Prise en compte du rayonnement dans les écoulements hyperenthalpiques

Alain Broc

▶ **To cite this version:**

Alain Broc. Prise en compte du rayonnement dans les écoulements hyperenthalpiques. Astrophysique [astro-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 1998. Français. NNT : . tel-00547448v2

HAL Id: tel-00547448

https://theses.hal.science/tel-00547448v2

Submitted on 25 Mar 2015

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.

Distributed under a Creative Commons Attribution - NonCommercial - ShareAlike 4.0 International License

THÈSE DE DOCTORAT
DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS XI

présentée par

Alain Broc

pour obtenir le titre de

Docteur en Astrophysique

Spécialité Astrophysique et techniques spatiales

Prise en compte du rayonnement dans les écoulements hyperenthalpiques

soutenue le 15 décembre 1998

devant le jury composé de :

Pr.	A. FUCHS	Président
Dr.	R. BRUN	Rapporteur
Pr.	M. CAPITELLI	Rapporteur
Pr.	J. E. DYSON	
Dr.	J.-P. J. LAFON	
Dr.	V. JOLY	
Dr.	C. MARMIGNON	
Dr.	L. MARRAFFA	

ONERA
THE FRENCH AEROSPACE LAB

UNIVERSITE DE PARIS XI
U.F.R. SCIENTIFIQUE D'ORSAY

T H E S E

pour obtenir le titre de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE PARIS XI

Discipline: ***Astrophysique et Techniques spatiales***

présentée

par

Alain BROC

le 15 décembre 1998

Sujet:

PRISE EN COMPTE DU RAYONNEMENT DANS LES ECOULEMENTS HYPERENTHALPIQUES

Directeur de thèse: (Observatoire de Paris)

M. Jean-Pierre J. LAFON

Responsables de thèse: (Office National d'Etudes et de Recherches Aérospatiales)

Mme Véronique JOLY
M. Claude MARMIGNON

JURY

M. Alain FUCHS	Professeur, Université de Paris XI - *Président*
M. Raymond BRUN	Directeur de Recherches au C.N.R.S., Université de Provence - *Rapporteu*
M. Mario CAPITELLI	Professeur, Università di Bari (Italie) - *Rapporteur*
M. John E. DYSON	Professeur, University of Leeds (Angleterre)
Mme Véronique JOLY	Ingénieur de Recherches, O.N.E.R.A.
M. Jean-Pierre J. LAFON	Directeur de Recherches au C.N.R.S., Observatoire de Paris
M. Claude MARMIGNON	Ingénieur de Recherches, O.N.E.R.A.
M. Lionel MARRAFFA	Ingénieur de Recherches, European Space Agency (Pays-Bas)

ONERA

THE FRENCH AEROSPACE LAB

Pour mes parents Jacqueline et Marcel,
ma sœur Christiane, et mon frère Jean-Pierre,
qui depuis le début ont toujours encouragé et soutenu mes études.

REMERCIEMENTS

Je tiens à remercier ici l'ensemble des membres du Département d'Astrophysique Stellaire et Galactique (DASGAL) de l'Observatoire de Paris, ainsi que les membres du Département Simulation Numérique des écoulements et Aéroacoustique (DSNA) de l'Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales (ONERA), pour m'avoir acceuilli au sein de leur laboratoire et m'avoir donné les moyens d'effectuer ce travail.

Un remerciement particulier à Eric Huguet du DASGAL, Observatoire de Paris, et Maître de Conférences à l'Université Paris VII, pour ses précieux conseils.

Je remercie vivement Messieurs Raymond Brun, Directeur de Recherche au Centre National de la Recherche Scientifique (CNRS), Institut Universitaire des Systèmes Thermiques Industriels, Marseille, et Mario Capitelli, Professeur, Directeur du Centro di Studio per la Chimica dei Plasmi, Università di Bari, Italie, qui ont aimablement consenti à prendre sur leur temps en rapportant sur le présent travail.

Je remercie Messieurs John Dyson, Professeur, Membre de la Royal Astronomical Society, University of Leeds, Angleterre, et Alain Fuchs, Professeur, Université de Paris XI, pour la caution scientifique qu'ils ont accepter d'apporter à mon travail en participant à mon jury.

