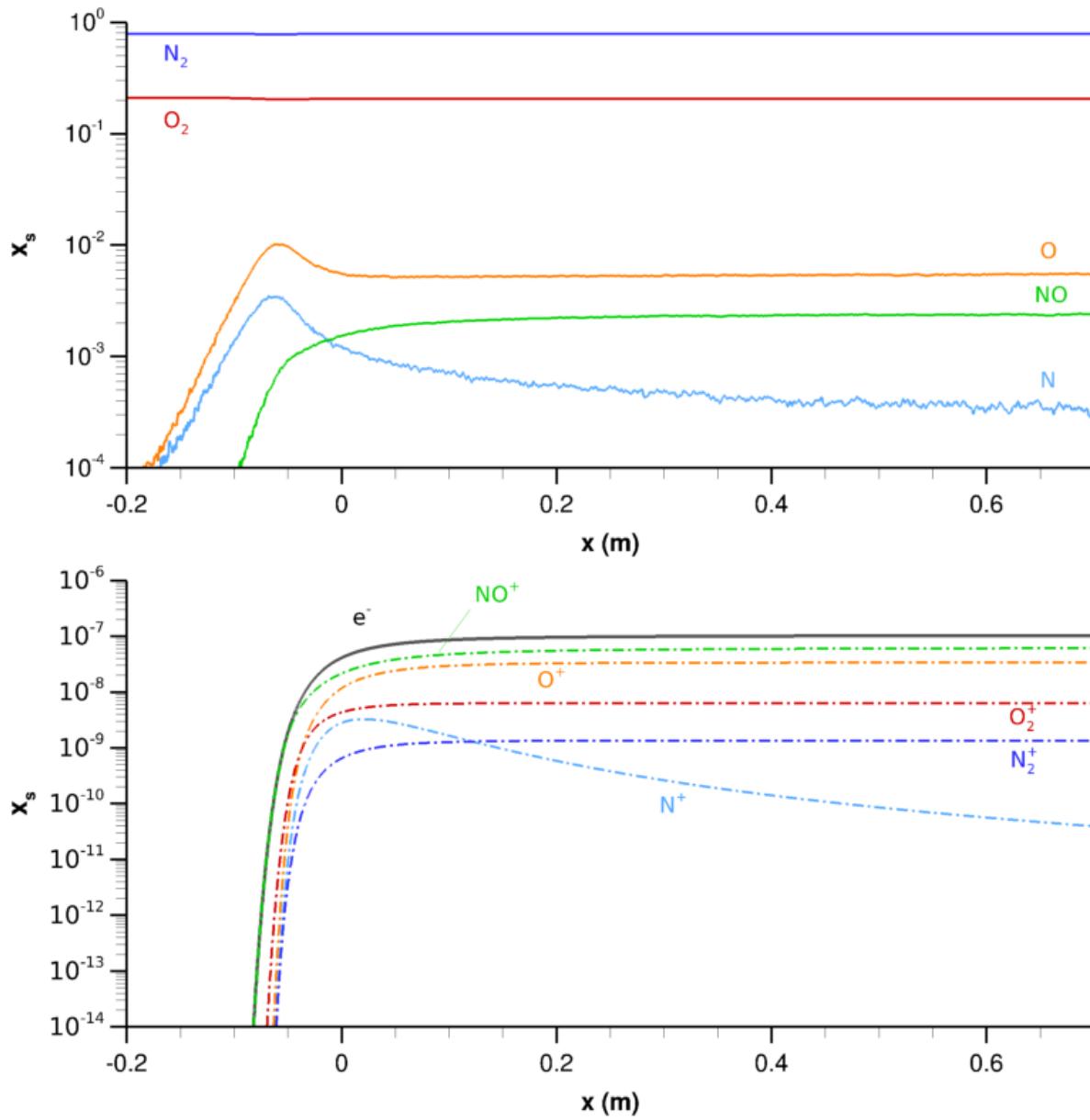


FIGURE 4.19 – Evolution de la composition chimique sur la ligne de courant n°5.

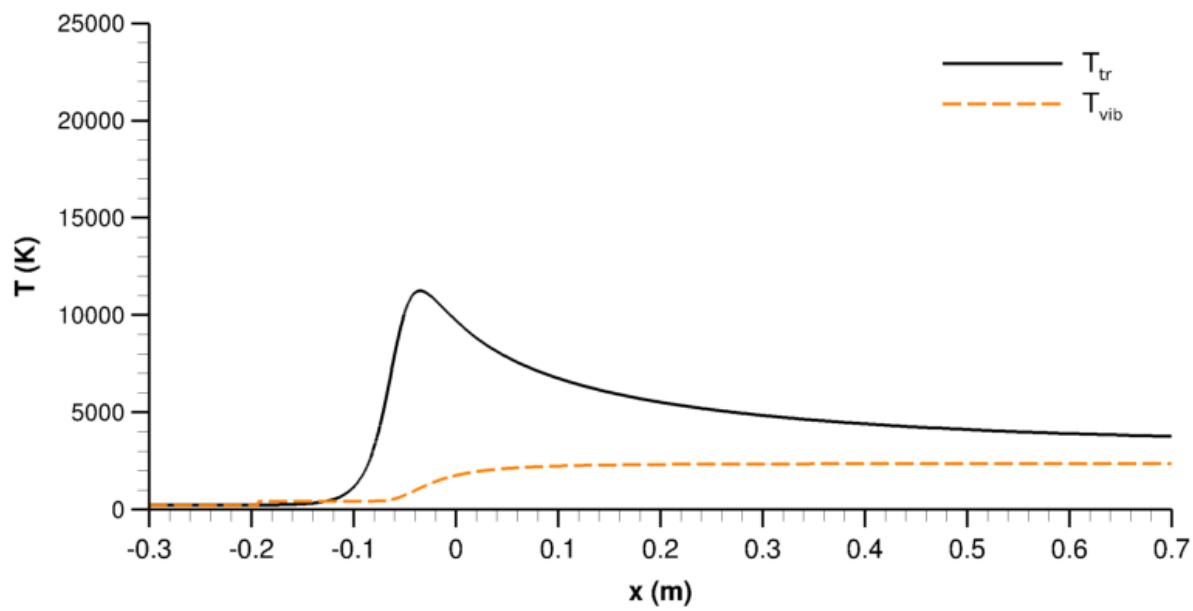


FIGURE 4.20 – Evolution des températures sur la ligne de courant n°5.

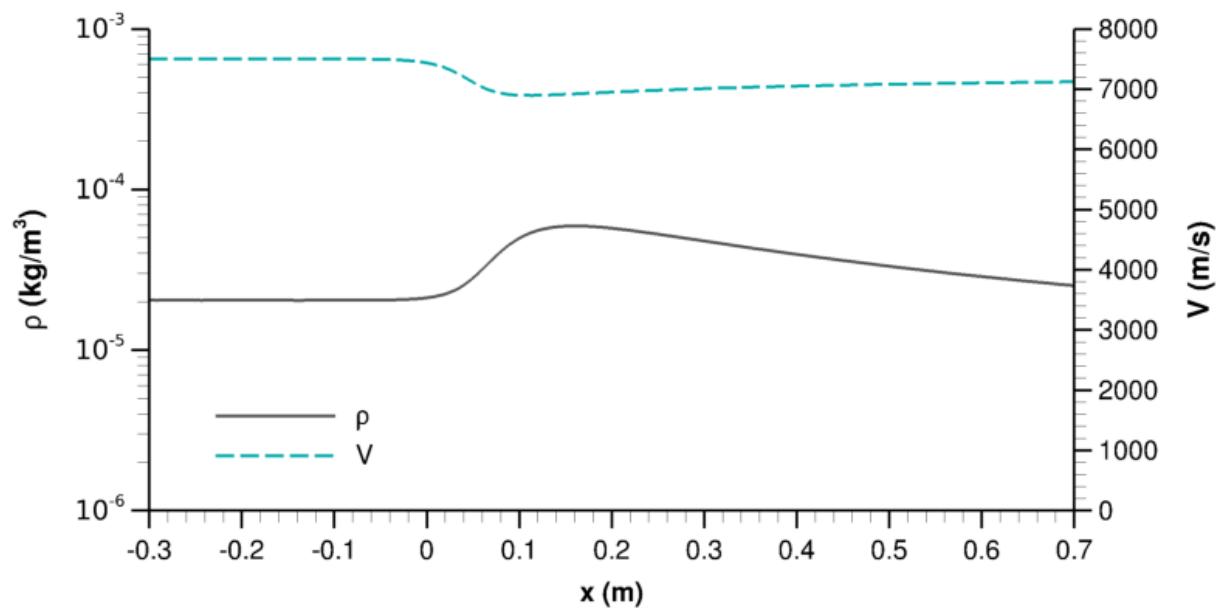


FIGURE 4.21 – Evolution de la vitesse et de la masse volumique sur la ligne de courant n°6.

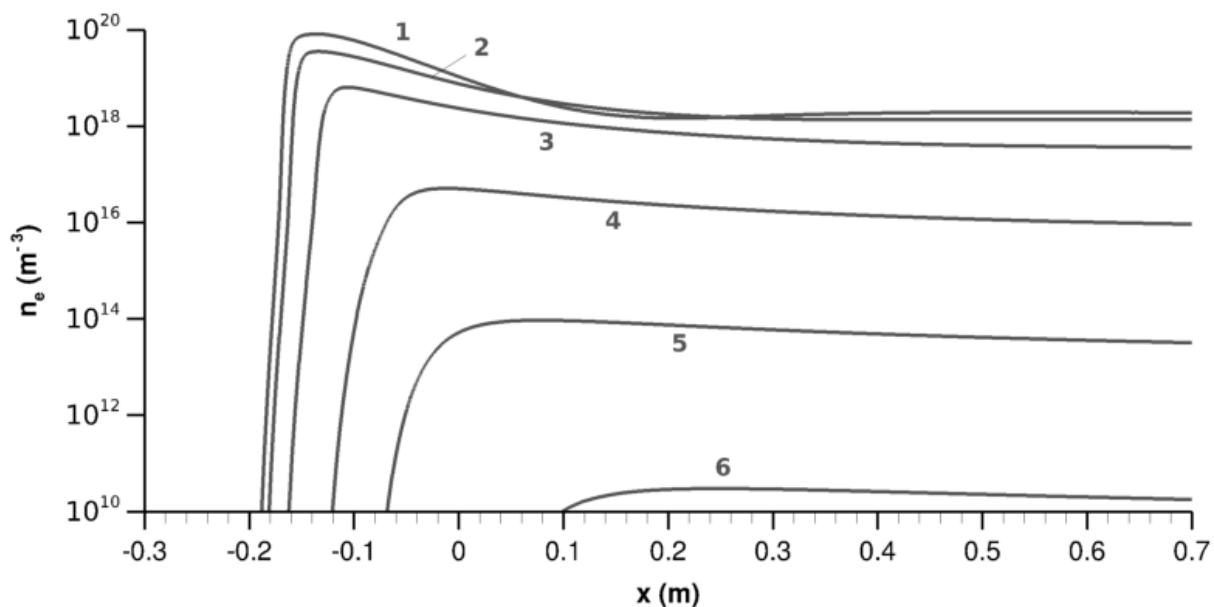


FIGURE 4.22 – Evolution de la densité électronique sur les lignes de courant autour de la sphère (cf. figure 4.8).

Penchons-nous présentement sur la dynamique des états électroniques des différentes espèces chimiques. L'évolution de la distribution électronique des atomes d'oxygène et d'azote le long de la ligne de courant n°2 est détaillée sur les figures 4.23 à 4.26.

Les distributions montrent une certaine irrégularité, les divers états électroniques étant plus ou moins bien couplés entre eux, selon le caractère autorisé ou interdit des transitions et l'espacement énergétique des niveaux. Dans la partie amont de l'écoulement où la température du gaz s'élève, (fig. 4.23 et 4.25) la distribution a une structure bimodale : l'état fondamental et les premiers états métastables forment un premier segment dont la température apparente est relativement faible et accuse un léger retard par rapport à la seconde branche, comprenant les états excités. La température apparente de cette deuxième branche suit de près la variation de température translationnelle, le déséquilibre entre les niveaux inférieurs et supérieurs se résorbant petit à petit. Le processus d'excitation électronique dans toute la partie antérieure du choc est ainsi régi manifestement par les réactions impliquant une collision avec un lourd.

A la hauteur du pic de température rotranslationalle ($x \approx -0,158$ m), le haut de la distribution s'infléchit vers le bas, les états d'énergie supérieure à 11 eV s'équilibrant localement à une température proche de la température vibrationnelle. On retrouve momentanément une allure bimodale. En aval du pic de température (fig. 4.24 et 4.26), la température apparente des niveaux intermédiaires se met à baisser et l'ensemble des niveaux s'alignent progressivement sur une même droite. D'autre part, on note que la queue de la distribution est très nettement dépeuplée. Ce phénomène est causé par la réaction d'ionisation directe qui intervient préférentiellement depuis les niveaux les plus proches de la limite d'ionisation (seuil énergétique plus faible). Il s'estompe une fois le pic d'ionisation passé ($x > -0,14$ m), quand la réaction cesse de progresser. Le basculement d'un couplage du mode électronique avec le mode translationnel vers un couplage avec le mode vibrationnel et l'accélération du processus d'ionisation résultent

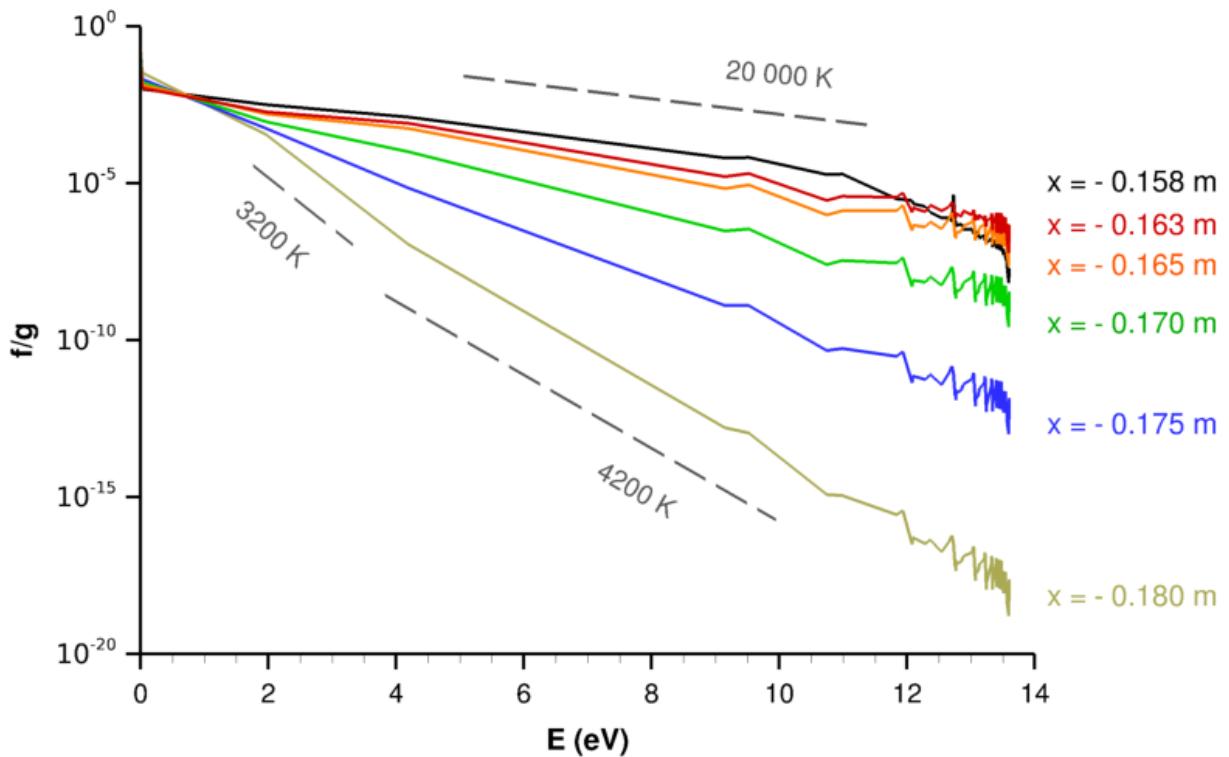


FIGURE 4.23 – Distribution des états électroniques de O en différents points de la ligne de courant n°2 entre $-0,180\text{ m}$ et $-0,158\text{ m}$.

tous deux de l'accroissement de la concentration en électrons, les réactions d'ionisation et d'excitation par impact électronique prenant le dessus lorsque x_e atteint environ 10^{-5} . A l'abscisse de $x \approx -0,04\text{ m}$, les points sont quasiment répartis selon une distribution de Boltzmann à une température apparente voisine de T_{vib} .

La distribution n'évolue presque plus dans la zone de sillage, ce qui est cohérent avec le fait que l'écoulement soit chimiquement et thermiquement figé. Quelques états excités se détachent de la masse en quasi-équilibre ; certaines paires d'états se placent dans un rapport de population correspondant à une faible température, qui semble coïncider avec la température T_{rotr} . Cette particularité pourrait s'expliquer par un meilleur couplage avec le mode rotranslational.

Les graphes de Boltzmann des espèces moléculaires sont présentés sur les figures 4.27, 4.28 et 4.29. On note immédiatement que les distributions ont toutes un aspect heurté, très irrégulier. Quelques niveaux causent de larges saillies, comme l'état $W^3\Delta_u$ de N_2 , surpeuplé en amont du pic de T_{rotr} et sous-peuplé en aval, l'état $A^2\Sigma^+$ de NO, dont la population se met curieusement à augmenter dans le sillage puis à diminuer de nouveau, ou encore les états $W^3\Delta$ et $A'^1\Sigma^+$ de NO^+ . L'évolution de chaque segment joignant deux états donnés semble pilotée par une température différente (c'est particulièrement flagrant pour O_2) et, si la distribution prise dans son ensemble suit globalement le processus de réchauffement puis de refroidissement du gaz, il est difficile de définir une température électronique équivalente ou de déterminer avec quel mode énergétique se couple tel ou tel groupe de niveaux électroniques. Cette irrégularité s'explique en partie par le fait que certains états excités moléculaires sont impliqués dans des ré-

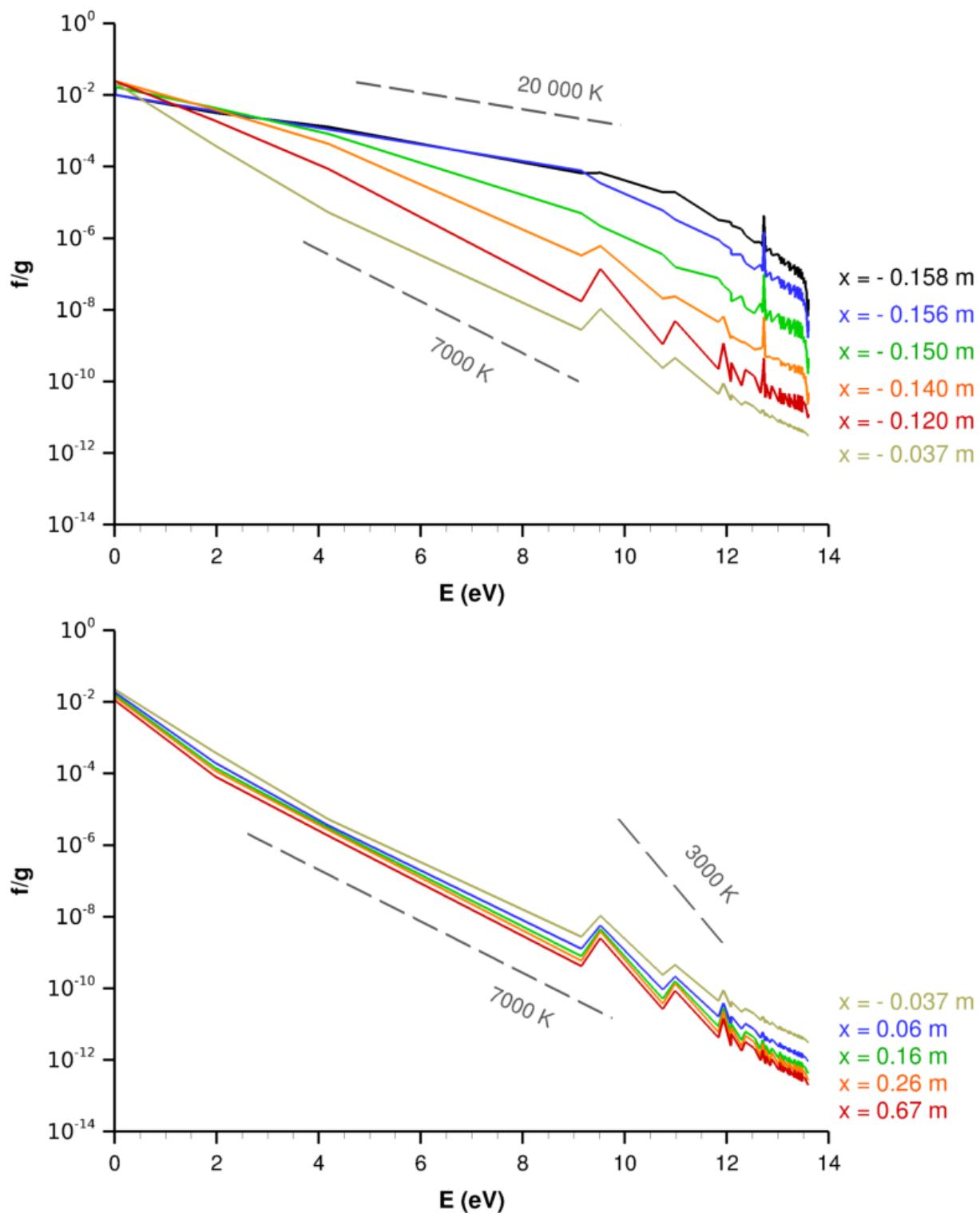


FIGURE 4.24 – Distribution des états électroniques de O en différents points de la ligne de courant n°2 entre $-0,158$ m et $0,7$ m.

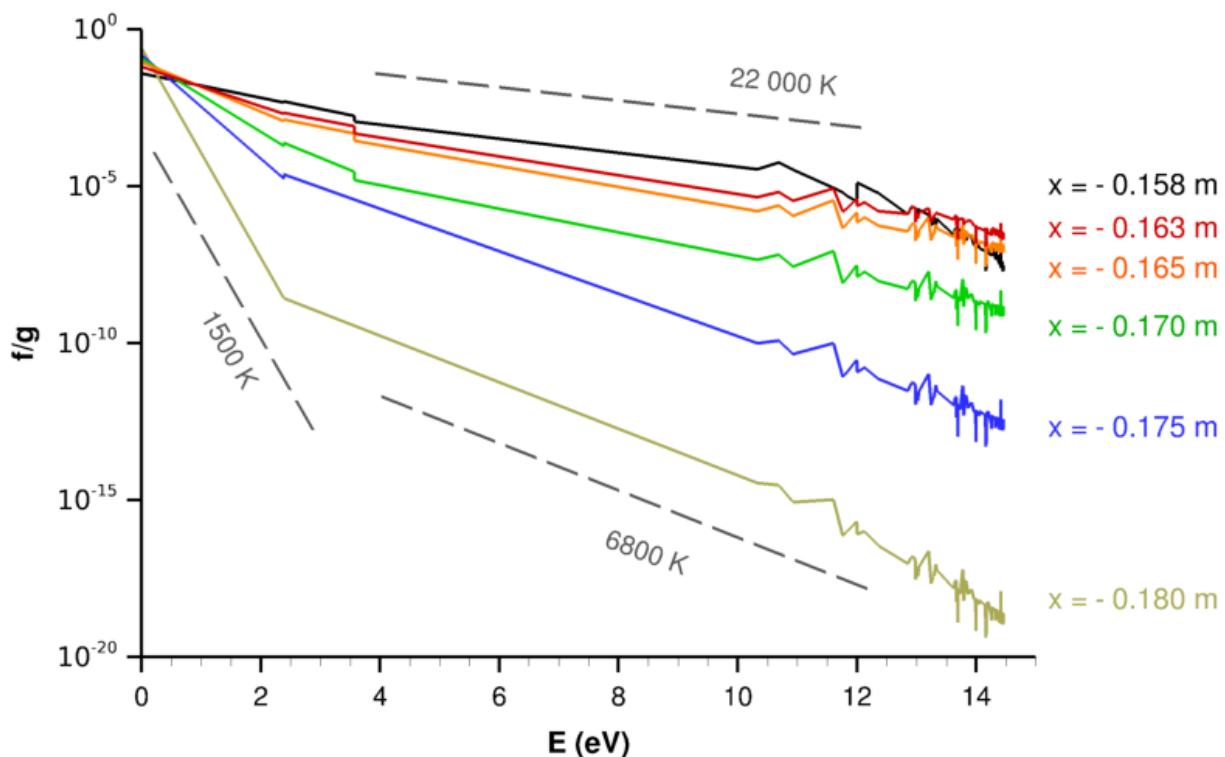


FIGURE 4.25 – Distribution des états électroniques de N en différents points de la ligne de courant n°2 entre $-0,180\text{ m}$ et $-0,158\text{ m}$.

actions chimiques de nature diverse (cf. la table 4.8) qui contribuent à la relaxation électronique avec une efficacité variable. Elle est également favorisée par l'absence de certaines transitions électroniques dans le modèle, ainsi qu'une certaine disparité dans les valeurs des constantes de vitesse tirées de la littérature.

Le cas de NO et NO^+ est un peu singulier. D'une part, dans la partie amont de l'écoulement, l'état fondamental et le premier état excité de NO apparaissent assez mal couplés et seuls les états supérieurs montrent une évolution significative, avec une élévation de leur température apparente qui concorde avec le réchauffement du gaz. D'autre part, on constate qu'à l'approche du pic de température translationnelle, les hauts niveaux de NO^+ s'agencent en un plateau quasi horizontal, avec une température apparente infinie. Les raisons précises de ce comportement restent à élucider. Il se pourrait qu'un des processus chimiques du modèle induise un fort couplage entre l'un des derniers états et l'état X ou l'état a, accroissant ainsi sa population.

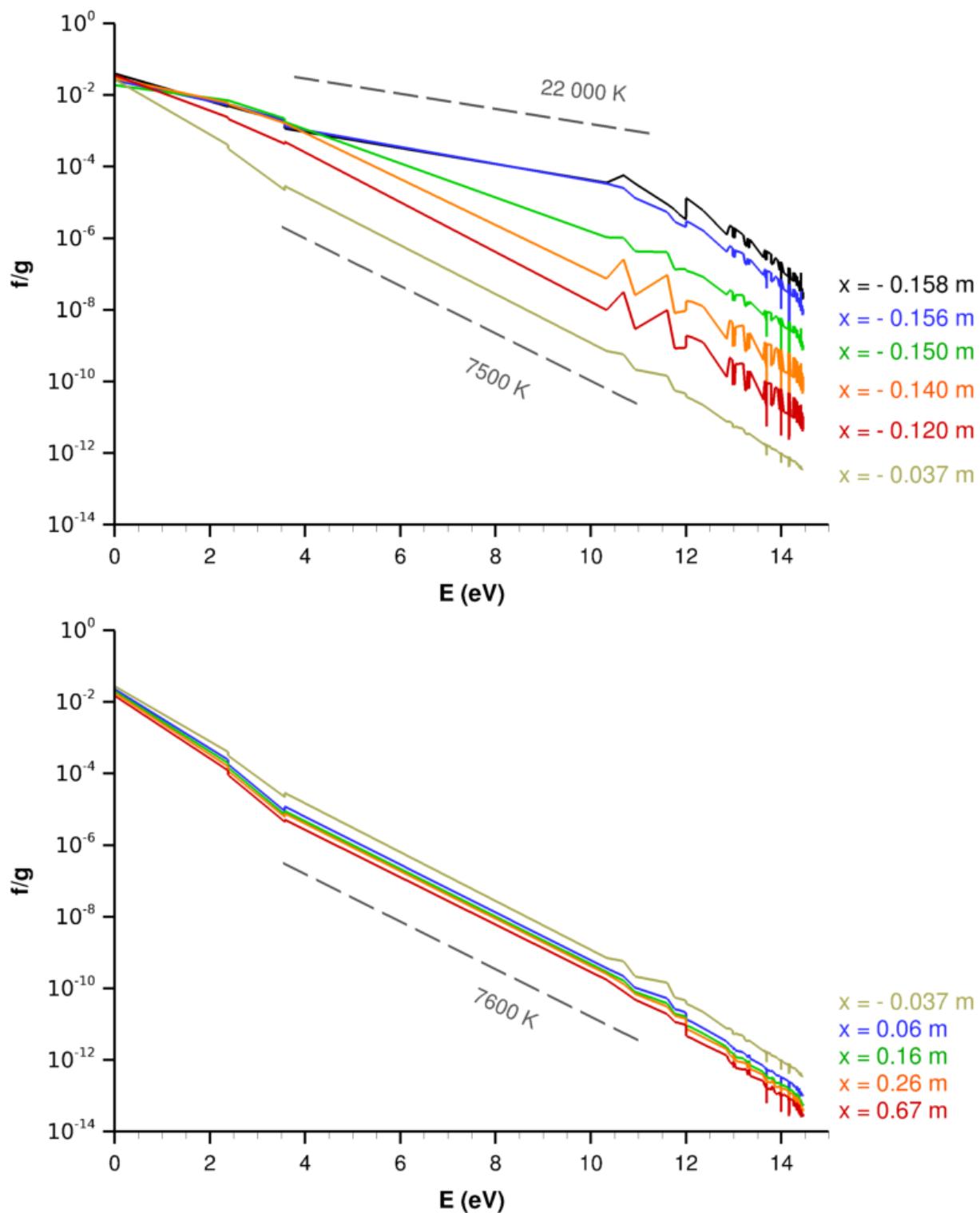


FIGURE 4.26 – Distribution des états électroniques de N en différents points de la ligne de courant n°2 entre $-0,158\text{ m}$ et $0,7\text{ m}$.

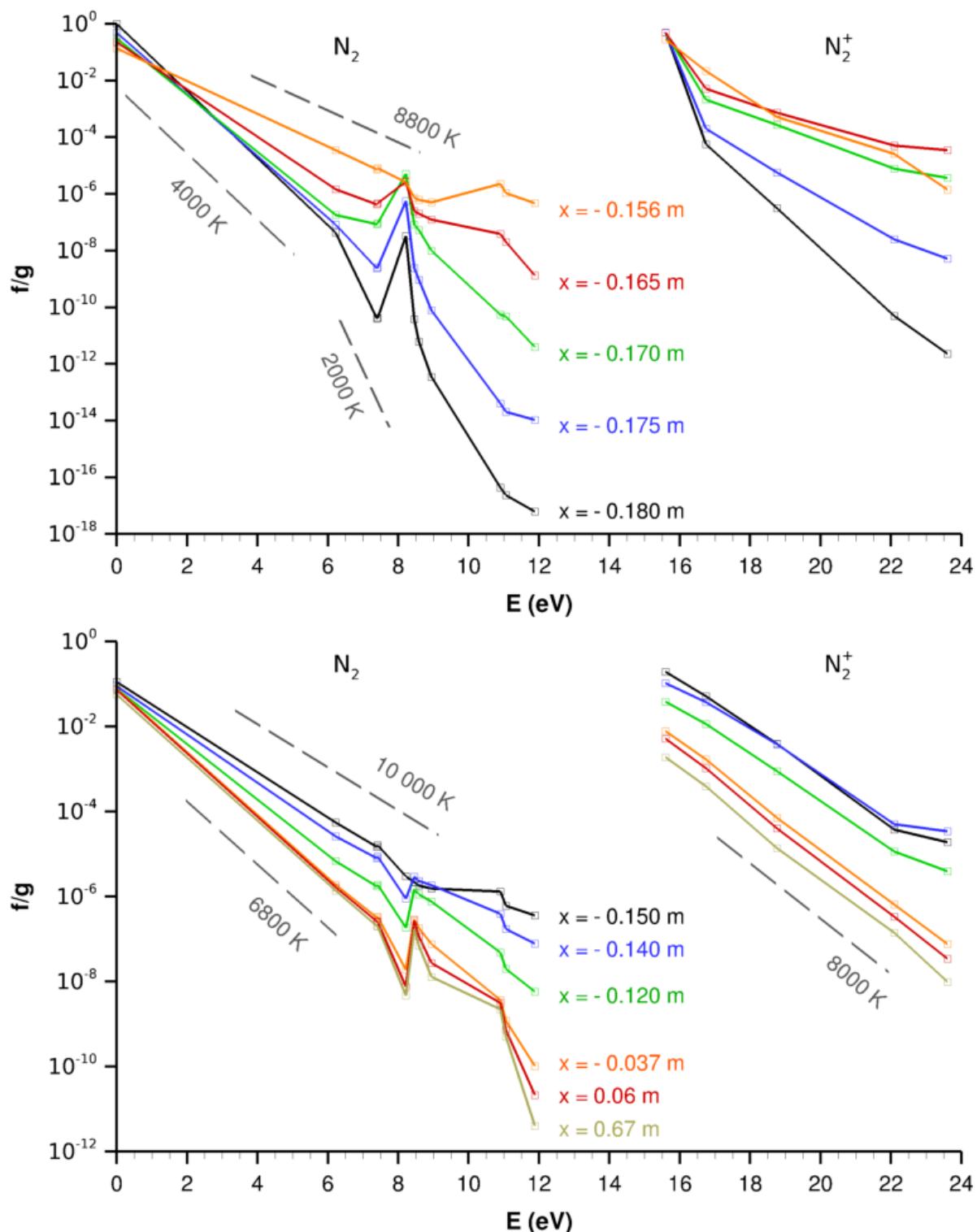


FIGURE 4.27 – Distribution des états électroniques de N_2 et N_2^+ en différents points de la ligne de courant n°2.

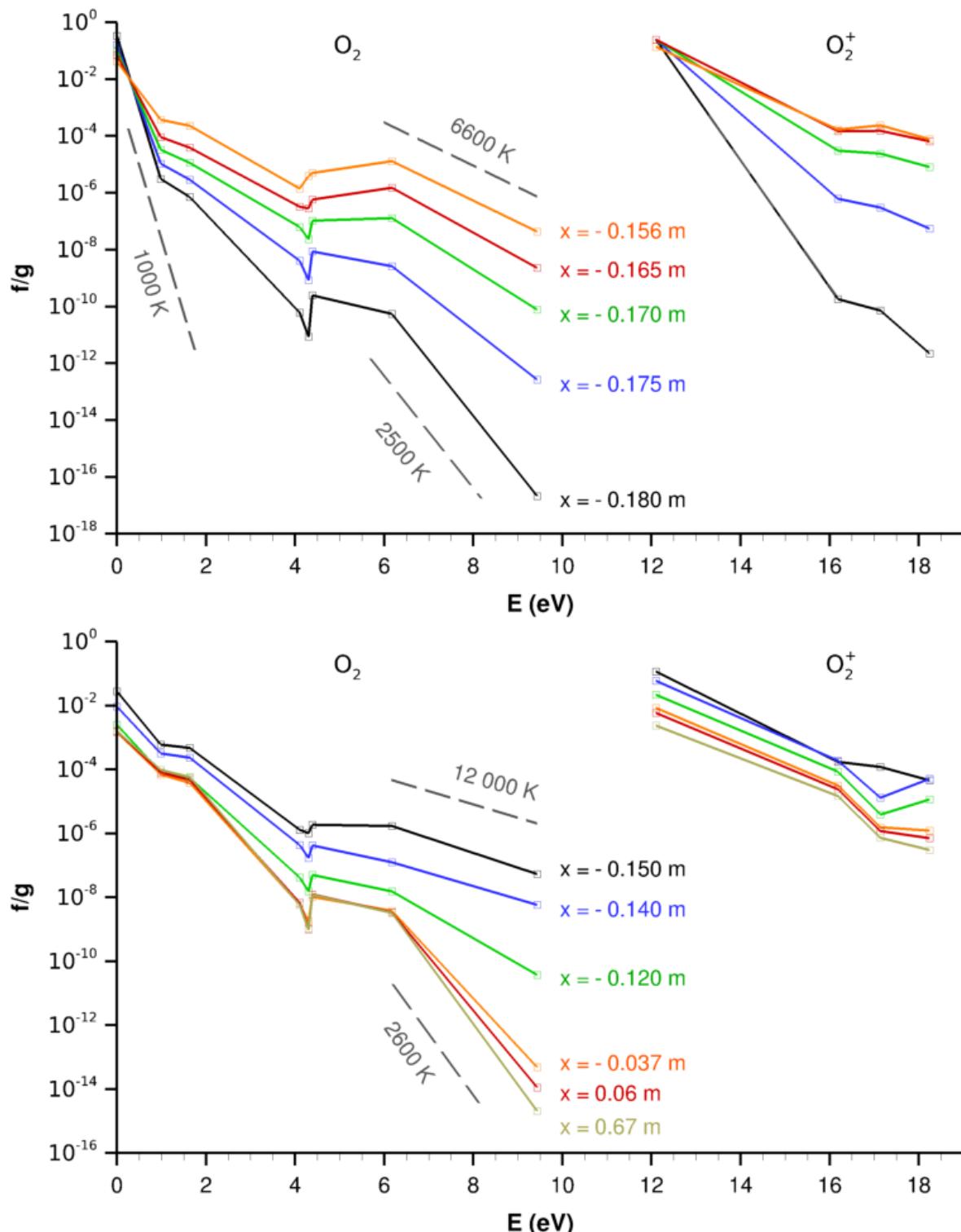


FIGURE 4.28 – Distribution des états électroniques de O_2 et O_2^+ en différents points de la ligne de courant n°2.

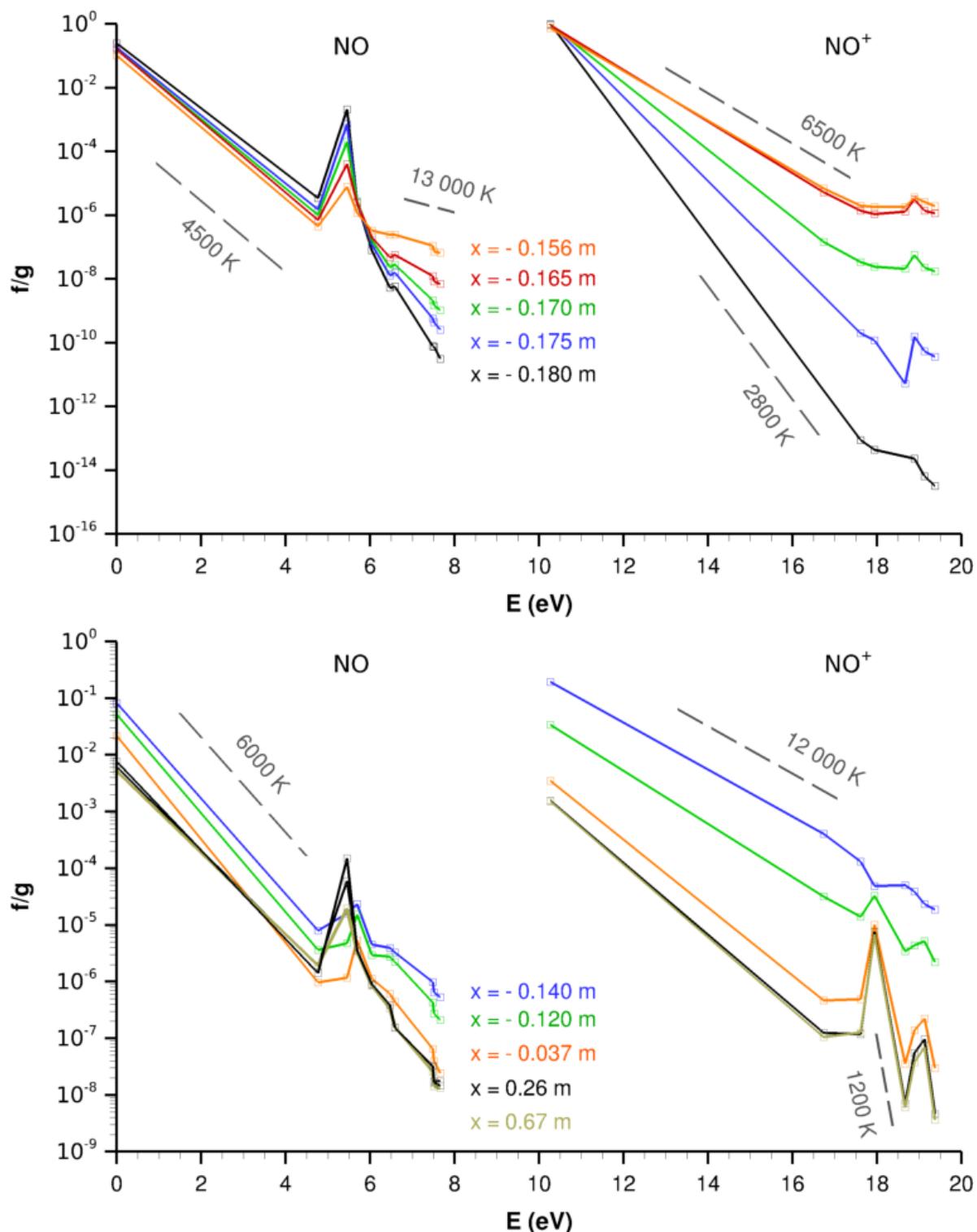


FIGURE 4.29 – Distribution des états électroniques de NO et NO⁺ en différents points de la ligne de courant n°2.

4.3.2 RAM-C II

Altitude 81 km

Les lignes de courant étudiées et l'emplacement des instruments de mesure sont schématisés sur la figure 4.30. Les réflectomètres R_i indiquent la densité électronique maximale dans la direction normale à la paroi, tandis que le peigne de sondes électrostatiques E fournit le profil de densité électronique en fonction de la distance y à la paroi. Les données de vol sont tirées du rapport de Jones et Cross [187].

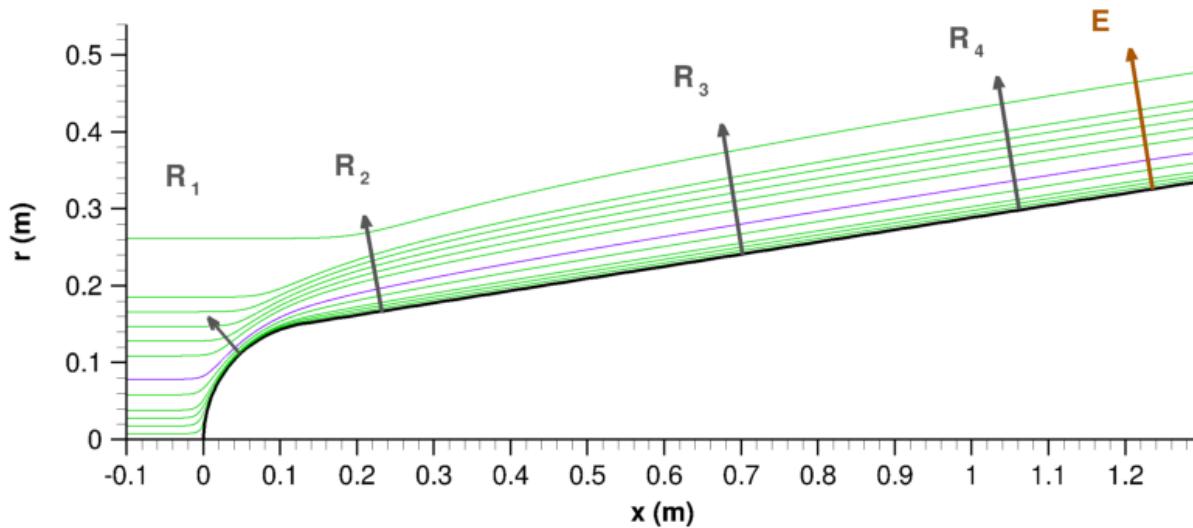


FIGURE 4.30 – Lignes de courant étudiées avec l'approche lagrangienne pour la configuration RAM-C II à 81 km.

La dynamique thermochimique au fil des lignes de courant est assez semblable à celle observée dans l'écoulement autour de la sphère à $Kn = 0,01$. Pour illustrer cette similitude, on prendra l'exemple de la ligne de courant colorée en violet sur la figure 4.30. L'évolution de la composition chimique et des températures est décrite sur les figures 4.31 et 4.32, que l'on pourra comparer aux figures 4.10 et 4.11.

L'écoulement dans la partie frontale, jusqu'à la jonction entre le nez sphérique et le corps conique de la sonde, est pour ainsi dire identique à celui de la sphère. Après avoir contourné le nez de la sonde, le gaz ne se détend pas autant que dans le sillage de la sphère, et la diminution de température et de densité est de ce fait moins marquée. Néanmoins, on peut voir que la composition du gaz change très peu et l'écoulement autour du fuselage peut presque être considéré comme chimiquement figé. La température de vibration ralentit subitement son évolution et se maintient à une valeur distincte de T_{rot} ; le milieu est aussi figé en état de déséquilibre thermique.

La fraction molaire d'espèces chargées varie faiblement pour $x > 0,2$ m et x_e reste quasiment constant tout au long du fuselage. Le degré d'ionisation dans la couche de choc est ainsi déterminé par la région située entre le front de choc et le nez du véhicule : les électrons y sont formés puis sont transportés en aval sans qu'il n'y ait de recombinaison significative. La

cinétique d'ionisation dans cette zone est similaire à celle observée pour la sphère à $Kn = 0,01$, ce qui est peu surprenant étant donnée la similarité géométrique.

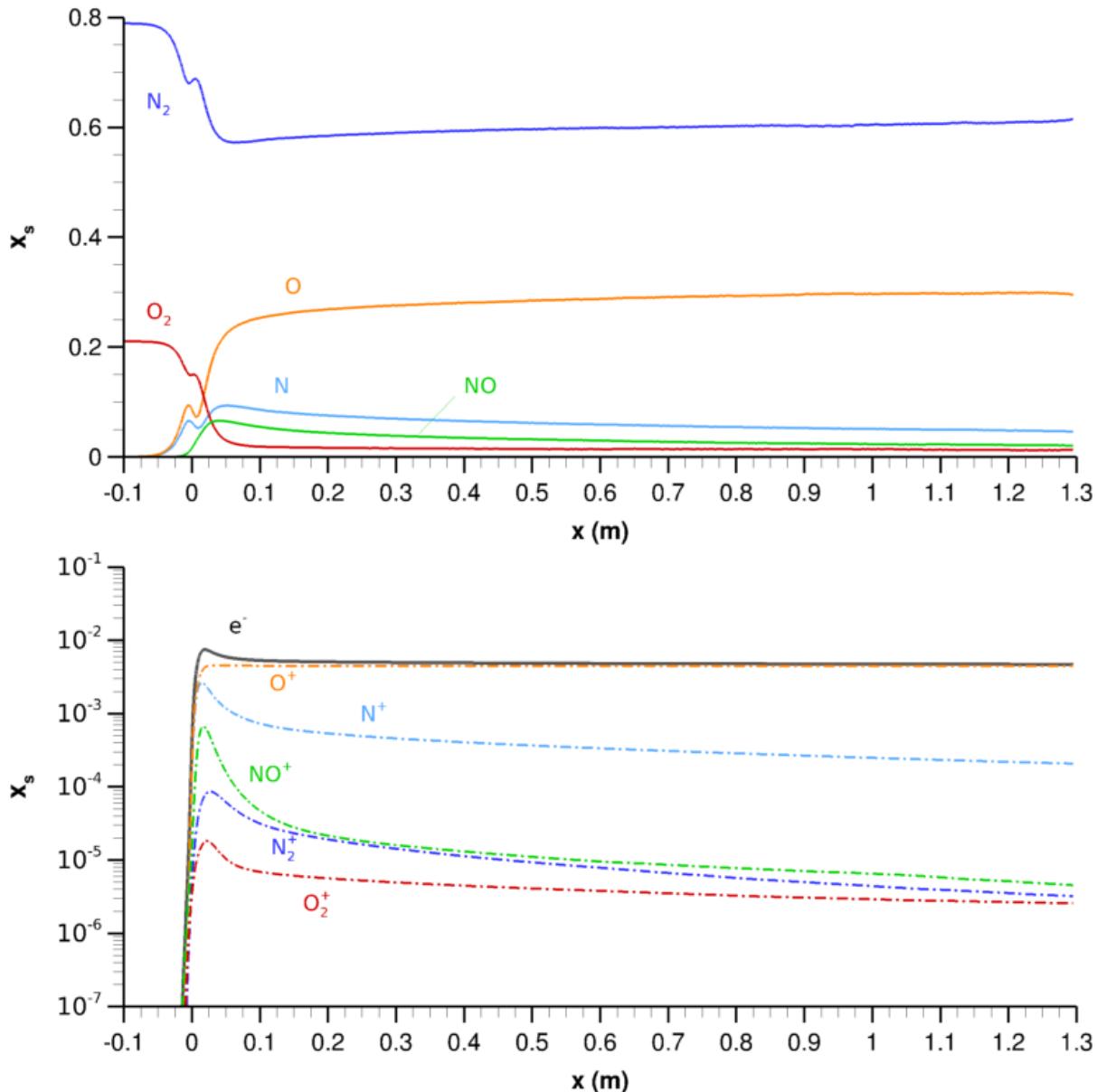


FIGURE 4.31 – Evolution de la composition du gaz le long de la ligne de courant colorée en violet sur la figure 4.30 (RAM-C II 81 km).

On remarque que dans le champ DSMC initial (fig. 4.33) les fractions molaires d'oxygène et d'azote atomiques diminuent progressivement le long du fuselage tandis que celles de N_2 et O_2 augmentent. Les réactions de réassociation sont pourtant ignorées dans la simulation DSMC alors qu'elles sont incluses dans le modèle chimique du réacteur Lagrangien. La cause de la diminution de la proportion d'espèces atomiques est donc nécessairement liée au transport. Pour clarifier l'origine de ce phénomène nous avons représenté sur la figure 4.34 le champ de vitesse diffusive de O , normalisé par la vitesse d'ensemble, au niveau du fuselage de la sonde. Le rapport $\frac{V_i}{V}$, qui peut être assimilé à un nombre de Péclet massique, nous donne une idée de l'importance des effets diffusifs et du degré de pertinence de l'approche Lagrangienne. Si

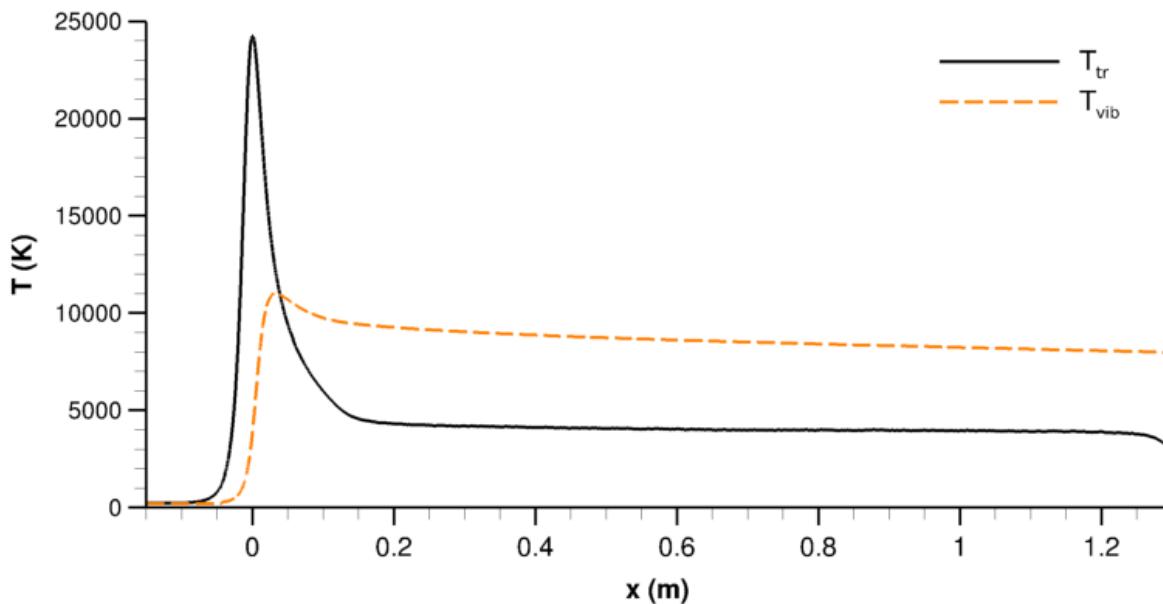


FIGURE 4.32 – Evolution des températures du gaz le long de la ligne de courant colorée en violet sur la figure 4.30 (RAM-C II 81 km).

la vitesse de diffusion apparaît bien moins élevée que dans la région frontale (voir supra fig. 4.3), elle représente jusqu'à 5 % de la vitesse d'ensemble ; il y a donc tout de même un flux de masse appréciable. Celui-ci est orienté perpendiculairement aux lignes de courant et n'est de ce fait pas pris en compte dans le terme de flux externe introduit pour simuler la diffusion longitudinale.

L'évolution de la composition selon la normale à la paroi au niveau des capteurs R_1 et E est représentée sur les figures 4.35 et 4.36. On retrouve l'organisation radiale de la dynamique chimique discutée dans le cas de la sphère. L'ion O^+ est majoritaire dans la partie la plus ionisée, alors qu'en périphérie, l'ion NO^+ issu de la réaction d'ionisation associative prédomine, le mécanisme d'avalanche porté par l'ionisation par impact électronique des espèces atomiques déclinant. La fraction molaire d'électrons libres chute rapidement au-delà de quelques centimètres. Le degré d'ionisation diminue légèrement au voisinage immédiat de la paroi car en contournant le nez de la sonde les lignes de courant proches de l'axe de symétrie traversent la couche limite plus froide et suffisamment dense pour permettre la recombinaison des ions apparus dans la zone chaude du front de choc.

Les profils de densité électronique à l'emplacement des cinq capteurs sont représentés sur la figure 4.37. Le desserrement des lignes de courant conduit à un étalement de la couche ionisée entre R_1 et R_3 , au passage de la détente. Les profils en aval du capteur R_2 sont quasiment identiques car la densité volumique de particules se stabilise et le processus d'ionisation est figé.

La densité électronique maximale mesurée par les réflectomètres dans la direction perpendiculaire à la paroi est rapportée sur la figure 4.38 au côté des valeurs extraites des simulations. Comme on peut le constater, la densité électronique prédite par le calcul Lagrangien est sures-

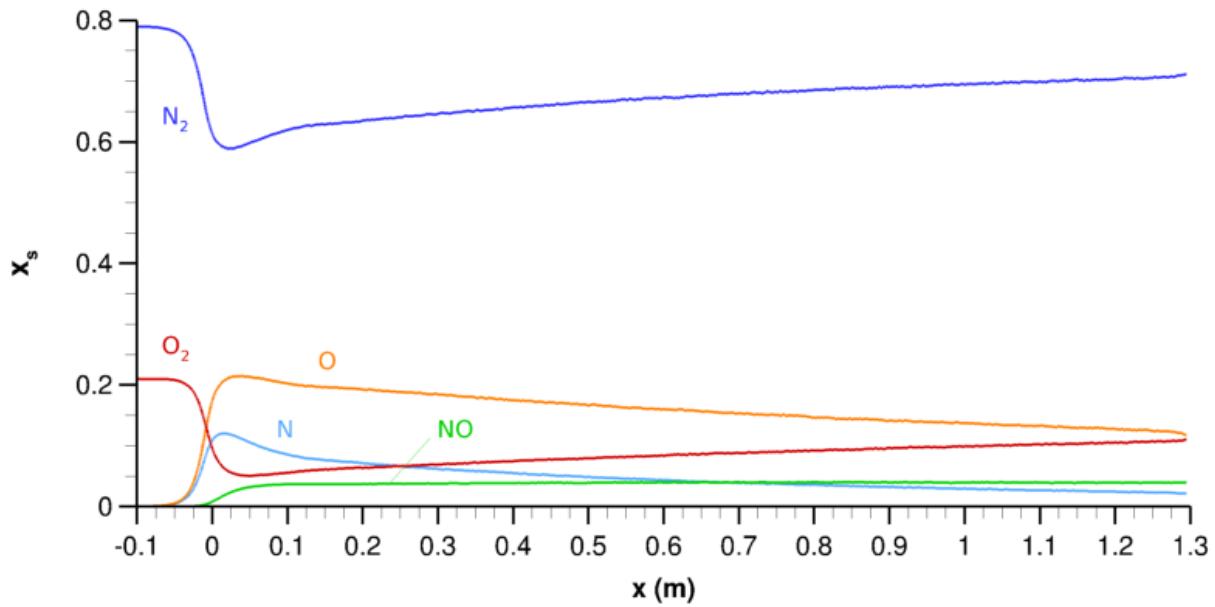


FIGURE 4.33 – Evolution de la fraction molaire des espèces majoritaires le long de la ligne de courant colorée en violet sur la figure 4.30 prédict par la simulation DSMC.