Je tiens à remercier particulièrement Lionel Marraffa, Ingénieur de Recherche, European Space Research and Technology Center, European Space Agency, Pays-Bas, pour m'avoir fait bénéficier de ses compétences lors des discussions que nous avons eues dans un esprit de relations sympathiques et d'encouragements.

J'exprime toute ma gratitude à Jean-Pierre Lafon, DASGAL, Observatoire de Paris, Véronique Joly, Département Optique Théorique et Appliquée, ONERA, et Claude Marmignon, DSNA, ONERA, pour le savoir scientifique et l'expérience dont ils m'ont permis de bénéficier, pour leur présence et leur soutien dans les phases les plus intenses de ce travail, et pour la sympathie qu'ils m'ont accordé.

Enfin, à vous tous, étudiants en thèse à l'Observatoire de Paris et à l'ONERA, par votre action, vos connaissances, nos échanges, votre présence quotidienne et nos nombreuses collaborations de tous les jours, une partie de ce travail vous revient. Les liens de camaraderie et d'amitié que nous avons noués en sont la meilleure preuve.

"La terre est le berceau de l'humanité, mais l'homme ne peut pas vivre éternellement dans son berceau"
(1911)

Konstantin E. Tsiolkovsky
(1857 - 1935)

Table des matières

Introduction **11**

1 Généralités sur les processus physico-chimiques dans les plasmas en déséquilibre **17**
1.1 Classification des réactions 18
1.2 Réactions avec les électrons 18
1.3 Réactions avec les atomes et les molécules 21
1.4 Rayonnement et collisions 21

2 Modélisation des processus élémentaires **23**
2.1 Difficultés physiques liées à la faible énergie des électrons 24
2.1.1 Température des électrons et distribution maxwellienne 24
2.1.2 Abaissement du potentiel d'ionisation 25
2.1.3 Le seuil d'excitation 27
2.1.4 Excitation des états métastables par impact électronique 30
2.2 Modèles physiques 34
2.2.1 Application au cas de l'Azote 36
2.2.2 Application au cas de l'Oxygène 43
2.2.3 Approche systématique pour le calcul des taux de réaction 48
2.3 Processus d'interaction entre les particules lourdes 52
2.3.1 Les collisions atome-atome 53
2.3.2 "Quenching" des niveaux atomiques métastables 55
2.3.3 Processus d'interaction impliquant les molécules 55
2.4 Le système moléculaire 58
2.4.1 Niveaux d'énergie vibrationnelle 59
2.4.2 Niveaux d'énergie rotationnelle 61
2.4.3 Détermination du nombre quantique rotationnel maximum 62
2.4.4 Le couplage spin-rotation 64
2.5 Calcul du rayonnement moléculaire 65
2.5.1 Règles de sélection 65
2.5.2 Le principe de Franck-Condon 66
2.5.3 Profil de raie utilisé pour le calcul de rayonnement moléculaire . . . 68
2.5.4 Un exemple de calcul de rayonnement moléculaire: N_2 68

3 Modélisation d'un plasma en déséquilibre thermochimique sans rayonnement **75**
3.1 Système d'équations et termes sources chimiques collisionnels 76
3.1.1 Déséquilibre thermique 76
3.1.2 Présentation du système d'équations 76
3.1.3 Termes sources chimiques collisionnels 77
3.1.4 Méthode numérique 81
3.2 Résultats de calculs en déséquilibre thermochimique sans rayonnement . . 83
3.2.1 Réactions chimiques 84
3.2.2 Calcul avec prise en compte de l'ion N^+ 85
3.2.3 Calcul avec prise en compte de l'ion N_2^+ 88

4 Transfert radiatif **91**
4.1 Équation de transfert radiatif 91
4.2 Profils de raie 93
4.3 Approximations 96
4.4 Résolution de l'équation de transfert 98
4.5 Le photon moyen 99

5 Modélisation d'un plasma en déséquilibre thermochimique avec rayonnement **103**
5.1 Système d'équations avec rayonnement et termes sources chimiques radiatifs 103
5.1.1 Propriétés radiatives du milieu: émission et absorption du rayonnement 104
5.1.2 Évolution des densités des niveaux d'énergie par les processus radiatifs 106
5.2 Résultats de calculs en déséquilibre thermochimique avec rayonnement . . 111
5.2.1 Algorithme de couplage 111
5.2.2 Résultats de calculs en déséquilibre thermochimique avec rayonnement 113