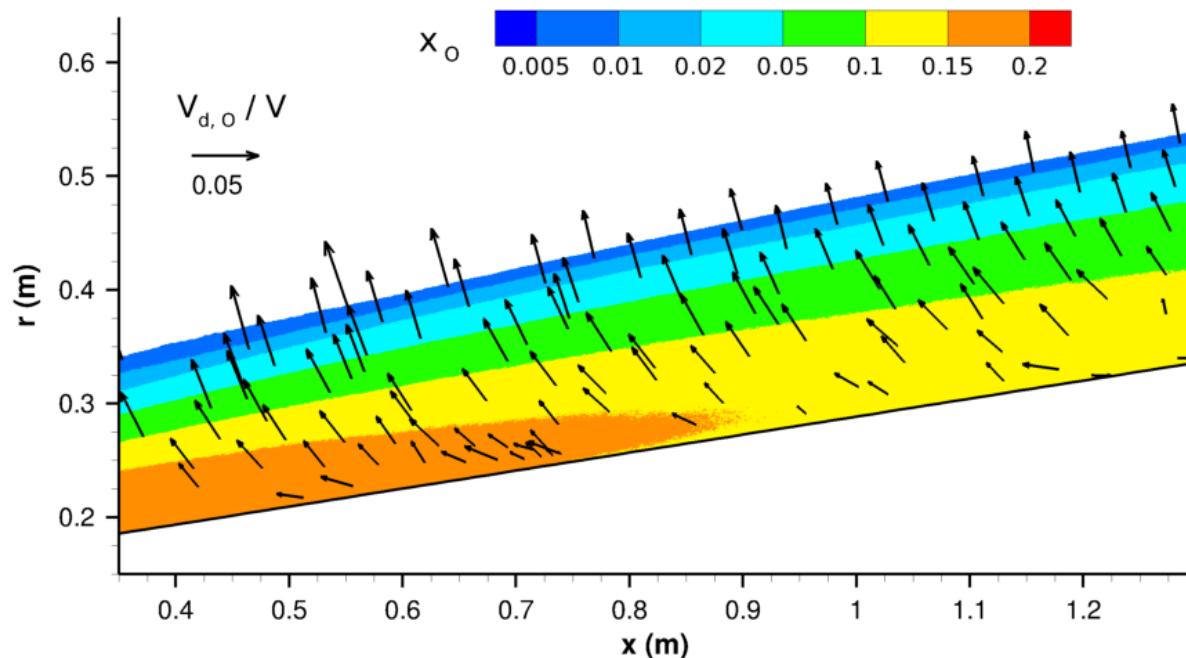


FIGURE 4.34 – Vitesse de diffusion de l'oxygène atomique normalisée par la vitesse d'ensemble dans l'écoulement autour de la sonde RAM-C II à 81 km d'altitude. Les champs ne sont figurés que dans les régions où la fraction molaire de l'espèce est supérieure à 10^{-2} . Données issues de la simulation DSMC.

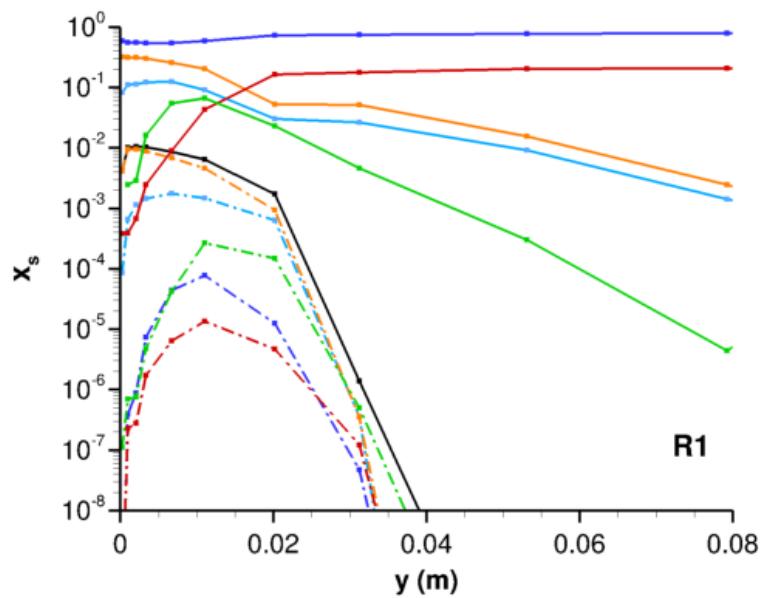


FIGURE 4.35 – Variation de la composition du gaz en fonction de la distance à la paroi au niveau du capteur R_1 (RAM-C II 81 km).

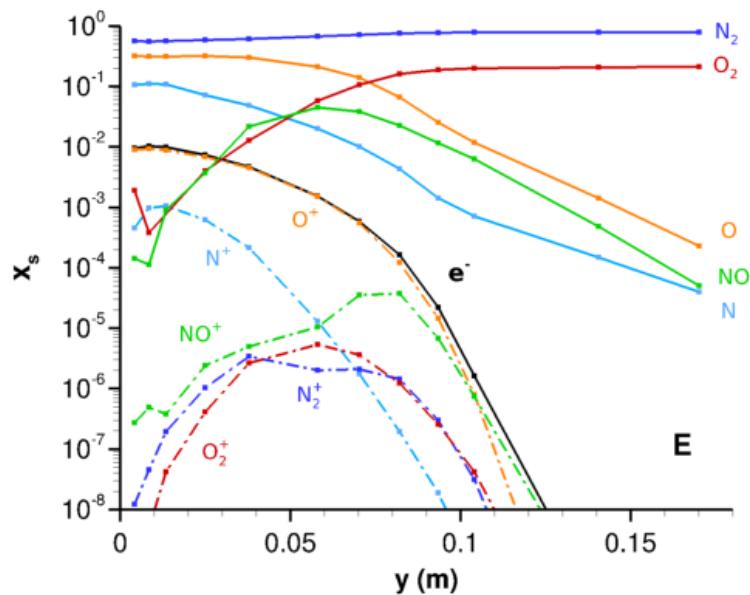


FIGURE 4.36 – Variation de la composition du gaz en fonction de la distance à la paroi au niveau du capteur E (RAM-C II 81 km).

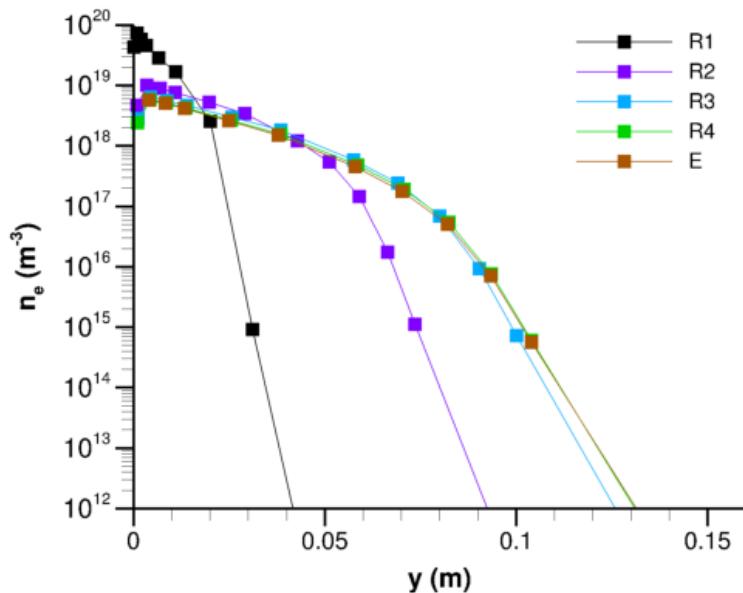


FIGURE 4.37 – Profils de densité électronique en fonction de la distance à la paroi au niveau des instruments de mesure (RAM-C II 81 km).

timée d'un facteur 100 au niveau du capteur R_1 et de près d'un facteur 1000 autour du corps du véhicule. Par ailleurs, les données expérimentales suggèrent que la concentration en électrons décroît un peu plus rapidement le long du fuselage.

Les mesures du peigne de sondes électrostatiques sont présentées sur la figure 4.39. La densité électronique est relativement uniforme dans la zone de mesure. Elle croît légèrement avec la distance à la paroi et d'après ce que l'on peut voir atteint son maximum à plus de 7 centimètres de celle-ci. La forme du profil obtenu par le calcul est sensiblement différente : le pic de densité est situé à proximité de la surface et n_e diminue rapidement avec y . Un phénomène physique essentiel limitant la fraction molaire d'électrons près de la paroi est manifestement absent du modèle.

Afin de nous aider à interpréter les résultats précédents et identifier les possibles causes de la surestimation du degré d'ionisation de la couche de choc, il est opportun de s'appuyer sur les nombreux travaux à caractère numérique qui ont été consacrés à la configuration RAM.

Celle-ci a d'abord été étudiée à plusieurs reprises avec des approches Navier-Stokes multi-températures.

Candler et MacCormack [85] ont simulé l'écoulement à l'altitude de 61, 71 et 81 km à l'aide d'un modèle $T - T_e - T_{v,i}$ à six températures. Le mode vibrationnel de chaque molécule est traité indépendamment, et une équation d'énergie spécifique est résolue pour les électrons, prenant en compte la diffusion massique au moyen d'une approximation ambipolaire. Un mécanisme chimique à sept espèces est employé ; la seule source d'électrons est la réaction d'ionisation associative formant NO^+ . Josyula et Bailey [188] ont plus tard étudié la couche de choc à 61 km avec une approche très similaire à celle de Candler et MacCormack.

Gnoffo [147] s'est intéressé au cas de la sonde RAM-C III entre 71 et 81 km en faisant

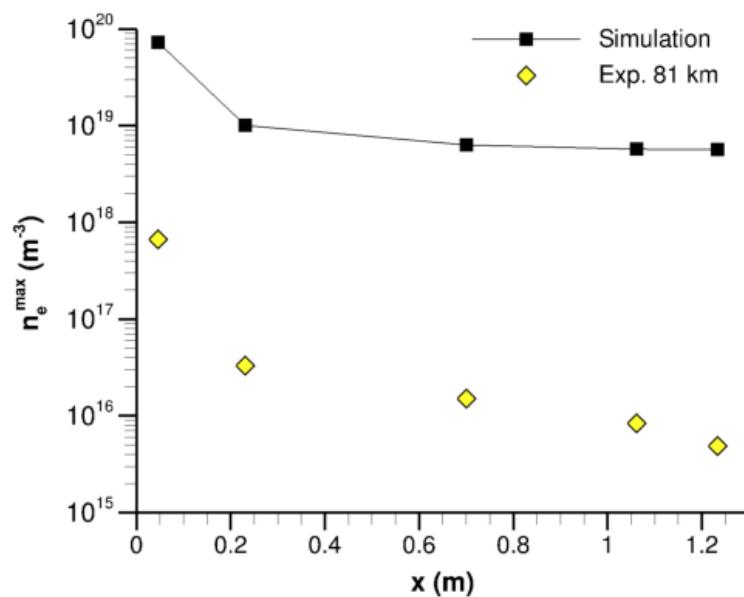


FIGURE 4.38 – Evolution de la densité électronique maximale en fonction de l'abscisse ; comparaison des résultats de simulation et des données de vol (RAM-C II 81 km).

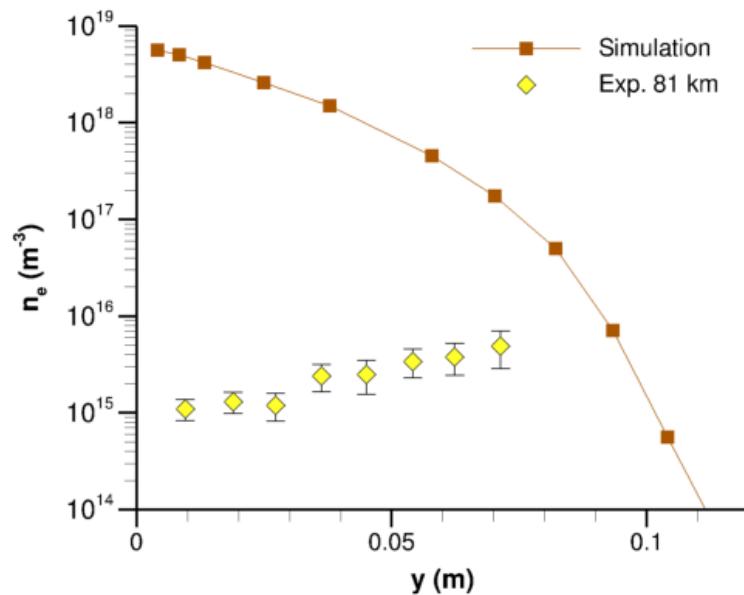


FIGURE 4.39 – Comparaison du profil de densité électronique simulé aux données de vol de la sonde RAM-C II à 81 km d'altitude.

appel à un modèle bitempérature et un mécanisme chimique à onze espèces. Il a procédé à une comparaison entre les résultats obtenus avec les données cinétiques de Park et avec celles de Dunn et Kang. Les valeurs de densité électronique maximale prédites diffèrent d'un facteur inférieur à 10.

Farbar et al. [127] ont pris pour exemple la configuration RAM dans le but d'étudier les éventuels effets d'un déséquilibre entre le bain d'électrons libres et le mode vibrationnel, et de comparer une approche $T - T_v$ à une approche $T - T_v - T_e$ tenant compte de la diffusion massique des électrons (avec une approximation ambipolaire) ainsi que de la conduction. Un mécanisme chimique à onze espèces est utilisé.

Surzhikov [327] a quant à lui mis en œuvre un modèle $T - T_{v,i}$ avec un mécanisme à sept espèces, en considérant séparément les modes vibrationnels de N₂, O₂ et NO, et examiné l'influence de plusieurs paramètres sur la densité électronique. Le fait de remplacer la condition de glissement par une condition d'adhérence, de considérer une paroi parfaitement catalytique pour la réassociation plutôt que non-catalytique ou de varier la température de celle-ci a un effet relativement faible, modifiant la densité électronique de 10% au plus à 81 km d'altitude. Plusieurs modèles de taux bi-températures (Park, Marrone-Treanor avec différents paramétrages) pour la dissociation sont aussi comparés. De faibles écarts sont observés aux altitudes de 61 et 71 km ; ils sont nettement plus significatifs à 81 km, mais représentent tout de même moins d'un ordre de grandeur.

Plusieurs simulations DSMC bidimensionnelles ont aussi été réalisées aux altitudes correspondant au régime transitionnel. Ces calculs traitent l'ionisation de manière couplée dans le sens où les espèces chargées et les réactions impliquant celles-ci sont incluses dans le mécanisme chimique. Néanmoins, compte tenu des difficultés associées à la fois à la présence des électrons et à la simulation des processus rares comme l'ionisation, les auteurs de ces travaux ont systématiquement eu recours à une approche détournée pour intégrer ceux-ci à la simulation.

Un exemple est la méthode mise au point par Bird [42] afin d'étudier l'écoulement à 81 km. Seule la réaction d'ionisation associative formant les ions NO⁺ est modélisée. Les espèces chargées ne sont pas représentées par des particules. Au lieu de cela, la quantité d'ions NO⁺ et d'électrons créés à l'issue d'une collision entre deux particules représentant respectivement des atomes d'azote et des atomes d'oxygène est partagée entre celles-ci et mémorisée en tant qu'attribut des deux partenaires, qui transportent cette information à travers l'écoulement.

Boyd [71] s'est lui aussi appliqué à simuler la couche de choc à 81 km, en se servant cette fois d'une technique de pondération par espèce. Un modèle chimique à onze espèces excluant les réactions d'ionisation directe est utilisé. Pour réduire les fluctuations, la probabilité des réactions d'ionisation associative est artificiellement majorée ; le poids des particules représentant les produits est ajusté pour compenser cette hausse. Afin de conserver la neutralité de l'écoulement les électrons sont astreints à se déplacer avec l'ion dont ils sont issus ; la véritable valeur de leur vitesse est néanmoins utilisée pour calculer les collisions. En outre, la masse des électrons est augmentée d'un facteur 1000 pour réduire leur taux de collision et limiter le coût du calcul.

Enfin, Shevyrin et al. [316] ont simulé plusieurs instants du vol entre 73 et 81 km en s'ap-

puyant sur un modèle chimique à neuf espèces, comprenant les ions moléculaires NO^+ , N_2^+ et O_2^+ et les réactions d'ionisation associative correspondantes. Les ions sont représentés normalement par des particules mais pas les électrons ; ces derniers sont supposés suivre les ions. Le taux de recombinaison dissociative est calculé à partir de la constante de vitesse macroscopique, en utilisant la valeur de température vibrationnelle de N_2 estimée localement.

Tous les auteurs cités parviennent à obtenir des résultats en accord assez satisfaisant avec les données expérimentales. Les différentes études montrent que de multiples facteurs indirects comme le modèle de couplage chimie – vibration, le traitement du déséquilibre entre le mode vibrationnel et le bain d'électrons libres ou les hypothèses concernant la paroi peuvent de fait avoir un impact appréciable sur la densité électronique. Néanmoins, la dispersion perçue dans les valeurs de n_e est insuffisante pour expliquer l'écart considérable entre nos calculs et les données de vol. L'origine de ce dernier doit donc être cherchée directement du côté des processus de formation et de destruction des électrons.

L'ionisation directe des atomes d'azote et d'oxygène semble ici être en cause, puisqu'elle conduit à une multiplication par mille du degré d'ionisation. De fait, si l'on en juge par la fraction molaire des ions moléculaires, celui-ci serait en bien meilleur accord avec l'expérience si l'ionisation associative était le seul processus ionisant présent. Plus précisément, on s'aperçoit en comparant les résultats de calculs incluant ou non les réactions d'ionisation directe par impact de lourd (figure 4.40), que les réactions par impact électronique (Ie) tiennent le premier rôle. Celle-ci sont souvent ignorées dans les conditions d'écoulement correspondant à la rentrée de RAM, étudiée avec des modèles chimiques comprenant 7 ou 9 espèces. Pourtant, certains des travaux cités emploient comme nous un modèle à 11 espèces ; on ne peut donc imputer à la seule présence des réactions Ie dans le mécanisme chimique la responsabilité de la surproduction d'électrons.

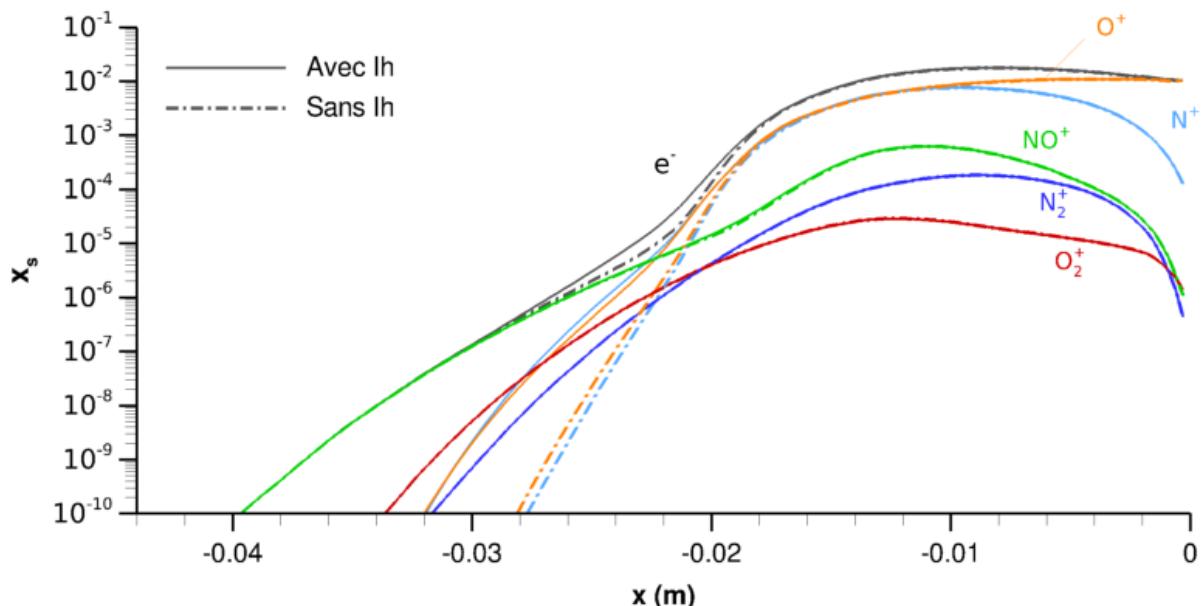


FIGURE 4.40 – Composition du gaz le long de la ligne de courant du point d'arrêt lorsque les réactions d'ionisation par impact de lourd (Ih) de N et O sont négligées.

Dans les simulations utilisant un modèle chimique conventionnel, le taux d'ionisation (dans le sens direct de la réaction) est donné par le produit d'une constante de vitesse globale $\vec{k}_{\text{Ie}, X}(T_{\text{vib}})$, de la concentration électronique et de la concentration totale de l'espèce atomique concernée. Pour notre approche état-par-état, qui tient compte de chaque niveau électronique, la quantité équivalente à $\vec{k}_{\text{Ie}, X}$ est la constante de vitesse d'ionisation effective

$$\vec{k}_{\text{Ie}, X}^* \equiv \frac{1}{\sum_i x_{X(i)}} \sum_i x_{X(i)} \vec{k}_{\text{Ie}, X(i)} \quad (4.18)$$

où $\vec{k}_{\text{Ie}, X(i)}$ est la constante de vitesse pour l'état i de l'atome X.

L'évolution de \vec{k}_{Ie}^* pour O et N le long de la ligne de courant du point d'arrêt est représentée sur la figure 4.41 et comparée à la valeur de la constante d'ionisation globale de Park évaluée à la température $T_{\text{vib}}(x)$ locale du gaz. On constate que la vitesse de réaction dans nos simulations excède largement celle qui serait obtenue avec les données de Park, utilisées dans un certain nombre des travaux cités précédemment. On note également que $\vec{k}_{\text{Ie}, O}^*$ a déjà une valeur significative dans la région où le mode vibrationnel – électronique n'est pas encore excité ($x < -0,03$ m). Le processus ionisation s'accélère de ce fait rapidement dès que la concentration des électrons formés par ionisation associative devient appréciable.

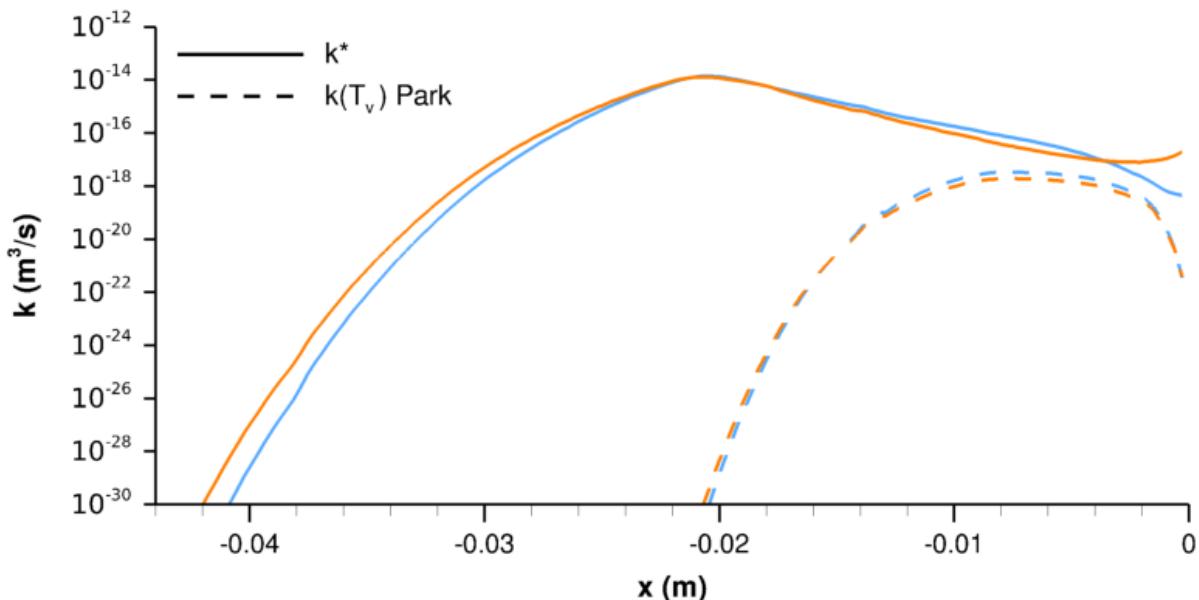


FIGURE 4.41 – Evolution de la constante de vitesse d'ionisation globale tirée du calcul lagrangien et de la valeur de la constante de Park calculée à la température T_{vib} locale le long de la ligne de courant du point d'arrêt. *Orange* : oxygène atomique O ; *bleu* : azote atomique N.

Le processus d'ionisation est fortement couplé à la relaxation électronique car la constante de vitesse d'ionisation croît exponentiellement avec l'énergie électronique de l'atome, du fait de l'abaissement du seuil énergétique de la réaction. Ce couplage est reproduit explicitement dans l'approche état-par-état et dans le cas qui nous intéresse, les états les plus excités occupent une place prééminente ; en effet, des résultats très similaires sont obtenus lorsque les constantes de

vitesse \vec{k}_{le} des états fondamentaux et métastables sont divisées par cent, bien que ces états soient nettement plus peuplés que les états excités.

Afin d'appréhender la contribution de chaque niveau électronique au taux d'ionisation global, on a représenté sur la figure 4.42 le taux d'avancement net cumulé $\dot{\Xi}(i) \equiv \sum_{j=1}^i \dot{\xi}_{\text{le}, \text{O}(j)}$ en fonction du niveau i , à plusieurs endroits le long de l'axe de symétrie de l'écoulement. Le taux d'avancement s'avère gouverné par les états de plus haute énergie, la contribution de ces derniers dépassant de plusieurs ordres de grandeur celle des premiers niveaux.

Si on assimile la distribution électronique de l'atome à une distribution de Boltzmann associée à une température apparente \tilde{T}_{el} , définie par exemple d'après la population relative du premier et du dernier état électronique, on voit que le taux d'ionisation (dans le sens direct) d'un niveau i est approximativement

$$\dot{\xi}_{\text{le}, \text{O}(i)} \propto (E_{\text{ion}} - E_i)^{-1,6454} e^{\frac{E_i}{k_B} \left(\frac{1}{T_{\text{vib}}} - \frac{1}{\tilde{T}_{\text{el}}} \right)}$$

Il croît donc avec l'énergie en loi puissance quand $\tilde{T}_{\text{el}} \approx T_{\text{vib}}$ et de manière exponentielle si $\tilde{T}_{\text{el}} > T_{\text{vib}}$. Or, le degré d'excitation électronique de N et de O en aval du choc augmente rapidement, avant même que le mode vibrationnel soit excité, en raison de l'action des processus inélastiques ET. Initialement, \tilde{T}_{el} est même supérieure à T_{vib} (cf. les diagrammes de Boltzmann dans le cas de la sphère, fig. 4.23 à 4.26). C'est ce qui explique l'accroissement conséquent du taux d'ionisation pour les hauts niveaux, leur contribution au taux global, ainsi que la valeur élevée de celui-ci.

Il semble ainsi que les constantes de vitesse des processus d'excitation électronique, notamment par impact de lourd (processus ET), et/ou des réactions d'ionisation par impact électronique figurant dans le modèle état-par-état soient excessives.

L'influence des processus radiatifs est généralement considérée négligeable dans les conditions d'écoulement étudiées ici ; il n'a pas pour cette raison pas été pris en compte dans notre modèle. Toutefois, étant donné le degré d'excitation électronique prédit par le calcul lagrangien, le taux d'émission spontanée pourrait être appréciable ; ce processus pourrait par conséquent limiter l'excitation du gaz ce qui se traduirait par une diminution de la vitesse d'ionisation. Afin d'évaluer son impact potentiel sur la concentration en espèces chargées, un calcul incluant les transitions lié-lié de N et O a été réalisé, en supposant le milieu optiquement mince ($\Lambda = 1$) pour maximiser les pertes radiatives. Les résultats sont comparés à ceux du calcul d'origine ($\Lambda = 0$) sur la figure 4.43. On constate que ces processus ont bien un effet sensible sur le degré d'ionisation de l'écoulement, ainsi qu'un effet thermique, même si ce dernier est modéré, l'énergie perdue par rayonnement étant compensée par le plus faible taux d'ionisation. La fraction molaire électronique ne diminue cependant que d'un facteur cinq au plus ; les phénomènes radiatifs ne peuvent donc expliquer l'écart entre la simulation et l'expérience.

Il n'est pas exclu que d'autres aspects de la méthode employée contribuent à fausser l'estimation du degré d'ionisation, notamment le traitement du transport des électrons. En effet,

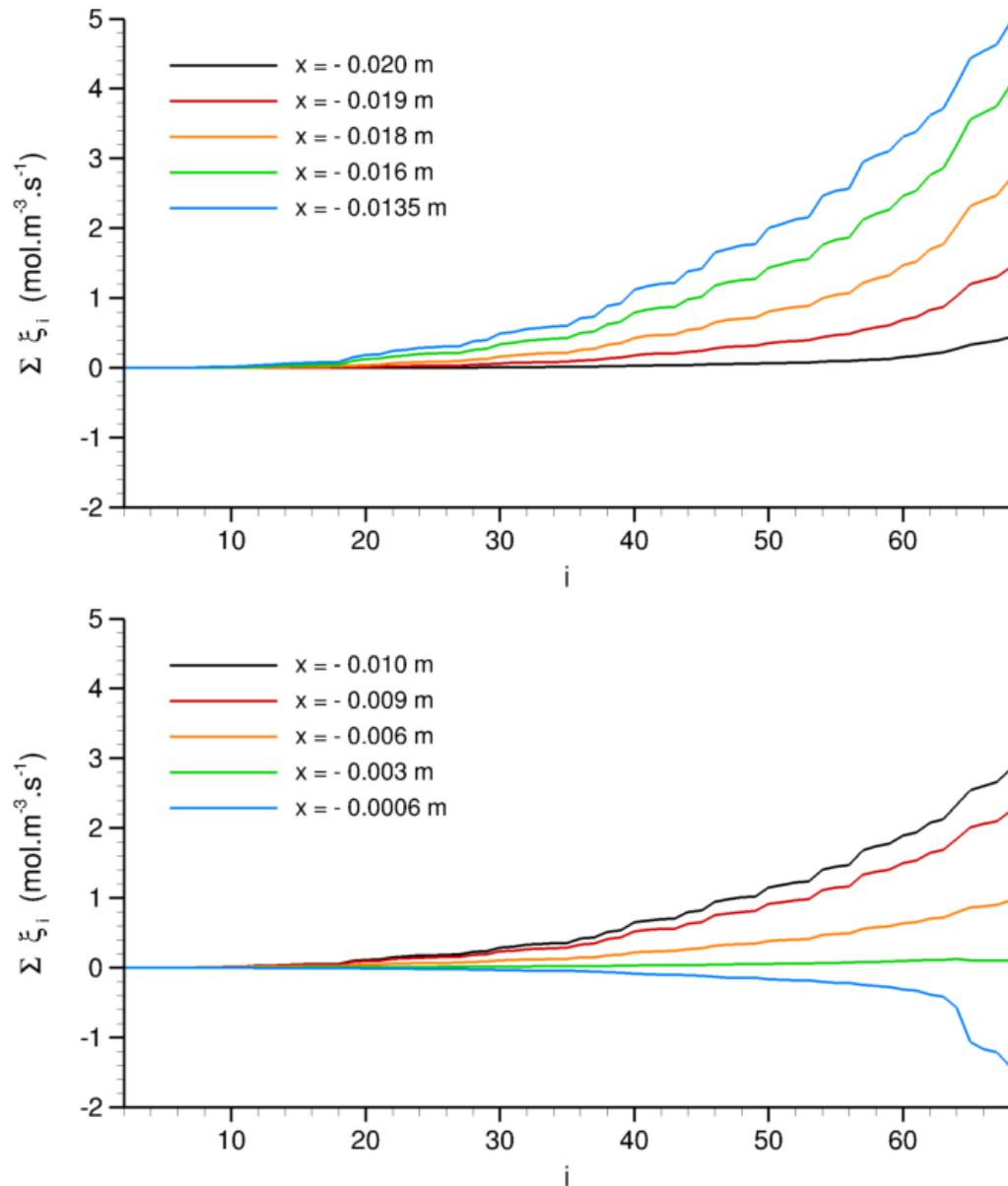


FIGURE 4.42 – Taux d’ionisation cumulé de O en fonction du niveau électronique en différents points de la ligne de courant du point d’arrêt.

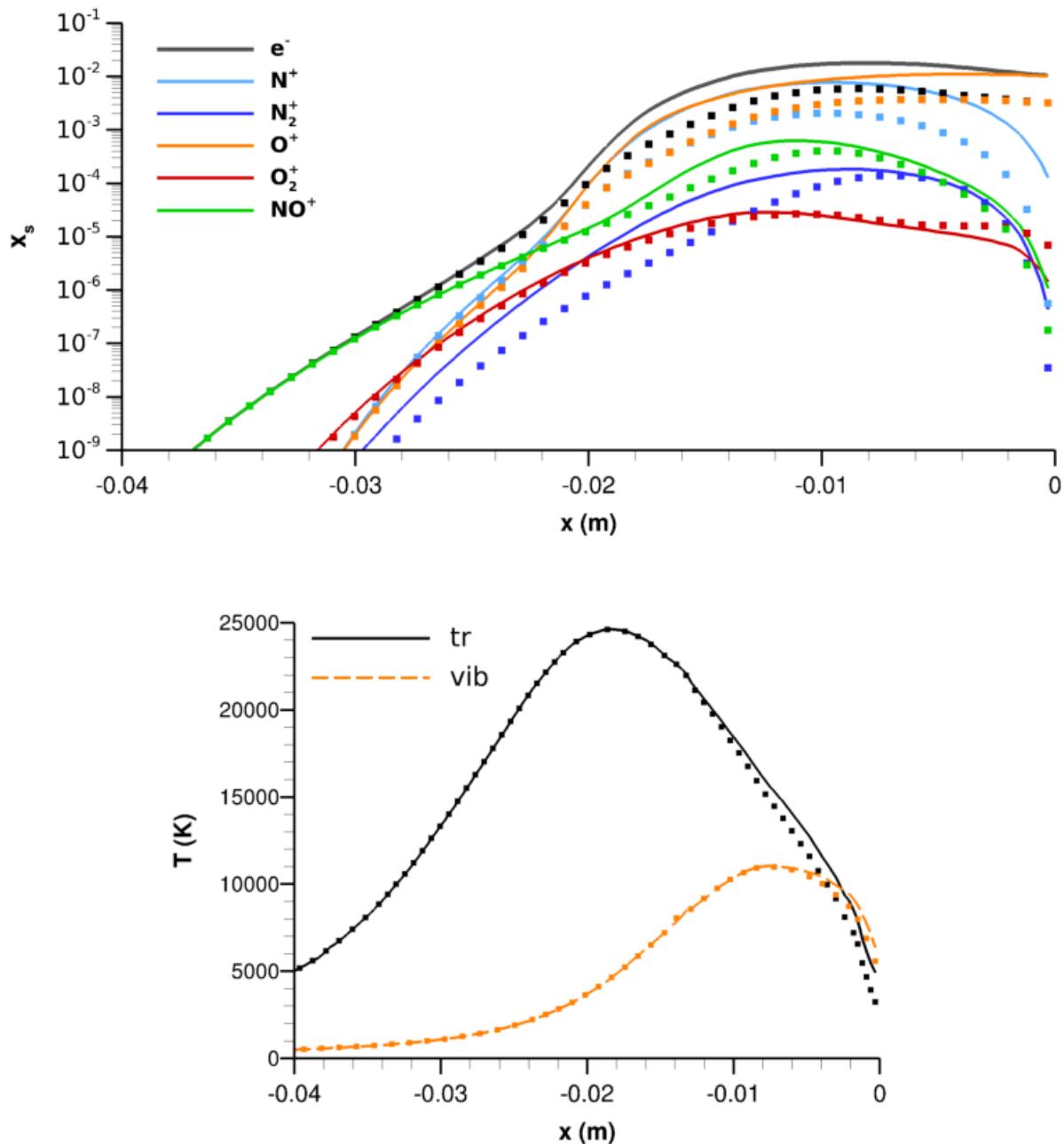


FIGURE 4.43 – Composition et températures du gaz le long de la ligne de courant du point d'arrêt lorsque les processus d'émission spontanée de N et O sont pris en compte ($\Lambda = 1$, *symboles*) ou ignorés ($\Lambda = 0$, *lignes*).

le taux d'ionisation (I_e) étant proportionnel à la concentration électronique, il se pourrait que l'omission des pertes liées à la diffusion favorise un auto-emballement de la réaction.

On a vu que le flux diffusif de radicaux vers l'extérieur de la couche de choc est important dans la zone chaude située devant le nez de la sonde, où a lieu l'essentiel du processus d'ionisation. La totalité des calculs Navier-Stokes mentionnés tiennent compte de la diffusion des électrons (le mouvement de ces derniers n'a jamais été calculé explicitement dans les simulations DSMC) et montrent qu'il y a bien un flux significatif dans cette région ; les simulations de type $T - T_v - T_e$ indiquent d'ailleurs que la température électronique juste en amont du choc est légèrement supérieure à T_{rot} , en raison de la diffusion et de la conduction [127]¹. Les conséquences du fait de négliger ce flux sur le processus d'ionisation sont difficiles à prévoir ; seuls Josyula et Bailey [188] se sont penchés sur la question, mais l'altitude considérée est plus basse et leur modèle à sept espèces ignore les réactions I_e .

On peut raisonnablement présumer que les électrons sont également concernés par le phénomène de diffusion latérale mis en évidence pour les atomes au niveau du fuselage de la sonde, lequel pourrait contribuer à réduire la densité électronique à cet endroit. Ceci est peut-être l'une des raisons pour lesquelles la densité électronique maximale mesurée décroît plus vite avec x que dans les simulations lagrangiennes.

Il est à noter que Boccelli et al. [50] ont proposé une variante de l'approche lagrangienne dans laquelle la diffusion massique et thermique perpendiculairement aux lignes de courant est modélisée explicitement. Les flux sont exprimés à l'aide des lois de Fick et de Fourier. Le calcul progresse simultanément le long de plusieurs lignes de courant, l'équation de diffusion étant résolue transversalement à chaque point. La procédure requiert que les lignes de courant soient à peu près parallèles. Elle pourrait certainement être appliquée à la région entourant le fuselage de la sonde. Néanmoins, il est clair que le degré d'ionisation de l'écoulement est avant tout déterminé par les phénomènes physiques intervenant dans la région chaude juste en aval du choc, où les lignes de courant sont fortement courbées et le flux diffusif plutôt orienté dans la direction de l'écoulement ; l'approche décrite y est *a priori* inapplicable.

Par ailleurs, le transport diffusif fait que les électrons interagissent avec la paroi. La plupart des études mentionnées, Navier-Stokes comme DSMC, supposent que les particules chargées sont complètement neutralisées à la surface de la sonde (paroi parfaitement catalytique vis-à-vis de la recombinaison), à l'exception de celles de Candler et MacCormack et Josyula et Bailey. Les effets de la recombinaison sont bien visibles sur les profils de densité électronique qui ont une forme concave, n_e décroissant à proximité de la paroi. Lorsque celle-ci est négligée, n_e croît au contraire rapidement quand y diminue et atteint sa valeur maximale en $y = 0$ ([147], [127]). Les profils ont alors une forme convexe qui n'est pas en accord avec les données expérimentales. Comme le montrent Farbar et al. [127], cela conduit à un accroissement d'un facteur 10 de la densité électronique maximale (à 61 et 71 km), l'écart n'étant cependant que d'un facteur 2 à la hauteur des sondes électrostatiques.

1. Le fait de découpler le mode des électrons du mode vibrationnel dans le modèle multitempérature a un impact limité sur les réactions chimiques : n_e varie d'un facteur 2 à 61 km et l'écart est négligeable à 71 km [127].

Les effets diffusifs pourraient donc expliquer en partie une surestimation de la concentration électronique de l'écoulement et sont dans tous les cas déterminants pour la distribution spatiale de n_e au voisinage de la paroi. Néanmoins, ils représentent certainement un facteur secondaire vis-à-vis du problème des constantes de vitesse discuté plus haut.

Altitude 71 km

Les résultats d'un calcul lagrangien avec le modèle chimique de base le long de la ligne de courant du point d'arrêt sont présentés sur la figure 4.44 en même temps que le champ DSMC d'origine. Comme on peut le voir, bien que l'on se situe au seuil du régime continu, le phénomène de diffusion massique des radicaux vers l'amont est encore important. On conserve donc la méthode d'importation des flux mise en œuvre précédemment.

Les lignes de courant considérées sont représentées sur la figure 4.45. On s'intéresse pour commencer à la ligne de courant aboutissant au point d'arrêt (fig. 4.46). Le taux de dissociation des molécules est plus élevé qu'à 81 km d'altitude ; la fraction molaire d'azote atomique dépasse celle d'oxygène atomique et même celle de diazote dans les lignes de courant proches de l'axe de symétrie. Le processus d'ionisation s'apparente à celui observé à plus haute altitude : il débute par la formation d'ions NO^+ par ionisation associative, et se poursuit par une avalanche due aux réactions d'ionisation par impact électronique, suscitant un accroissement rapide de la quantité d'ions atomiques et d'électrons. La proportion d'ions N^+ est ici comparable à celle des ions O^+ ; les ions moléculaires sont toujours minoritaires. On note que la fraction molaire d'espèces chargées se réduit dans la couche limite, la baisse de température entraînant la recombinaison des ions (en phase gazeuse). Ce phénomène est plus accusé que dans les configurations étudiées précédemment en raison de la densité accrue du milieu.

Si l'on inspecte maintenant une ligne de courant représentative (figure 4.47), il apparaît, comme à l'altitude de 81 km, que l'écoulement en aval de la jonction entre la pointe avant et le corps de la sonde est à peu de chose près thermiquement et chimiquement figé. Certains processus bimoléculaires continuent à progresser lentement mais les processus trimoléculaires (réassociation et recombinaison) sont bien suspendus. On peut voir par exemple la quantité d'ions moléculaires diminuer avec x du fait de la réaction de recombinaison dissociative ; cette dernière a cependant un effet mineur sur le degré d'ionisation du gaz ou sur la fraction molaire des espèces atomiques, qui sont principalement influencés par les processus à trois corps.

La figure 4.48 montre la variation transversale de composition à la hauteur des capteurs R_1 et E_1 . La diminution de la proportion d'espèces chargées en proche paroi est bien visible. De même qu'à 81 km, l'activité chimique s'amenuise progressivement lorsqu'on s'éloigne de l'axe de symétrie et le mécanisme d'ionisation est peu à peu inhibé, l'avalanche succédant à l'ionisation associative disparaissant et les ions atomiques céder leur place aux ions moléculaires NO^+ .

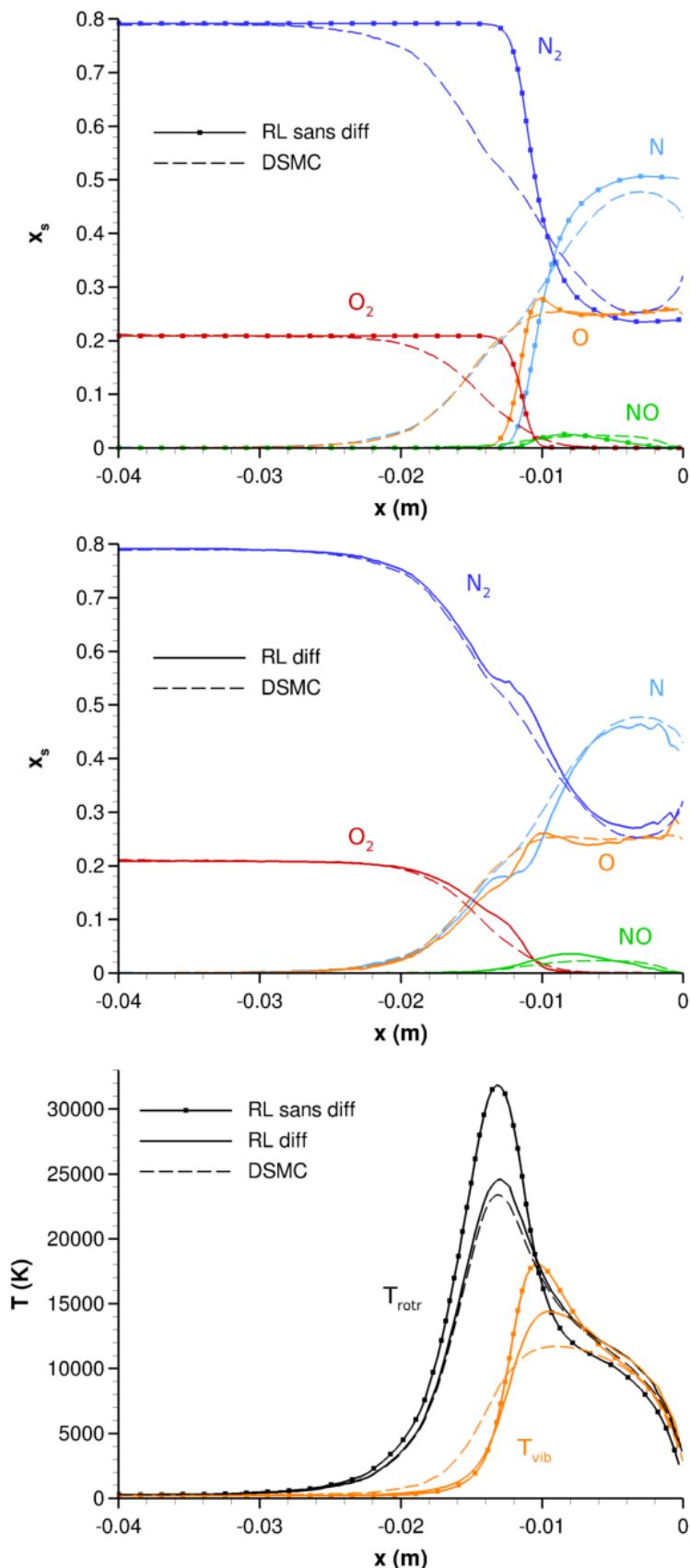


FIGURE 4.44 – Comparaison des résultats obtenus avec le réacteur lagrangien, avec et sans prise en compte de la diffusion massique, aux données DSMC le long de l'axe de symétrie de l'écoulement. Modèle chimique de base à cinq espèces.

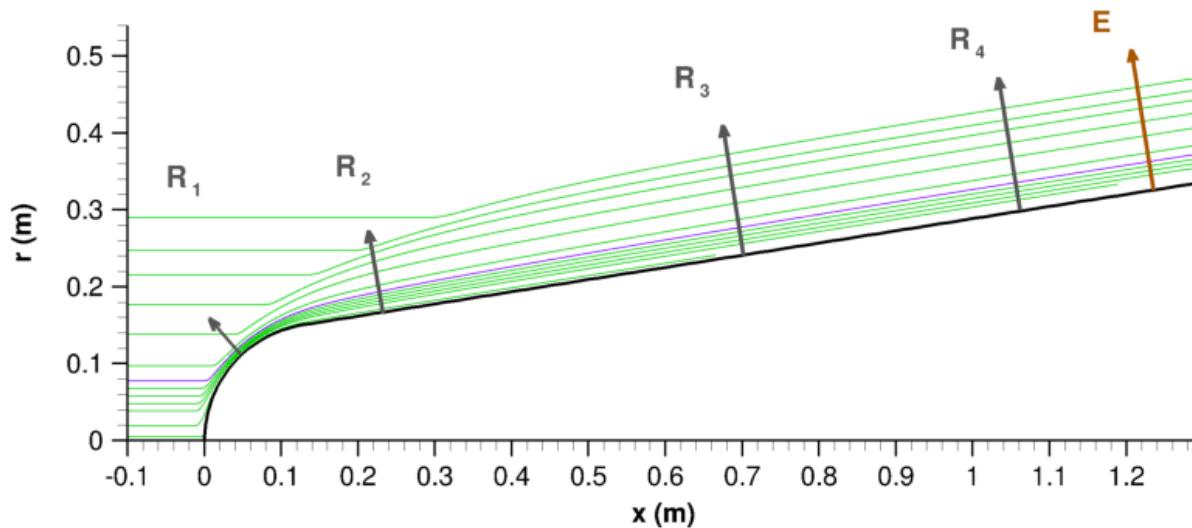


FIGURE 4.45 – Lignes de courant étudiées avec l'approche lagrangienne pour la configuration RAM-C II à 71 km.

Les profils de densité électronique à l'emplacement des différentes sondes sont tracés sur la figure 4.49. À mesure que l'on avance le long du fuselage, les profils deviennent de plus en plus étales dans les premiers centimètres ; ils ne varient plus après le troisième réflectomètre. La couche ionisée est d'épaisseur plus faible à cette altitude du fait de la plus grande proximité du front de choc avec la surface de la sonde.

L'évolution le long de la sonde de la densité électronique maximale sur la ligne de visée des instruments est décrite sur la figure 4.50. Le degré d'ionisation de la couche de choc est surestimé d'un facteur 100 par la simulation lagrangienne ; cet écart est plus faible qu'à 81 km mais reste conséquent. Les valeurs expérimentales présentent ici aussi une tendance décroissante plus prononcée que les résultats des calculs.

La figure 4.51 présente le profil transverse de densité électronique tiré des simulations. L'intensification de la recombinaison au sein de la couche limite a pour effet de déplacer la position du pic de densité à environ 2,5 cm de la paroi. Le profil a de ce fait une allure concave et contrairement aux résultats obtenus à 81 km semble compatible avec celui mesuré par les sondes électrostatiques. Il est cependant trop incurvé, la densité chutant brutalement au-delà de 4 cm alors que les données de vol indiquent qu'elle demeure quasiment uniforme jusqu'à 7,5 cm.

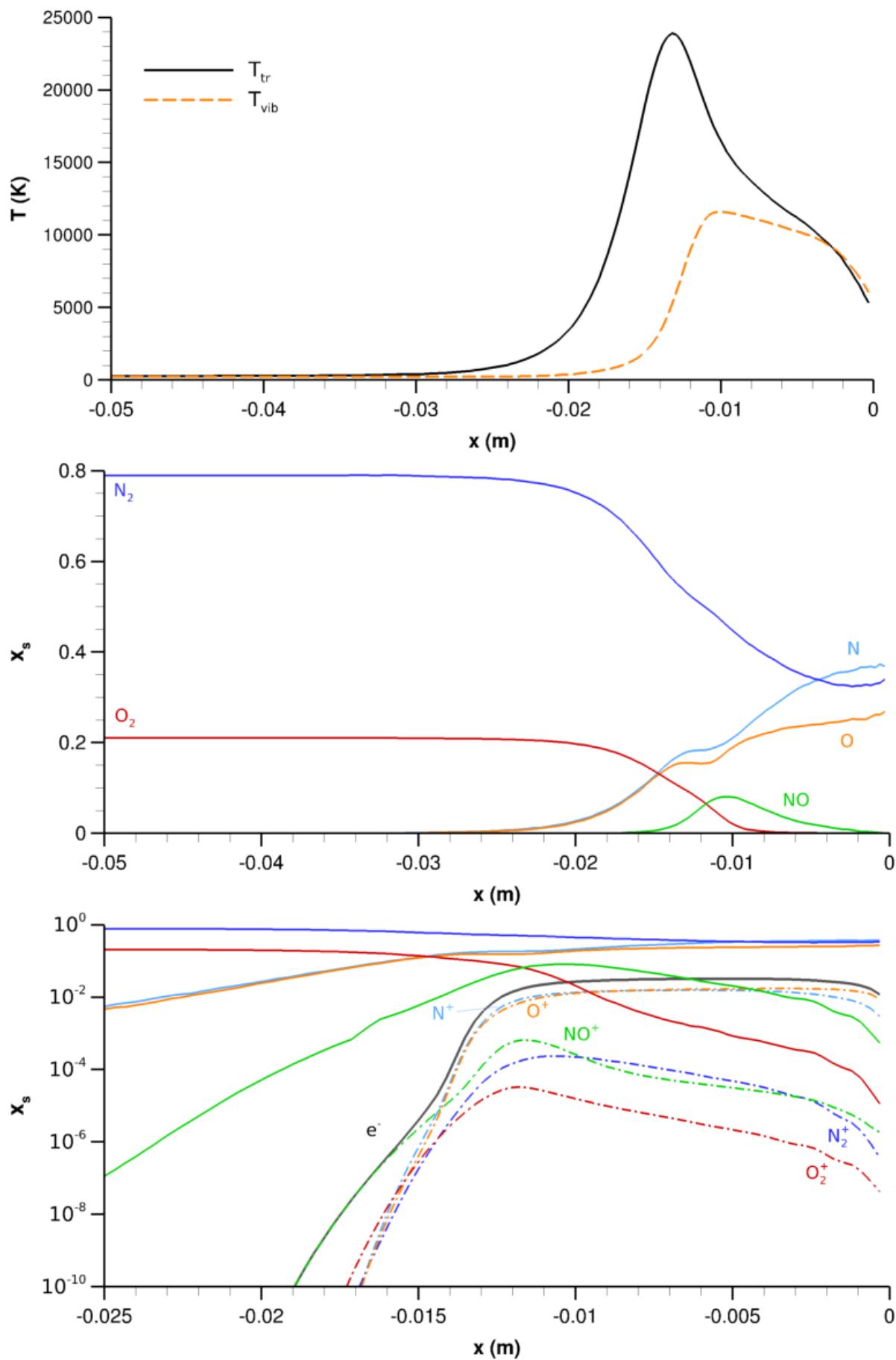


FIGURE 4.46 – Evolution de la composition chimique et des températures sur la ligne de courant du point d'arrêt (RAM-C II 71 km).

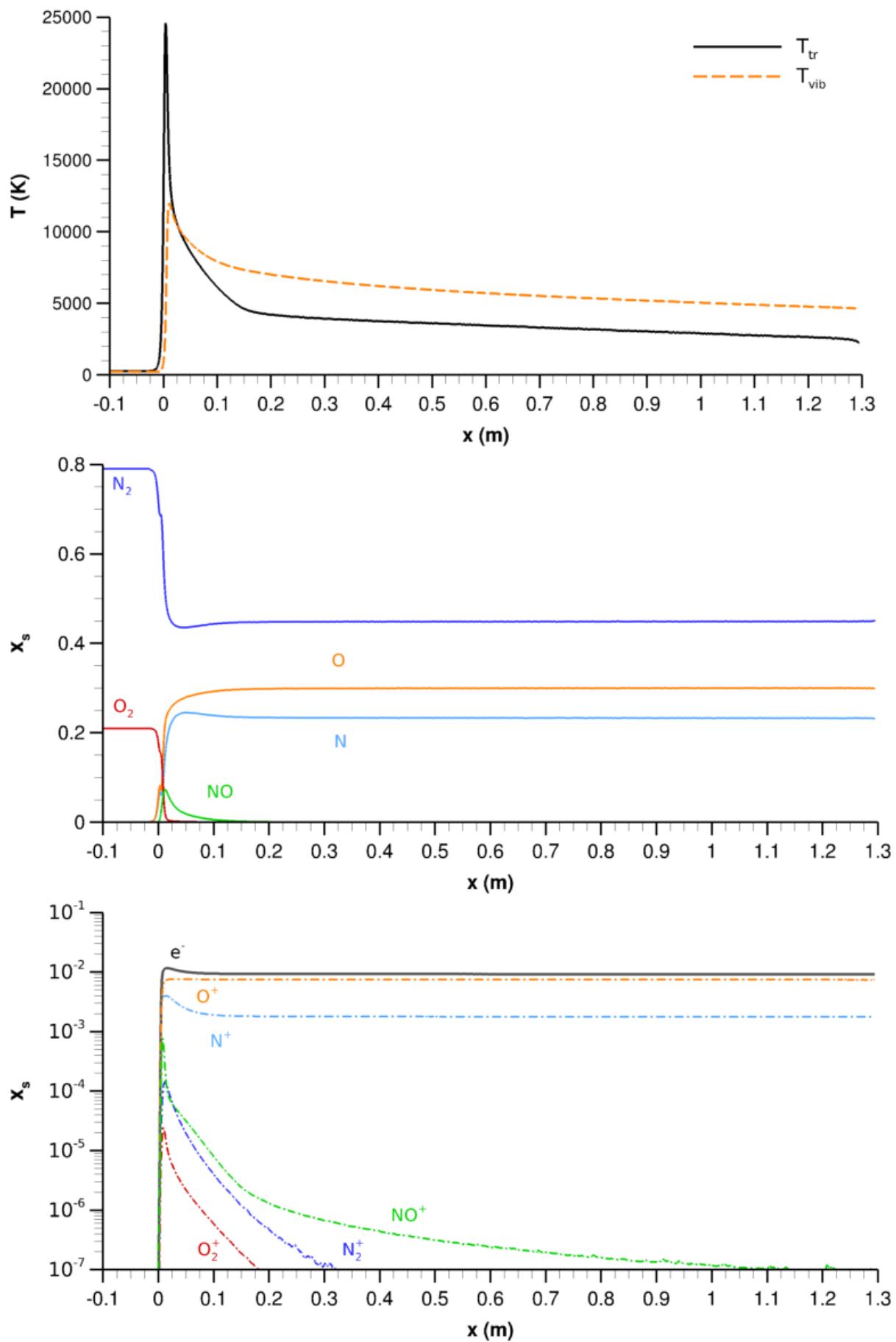


FIGURE 4.47 – Evolution de la composition chimique et des températures le long de la ligne de courant colorée en violet sur la figure 4.45 (RAM-C II 71 km).

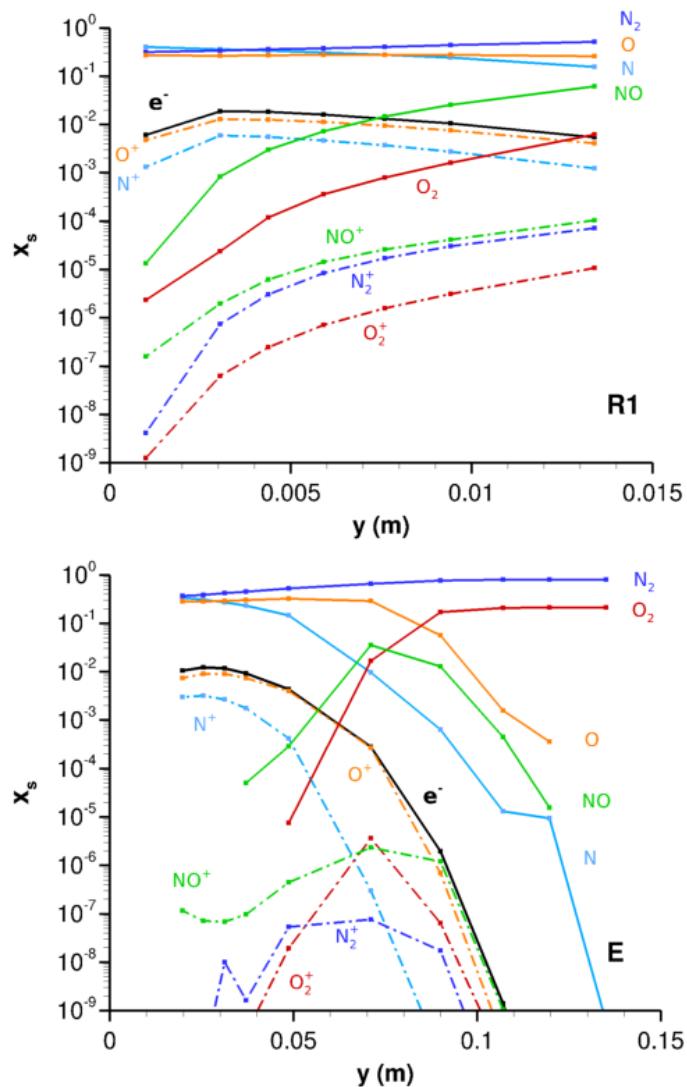


FIGURE 4.48 – Variation de la composition du gaz en fonction de la distance à la paroi au niveau des capteurs R_1 et E (RAM-C II 71 km).

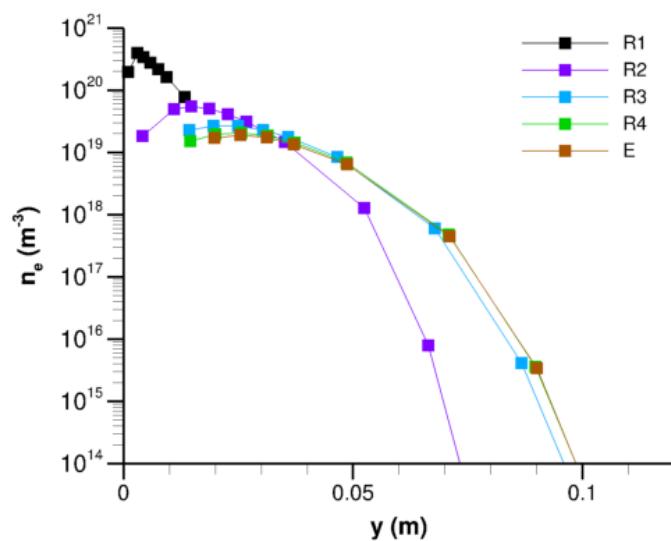


FIGURE 4.49 – Profils de densité électronique en fonction de la distance à la paroi au niveau des instruments de mesure (RAM-C II 71 km).

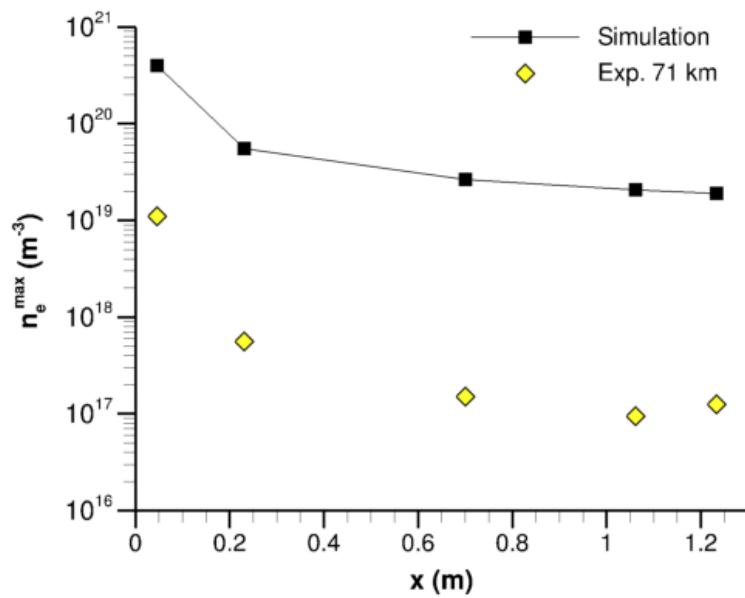


FIGURE 4.50 – Evolution de la valeur maximale de densité électronique en fonction de la position longitudinale. Comparaison des résultats de simulation et des données de vol (altitude 71 km).

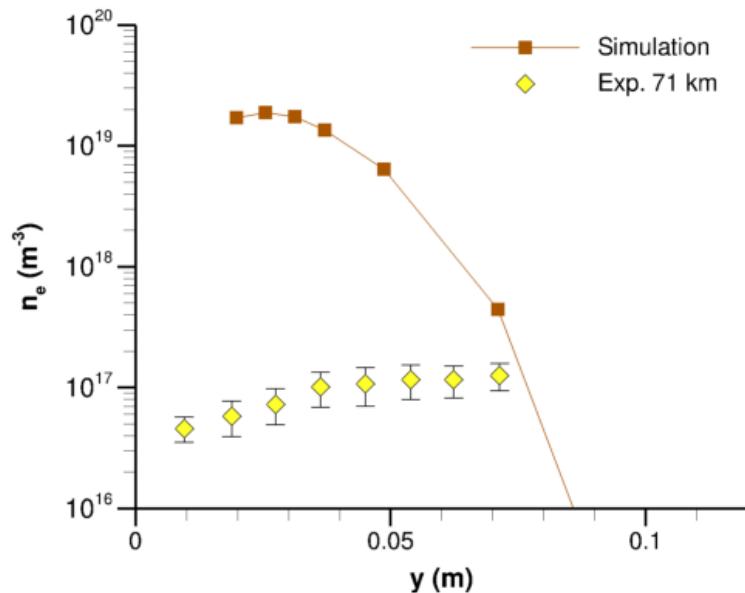


FIGURE 4.51 – Densité électronique en fonction de la distance à la paroi à l'emplacement du peigne de sondes électrostatiques. Comparaison des résultats du calcul lagrangien aux données de vol (altitude 71 km).

4.4 Bilan du chapitre

Une technique de réacteur lagrangien a été mis en œuvre afin de simuler l'excitation électronique et l'ionisation au sein de couches de choc en régime transitionnel avec le modèle état-par-état électronique CoRaM. La méthode consiste à découpler la simulation thermochimique détaillée du calcul du champ aérodynamique pour se ramener à deux problèmes plus simples d'un point de vue numérique. L'écoulement est d'abord simulé avec un outil DSMC, capable de décrire correctement le transport et les effets de raréfaction, en utilisant un modèle thermochimique de base incluant les principaux phénomènes chimiques (ici un modèle à cinq espèces pour l'air), suffisant pour estimer la population des espèces majoritaires. L'évolution de la composition et de l'énergie du gaz est ensuite recalculée le long des lignes de courant avec le modèle thermochimique détaillé, en résolvant les équations de bilan de masse et d'énergie macroscopiques (équations de transfert de Maxwell) sans recalculer les champs de vitesse et de masse volumique. Ces derniers sont repris tels quels de la simulation de base pour évaluer les termes d'advection des équations de bilan. Le fait de baser ce calcul lagrangien sur une représentation statistique (« fluide ») de l'écoulement permet d'éviter les problèmes de résolution des espèces et pseudo-espèces présentes en faible proportion inhérents aux approches Monte Carlo comme la DSMC, ce qui est indispensable pour pouvoir calculer la population des états excités, des ions et des électrons.

Les équations de transfert sont valides quel que soit le degré de déséquilibre, mais il est nécessaire d'introduire un modèle thermochimique afin d'expliciter les termes sources et les flux de masse et d'énergie, et ainsi fermer le système pour pouvoir le résoudre. Un modèle bitempérature $T - T_v$ a ici été employé. En faisant l'hypothèse d'un écoulement stationnaire et en négligeant les termes de diffusion, les équations sont mises sous la forme d'un système d'équations différentielles ordinaires, dont le faible coût de calcul est particulièrement avantageux étant donné le nombre de pseudo-espèces comprises dans le modèle état-par-état.

Le modèle CoRaM inclut onze espèces chimiques et de multiples états électroniques des atomes, des molécules et de leur ions. Il décrit les processus d'excitation/désexcitation par impact de lourd et d'électron, certains processus de transfert d'excitation, ainsi que de nombreuses réactions d'échange, de recombinaison dissociative et d'ionisation par impact électronique et par impact de lourd. Les processus radiatifs lié-lié atomiques ont également été intégrés dans certains calculs. Le modèle a été couplé à un code implémentant l'approche lagrangienne par le biais de la librairie thermochimique MUTATION++, qui a été modifiée et enrichie à cet effet.

Les tests effectués ont montré qu'en régime transitionnel il est indispensable de prendre en compte les effets de diffusion massique longitudinale, très marqués en amont de l'objet, pour obtenir une estimation correcte de l'énergie du gaz dans le calcul lagrangien. Les flux diffusifs extraits de la simulation DSMC de base sont donc réinjectés dans le réacteur lagrangien afin de retrouver des profils de température et de concentration des espèces majoritaires similaires. Cette solution, bien qu'approximative, permet de conserver la formulation lagrangienne et donc l'efficacité numérique de la méthode, essentielle à l'emploi d'un mécanisme état-par-état.

L'outil lagrangien a été appliqué à la configuration RAM-C II dans des conditions d'écou-

lement correspondant aux altitudes de 81 km et 71 km. Les valeurs de densité électronique calculées ont été confrontées aux mesures disponibles. Il apparaît que le degré d'ionisation de la couche de choc est largement surestimé par les simulations. Une analyse minutieuse des résultats suggère que le couplage entre les états électroniques et le mode rotranslational, dû aux processus d'excitation par impact de lourd, est trop rapide, ce qui entraîne un emballement du taux d'ionisation. Nous avons ainsi pu mettre en lumière certaines faiblesses du mécanisme CoRaM. D'autres aspects du modèle lagrangien, comme l'absence de transport diffusif des espèces chargées, sont susceptibles d'expliquer les différences qualitatives entre les profils numériques et expérimentaux, notamment le fait que la densité électronique ne diminue pas au voisinage de la paroi dans les simulations.

Conclusion

Synthèse des travaux

Lorsqu'un corps traverse l'atmosphère d'une planète, notamment au cours d'une entrée ou d'une rentrée à la suite d'un séjour dans l'espace, sa vitesse est de plusieurs kilomètres par seconde et est supérieure à la vitesse de la majeure partie des molécules du milieu ambiant. Si les propriétés aérodynamiques comme la trainée, la portance et les moments, restent indispensables pour calculer la trajectoire de l'objet, du fait de la rapidité de ce dernier les effets thermiques occupent une place prééminente. A l'avant de l'objet entrant, le gaz est comprimé et décélère fortement avant de contourner celui-ci, ce qui entraîne la formation d'une onde de choc détachée, positionnée en amont de l'objet. L'énergie cinétique de l'écoulement est convertie en énergie interne et la température du gaz augmente, ce qui suscite diverses transformations chimiques et génère d'intenses flux thermiques au niveau de la paroi. Ces apports sont suffisants pour échauffer les matériaux au-delà de leur limites de résistance et provoquer la destruction de l'objet. La prévision de ces flux est par conséquent cruciale pour le dimensionnement des protections thermiques des véhicules spatiaux ou pour estimer la probabilité qu'un débris spatial provenant des abords de la Terre survive à la rentrée et frappe la surface de la planète, risquant ainsi de porter atteinte aux populations.

A haute altitude, la faible densité de l'atmosphère engendre des effets de raréfaction sur l'écoulement. Le taux de collision entre les particules du gaz diminue, ce qui a pour conséquence une altération de la distribution des vitesses, dont la forme s'éloigne significativement d'une distribution maxwellienne en certains points de la couche de choc. Les lois de comportement associées aux équations de Navier-Stokes perdent peu à peu leur validité à mesure que le degré de raréfaction, quantifié par le nombre de Knudsen, se fait plus élevé. Il est alors nécessaire de recourir à des méthodes spécifiques pour simuler l'écoulement, dont la plus commune est la DSMC, méthode particulaire et probabiliste de type Monte Carlo.

Nous avons effectué une série de simulations DSMC dans le but d'étudier les propriétés de l'écoulement autour d'une sphère en régime dit transitionnel, avec des nombres de Knudsen Kn compris entre 0,01 et 1. L'écoulement est caractérisé par un déséquilibre thermique marqué, les modes d'énergie vibrationnel et rotationnel des molécules étant plus faiblement excités que le mode de translation. L'énergie communiquée à ces modes devient insignifiante lorsque le nombre de Knudsen atteint 1. Le déséquilibre translationnel est également sensible. Celui-ci se manifeste principalement au niveau du front de choc dans le bas du domaine transitionnel

($Kn = 0,01$), puis gagne progressivement l'ensemble de la couche de choc quand Kn augmente. L'analyse des distributions de vitesse révèle une organisation globalement bimodale, avec une première structure gaussienne (maxwellienne) correspondant aux particules de l'écoulement amont et un second ensemble de particules de vitesse moyenne nettement plus faible mais de variance beaucoup plus élevée (donc plus « chaud »), qui traduit l'effet des collisions en amont du choc. Le poids relatif des deux groupes s'inverse progressivement avec la distance au choc. On constate en parcourant le domaine transitionnel que l'on passe d'un comportement quasi continu, le second groupe présentant une distribution voisine d'une maxwellienne à $Kn = 0,01$ en raison d'un taux de collision encore appréciable, à un comportement presque non-collisionnel, cette distribution ayant à $Kn = 1$ l'allure d'une demi-gaussienne caractéristique des particules réfléchies sur la paroi de l'objet, dont la majeure partie n'interagit visiblement pas avec le flux incident. Les distributions à $Kn = 0,1$ ont une configuration intermédiaire et l'on distingue trois composantes. Dans ces conditions, la notion de température translationnelle n'est plus univoque.

Les grandeurs aérodynamiques globales de la sphère, à savoir les coefficients de trainée et de flux thermique au point d'arrêt, ont été calculées et comparées au modèle de corrélation le plus récent que l'on puisse trouver dans la littérature, afin d'évaluer la représentativité des fonctions de raccordement empiriques (« *bridging functions* ») utilisées pour estimer ces grandeurs dans le régime transitionnel. L'accord est apparu assez satisfaisant. Les lois empiriques décrivant la répartition angulaire du flux thermique autour de la sphère s'avèrent elles aussi fiables.

Nous avons enfin examiné l'influence de l'activité chimique sur les caractéristiques de l'écoulement et sur la valeur des coefficients aérodynamiques. Celle-ci se montre plutôt légère pour des nombres de Knudsen de l'ordre de 0,1, bien que l'effet des dissociations qui consomment une partie de l'énergie thermique du gaz et abaissent sa température soit patent. Elle est quasiment négligeable lorsque Kn est supérieur à 1, l'écoulement pouvant être considéré chimiquement figé. De ce fait, les éventuelles incertitudes sur le traitement des processus réactifs devraient avoir des répercussions limitées sur le plan pratique. On en conclut ainsi qu'une modélisation chimique conventionnelle est suffisante pour les applications aérothermodynamiques.

En aval du front de choc qui devance un objet entrant dans l'atmosphère, les collisions entre particules entraînent une redistribution de l'énergie d'agitation thermique entre les modes internes du gaz, ce qui cause un accroissement de la population des états électroniques excités des atomes et des molécules. Les particules excitées se désexcitent spontanément au cours du temps en émettant un rayonnement. La présence d'électrons dans le milieu donne également lieu à d'autres phénomènes radiatifs. Une partie de ce rayonnement atteint la surface du corps entrant et s'ajoute au flux convectif. Pour les entrées rapides, lorsque V_∞ est de l'ordre de 10 km/s dans l'air, cette contribution représente la majeure partie du flux thermique total. Il est donc essentiel d'être capable d'estimer avec une précision raisonnable son intensité et pour cela de simuler l'évolution de la distribution des états électroniques. Les processus chimiques et radiatif ayant tendance à déséquilibrer cette distribution, en particulier lorsque la densité

est faible, l'hypothèse d'une distribution de Boltzmann n'est pas convenable. Afin de calculer la population de chaque état excité, il est nécessaire de faire appel aux modèles collisionnels-radiatifs, qui traitent chaque état comme une pseudo-espèce chimique à part entière et décrivent tous les principaux processus d'excitation et de désexcitation, en plus des réactions chimiques. Cette stratégie a été mise en pratique à de multiples reprises en régime continu ; en revanche, très peu de travaux ont été consacrés au sujet de la modélisation de l'excitation électronique et du rayonnement en DSMC.

Bien que les vitesses considérées ici, en rapport avec l'étude de l'entrée atmosphérique des débris spatiaux, soient modérées et le flux radiatif vraisemblablement négligeable, la thèse se donnait pour objectif de développer une procédure permettant d'exploiter un modèle collisionnel-radiatif électronique en régime raréfié. Malheureusement, la mise en œuvre directe d'un tel mécanisme avec un algorithme DSMC conventionnel serait infructueuse étant donné les ressources de calcul accessibles à l'heure actuelle, car les pseudo-espèces représentant des états excités sont présentes à l'état de traces dans la couche de choc or la DSMC s'accorde mal aux disparités de concentration et aux événements rares, un inconvénient typique des méthodes Monte Carlo. Le problème se pose aussi lorsqu'on souhaite simuler les processus d'ionisation dans les couches de choc, la concentration électronique y étant généralement faible. Nous nous sommes donc tournés vers une approche indirecte de recouvrement, basée sur le principe du réacteur lagrangien. Le procédé consiste à simuler dans un premier temps l'écoulement au moyen d'un code DSMC, avec un modèle chimique simplifié comprenant les espèces majoritaires, puis à recalculer l'évolution thermochimique du gaz le long des lignes de courant ainsi obtenues, en simulant les processus chimiques impliquant les espèces excitées et les espèces chargées à l'aide du modèle collisionnel-radiatif complet, en tenant compte uniquement du transport advectif. Nous avons souligné l'importance des effets de diffusion de masse, responsables d'un flux de radicaux N, O et NO vers l'extérieur de la couche de choc. Ce flux négligé dans la formulation lagrangienne est réintroduit de manière approximative dans nos simulations pour ne pas fausser la concentration en espèces majoritaires.

La méthode a été appliquée à l'écoulement autour d'une sphère à $Kn = 0,01$ pour étudier les phénomènes d'excitation électronique, avec un modèle thermodynamique bi-température. La distribution des états atomiques accuse un fort déséquilibre dans toute la région chimiquement active. Les états excités apparaissent dans la partie amont du choc plutôt couplés au mode translationnel, puis, lorsque la concentration en électrons et la température du mode vibrationnel – électronique deviennent appréciables, se couplent avec ce dernier. Les états de plus basse énergie exhibent une certaine inertie par rapport aux niveaux supérieurs. Au voisinage du pic de densité électronique, la queue de la distribution est dépeuplée à cause des réactions d'ionisation directe. Les distributions moléculaires sont quant à elles très irrégulières.

Nous avons ensuite considéré le cas de la sonde RAM-C II, pour laquelle on dispose de mesures de densité électronique, afin d'analyser les mécanismes d'ionisation et vérifier la méthode employée. Le processus d'ionisation en aval du choc comprend deux phases. Dans un premier temps, les réactions d'ionisation associative résultant de la collision de deux partenaires ato-

miques forment des ions moléculaires, le plus abondant étant NO^+ , et donnent naissance aux premiers électrons. Lorsque la fraction molaire électronique atteint environ 10^{-5} s'amorce un phénomène d'avalanche par le biais des réactions d'ionisation par impact électronique de N et de O, qui entraîne un accroissement rapide de la quantité d'électrons (fraction molaire multipliée par mille environ). Cette phase n'a lieu que sur les lignes de courant traversant une portion assez forte du front de choc, c'est-à-dire celles qui sont le plus proche de l'axe de symétrie de l'écoulement.

La comparaison avec les données expérimentales indique que le degré d'ionisation du gaz est largement surestimé par les calculs lagrangiens. Le niveau d'excitation du mode électronique de N et de O, dont la température apparente est passablement élevée au regard de la température électronique, est tel que l'ionisation est fortement accélérée par le biais des états d'énergie les plus hauts et se trouve manifestement au cœur du problème. Ceci suggère que les constantes de vitesse d'excitation électronique (processus inélastiques ET et Ee) et d'ionisation par impact électronique du modèle collisionnel-radiatif utilisé sont excessifs. L'absence de transport diffusif dans les simulations lagrangiennes pourrait aussi contribuer à la surconcentration en électrons.

Travaux complémentaires à envisager

Les simulations cinétiques réalisées avec la méthode du réacteur lagrangien présentent un caractère quelque peu novateur en cela qu'on s'est efforcé d'étendre les possibilités d'analyse état-par-état électronique en régime d'écoulement transitionnel. Cette première incursion dans le domaine laisse plusieurs interrogations en suspens. Les points suivants méritent spécialement d'être approfondis.

Pour commencer, on ne peut que recommander d'améliorer le modèle physique mis en œuvre dans le réacteur lagrangien. Celui-ci gagnerait en réalisme si l'on remplaçait la description bi-température $T - T_v$ par une description $T - T_v - T_r$, afin de représenter correctement le déséquilibre entre les modes de rotation et de translation. De plus, il serait souhaitable d'adopter une modélisation plus fine des constantes de vitesse de réaction hors équilibre (multi-températures), notamment pour la dissociation : des modèles comme ceux de Marrone-Treanor ou de Macheret pourraient être substitués à celui de Park. Il faudrait enfin se pencher sur l'influence du déséquilibre translationnel sur les processus réactifs et comparer les taux d'avancement estimés à partir des constantes de vitesse multi-températures à ceux calculés avec une approche microscopique plus rigoureuse, basée sur les sections efficaces et tenant compte de la distribution des vitesses réelle.

Ensuite, il conviendrait d'élucider le rôle joué par la diffusion et déterminer à quel point la dynamique chimique de la couche de choc est affectée par la migration des espèces excitées, des ions et des électrons vers l'extérieur de la couche de choc et par la recombinaison à la paroi. Les répercussions sur le mécanisme d'ionisation devraient être considérées avec un soin particulier eu égard aux conclusions tirées de la comparaison des données de vol de la sonde RAM-C II aux résultats des simulations lagrangiennes. A cet effet, une technique de recouvrement plus

élaborée, basée sur une approche Navier-Stokes ou DSMC, pourrait être employée.

Pour finir, il apparaît indispensable de procéder à une réévaluation des données cinétiques du modèle collisionnel-radiatif présenté dans la thèse, en priorité celles relatives aux processus d'excitation électronique, notamment les processus ET par impact de lourd, et aux réactions d'ionisation par impact électronique, et s'efforcer de valider ces données.

Perspectives

Les pistes de travail évoquées à l'instant mettent en lumière trois problèmes clés déterminant en grande partie les futurs développements dans le domaine de la simulation détaillée des écoulements hypersoniques hors équilibre.

Le premier d'entre eux, qui est aussi crucial pour les approches collisionnelles-radiatives que pour les approches globales, est la disponibilité de données cinétiques état-par-état précises pour les multiples processus réactifs, inélastiques et radiatifs rencontrés dans les milieux hypersoniques. La description des couplages entre la relaxation des modes d'énergie interne du gaz et les processus chimiques et radiatifs dépend complètement des avancées théoriques et expérimentales au sujet de la quantification de la réactivité des atomes et des molécules selon leur niveau d'excitation électronique, vibrationnel et rotationnel.

L'élaboration de mécanismes état-par-état requiert naturellement des taux de réaction explicites pour toutes les configurations d'états des réactifs et des produits d'un processus chimique, sur une large plage de température, avec en outre un minimum de cohérence entre les différentes sources utilisées pour chaque transition. L'étude des écoulements raréfiés est plus exigeante encore puisqu'il est nécessaire, pour être en mesure de décrire correctement les processus collisionnels en situation de déséquilibre translationnel, de disposer d'informations microscopiques, c'est-à-dire de sections efficaces fonction de la vitesse de collision. Or l'obtention de celles-ci est expérimentalement parlant une tâche très délicate, surtout pour les interactions entre particules neutres, majoritaires dans les écoulements d'entrée atmosphérique. Il est donc essentiel de poursuivre les efforts entrepris dans l'étude des collisions moléculaires afin de mieux cerner le rôle joué par chacun des modes internes, modéliser leur influence sur les taux et même constituer des jeux de données détaillées. Ce travail relève principalement de disciplines fondamentales comme la physique moléculaire et la chimie quantique et suppose des connaissances de pointe, en particulier quand il s'agit des processus électroniques, pour lesquels une analogie classique n'est pas concevable.

La question suivante, qui est plus directement du ressort de l'aérothermodynamicien, est celle de l'estimation des incertitudes liées aux modèles physico-chimiques, du calibrage et de la validation de ceux-ci.

Il ne fait pas de doute que malgré les progrès qui pourront être faits dans la connaissance des processus élémentaires collisionnels, une majorité d'entre eux resteront mal caractérisés et les modèles chimiques devront continuer à se reposer pour un long moment sur des modèles

théoriques approximatifs et sur des données expérimentales entachées de larges incertitudes. Ceci fait de la validation un processus d'autant plus important. Il y a pourtant, de fait, une certaine asymétrie dans le développement des mécanismes chimiques détaillés, une disparité entre le niveau de raffinement de ces mécanismes et le degré de fiabilité des données cinétiques associées aux réactions décrites.

Les ingrédients premiers de la démarche de validation sont bien entendu les données expérimentales, obtenues en laboratoire au moyen de tubes à choc ou collectées au cours de vols hypersoniques en conditions réelles. Des propriétés purement aérodynamiques comme la distance entre l'onde de choc détachée et l'objet générant celle-ci peuvent être mis à profit pour vérifier la modélisation des phénomènes chimiques ayant un impact significatif sur l'écoulement, c'est-à-dire principalement ceux de dissociation (Gimelshein et al. [141]). Cette approche reste néanmoins très superficielle. La mesure de la densité électronique au sein d'une couche de choc ionisée apporte des informations spécifiques et permet d'examiner bien plus en profondeur certains mécanismes physiques, comme on a pu le voir avec le cas de la sonde RAM-C. Cependant, l'outil le plus puissant est sans doute la spectroscopie. La signature radiative du gaz en aval d'une onde de choc est en effet sensible à la fois à la concentration des différentes espèces chimiques et à l'état d'excitation des modes d'énergie internes. Il est possible en laboratoire d'observer l'évolution spatiale de ces paramètres et de déterminer la structure du choc, ce qui fournit de précieux renseignements sur la relaxation thermochimique. Cette technique est en outre relativement aisée à mettre en œuvre, au sol ou en vol. Wysong et al. [359] et Sebastião et al. [315] se sont ainsi appuyés sur des profils de température vibrationnelle obtenus en tube à choc avec de l'oxygène pur à Mach 9 et Mach 13 par Ibraguimova et al. [176] pour évaluer différentes combinaisons de modèles DSMC de relaxation vibrationnelle et de dissociation. Il y a peu, Gimelshein et Wysong [144] ont aussi utilisé des mesures de rayonnement ultraviolet et infrarouge de NO provenant de diverses sources afin de comparer plusieurs modèles DSMC pour les processus de relaxation VT et VV, de dissociation et échange dans l'air. Le rayonnement de NO a pour ce faire été simulé de manière découplée à l'aide d'un code dédié, en partant de l'hypothèse que la température électronique est égale à la température translationnelle. Les auteurs montrent que les profils de luminance en aval du choc dépendent nettement de la vitesse de la première réaction de Zeldovich, que les écarts entre les modèles de dissociation sont minimes pour les faibles nombres de Mach ($V \approx 4$ km/s) mais bien visibles dans les écoulements plus rapides ($V \approx 7$ km/s), tandis que les résultats sont peu affectés par le mode de représentation des processus VT, VV et de réassociation.

On voit que le perfectionnement de certaines parties du modèle chimique peut se révéler d'un intérêt secondaire selon les conditions d'écoulement. Dans les exemples cités, l'influence des différents modèles sur les quantités observées peut facilement être perçue, car l'évolution thermochimique du gaz est gouvernée par un nombre limité de processus. Les mécanismes chimiques état-par-état sont au contraire extrêmement complexes ; ils comprennent des milliers voire des millions de processus et il est impensable de prétendre valider chacun d'entre eux. La seule issue viable consiste alors à identifier les processus physiques essentiels et les facteurs

d'incertitude qui se reflètent le plus sur l'écoulement, de manière à savoir sur quel phénomène physique mettre l'accent et quels modèles ajuster en priorité. Ces informations sont aussi très utiles pour la réduction des mécanismes cinétiques. Par ailleurs, il est primordial lorsqu'on considère une expérience donnée d'être en mesure de déterminer quels sont les processus ayant une influence significative sur les grandeurs mesurables de l'écoulement, donc ce qui est effectivement susceptible d'être validé dans les conditions étudiées. Réciproquement, être capable de prévoir les phénomènes prépondérants en fonction des conditions permet de guider la conception d'expériences destinées à la validation de modèles concernant un processus précis.

Les techniques d'analyse de sensibilité sont l'instrument indiqué pour parvenir à accomplir ces tâches de façon méthodique et efficace avec des modèles chimiques qui comportent un nombre conséquent de degrés de liberté. On trouve encore peu d'exemples appliquant celles-ci aux écoulements raréfiés. Deux études de sensibilité focalisées sur les constantes de vitesse ont été menées par Strand et Goldstein [324] et plus récemment par Higdon *et al.* [166] sur des configurations de choc dans l'air, sur la base de simulations DSMC. Dans cette dernière, les auteurs considèrent une onde de choc avec $V_\infty = 10 \text{ km/s}$, avec pour but d'évaluer le poids relatif des différentes réactions chimiques dans un mécanisme à onze espèces complet incluant les réactions de dissociation de N₂, O₂ et NO par impact de neutre, d'ion et d'électron, les réactions d'ionisation associative, l'ionisation par impact électronique de N et O, ainsi que des réactions d'échange. Les auteurs adoptent un protocole global et probabiliste (Monte Carlo). Les calculs indiquent qu'au niveau du choc, la température de translation et la concentration en espèces atomiques sont sensibles aux réactions de dissociation, alors que la densité électronique est influencée par les réactions d'ionisation associative, des résultats conformes à l'intuition et attendus. Un peu plus en aval, on découvre que le processus auquel la totalité des variables d'intérêt (température, densité électronique, concentration des atomes) se montrent le plus sensibles est la réaction d'échange $\text{N} + \text{NO}^+ \rightleftharpoons \text{N}^+ + \text{NO}$, ce qui n'est pas évident *a priori*. Cette réaction constitue en fait la voie privilégiée de destruction des ions NO⁺ et met ainsi un frein à la recombinaison dissociative $\text{NO}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{N} + \text{O}$, réaction dont le taux est élevé et qui représente l'un des principaux facteurs limitant la concentration électronique en aval du choc. Il serait intéressant d'appliquer de la même façon aux modèles état-par-état une méthode d'analyse de sensibilité *ad hoc*, de sorte à orienter les travaux de développement et de validation vers les processus les plus critiques.

Il semble enfin important d'insister sur le fait qu'un jeu de paramètres chimiques (constante de vitesse de réaction, etc.) est indissociable d'un mécanisme réactionnel donné. En particulier, les données relatives à un processus chimique global ne devraient jamais être employées dans un mécanisme état-par-état. La raison en est que les processus élémentaires qui sous-tendent une transformation ne sont pas nécessairement connus ou pris en compte de manière exhaustive dans un mécanisme. Les simulations présentées dans ce mémoire illustrent bien le rôle que peuvent jouer des processus intermédiaires : dans le cas de l'ionisation, les réactions d'excitation électronique établissent un véritable court-circuit qui influence fortement la distribution électronique. L'emploi pour d'autres réactions de constantes de vitesse mesurées dans des conditions

différentes avec une distribution électronique distincte n'est alors pas convenable.

Il est par conséquent crucial dans le processus de validation de considérer le mécanisme dans son entièreté. Un sous-ensemble de réactions tiré d'un modèle validé ne devrait pas être incorporé à un nouveau mécanisme si l'on ne peut s'assurer de l'absence d'interaction avec les autres processus. De même, les données cinétiques d'origine expérimentale doivent être remises en contexte et les chemins réactionnels implicites clairement identifiés avant qu'elle puissent être exploitées.

La troisième et dernière problématique que nous évoquerons ici intéresse spécifiquement le domaine des écoulements raréfiés. Il s'agit du traitement des processus rares et des espèces traces avec la méthode DSMC. Les avancées sur ce point conditionnent en effet le couplage de modèles chimiques état-par-état avec des codes DSMC et la réalisation des simulations détaillées en situation de déséquilibre translationnel. Le recours à une méthode de recouvrement comme celle employée dans nos travaux constitue une solution détournée acceptable uniquement si les processus considérés exercent une influence minime sur l'écoulement. Une approche directe est par exemple indispensable pour étudier avec un modèle état-par-état l'interaction vibration – dissociation qui est l'un des phénomènes prépondérants dans la couche de choc. Actuellement, l'association d'une technique de pondération et d'un traitement fractionnaire des collisions, dans laquelle chaque particule simulée est associée à de multiples produits de collision, paraît être la seule piste permettant d'envisager une forme de couplage approximatif.

Pour conclure, à l'avenir les modèles chimiques collisionnels-radiatifs resteront selon toute probabilité essentiellement des outils de recherche fondamentale et même en tant que tel, leur horizon d'application demeurera restreint à moins qu'une attention particulière soit consacrée d'une part à l'accroissement de leur précision et du degré de confiance envers les données cinétiques utilisées et d'autre part à la maîtrise de leur coût de mise en œuvre, notamment en environnement raréfié.

Annexe A

Nombre maximal de cellules dans SPARTA.

La table suivante indique le nombre maximal de cellules du maillage de fond (niveau 1 de l'octree) en fonction de la profondeur de l'octree (c'est-à-dire du niveau maximal L_{\max}) ; cf. l'équation (3.1).

L_{\max}	$N_{\text{cells } 1}^{\max}$ (32 bit)		$N_{\text{cells } 1}^{\max}$ (64 bit)	
	2D	3D	2D	3D
1	2 147 483 647	2 147 483 647	9×10^{18}	9×10^{18}
2	268 435 455	134 217 727	1×10^{18}	5×10^{17}
3	33 554 431	8 388 607	1×10^{17}	3×10^{16}
4	4 194 303	524 287	1×10^{16}	2×10^{15}
5	524 287	32 767	2×10^{15}	1×10^{14}
6	65 535	2 047	2×10^{14}	8×10^{12}
7	8 191	127	3×10^{13}	549 755 813 887
8	1 023	7	4×10^{12}	34 359 738 367
9	127	-	549 755 813 887	2 147 483 647
10	15	-	68 719 476 735	134 217 727
11	1	-	8 589 934 591	8 388 607
12	-	-	1 073 741 823	524 287
13	-	-	134 217 727	32 767
14	-	-	16 777 215	2 047
15	-	-	2 097 151	127
16	-	-	262 143	7
17	-	-	32 767	-
18	-	-	4 095	-
19	-	-	511	-
20	-	-	63	-
21	-	-	7	-

Annexe B

Niveaux électroniques de N et O.

L'énergie et la dégénérescence des niveaux groupés figurant dans le modèle état-par-état électronique sont données dans les tables suivantes.

TABLE B.1 – Niveaux électroniques de N.

Niveau	E_{el} (eV)	g
1 (${}^4S_{3/2}^o$)	0,000000	4
2 (${}^2D_{5/2}^o$)	2,383530	6
3 (${}^2D_{3/2}^o$)	2,384610	4
4 (${}^2P_{1/2}^o$)	3,575570	2
5 (${}^2P_{3/2}^o$)	3,575618	4
6	10,332297	12
7	10,686544	6
8	10,927031	12
9	11,602633	2
10	11,758386	20
11	11,841713	12
12	11,995575	4
13	12,005824	10
14	12,124905	6
15	12,356714	10
16	12,856402	12
17	12,918661	6
18	12,972259	6
19	12,983573	28
20	12,999348	12
21	12,999858	14
22	13,019245	20
23	13,034977	10
24	13,201565	2

TABLE B.1 – Niveaux électroniques de N (suite).

25	13, 244405	20
26	13, 268040	12
27	13, 294203	10
28	13, 321559	4
29	13, 342561	6
30	13, 623906	12
31	13, 648320	6
32	13, 666588	6
33	13, 669539	28
34	13, 677428	12
35	13, 679155	14
36	13, 687777	20
37	13, 692976	126
38	13, 695413	10
39	13, 704634	10
40	13, 726695	14
41	13, 769797	2
42	13, 788092	6
43	13, 788647	20
44	13, 799922	12
45	13, 824408	4
46	13, 871921	10
47	13, 924815	6
48	13, 965350	12
49	13, 980779	12
50	13, 986290	28
51	13, 989957	12
52	13, 992547	14
53	13, 999041	20
54	13, 999880	114
55	14, 002565	10
56	14, 052803	14
57	14, 057498	10
58	14, 146773	12
59	14, 155868	12
60	14, 157012	28
61	14, 159497	12
62	14, 162473	14
63	14, 166583	126

TABLE B.1 – Niveaux électroniques de N (suite).

64	14, 168113	20
65	14, 169770	10
66	14, 201840	8
67	14, 257128	22
68	14, 258707	12
69	14, 259796	28
70	14, 264499	14
71	14, 269884	20
72	14, 271042	10
73	14, 321187	12
74	14, 323693	12
75	14, 327450	24
76	14, 330763	14
77	14, 334800	12
78	14, 334918	10
79	14, 335920	20
80	14, 365500	12
81	14, 368200	20
82	14, 370000	14
83	14, 370755	12
84	14, 380180	10
85	14, 389250	24
86	14, 398400	12
87	14, 401900	14
88	14, 402500	20
89	14, 412000	10
90	14, 416704	2
91	14, 417550	24
92	14, 422850	12
93	14, 426700	14
94	14, 427700	20
95	14, 436200	10
96	14, 442250	12
97	14, 445500	24
98	14, 459700	10

TABLE B.2 – Niveaux électroniques de O.

Niveau	E_{el} (eV)	g
1 (3P_2)	0,000000	5
2 (3P_1)	0,019622	3
3 (3P_0)	0,028142	1
4 (1D_2)	1,967364	5
5 (1S_0)	4,189746	1
6	9,146091	5
7	9,521364	3
8	10,740638	15
9	10,988841	9
10	11,837606	5
11	11,930385	3
12	12,078633	25
13	12,087030	15
14	12,286098	15
15	12,358875	9
16	12,540189	15
17	12,660857	5
18	12,697469	3
19	12,728469	5
20	12,753704	25
21	12,759018	15
22	12,766436	35
23	12,766447	21
24	12,848020	15
25	12,878241	9
26	13,020734	5
27	13,038827	3
28	13,066122	25
29	13,069051	15
30	13,073098	35
31	13,073108	21
32	13,116125	15
33	13,131418	9
34	13,209940	5
35	13,220179	3
36	13,235494	25
37	13,237272	15
38	13,239672	35

TABLE B.2 – Niveaux électroniques de O (suite).

39	13, 239677	21
40	13, 240012	45
41	13, 240012	27
42	13, 321611	5
43	13, 327957	3
44	13, 337412	25
45	13, 338564	15
46	13, 340097	35
47	13, 340098	21
48	13, 392947	5
49	13, 397236	3
50	13, 403445	25
51	13, 404430	15
52	13, 441370	5
53	13, 444390	3
54	13, 448594	25
55	13, 449400	15
56	13, 477760	3
57	13, 480991	25
58	13, 481560	15
59	13, 511930	6
60	13, 514310	30
61	13, 541405	6
62	13, 543135	30
63	13, 566883	12
64	13, 567389	60
65	13, 591331	135
66	13, 591339	27
67	13, 601690	9
68	13, 601690	45

Bibliographie

- [1] Mutation++ library website. <https://github.com/mutationpp/Mutationpp>.
- [2] Phys4entry project website. <https://users.ba.cnr.it/imip/cscpal38/phys4entry/>.
- [3] SPARTA website. <http://sparta.sandia.gov>.
- [4] NIST Atomic Spectra Database (version 5.8). <https://physics.nist.gov/asd>, 2020.
- [5] I. V. Adamovich. Three-dimensional analytic model of vibrational energy transfer in molecule–molecule collisions. *AIAA Journal*, 39(10), 2001.
- [6] I. V. Adamovich, S. O. Macheret, J. W. Rich, and C. E. Treanor. Vibrational energy transfer rates using a forced harmonic oscillator model. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 12(1), 1998.
- [7] I. V. Adamovich and J. W. Rich. Three-dimensional nonperturbative analytic model of vibrational energy transfer in atom–molecule collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 109, 1998.
- [8] T. C. Adamson and A. F. Messiter. Analysis of two-dimensional interactions between shock waves and boundary layers. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 12, 1980.
- [9] R. K. Agarwal, KY. Yun, and R. Balakrishnan. Beyond Navier–Stokes : Burnett equations for flows in the continuum–transition regime. *Physics of Fluids*, 13(10), 2001.
- [10] N. D. Akey. Overview of RAM reentry measurements program. In *The Entry Plasma Sheath and Its Effects on Space Vehicle Electromagnetic Systems, Volume 1*. NASA, 1970.
- [11] A. J. Amar, B. Oliver, B. Kirk, G. Salazar, and J. Droba. Overview of the CHarring Ablator Response (CHAR) code. In *46th AIAA Thermophysics Conference*, 2016.
- [12] J. D. Anderson. An engineering survey of radiating shock layers. *AIAA Journal*, 7(9), 1969.
- [13] J. D. Anderson. *Hypersonic and High Temperature Gas Dynamics*. McGraw-Hill, 1989.
- [14] N. Andric, D. W. Meyer, and P. Jenny. Data-based modeling of gas-surface interaction in rarefied gas flow simulations. *Physics of Fluids*, 31(6), 2019.
- [15] D. A. Andrienko and I. D. Boyd. Rovibrational energy transfer and dissociation in O₂ – O collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 144, 2016.
- [16] D. A. Andrienko and I. D. Boyd. Thermal relaxation of molecular oxygen in collisions with nitrogen atoms. *The Journal of Chemical Physics*, 145, 2016.

- [17] D. A. Andrienko and I. D. Boyd. State-resolved O₂ – N₂ kinetic model at hypersonic temperatures. In *55th AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 2017.
- [18] D. A. Andrienko and I. D. Boyd. State-specific dissociation in O₂ – O₂ collisions by quasiclassical trajectory method. *Chemical Physics*, 491, 2017.
- [19] D. A. Andrienko and I. D. Boyd. Dissociation of oxygen and nitrogen in a bimolecular reaction at hypersonic temperatures. In *2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 2018.
- [20] D. A. Andrienko and I. D. Boyd. Vibrational energy transfer and dissociation in O₂ – N₂ collisions at hyperthermal temperatures. *The Journal of Chemical Physics*, 148(8), 2018.
- [21] J. Annaloro and A. Bultel. Vibrational and electronic collisional-radiative model in air for Earth entry problems. *Physics of Plasmas*, 21, 2014.
- [22] J. Annaloro and A. Bultel. Vibrational and electronic collisional-radiative model in CO₂ – N₂ – Ar mixtures for Mars entry problems. *Physics of Plasmas*, 26, 2019.
- [23] J. Annaloro, V. Morel, A. Bultel, and P. Omaly. Global rate coefficients for ionization and recombination of carbon, nitrogen, oxygen, and argon. *Physics of Plasmas*, 19, 2012.
- [24] J. Annaloro, P. Teulet, A. Bultel, Y. Cressault, and A. Gleizes. Non-uniqueness of the multi-temperature law of mass action. application to 2T plasma composition calculation by means of a collisional-radiative model. *European Physical Journal D : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 71(12), 2017.
- [25] I. Armenise. Excitation of the lowest CO₂ vibrational states by electrons in hypersonic boundary layers. *Chemical Physics*, 491, 2017.
- [26] I. Armenise, M. Capitelli, G. Colonna, and C. Gorse. Nonequilibrium vibrational kinetics in the boundary layer of re-entering bodies. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 10(3), 1996.
- [27] I. Armenise and F. Esposito. N₂, O₂, NO state-to-state vibrational kinetics in hypersonic boundary layers : The problem of rescaling rate coefficients to uniform vibrational ladders. *Chemical Physics*, 446, 2015.
- [28] I. Armenise and E. V. Kustova. State-to-state models for CO₂ molecules : From the theory to an application to hypersonic boundary layers. *Chemical Physics*, 415, 2013.
- [29] I. Armenise and E. V. Kustova. Effect of asymmetric mode on CO₂ state-to-state vibrational-chemical kinetics. *The Journal of Physical Chemistry A*, 122, 2018.
- [30] I. V. Arsentiev, B. I. Loukhovitski, and A. M. Starik. Application of state-to-state approach in estimation of thermally nonequilibrium reaction rate constants in mode approximation. *Chemical Physics*, 398, 2012.
- [31] J. F. Babb and A. Dalgarno. Radiative association and inverse predissociation of oxygen atoms. *Physical Review A*, 51(4), 1995.
- [32] F. Bariselli, E. Torres, and T. E. Magin. State-specific catalytic recombination boundary condition for DSMC methods in aerospace applications. In *30th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, 2016.

- [33] T. J. Bartel, T. M. Sterk, J. L. Payne, and B. Preppernau. DSMC simulation of nozzle expansion flow fields. In AIAA, editor, *6th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 1994.
- [34] D. R. Bates, A. E. Kingston, and R. W. P. McWhirter. Recombination between electrons and atomic ions. I. Optically thin plasmas. *Proceedings of the Royal Society of London A*, 267, 1962.
- [35] J. D. Bender, P. Valentini, I. Nompelis, Y. Paukku, Z. Varga, D. G. Truhlar, T. Schwartzenzuber, and G. V. Candler. An improved potential energy surface and multi-temperature quasiclassical trajectory calculations of $\text{N}_2 + \text{N}_2$ dissociation reactions. *The Journal of Chemical Physics*, 143(5), 2015.
- [36] F. Bergemann and I. D. Boyd. *Rarefied Gas Dynamics : Experimental Techniques and Physical Systems*, chapter New Discrete Vibrational Energy Model for the Direct Simulation Monte Carlo Method, pages 174–183. AIAA, 1994.
- [37] J. J. Bertin and R. M. Cummings. Critical hypersonic aerothermodynamic phenomena. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 38, 2006.
- [38] G. A. Bird. Approach to translational equilibrium in a rigid sphere gas. *Physics of Fluids*, 6(10), 1963.
- [39] G. A. Bird. Aspects of the structure of strong shock waves. *Physics of Fluids*, 13(5), 1970.
- [40] G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics*. Oxford University Press, 1976.
- [41] G. A. Bird. *Rarefied Gas Dynamics*, chapter Monte-Carlo Simulation in an Engineering Context, pages 239–255. Progress in Astronautics and Aeronautics. AIAA, 1981.
- [42] G. A. Bird. Computation of electron density in high altitude re-entry flows. In *AIAA 20th Fluid Dynamics, Plasma Dynamics and Lasers Conference*, 1989.
- [43] G. A. Bird. *Rarefied Gas Dynamics : Theoretical and Computational Techniques*, chapter Perception of Numerical Methods in Rarefied Gasdynamics, pages 211–226. American Institute of Aeronautics and Astronautics, 1989.
- [44] G. A. Bird. *Molecular Gas Dynamics And The Direct Simulation Of Gas Flows*. Oxford University Press, 1994.
- [45] G. A. Bird. Recent advances and current challenges for DSMC. *Computers & Mathematics with Applications*, 35, 1998.
- [46] G. A. Bird. The DS2V/3V program suite for DSMC calculations. In *AIP Conference Proceedings*, volume 762. American Institute of Physics, 2005.
- [47] G. A. Bird. The Q-K model for gas-phase chemical reaction rates. *Physics of Fluids*, 23(10), 2011.
- [48] G. A. Bird. Setting the post-reaction internal energies in direct simulation Monte Carlo chemistry simulations. *Physics of Fluids*, 24(12), 2012.

- [49] G. A. Bird, M. A. Gallis, J. R. Torczynski, and D. J. Rader. Accuracy and efficiency of the sophisticated direct simulation Monte Carlo algorithm for simulating noncontinuum gas flows. *Physics of Fluids*, 21(1), 2009.
- [50] S. Boccelli, F. Bariselli, B. Dias, and T. E. Magin. Lagrangian diffusive reactor for detailed thermochemical computations of plasma flows. *Plasma Sources Science and Technology*, 28, 2019.
- [51] Y. A. Bondar, A. A. Shevyrin, Y. S. Chen, A. N. Shumakova, A. V. Kashkovsky, and M. S. Ivanov. Direct Monte Carlo simulation of high-temperature chemical reactions in air. *Thermophysics and Aeromechanics*, 20(5), 2013.
- [52] C. Borgnakke and P. S. Larsen. Statistical collision model for Monte Carlo simulation of polyatomic gas mixture. *Journal of Computational Physics*, 18, 1975.
- [53] D. Bose and G. V. Candler. Thermal rate constants of the $\text{N}_2 + \text{O} \rightarrow \text{NO} + \text{N}$ reaction using ab initio $^3a''$ and $^3a'$ potential energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 104(8), 1996.
- [54] D. Bose and G. V. Candler. Simulation of hypersonic flows using a detailed nitric oxide formation model. *Physics of Fluids*, 9, 1997.
- [55] D. Bose and G. V. Candler. Thermal rate constants of the $\text{O}_2 + \text{N} \rightarrow \text{NO} + \text{O}$ reaction based on the $^2a'$ and $^4a'$ potential-energy surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 107(16), 1997.
- [56] D. Bose and G. V. Candler. Advanced model of nitric oxide formation in hypersonic flows. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 12(2), 1998.
- [57] A. Bourdon, J. Annaloro, A. Bultel, M. Capitelli, G. Colonna, A. Guy, T.E. Magin, A. Munafó, M.Y. Perrin, and L.D. Pietanza. Reduction of state-to-state to macroscopic models for hypersonics. *The Open Plasma Physics Journal*, 7 :60–75, 2014.
- [58] A. Bourdon, Y. Térésiak, and P. Vervisch. Ionization and recombination rates of atomic oxygen in high-temperature air plasma flows. *Physical Review E*, 57(4), 1998.
- [59] A. Bourdon and P. Vervisch. Three-body recombination rate of atomic nitrogen in low-pressure plasma flows. *Physical Review E*, 54(2), 1996.
- [60] A. Bourdon and P. Vervisch. Electron-vibration energy exchange models in nitrogen plasma flows. *Physical Review E*, 55(4), 1997.
- [61] I. D. Boyd. Analysis of rotational nonequilibrium in standing shock waves of nitrogen. *AIAA Journal*, 28(11), 1990.
- [62] I. D. Boyd. Rotational – translational energy transfer in rarefied nonequilibrium flows. *Physics of Fluids A*, 2(3), 1990.
- [63] I. D. Boyd. Rotational and vibrational nonequilibrium effects in rarefied hypersonic flow. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 4(4), 1990.
- [64] I. D. Boyd. Analysis of vibrational-translational energy transfer using the direct simulation Monte Carlo method. *Physics of Fluids A*, 3(7), 1991.

- [65] I. D. Boyd. Analysis of vibration-dissociation-recombination processes behind strong shock waves of nitrogen. *Physics of Fluids*, 4, 1992.
- [66] I. D. Boyd. Relaxation of discrete rotational energy distributions using a Monte Carlo method. *Physics of Fluids*, 5, 1993.
- [67] I. D. Boyd. Conservative species weighting scheme for the Direct Simulation Monte Carlo method. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 10(4), 1996.
- [68] I. D. Boyd. A threshold line dissociation model for the direct simulation Monte Carlo method. *Physics of Fluids*, 8(5), 1996.
- [69] I. D. Boyd. Monte Carlo simulation of nonequilibrium flow in a low-power hydrogen arcjet. *Physics of Fluids*, 9(10), 1997.
- [70] I. D. Boyd. Modeling backward chemical rate processes in the direct simulation Monte Carlo method. *Physics of Fluids*, 19, 2007.
- [71] I. D. Boyd. Modeling of associative ionization reactions in hypersonic rarefied flows. *Physics of Fluids*, 19, 2007.
- [72] I. D. Boyd, D. Bose, and G. V. Candler. Monte Carlo modeling of nitric oxide formation based on quasi-classical trajectory calculations. *Physics of Fluids*, 9, 1997.
- [73] I. D. Boyd, G. V. Candler, and D. A. Levin. Dissociation modeling in low density hypersonic flows of air. *Physics of Fluids*, 7, 1995.
- [74] I. D. Boyd, G. Chen, and G. V. Candler. Predicting failure of the continuum fluid equations in transitional hypersonic flows. *Physics of Fluids*, 7(1), 1995.
- [75] I. D. Boyd and P. Jenniskens. Modeling of Stardust entry at high altitude, part 2 : Radiation analysis. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 47(6), 2010.
- [76] I. D. Boyd and E. Josyula. State resolved vibrational relaxation modeling for strongly nonequilibrium flows. *Physics of Fluids*, 23(5), 2011.
- [77] I. D. Boyd and E. Josyula. Resolution of the vibrational energy distribution function using a Direct Simulation Monte Carlo-master equation approach. *Physics of Fluids*, 28, 2016.
- [78] I. D. Boyd, K. A. Trumble, and M. J. Wright. Modeling of Stardust entry at high altitude, part 1 : Flowfield analysis. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 47(5), 2010.
- [79] D. Bruno, M. Capitelli, F. Esposito, S. Longo, and P. Minelli. Direct simulation of non-equilibrium kinetics under shock conditions in nitrogen. *Chemical Physics Letters*, 360, 2002.
- [80] D. Bruno, M. Capitelli, and S. Longo. DSMC modelling of vibrational and chemical kinetics for a reacting gas mixture. *Chemical Physics Letters*, 289, 1998.
- [81] A. Bultel and J. Annaloro. Elaboration of collisional–radiative models for flows related to planetary entries into the Earth and Mars atmospheres. *Plasma Sources Science and Technology*, 22, 2013.

- [82] A. Bultel, B. G. Chéron, A. Bourdon, O. Motapon, and I. F. Schneider. Collisional-radiative model in air for earth re-entry problems. *Physics of Plasmas*, 13, 2006.
- [83] J. M. Burt, E. Josyula, and I. D. Boyd. A novel cartesian implementation of the Direct Simulation Monte Carlo method. In *49th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. AIAA, 2011.
- [84] G. V. Candler. Rate effects in hypersonic flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 51, 2019.
- [85] G. V. Candler and R. W. MacCormack. Computation of weakly ionized hypersonic flows in thermochemical nonequilibrium. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 5(3), 1991.
- [86] G. V. Candler, J. Olejniczak, and B. Harrold. Detailed simulation of nitrogen dissociation in stagnation regions. *Physics of Fluids*, 9(7), 1997.
- [87] G. V. Candler, P. K. Subbareddy, and J. M. Brock. Advances in computational fluid dynamics methods for hypersonic flows. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 52(1), 2015.
- [88] M. Capitelli, I. Armenise, and C. Gorse. State-to-state approach in the kinetics of air components under re-entry conditions. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 11(4), 1997.
- [89] M. Capitelli, G. Colonna, D. Giordano, L. Maraffa, A. Casavola, P. Minelli, D. Pagano, L. D. Pietanza, and F. Taccogna. Tables of internal partition functions and thermodynamic properties of high-temperature Mars-atmosphere species from 50K to 50000K. Technical Report ESA-STR-246, European Space Agency, 2005.
- [90] M. Capitelli, F. Esposito, E. V. Kustova, and E. A. Nagnibeda. Rate coefficients for the reaction $\text{N}_2(\text{i}) + \text{N} = 3\text{N}$: a comparison of trajectory calculations and the Treanor–Marrone model. *Chemical Physics Letters*, 330, 2000.
- [91] M. Capitelli, C. M. Ferreira, B. F. Gordiets, and A. I. Osipov. *Plasma kinetics in atmospheric gases*. Springer-Verlag, 2000.
- [92] A. B. Carlson and H. A. Hassan. Direct simulation of re-entry flows with ionization. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 6(3), 1992.
- [93] R. Celiberto, I. Armenise, M. Cacciatore, M. Capitelli, F. Esposito, P. Gamallo, R. K. Janev, A. Laganà, V. Laporta, A. Laricchiuta, A. Lombardi, M. Rutigliano, R. Sayós, J. Tennyson, and J. M. Wadehra. Atomic and molecular data for spacecraft re-entry plasmas. *Plasma Sources Science and Technology*, 25(3), 2016.
- [94] R. Celiberto, R. K. Janev, V. Laporta, A. Laricchiuta, Z. J. Mezei, I. F. Schneider, J. T., and J. M. Wadehra. *Hypersonic Meteoroid Entry Physics*, chapter Electron–molecule processes. IOP Publishing, 2019.
- [95] C. Cercignani. *Mathematical Methods in Kinetic Theory*. Plenum Press, 1969.
- [96] C. Cercignani and M. Lampis. Kinetic models for gas-surface interactions. *Transport Theory and Statistical Physics*, 1(2), 1971.

- [97] S. Chapman and T. G. Cowling. *The Mathematical Theory of Non-Uniform Gases*. Cambridge University Press, 3 edition, 1970.
- [98] R. S. Chaudhry, J. D. Bender, T. E. Schwartzenruber, and G. V. Candler. Quasiclassical trajectory analysis of nitrogen for high-temperature chemical kinetics. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 32(4), 2018.
- [99] R. S. Chaudhry, M. S. Grover, J. D. Bender, T. E. Schwartzenruber, and G. V. Candler. Quasiclassical trajectory analysis of oxygen dissociation via O₂, O, and N₂. In *2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 2018.
- [100] G. Chen and I. D. Boyd. Statistical error analysis for the Direct Simulation Monte Carlo technique. *Journal of Computational Physics*, 126, 1996.
- [101] I. Choquet. Thermal nonequilibrium modeling using the direct simulation Monte Carlo method : Application to rotational energy. *Physics of Fluids*, 6(12), 1994.
- [102] I. Choquet. Vibrational nonequilibrium modeling using direct simulation part 1 : Continuous internal energy. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 9(3), 1995.
- [103] I. Choquet. A new approach to model and simulate numerically surface chemistry in rarefied flows. *Physics of Fluids*, 11(6), 1999.
- [104] L. G. Christophorou and J. K. Olthoff. Electron interactions with excited atoms and molecules. In *Advances In Atomic, Molecular, and Optical Physics*, volume 44, pages 155–293. Academic Press, 2001.
- [105] P. Clarke, P. Varghese, and D. Goldstein. A low noise discrete velocity method for the Boltzmann equation with quantized rotational and vibrational energy. *Journal of Computational Physics*, 352, 2018.
- [106] G. Colonna and M. Capitelli. Electron and vibrational kinetics in the boundary layer of hypersonic flow. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 10(2), 1996.
- [107] G. Colonna, L. D. Pietanza, and G. D'Ammando. Self-consistent collisional-radiative model for hydrogen atoms : Atom–atom interaction and radiation transport. *Chemical Physics*, 398, 2012.
- [108] B. Z. Cybyk, E. S. Oran, J. P. Boris, and J. D. Anderson. Combining the Monotonic Lagrangian Grid with a Direct Simulation Monte Carlo model. *Journal of Computational Physics*, 122, 1995.
- [109] P. J. Dagdigian. State-resolved collision-induced electronic transitions. *Annual Review of Physical Chemistry*, 48, 1997.
- [110] T. R. Deschenes, M. Braunstein, and I. D. Boyd. Comparison of vibrational relaxation modeling for strongly non-equilibrium flows. In *52nd Aerospace Sciences Meeting*. AIAA, 2014.
- [111] M. Destriau, G. Dorthe, and R. Ben-Aïm. *Cinétique et dynamique chimiques*. Editions Technip, 1981.

- [112] S. Dietrich and I. D. Boyd. Scalar and parallel optimized implementation of the Direct Simulation Monte Carlo method. *Journal of Computational Physics*, 126, 1996.
- [113] A. S. Dikalyuk and S. T. Surzhikov. Numerical investigation of a model of nonequilibrium radiation behind a shock front in the martian atmosphere. *Fluid Dynamics*, 48, 2013.
- [114] G. Dimarco and L. Pareschi. Numerical methods for kinetic equations. *Acta Numerica*, 23, 2014.
- [115] H. D. Drawin. Collision and transport cross-sections. Technical Report EUR-CEA-FC-383, EURATOM-CEA, 1966. Revised 1967.
- [116] M. G. Dunn and S.-W. Kang. Theoretical and experimental studies of reentry plasmas. Technical Report NASA CR-2232, NASA, 1973.
- [117] J. Eggers and A. E. Beylich. *Rarefied Gas Dynamics : Theory and Simulations*, chapter New Algorithms for Application in the Direct Simulation Monte Carlo Method, pages 166–173. AIAA, 1994.
- [118] P. W. Erdman, E. C. Zipf, P. Espy, C. Howlett, D. A. Levin, R. J. Collins, and G. V. Candler. Measurements of ultraviolet radiation from a 5-km/s bow shock. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 8(3), 1994.
- [119] P. W. Erdman, E. C. Zipf, P. Espy, C. Howlett, D. A. Levin, R. Loda, R. J. Collins, and G. V. Candler. Flight measurements of low-velocity bow shock ultraviolet radiation. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 7(1), 1993.
- [120] D. Erwin, G. Pham Van-Diep, and E. P. Muntz. Nonequilibrium gas flows. I : A detailed validation of Monte Carlo direct simulation for monatomic gases. *Physics of Fluids A*, 3(4), 1991.
- [121] F. Esposito and I. Armenise. Reactive, inelastic, and dissociation processes in collisions of atomic oxygen with molecular nitrogen. *The Journal of Physical Chemistry A*, 121, 2017.
- [122] F. Esposito, I. Armenise, and M. Capitelli. N – N₂ state to state vibrational-relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations. *Chemical Physics*, 2006.
- [123] F. Esposito, I. Armenise, G. Capitta, and M. Capitelli. O – O₂ state-to-state vibrational relaxation and dissociation rates based on quasiclassical calculations. *Chemical Physics*, 351, 2008.
- [124] F. Esposito and M. Capitelli. Quasiclassical molecular dynamic calculations of vibrationally and rotationally state selected dissociation cross-sections : N + N₂ (*v, j*) → 3N. *Chemical Physics Letters*, 302, 1999.
- [125] F. Esposito, E. Garcia, and A. Laganà. Comparisons and scaling rules between N + N₂ and N₂ + N₂ collision induced dissociation cross sections from atomistic studies. *Plasma Sources Science and Technology*, 26, 2017.
- [126] M. A. Fallavollita, D. Baganoff, and J. D. McDonald. Reduction of simulation cost and error for particle simulations of rarefied flows. *Journal of Computational Physics*, 109(1), 1993.

- [127] E. Farbar, I. D. Boyd, and A. Martin. Numerical prediction of hypersonic flowfields including effects of electron translational nonequilibrium. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 27(4), 2013.
- [128] E. D. Farbar and I. D. Boyd. Modeling of the plasma generated in a rarefied hypersonic shock layer. *Physics of Fluids*, 22, 2010.
- [129] C. Galitzine and I. D. Boyd. An adaptive procedure for the numerical parameters of a particle simulation. *Journal of Computational Physics*, 281, 2015.
- [130] V. S. Galkin and S. V. Rusakov. Burnett models of the structure of a strong shock wave in a binary mixture of monatomic gases. *Journal of Applied Mathematics and Mechanics*, 67(1), 2003.
- [131] M. A. Gallis, N. P. Bitter, T. P. Koehler, J. R. Torczynski, S. J. Plimpton, and G. Papadakis. Molecular-level simulations of turbulence and its decay. *Physical Review Letters*, 118(6), 2017.
- [132] M. A. Gallis, R. B. Bond, and J. R. Torczynski. A kinetic-theory approach for computing chemical-reaction rates in upper-atmosphere hypersonic flows. *The Journal of Chemical Physics*, 131(12), 2009.
- [133] M. A. Gallis, R. B. Bond, and J. R. Torczynski. Assessment of collisional-energy-based models for atmospheric species reactions in hypersonic flows. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 24(2), 2010.
- [134] M. A. Gallis, T. P. Koehler, J. R. Torczynski, and S. J. Plimpton. Direct simulation Monte Carlo investigation of the Richtmyer-Meshkov instability. *Physics of Fluids*, 27(8), 2015.
- [135] M. A. Gallis and J. R. Torczynski. Effect of collision-partner selection schemes on the accuracy and efficiency of the direct simulation Monte Carlo method. *International Journal for Numerical Methods in Fluids*, 67, 2011.
- [136] M. A. Gallis, J. R. Torczynski, N. P. Bitter, T. P. Koehler, S. J. Plimpton, and G. Papadakis. Gas-kinetic simulation of sustained turbulence in minimal Couette flow. *Physical Review Fluids*, 3(7), 2018.
- [137] M. A. Gallis, J. R. Torczynski, D. J. Rader, and G. A. Bird. Convergence behavior of a new DSMC algorithm. *Journal of Computational Physics*, 228, 2009.
- [138] D. Gao, C. Zhang, and T. E. Schwartzentruber. Particle simulations of planetary probe flows employing automated mesh refinement. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 48(3), 2011.
- [139] N. E. Gimelshein, S. Gimelshein, and D. A. Levin. Vibrational relaxation rates in the direct simulation Monte Carlo method. *Physics of Fluids*, 14(12), 2002.
- [140] S. Gimelshein, N. E. Gimelshein, D. A. Levin, M. S. Ivanov, and I. Wysong. On the use of chemical reaction rates with discrete internal energies in the direct simulation Monte Carlo method. *Physics of Fluids*, 16(7), 2004.

- [141] S. Gimelshein, M. S. Ivanov, G. N. Markelov, and Y. E. Gorbachev. Statistical simulation of nonequilibrium rarefied flows with quasiclassical vibrational energy transfer models. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 12(4), 1998.
- [142] S. Gimelshein and I. Wysong. DSMC modeling of flows with recombination reactions. *Physics of Fluids*, 29, 2017.
- [143] S. Gimelshein and I. Wysong. Bird's total collision energy model : 4 decades and going strong. *Physics of Fluids*, 31(7), 2019.
- [144] S. Gimelshein and I. Wysong. Validation of high-temperature air reaction and relaxation models using emission data. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 33(3), 2019.
- [145] S. Gimelshein, I. Wysong, and I. V. Adamovich. Direct Simulation Monte Carlo application of the three-dimensional Forced Harmonic Oscillator model. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 32(4), 2018.
- [146] D. Giordano, V. Bellucci, G. Colonna, M. Capitelli, I. Armenise, and C. Bruno. vibrationally relaxing flow of N_2 past an infinite cylinder. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 11(1), 1997.
- [147] P. A. Gnoffo. Code calibration program in support of the Aeroassist Flight Experiment. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 27(2), 1990.
- [148] P. A. Gnoffo. Planetary-entry gas dynamics. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 31, 1999.
- [149] P. A. Gnoffo, K. J. Weilmuenster, H. H. Hamilton, D. R. Olynick, and E. Venkatapathy. Computational aerothermodynamic design issues for hypersonic vehicles. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 36(1), 1999.
- [150] M. J. Goldsworthy. Modelling of electronic excitation and radiation in the Direct Simulation Monte Carlo Macroscopic Chemistry Method. *Physics of Fluids*, 24(10), 2012.
- [151] M. J. Goldsworthy, M. N. Macrossan, and M. M. Abdel-Jawad. Multiple reactions and trace species in the Direct Simulation Monte Carlo macroscopic chemistry method. *Physics of Fluids*, 19, 2007.
- [152] M. J. Goldsworthy, M. N. Macrossan, and M. M. Abdel-Jawad. Nonequilibrium reaction rates in the macroscopic chemistry method for direct simulation Monte Carlo calculations. *Physics of Fluids*, 19(6), 2007.
- [153] V. A. Gorelov and L. A. Kil'dyushova. Experimental investigation of some parameters of ionized air ahead of an intense shock wave. *Fluid Dynamics*, 6, 1971.
- [154] M. H. Gorji and P. Jenny. A gas-surface interaction kernel for diatomic rarefied gas flows based on the Cercignani-Lampis-Lord model. *Physics of Fluids*, 26(12), 2014.
- [155] H. Grad. On the kinetic theory of rarefied gases. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 2(4), 1949.
- [156] M. Gryzinski. Classical theory of atomic collisions. I. Theory of inelastic collisions. *Physical Review*, 138(2A), 1965.

- [157] B. L. Haas and I. D. Boyd. Models for direct Monte Carlo simulation of coupled vibration – dissociation. *Physics of Fluids A*, 5(2), 1993.
- [158] B. L. Haas, D. B. Hash, G. A. Bird, F. E. Lumpkin, and H. A. Hassan. Rates of thermal relaxation in direct simulation Monte Carlo methods. *Physics of Fluids*, 6, 1994.
- [159] B. L. Haas, J. D. McDonald, and L. Dagum. Models of thermal relaxation mechanics for particle simulation methods. *Journal of Computational Physics*, 107, 1993.
- [160] N. G. Hadjiconstantinou, A. L. Garcia, M. Z. Bazant, and G. He. Statistical error in particle simulations of hydrodynamic phenomena. *Journal of Computational Physics*, 187, 2003.
- [161] D. B. Hash and H. A. Hassan. Assessment of schemes for coupling Monte Carlo and Navier-Stokes solution methods. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 10(2), 1996.
- [162] B. Helber, A. Turchi, J. B. Scoggins, A. Hubin, and T. E. Magin. Experimental investigation of ablation and pyrolysis processes of carbon-phenolic ablators in atmospheric entry plasmas. *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 100, 2016.
- [163] K. L. Heritier, R. L. Jaffe, V. Laporta, and M. Panesi. Energy transfer models in nitrogen plasmas : Analysis of $\text{N}_2(\text{X}^1\Sigma_g^+)$ – $\text{N}({}^4\text{S})$ – e^- interaction. *The Journal of Chemical Physics*, 2014.
- [164] J. T. Herron. Evaluated chemical kinetics data for reactions of $\text{N}({}^2\text{D})$, $\text{N}({}^2\text{P})$, and $\text{N}_2(\text{A}^3\Sigma_u^+)$ in the gas phase. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 28(5), 1999.
- [165] K. J. Higdon, B. A. Cruden, A. M. Brandis, D. S. Liechty, D. B. Goldstein, and P. L. Varghese. Direct Simulation Monte Carlo shock simulation of Saturn entry probe conditions. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 32(3), 2018.
- [166] K. J. Higdon, D. B. Goldstein, and P. L. Varghese. Sensitivity analysis of Direct Simulation Monte Carlo parameters for ionizing hypersonic flows. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 32(1), 2018.
- [167] C. N. Hinshelwood. *The Kinetics of Chemical Change*. Oxford University Press, 1940.
- [168] J. O. Hirschfelder, C. F. Curtiss, and R. B. Bird. *Molecular Theory of Gases and Liquids*. John Wiley & Sons, 1967.
- [169] J. M. Hollas. *Modern Spectroscopy*. John Wiley & Sons, 4 edition, 2004.
- [170] T. D. Holman and I. D. Boyd. Effects of continuum breakdown on the surface properties of a hypersonic sphere. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 23(4), 2009.
- [171] K. P. Huber and G. Herzberg. *Molecular spectra and molecular structure*, volume IV. Van Nostrand Reinhold, 1979.
- [172] W. M. Huo. *Nonequilibrium Processes in Partially Ionized Gases*, volume 220 of *NATO ASI Series*, chapter Electron Collision Cross Sections Involving Excited States, pages 341–348. Springer, 1990.

- [173] W. M. Huo. Convergent series representation for the generalized oscillator strength of electron-impact ionization and an improved binary-encounter-dipole model. *Physical Review A*, 64(4), 2001.
- [174] W. M. Huo, Y. Liu, M. Panesi, A. Munafò, A. Wray, and D. F. Carbon. Electron-impact excitation cross sections for modeling non-equilibrium gas. In *53rd AIAA Aerospace Sciences Meeting*, 2015.
- [175] W. M. Huo, M. Panesi, and T. E. Magin. *High Temperature Phenomena in Shock Waves*, chapter Ionization Phenomena behind Shock Waves, pages 149–192. Springer Verlag Berlin Heidelberg, 2012.
- [176] L. B. Ibraguimova, A. L. Sergievskaya, V. Y. Levashov, O. P. Shatalov, Y. V. Tunik, and I. E. Zabelinskii. Investigation of oxygen dissociation and vibrational relaxation at temperatures 4000 – 10 800 K. *The Journal of Chemical Physics*, 139(3), 2013.
- [177] Y. Itikawa. Cross sections for electron collisions with nitrogen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 35(1), 2006.
- [178] Y. Itikawa. Cross sections for electron collisions with oxygen molecules. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 38(1), 2009.
- [179] Y. Itikawa. Cross sections for electron collisions with nitric oxide. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 45(3), 2016.
- [180] M. S. Ivanov and S. Gimelshein. Computational hypersonic rarefied flows. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 30, 1998.
- [181] M. S. Ivanov, G. Markelov, and S. Gimelshein. Statistical simulation of reactive rarefied flows - numerical approach and applications. In *7th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*. AIAA, 1998.
- [182] R. Jaffe, D. Schwenke, and G. Chaban. Vibrational and rotational excitation and dissociation in N₂ – N₂ collisions from accurate theoretical calculations. In *10th AIAA/ASME Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*, 2010.
- [183] R. Jaffe, D. Schwenke, and G. Chaban. Theoretical analysis of N₂ collisional dissociation and rotation-vibration energy transfer. In *47th AIAA Aerospace Sciences Meeting*. AIAA, 2009.
- [184] C. O. Johnston, P. A. Gnoffo, and K. Sutton. Influence of ablation on radiative heating for Earth entry. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 46(3), 2009.
- [185] C. O. Johnston, B. R. Hollis, and K. Sutton. Non-Boltzmann modeling for air shock-layer radiation at lunar-return conditions. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 45(5), 2008.
- [186] C. O. Johnston, B. R. Hollis, and K. Sutton. Nonequilibrium stagnation-line radiative heating for Fire II. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 45(6), 2008.
- [187] W. L. Jones and A. E. Cross. Electrostatic-probe measurements of plasma parameters for two reentry flight experiments at 25000 feet per second. Technical Report NASA-TN-D-6617, NASA, 1972.

- [188] E. Josyula and W. F. Bailey. Governing equations for weakly ionized plasma flowfields of aerospace vehicles. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 40(6), 2003.
- [189] E. Josyula, W. F. Bailey, and C. J. Suchyta. Dissociation modeling in hypersonic flows using state-to-state kinetics. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 25(1), 2011.
- [190] I. N. Kadochnikov and I. V. Arsentiev. Kinetics of nonequilibrium processes in air plasma formed behind shock waves : state-to-state consideration. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51, 2018.
- [191] I. D. Kaganovich, E. Startsev, and R. C. Davidson. Scaling and formulary of cross-sections for ion–atom impact ionization. *New Journal of Physics*, 8, 2006.
- [192] K. C. Kannenberg and I. D. Boyd. Strategies for efficient particle resolution in the Direct Simulation Monte Carlo method. *Journal of Computational Physics*, 157, 2000.
- [193] M. G. Kapper and J. L. Cambier. Ionizing shocks in argon. Part I : Collisional-radiative model and steady-state structure. *Journal of Applied Physics*, 109, 2011.
- [194] M. G. Kapper and J. L. Cambier. Ionizing shocks in argon. Part II : Transient and multi-dimensional effects. *Journal of Applied Physics*, 109, 2011.
- [195] D. P. Karipides, I. D. Boyd, and G. E. Caledonia. Development of a Monte Carlo overlay method with application to spacecraft glow. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 12(1), 1998.
- [196] J. G. Kim and I. D. Boyd. State-resolved master equation analysis of thermochemical nonequilibrium of nitrogen. *Chemical Physics*, 2013.
- [197] J. G. Kim and I. D. Boyd. Monte Carlo simulation of nitrogen dissociation based on state-resolved cross sections. *Physics of Fluids*, 26(1), 2014.
- [198] J. G. Kim and I. D. Boyd. Thermochemical nonequilibrium analysis of O₂ + Ar based on state-resolved kinetics. *Chemical Physics*, 446, 2015.
- [199] J. G. Kim and G. Park. Thermochemical nonequilibrium parameter modification of oxygen for a two-temperature model. *Physics of Fluids*, 30, 2018.
- [200] Y.-K. Kim and J.-P. Desclaux. Incident-energy dependence of electron-ion collision cross sections. *Physical Review A*, 38(4), 1988.
- [201] Y.-K. Kim and M. E. Rudd. Binary-encounter-dipole model for electron-impact ionization. *Physical Review A*, 50(5), 1994.
- [202] O. Knab, H. H. Frühauf, and E. W. Messerschmid. Theory and validation of the physically consistent coupled vibration-chemistry-vibration model. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 9(2), 1995.
- [203] M. Kneba and J. Wolfrum. Bimolecular reactions of vibrationally excited molecules. *Annual Review of Physical Chemistry*, 31, 1980.
- [204] D. Knight, J. Longo, D. Drikakis, D. Gaitonde, A. Lani, I. Nompelis, B. Reimann, and L. Walpot. Assessment of CFD capability for prediction of hypersonic shock interactions. *Progress in Aerospace Sciences*, 48-49, 2012.

- [205] K. Koura. Statistical inelastic cross-section model for the Monte Carlo simulation of molecules with discrete internal energy. *Physics of Fluids A*, 4(8), 1992.
- [206] K. Koura. A set of model cross sections for the Monte Carlo simulation of rarefied real gases : Atom-diatom collisions. *Physics of Fluids*, 6, 1994.
- [207] K. Koura and H. Matsumoto. Variable soft sphere molecular model for inverse-power-law or lennard-jones potential. *Physics of Fluids A*, 3, 1991.
- [208] K. Koura and H. Matsumoto. Variable soft sphere molecular model for air species. *Physics of Fluids A*, 4, 1992.
- [209] N. N. Kudryavtsev, L. A. Kuznetsova, and S. T. Surzhikov. Kinetics and nonequilibrium radiation of CO₂ – N₂ shock waves. In *32nd AIAA Plasmadynamics and Lasers Conference*, 2001.
- [210] M. Kulakhmetov and A. Alexeenko. Modeling uncertainties in Direct Simulation Monte Carlo calculations of hypersonic leading-edge flow. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 49(3), 2012.
- [211] M. Kulakhmetov, M. Gallis, and A. Alexeenko. Ab initio-informed maximum entropy modeling of rovibrational relaxation and state-specific dissociation with application to the O₂ + O system. *The Journal of Chemical Physics*, 144, 2016.
- [212] O. V. Kunova and E. A. Nagnibeda. State-to-state description of reacting air flows behind shock waves. *Chemical Physics*, 441, 2014.
- [213] I. Kuščer. Reciprocity in scattering of gas molecules by surfaces. *Surface Science*, 25, 1971.
- [214] V. Laporta and D. Bruno. Electron-vibration energy exchange models in nitrogen-containing plasma flows. *The Journal of Chemical Physics*, 138(10), 2013.
- [215] V. Laporta, R. Celiberto, and J. Tennyson. Resonant vibrational-excitation cross sections and rate constants for low-energy electron scattering by molecular oxygen. *Plasma Sources Science and Technology*, 22, 2013.
- [216] V. Laporta, R. Celiberto, and J. Tennyson. Dissociative electron attachment and electron-impact resonant dissociation of vibrationally excited O₂ molecules. *Physical Review A*, 91, 2015.
- [217] V. Laporta, R. Celiberto, and J. M. Wadehra. Theoretical vibrational-excitation cross sections and rate coefficients for electron-impact resonant collisions involving rovibrationally excited N₂ and NO molecules. *Plasma Sources Science and Technology*, 21, 2012.
- [218] V. Laporta, K. L. Heritier, and M. Panesi. Electron-vibration relaxation in oxygen plasmas. *Chemical Physics*, 472, 2016.
- [219] V. Laporta, D. A. Little, R. Celiberto, and J. Tennyson. Electron-impact resonant vibrational excitation and dissociation processes involving vibrationally excited N₂ molecules. *Plasma Sources Science and Technology*, 23, 2014.

- [220] C. O. Laux, L. Pierrot, and R. J. Gessman. State-to-state modeling of a recombining nitrogen plasma experiment. *Chemical Physics*, (398), 2012.
- [221] G. J. LeBeau. A parallel implementation of the direct simulation Monte Carlo method. *Computer Methods in Applied Mechanics and Engineering*, 174, 1999.
- [222] G. J. LeBeau, K. A. Boyles, and F. E. Lumpkin. Virtual sub-cells for the Direct Simulation Monte Carlo method. In *41st Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*. AIAA, 2003.
- [223] J.-H. Lee. Basic governing equations for the flight regimes of aeroassisted orbital transfer vehicles. In *AIAA 19th Thermophysics Conference*, 1984.
- [224] A. Lemal, C. M. Jacobs, M.-Y. Perrin, C. O. Laux, P. Tran, and E. Raynaud. Air collisional-radiative modeling with heavy-particle impact excitation processes. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 30(1), 2016.
- [225] S. R. Leone. State-resolved molecular reaction dynamics. *Annual Review of Physical Chemistry*, 35, 1984.
- [226] R. J. LeRoy, Y. Huang, and C. Jary. An accurate analytic potential function for ground-state N₂ from a direct-potential-fit analysis of spectroscopic data. *The Journal of Chemical Physics*, 125(16), 2006.
- [227] R. L. LeRoy. Relationships between Arrhenius activation energies and excitation functions. *The Journal of Physical Chemistry*, 73(12), 1969.
- [228] D. A. Levin, G. V. Candler, and R. J. Collins. Overlay method for calculating excited state species properties in hypersonic flows. *AIAA Journal*, 35(2), 1997.
- [229] Z. Li, N. Parsons, and D. A. Levin. A study of internal energy relaxation in shocks using molecular dynamics based models. *The Journal of Chemical Physics*, 143(14), 2015.
- [230] D. S. Liechty and M. J. Lewis. Extension of the quantum-kinetic model to lunar and Mars return physics. *Physics of Fluids*, 26(2), 2014.
- [231] J. C. Light, J. Ross, and K. E. Shuler. *Kinetic Processes in Gases and Plasmas*, chapter VIII. Rate coefficients, reaction cross sections and microscopic reversibility, pages 281–320. Academic Press, 1969.
- [232] C. R. Lilley and M. N. Macrossan. A macroscopic chemistry method for the direct simulation of gas flows. *Physics of Fluids*, 16(6), 2004.
- [233] M. Lino da Silva, V. Guerra, and J. Loureiro. State-resolved dissociation rates for extremely nonequilibrium atmospheric entries. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 21(1), 2007.
- [234] M. Lino da Silva, J. Loureiro, and V. Guerra. A multiquantum dataset for vibrational excitation and dissociation in high-temperature O₂ – O₂ collisions. *Chemical Physics Letters*, 531, 2012.
- [235] T. Lips and B. Fritzsche. A comparison of commonly used re-entry analysis tools. *Acta Astronautica*, 2005.

- [236] A. S. Litvintsev, A. N. Molchanova, and Y. A. Bondar. NO production on the reentry spacecraft thermal protection system surface in the direct simulation Monte Carlo method. *Journal of Physics : Conference Series*, 1404, 2019.
- [237] A. J. Lofthouse, I. D. Boyd, and M. J. Wright. Effects of continuum breakdown on hypersonic aerothermodynamics. *Physics of Fluids*, 19, 2007.
- [238] A. J. Lofthouse, L. C. Scalabrin, and I. D. Boyd. Velocity slip and temperature jump in hypersonic aerothermodynamics. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 22(1), 2008.
- [239] B. Lopez, M.-Y. Perrin, P. Rivière, and A. Soufiani. Coupled nonequilibrium flow-field–radiative transfer calculation behind a shock wave. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 27(3), 2013.
- [240] R. G. Lord. Application of the Cercignani-Lampis scattering kernel to direct simulation Monte Carlo calculations. In A. E. Beylich, editor, *Rarefied gas dynamics : Proceedings of the 17th International Symposium*, 1991.
- [241] R. G. Lord. Some extensions to the Cercignani-Lampis gas-surface scattering kernel. *Physics of Fluids A*, 3(4), 1991.
- [242] R. G. Lord. Direct simulation Monte Carlo calculations of rarefied flows with incomplete surface accommodation. *Journal of Fluid Mechanics*, 239, 1992.
- [243] R. G. Lord. Some further extensions of the Cercignani-Lampis gas-surface interaction model. *Physics of Fluids*, 7(5), 1995.
- [244] S. A. Losev. Two temperature chemical kinetics in gas dynamics. In *27th AIAA Fluid Dynamics Conference*, 1996.
- [245] W. Lotz. An empirical formula for the electron-impact ionization cross-section. *Zeitschrift für Physik*, 206, 1967.
- [246] F. E. Lumpkin, B. L. Haas, and I. D. Boyd. Resolution of differences between collision number definitions in particle and continuum simulations. *Physics of Fluids*, 3, 1991.
- [247] H. Luo, A. Alexeenko, and S. O. Macheret. Development of an impulsive model of dissociation in direct simulation Monte Carlo. *Physics of Fluids*, 31(8), 2019.
- [248] H. Luo, M. Kulakhmetov, and A. Alexeenko. Ab initio state-specific $\text{N}_2 + \text{O}$ dissociation and exchange modeling for molecular simulations. *The Journal of Chemical Physics*, 146, 2017.
- [249] H. Luo, I. B. Sebastiao, A. Alexeenko, and S. O. Macheret. Classical impulsive model for dissociation of diatomic molecules in direct simulation Monte Carlo. *Physical Review Fluids*, 3(11), 2018.
- [250] R. L. Macdonald, R. L. Jaffe, D. W. Schwenke, and M. Panesi. Construction of a coarse-grain quasi-classical trajectory method. i. theory and application to $\text{N}_2 - \text{N}_2$ system. *The Journal of Chemical Physics*, 148(5), 2018.

- [251] S. O. Macheret and I. V. Adamovich. Semiclassical modeling of state-specific dissociation rates in diatomic gases. *The Journal of Chemical Physics*, 113(17), 2000.
- [252] S. O. Macheret, A. A. Fridman, I. V. Adamovich, J. W. Rich, and C. E. Treanor. Mechanisms of nonequilibrium dissociation of diatomic molecules. In *6th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*. AIAA, 1994.
- [253] S. O. Macheret and J. W. Rich. Nonequilibrium dissociation rates behind strong shock waves : classical model. *Chemical Physics*, 174, 1993.
- [254] T. E. Magin, L. Caillault, A. Bourdon, and C. O. Laux. Nonequilibrium radiative heat flux modeling for the Huygens entry probe. *Journal of Geophysical Research*, 111, 2006.
- [255] T. E. Magin and G. Degrez. Transport properties of partially ionized and unmagnetized plasmas. *Physical Review E*, 70(4), 2004.
- [256] T. E. Magin, M. Panesi, A. Bourdon, R. L. Jaffe, and D. W. Schwenke. Coarse-grain model for internal energy excitation and dissociation of molecular nitrogen. *Chemical Physics*, (398) :90–95, 2012.
- [257] E. A. Malkov, Y. A. Bondar, A. A. Kokhanchik, S. O. Poleshkin, and M. S. Ivanov. High-accuracy deterministic solution of the Boltzmann equation for the shock wave structure. *Shock Waves*, 25, 2015.
- [258] T. K. Mankodi, U. V. Bhandarkar, and B. P. Puranik. An ab initio chemical reaction model for the direct simulation Monte Carlo study of non-equilibrium nitrogen flows. *The Journal of Chemical Physics*, 147(8), 2017.
- [259] T. K. Mankodi, U. V. Bhandarkar, and B. P. Puranik. Dissociation cross sections for $\text{N}_2 + \text{N} \leftrightarrow 3\text{N}$ and $\text{O}_2 + \text{O} \leftrightarrow 3\text{O}$ using the QCT method. *The Journal of Chemical Physics*, 146, 2017.
- [260] T. K. Mankodi, U. V. Bhandarkar, and B. P. Puranik. Cross-sections for $\text{O}_2 + \text{N}$ system using the QCT method. *Chemical Physics Letters*, 704, 2018.
- [261] P. V. Marrone and C. E. Treanor. Chemical relaxation with preferential dissociation from excited vibrational levels. *Physics of Fluids*, 6(9), 1963.
- [262] J. C. Maxwell. On stresses in rarified gases arising from inequalities of temperature. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, 170, 1879.
- [263] N. A. Mehta and D. A. Levin. Molecular-dynamics-derived gas-surface models for use in Direct-Simulation Monte Carlo. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 31(4), 2017.
- [264] N. A. Mehta, V. J. Murray, C. Xu, D. A. Levin, and T. K. Minton. Nonreactive scattering of N_2 from layered graphene using molecular beam experiments and molecular dynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122, 2018.
- [265] J. D. Mertens. Computational model of nitrogen vibrational relaxation by electron collisions. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 13(2), 2012.

- [266] R. C. Millikan and D. R. White. Systematics of vibrational relaxation. *The Journal of Chemical Physics*, 39(12), 1963.
- [267] P. Minelli, F. Esposito, D. Bruno, M. Capitelli, and S. Longo. Extracting cross sections from rate coefficients : Application to molecular gas dissociation. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 25(3), 2011.
- [268] A. N. Molchanova, A. V. Kashkovsky, and Y. A. Bondar. Surface recombination in the direct simulation Monte Carlo method. *Physics of Fluids*, 30(10), 2018.
- [269] J. N. Moss, R. C. Blanchard, R. G. Wilmoth, and R. D. Braun. Mars Pathfinder rarefied aerodynamics : Computations and measurements. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 36(3), 1999.
- [270] J. N. Moss, R. N. Gupta, and J. M. Price. DSMC simulations of OREX entry conditions. In *20th International Symposium on Rarefied Gas Dynamics*, number NASA-TM-111621, 1996.
- [271] H. M. Mott-Smith. The solution of the Boltzmann equation for a shock wave. *Physical Review*, 82(6), 1951.
- [272] A. Munafò, J. R. Haack, I. M. Gamba, and T. E. Magin. A spectral-Lagrangian Boltzmann solver for a multi-energy level gas. *Journal of Computational Physics*, 264, 2014.
- [273] K. Nanbu. Interrelations between various Direct Simulation Methods for solving the Boltzmann equation. *Journal of the Physical Society of Japan*, 52(10), 1983.
- [274] S. E. Olson and A. J. Christlieb. Gridless DSMC. *Journal of Computational Physics*, 227, 2008.
- [275] M. Omura and L. L. Presley. Electron density measurements ahead of shock waves in air. *AIAA Journal*, 7(12), 1969.
- [276] E.S. Oran, C.K. Oh, and B.Z. Cybyk. Direct Simulation Monte Carlo : Recent advances and applications. *Annual Review of Fluid Mechanics*, (30), 1998.
- [277] J. Oxenius. *Kinetic theory of particles and photons*. Springer-Verlag, 1986.
- [278] J. F. Padilla and I. D. Boyd. Assessment of gas–surface interaction models for computation of rarefied hypersonic flow. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 23(1), 2009.
- [279] T.-J. Pan, T. J. Wilson, and K. A. Stephani. Vibrational state-specific model for dissociation and recombination of the $\text{O}_2(^3\sigma_g^-) + \text{O}(^3p)$ system in DSMC. *The Journal of Chemical Physics*, 150(7), 2019.
- [280] M. Panesi, R. L. Jaffe, D. W. Schwenke, and T. E. Magin. Rovibrational internal energy transfer and dissociation of $\text{N}_2 - \text{N}$ system in hypersonic flows. *The Journal of Chemical Physics*, 138(4), 2013.
- [281] M. Panesi, T. E. Magin, A. Bourdon, A. Bultel, and O. Chazot. Fire II flight experiment analysis by means of a collisional-radiative model. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 23(2), 2009.

- [282] M. Panesi, T. E. Magin, A. Bourdon, A. Bultel, and O. Chazot. Electronic excitation of atoms and molecules for the FIRE II flight experiment. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 25(3), 2011.
- [283] B. Parent, V. Tsakagiannis, and V. T. Nguyen. Thermal plasma sheaths in hypersonic boundary layers : A preliminary numerical study. In *AIAA SciTech Forum*. AIAA, 2020.
- [284] C. Park. *Thermal Design of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles*, chapter Problems of Rate Chemistry in the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicles, pages 511–537. AIAA, 1985.
- [285] C. Park. Assessment of a two-temperature kinetic model for dissociating and weakly ionizing nitrogen. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2(1), 1988.
- [286] C. Park. Assessment of two-temperature kinetic model for ionizing air. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 3(3), 1989.
- [287] C. Park. *Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics*. John Wiley & Sons, 1989.
- [288] C. Park. Review of chemical-kinetic problems of future nasa missions, I : Earth entries. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 7(3), 1993.
- [289] C. Park. Rotational relaxation of N₂ behind a strong shock wave. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 18(4), 2004.
- [290] C. Park. Stagnation-point radiation for Apollo 4. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 18(3), 2004.
- [291] C. Park. Rate parameters for electronic excitation of diatomic molecules 1. Electron-impact processes. In *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 2008.
- [292] C. Park. Rate parameters for electronic excitation of diatomic molecules II. Heavy particle-impact processes. In *46th AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit*, 2008.
- [293] C. Park, R. L. Jaffe, and H. Partridge. Chemical-kinetic parameters of hyperbolic Earth entry. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 15(1), 2001.
- [294] J. G. Parker. Rotational and vibrational relaxation in diatomic gases. *Physics of Fluids*, 2(4), 1959.
- [295] N. Parsons, D. A. Levin, A. C. T. van Duin, and T. Zhu. Modeling of molecular nitrogen collisions and dissociation processes for direct simulation Monte Carlo. *The Journal of Chemical Physics*, 141(23), 2014.
- [296] G. R. Pesch, N. Riefler, U. Fritsching, L. C. Ciacchi, and L. Mädler. Gas-solid catalytic reactions with an extended DSMC model. *AIChE Journal*, 61(7), 2015.
- [297] G. Pham-Van-Diep, D. Erwin, and E. P. Muntz. Nonequilibrium molecular motion in a hypersonic shock wave. *Science*, 245, 1989.
- [298] S. J. Plimpton, S. G. Moore, A. Borner, A. K. Stagg, T. P. Koehler, J. R. Torczynski, and M. A. Gallis. Direct simulation Monte Carlo on petaflop supercomputers and beyond. *Physics of Fluids*, 31(8), 2019.

- [299] M. Yu. Plotnikov and E. V. Shkarupa. Some approaches to error analysis and optimization of the DSMC method. *Russian Journal of Numerical Analysis and Mathematical Modelling*, 25(2), 2010.
- [300] M. Ju. Pogosbekian, A. L. Sergievskaya, and S. A. Losev. Verification of theoretical models of chemical exchange reactions on the basis of quasiclassical trajectory calculations. *Chemical Physics*, 328, 2006.
- [301] S. Poovathingal, T. E. Schwartzenruber, V. J. Murray, and T. K. Minton. Molecular simulation of carbon ablation using beam experiments and resolved microstructure. *AIAA Journal*, 54(3), 2016.
- [302] I. Prigogine and E. Xhrouet. On the perturbation of Maxwell distribution function by chemical reactions in gases. *Physica*, 15, 1949.
- [303] D. F. G. Rault. Aerodynamics of the shuttle orbiter at high altitudes. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 31(6), 1994.
- [304] N. R. Richardson. Project Fire instrumentation for radiative heating and related measurements. Technical Report NASA-TN-D-3646, NASA, 1966.
- [305] F. Robben and L. Talbot. Experimental study of the rotational distribution function of nitrogen in a shock wave. *Physics of Fluids*, 9(4), 1966.
- [306] E. Roohi and S. Stefanov. Collision partner selection schemes in DSMC : From micro/nano flows to hypersonic flows. *Physics Reports*, 656, 2016.
- [307] R. Roveda, D. B. Goldstein, and P. L. Varghese. Hybrid Euler/particle approach for continuum/rarefied flows. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 35(3), 1998.
- [308] M. D. Salas. A review of hypersonics aerodynamics, aerothermodynamics and plasma-dynamics activities within NASA's fundamental aeronautics program. In *39th AIAA Thermophysics Conference*, 2007.
- [309] W. F. N. Santos. Gas-surface interaction effect on round leading edge aerothermodynamics. *Brazilian Journal of Physics*, 37(2A), 2007.
- [310] G. S. R. Sarma. Physico-chemical modelling in hypersonic flow simulation. *Progress in Aerospace Sciences*, 36, 2000.
- [311] T. J. Scanlon, E. Roohi, C. White, M. Darbandi, and J. M. Reese. An open source, parallel DSMC code for rarefied gas flows in arbitrary geometries. *Computers & Fluids*, 39(10), 2010.
- [312] T. E. Schwartzenruber and I. D. Boyd. A hybrid particle-continuum method applied to shock waves. *Journal of Computational Physics*, 215(2), 2006.
- [313] J. B. Scoggins, V. Leroy, G. Bellas-Chatzigeorgis, B. Dias, and T. E. Magin. Mutation++ : Multicomponent Thermodynamic And Transport properties for IONized gases in C++. *SoftwareX*, 12, 2020.
- [314] I. B. Sebastiao and A. Alexeenko. Consistent post-reaction vibrational energy redistribution in DSMC simulations using TCE model. *Physics of Fluids*, 28, 2016.

- [315] I. B. Sebastiao, M. Kulakhmetov, and A. Alexeenko. DSMC study of oxygen shockwaves based on high-fidelity vibrational relaxation and dissociation models. *Physics of Fluids*, 29, 2017.
- [316] A. A. Shevyrin, Y. A. Bondar, S. T. Kalashnikov, V. I. Khlybov, and V. G. Degtyar. Direct simulation of rarefied high-enthalpy flow around the RAM C-II capsule. *High Temperature*, 54(3), 2016.
- [317] N. Singh and T. E. Schwartzenruber. Aerothermodynamic correlations for high-speed flow. *Journal of Fluid Mechanics*, 821, 2017.
- [318] N. Singh and T. E. Schwartzenruber. Non-Boltzmann vibrational energy distributions and coupling to dissociation rate. *The Journal of Chemical Physics*, 152(22), 2020.
- [319] F. T. Smith. *Kinetic Processes in Gases and Plasmas*, chapter VII. Chemical reactions in high-temperature gases as collision processes, pages 257–280. Academic Press, 1969.
- [320] F. T. Smith. *Kinetic Processes in Gases and Plasmas*, chapter IX. Triple collisions and termolecular reaction rates, pages 321–380. Academic Press, 1969.
- [321] L. Soucasse, J. B. Scoggins, P. Rivière, T. E. Magin, and A. Soufiani. Flow-radiation coupling for atmospheric entries using a hybrid statistical narrow band model. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 180, 2016.
- [322] S. A. Stanley and L. A. Carlson. Effects of shock wave precursors ahead of hypersonic entry vehicles. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 29(2), 1992.
- [323] S. Stefanov. On DSMC calculations of rarefied gas flows with small number of particles in cells. *SIAM Journal on Scientific Computing*, 33(2), 2011.
- [324] J. S. Strand and D. B. Goldstein. Global sensitivity analysis for DSMC simulations of hypersonic shocks. *Journal of Computational Physics*, 246, 2013.
- [325] Q. Sun and I. D. Boyd. Evaluation of macroscopic properties in the Direct Simulation Monte Carlo method. *Journal of thermophysics and heat transfer*, 19(3), 2005.
- [326] Y. Sun and A. Dalgarno. Infrared emission spectra of nitric oxide following the radiative association of nitrogen atoms and oxygen atoms. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 55(2), 1996.
- [327] S. T. Surzhikov. Two-dimensional numerical analysis of flow ionization in the RAM-C-II flight experiment. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 9(1), 2015.
- [328] T. Suzuki, H. Osawa, M. Mizuno, H. Takayanagi, K. Fujita, and K. Sawada. Numerical analysis of rarefied oxygen flow around catalytic materials. *Transactions of the Japan Society for Aeronautical and Space Sciences, Aerospace Technology Japan*, 8(27), 2010.
- [329] K. Swaminathan-Gopalan, A. Borner, and K. A. Stephani. Development of a detailed surface chemistry framework in DSMC. In *2018 AIAA Aerospace Sciences Meeting*. AIAA, 2018.
- [330] K. Swaminathan-Gopalan and K. A. Stephani. Recommended direct simulation Monte Carlo collision model parameters for modeling ionized air transport processes. *Physics of Fluids*, 28(2), 2016.

- [331] S. Swapnasrita, G. R. Pesch, J. A. H. Dreyer, N. Riefler, T. Wriedt, and L. Mädler. Implementation of parcel method for surface reactions in DSMC. *Computers and Fluids*, 187, 2019.
- [332] S. S. Tayal and O. Zatsarinny. B-spline R-matrix-with-pseudostates approach for excitation and ionization of atomic oxygen by electron collisions. *Physical Review A*, 94(4), 2016.
- [333] F. G. Tcheremissine. Method for solving the boltzmann kinetic equation for polyatomic gases. *Computational Mathematics and Mathematical Physics*, 52(2), 2012.
- [334] P. Teulet, J. P. Sarrette, and A. M. Gomes. Calculation of electron impact inelastic cross sections and rate coefficients for diatomic molecules. application to air molecules. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 62(5), 1999.
- [335] P. Teulet, J. P. Sarrette, and A. M. Gomes. Collisional-radiative modelling of one- and two-temperature air and air-sodium plasmas at atmospheric pressure with temperatures of 2000 – 12 000 K. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 70, 2001.
- [336] T. O. Tiernan and C. Lifshitz. *Advances in Chemical Physics*, volume 45, chapter Role of Excited States in Ion-Neutral Collisions. John Wiley & Sons, 1981.
- [337] M. Yu. Timokhin, H. Struchtrup, A. A. Kokhanchik, and Y. A. Bondar. Different variants of R13 moment equations applied to the shock-wave structure. *Physics of Fluids*, 29(3), 2017.
- [338] E. Torres, R. L. Jaffe, D. Schwenke, and T. E. Magin. Coarse-grain cross sections for rovibrational excitation and dissociation of the N₂ – N system. *Chemical Physics*, 533, 2020.
- [339] E. Torres and T. E. Magin. Coupling of state-resolved rovibrational coarse-grain model for nitrogen to stochastic particle method for simulating internal energy excitation and dissociation. *The Journal of Chemical Physics*, 149(17), 2018.
- [340] E. Torres and T. E. Schwartzentruber. Direct Molecular Simulation of nitrogen dissociation under adiabatic postshock conditions. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 2020.
- [341] M. Torrilhon. Modeling nonequilibrium gas flow based on moment equations. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 48, 2016.
- [342] C. E. Treanor, I. V. Adamovich, M. J. Williams, and J. W. Rich. Kinetics of nitric oxide formation behind shock waves. *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, 10(2), 1996.
- [343] C. E. Treanor, J. W. Rich, and R. G. Rehm. Vibrational relaxation of anharmonic oscillators with exchange-dominated collisions. *The Journal of Chemical Physics*, 48(4), 1968.
- [344] M. Tuttafesta, G. Pascazio, and G. Colonna. Multi-GPU unsteady 2D flow simulation coupled with a state-to-state chemical kinetics. *Computer Physics Communications*, 207, 2016.

- [345] P. Valentini, P. Norman, C. Zhang, and T. E. Schwartzenruber. Rovibrational coupling in molecular nitrogen at high temperature : An atomic-level study. *Physics of Fluids*, 26(5), 2014.
- [346] P. Valentini and T. E. Schwartzenruber. Large-scale molecular dynamics simulations of normal shock waves in dilute argon. *Physics of Fluids*, 21(6), 2009.
- [347] P. Valentini, C. Zhang, and T. E. Schwartzenruber. Molecular dynamics simulation of rotational relaxation in nitrogen : Implications for rotational collision number models. *Physics of Fluids*, 24(10), 2012.
- [348] P. Vijayakumar, Q. Sun, and I. D. Boyd. Vibrational-translational energy exchange models for the direct simulation Monte Carlo method. *Physics of Fluids*, 11(8), 1999.
- [349] M. Šimek and Z. Bonaventura. Non-equilibrium kinetics of the ground and excited states in n₂-o₂ under nanosecond discharge conditions : extended scheme and comparison with available experimental observations. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 51, 2018.
- [350] D. C. Wadsworth and D. Erwin. One-dimensional hybrid continuum/particle simulation approach for rarefied hypersonic flows. In *5th Joint Thermophysics and Heat Transfer Conference*. AIAA, 1990.
- [351] D. C. Wadsworth and I. Wysong. Vibrational favoring effect in DSMC dissociation models. *Physics of Fluids*, 9, 1997.
- [352] Y. Wang, O. Zatsarinny, and K. Bartschat. B-spline R-matrix-with-pseudostates calculations for electron-impact excitation and ionization of nitrogen. *Physical Review A*, 89(6), 2014.
- [353] C. White, M. K. Borg, T. J. Scanlon, S. M. Longshaw, B. John, D. R. Emerson, and J. M. Reese. dsmcFoam+ : An OpenFOAM based direct simulation Monte Carlo solver. *Computer Physics Communications*, 224, 2018.
- [354] D. R. White. Shock-tube study of vibrational exchange in N₂ – O₂ mixtures. *The Journal of Chemical Physics*, 49(12), 1968.
- [355] R. G. Wilmoth, D. F. Rault, F. M. Cheatwood, W. C. Engelund, and R. W. Shane. Rarefied aerothermodynamic predictions for Mars Global Surveyor. *Journal of Spacecraft and Rockets*, 36(3), 1999.
- [356] J. Wilson. Ionization rate of air behind high-speed shock waves. *Physics of Fluids*, 9, 1966.
- [357] I. Wysong and S. Gimelshein. Comparison of DSMC reaction models with QCT reaction rates for nitrogen. In *AIP Conference Proceedings*, volume 1786, 2016.
- [358] I. Wysong and S. Gimelshein. Modeling hypersonic reacting flows using DSMC with the Bias reaction model. In *47th AIAA Thermophysics Conference*. AIAA, 2017.
- [359] I. Wysong, S. Gimelshein, Y. Bondar, and M. Ivanov. Comparison of direct simulation Monte Carlo chemistry and vibrational models applied to oxygen shock measurements. *Physics of Fluids*, 26, 2014.

- [360] I. Wysong, S. Gimelshein, N. Gimelshein, W. McKeon, and F. Esposito. Reaction cross sections for two direct simulation Monte Carlo models : Accuracy and sensitivity analysis. *Physics of Fluids*, 24, 2012.
- [361] I. Wysong and D. C. Wadsworth. Assessment of direct simulation Monte Carlo phenomenological rotational relaxation models. *Physics of Fluids*, 10, 1998.
- [362] S. M. Yen. Numerical solution of the nonlinear Boltzmann equation for nonequilibrium gas flow problems. *Annual Review of Fluid Mechanics*, 16, 1984.
- [363] C. Zhang and T. E. Schwartzenruber. Consistent implementation of state-to-state collision models for Direct Simulation Monte Carlo. In *52nd Aerospace Sciences Meeting*. AIAA, 2014.
- [364] X. Zhong, R. W. MacCormack, and D. R. Chapman. Stabilization of the Burnett equations and application to hypersonic flows. *AIAA Journal*, 31(6), 1993.
- [365] T. Zhu, Z. Li, and D. A. Levin. Development of a two-dimensional binning model for N₂ — N relaxation in hypersonic shock conditions. *The Journal of Chemical Physics*, 145(6), 2016.

Modèles collisionnels-radiatifs et simulation DSMC appliqués à l'étude des régimes transitionnels

Résumé : L'onde de choc qui se forme en amont d'un objet (véhicule ou débris) lors de son entrée dans l'atmosphère à vitesse hypersonique est caractérisée par une forte augmentation de pression et de température, qui suscite à son tour une intense activité chimique et radiative. Celle-ci entretient un niveau élevé de déséquilibre entre les modes énergétiques internes du gaz. Les interactions étroites entre les aspects thermodynamiques, chimiques et radiatifs ne peuvent être décrits avec précision qu'en faisant appel à une modélisation cinétique état-par-état, où chaque niveau d'énergie excité est pris en compte individuellement, permettant ainsi d'accéder à la distribution des états excités.

A haute altitude, l'atmosphère est si ténue que certains phénomènes de raréfaction, résultant d'un déséquilibre prononcé du mode de translation du gaz, se manifestent dans l'écoulement. Les hypothèses sur lesquelles reposent les équations d'Euler ou de Navier-Stokes ne sont alors plus valides et des méthodes numériques spécifiques doivent être employées. La plus commune d'entre elles est la DSMC (*Direct Simulation Monte Carlo*). Dans le régime dit transitionnel, qui correspond à des altitudes de 70 – 90 km, l'écoulement fait face à la fois aux effets de raréfaction et des conditions thermiques extrêmes susceptibles d'entraîner une activité chimique comme à plus basse altitude.

Les travaux présentés dans la thèse comprennent deux volets.

Dans un premier temps, il s'est agi de mettre en œuvre la méthode DSMC pour simuler l'écoulement autour de formes géométriques simples dans des conditions représentatives d'une entrée atmosphérique terrestre depuis l'orbite basse. Nous avons ainsi pu examiner les effets de déséquilibre transitionnel. Les propriétés aérodynamiques globales (trainée, flux thermique) ont été déterminées et confrontées aux corrélations disponibles dans la littérature.

Dans un second temps, nous nous sommes efforcés d'associer un modèle chimique collisionnel-radiatif électronique développé au CORIA à une approche DSMC afin de disposer d'un outil permettant d'étudier les phénomènes d'excitation électronique et d'ionisation dans la couche de choc en régime transitionnel. Les états excités et les espèces chargées étant présents en faible proportion, une implantation directe du modèle chimique détaillé dans un algorithme DSMC est inenvisageable pour des raisons de coût et une approche découpée a donc été adoptée. Une technique de recouvrement de type réacteur Lagrangien, basée sur une description continue multitempérature du fluide, est employée pour simuler la cinétique état-par-état de ces espèces alors que le champ aérodynamique est précalculé en DSMC avec un modèle chimique simple. Les résultats obtenus concernant la densité électronique sont comparés à des données expérimentales et la pertinence de l'approche lagrangienne comme méthode de simulation de l'ionisation dans les couches de choc raréfiées est discutée.

Mots-clés : aérodynamique hypersonique ; entrée atmosphérique ; écoulements raréfiés ; DSMC ; modèles état-par-état.

Collisional-radiative modelling and DSMC study of hypersonic transitional flows

Abstract: The shockwave formed in front of a body entering the atmosphere at hypersonic speed is characterized by a strong compression and a sudden rise in temperature, which generate an intense chemical and radiative activity. This results in a significant nonequilibrium between the internal energy modes of the gas. The strong interaction between thermodynamic, chemical and radiative phenomena may only be described accurately using a state-to-state kinetic approach, in which the evolution of the population of each atomic or molecular energy level is followed individually, thus enabling the computation of the excited states distribution.

As the altitude rises and the density of the atmosphere lowers, the flow starts to exhibit various rarefaction effects, as a consequence of the increasing degree of nonequilibrium of the translational mode of the gas. The assumptions underlying Euler and Navier-Stokes equations cease to be valid and one must resort to specific numerical approaches, the most commonly used of which is the Direct Simulation Monte Carlo method, or DSMC. In the so-called transitional regime, which corresponds to altitudes of about 70 – 90 km, the flow is at the same time affected by rarefaction effects and already chemically active, so both phenomena must be taken into account.

The work presented herein is twofold.

First, the DSMC method is used to simulate the hypersonic flow over objects of simple geometrical shape in conditions representative of atmospheric entry from a low earth orbit, with the aim of investigating translational nonequilibrium effects. The global aerodynamic properties of the object (total drag, heat flux) are computed and compared to empirical correlations recently published.

In the second part of the thesis, an electronic state-to-state chemical model developed at CORIA is combined with the DSMC technique in order to study electronic excitation and ionisation of the shock layer in the transitional regime. Excited species, ions and electrons being present in very small amounts, the direct implementation of the detailed chemical model in the DSMC algorithm is impractical, because of its prohibitive computational cost, and a decoupled approach is necessary. An overlay method known as the lagrangian reactor approach, based on a multitemperature representation of the gas, is used to perform the state-to-state kinetic simulation of excitation and ionisation along the streamlines of a pre-computed flowfield, obtained from a DSMC simulation employing a simplified, cheap chemical model. The predicted values of electronic density in the flow around a probe are compared to experimental data from in-flight measurements. The adequacy of the lagrangian reactor approach as a method to simulate ionisation processes in rarefied shock layer flows is then assessed.

Keywords: hypersonic flows; atmospheric entry; rarefied flows; DSMC; state-to-state models.