Conclusion **129**

A Paramètres pour le calcul des taux de réaction concernant l'azote **133**

B Paramètres pour le calcul des taux de réaction concernant l'oxygène **141**

C Paramètres pour le calcul des taux de réaction concernant les molécules **145**

D Paramètres pour le calcul des taux de recombinaison radiative **147**

E Le formalisme de Vainshtein-Sobelman **149**
E.1 Théorie de la collision atomique: diffusion élastique et inélastique 149
E.2 Théorie de la collision atomique: collisions électrons-atomes 152

F Le système moléculaire **159**
F.1 Généralités 159
F.1.1 Le potentiel moléculaire 159
F.1.2 Désignation des états moléculaires 160
F.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer 161
F.2 Détermination du nombre quantique maximum 162
F.3 Couplage spin-rotation 164
F.4 Couplage entre rotation et mouvement électronique 165

G Transformée de Laplace, fonctions Gamma et Beta **171**
G.1 Transformée de Laplace 171
G.2 Fonctions Gamma et Beta 171

Table des figures

2.1 Maxwellienne des électrons à la température $T_e = 10000K$ 26

2.2 Section efficace d'excitation électronique par impact d'électron pour la transition $N(2s^2 2p^3(^4S^0)) \rightarrow N(2s2p^4(^4P))$: travaux de Stone *et al.* [15] 28

2.3 Section efficace d'excitation électronique par impact d'électron pour la transition $O(2p^4(^3P)) \rightarrow O(3s(^3S))$: travaux de Gallis *et al.* [16] 29

2.4 Section efficace totale interprétée comme la somme d'une composante représentant les processus d'excitation directe, et une composante représentant les processus d'excitation par cascade: travaux de Stone *et al.* [17] 30

2.5 a) Absorption cohérente; b) Absorption non-cohérente 31

2.6 Variation de la section efficace inélastique avec l'énergie de l'électron incident pour l'atome d'azote: travaux de Henry *et al.* [28] (courbe solide) et Smith *et al.* [27] (courbe en pointillés) 33

2.7 Variation de la section efficace inélastique avec l'énergie de l'électron incident pour l'atome d'oxygène: travaux de Henry *et al.* [28] (courbe solide) et Smith *et al.* [27] (courbe en pointillés) 34

2.8 Coefficients d'excitation des états métastables par impact électronique en fonction de la température des électrons pour l'atome d'azote 35

2.9 Coefficients d'excitation des états métastables par impact électronique en fonction de la température des électrons pour l'atome d'oxygène 35

2.10 Premiers niveaux d'énergie de l'atome d'azote 38

2.11 Premiers niveaux d'énergie de l'atome d'oxygène 45

2.12 Taux de recombinaison radiative pour l'azote ($10^{-19} m^3 s^{-1}$) en fonction de la température électronique (K). Les transitions sont $N(^4S) - N^+(^3P)$ (ligne continue épaisse), $N(^2D) - N^+(^3P)$ (tirets longs), $N(^2D) - N^+(^1D)$ (tirets-pointillés), $N(^2P) - N^+(^3P)$ (tirets), $N(^2P) - N^+(^1D)$ (pointillés) et $N(^2P) - N^+(^1S)$ (ligne continue fine) 51

2.13 Taux de recombinaison radiative pour le carbone ($10^{-19} m^3 s^{-1}$) en fonction de la température électronique (K). Les transitions sont $C(^3P) - C^+(^2P)$ (ligne continue épaisse), $C(^1D) - C^+(^2P)$ (tirets longs) et $C(^1S) - C^+(^2P)$ (tirets-pointillés) 52

2.14 Taux de recombination radiative pour l'oxygène ($10^{-19} m^3 s^{-1}$) en fonction de la température électronique (K). Les transitions sont $O(^3P) - O^+(^4S)$ (ligne continue épaisse), $O(^3P) - O^+(^2D)$ (tirets longs), $O(^3P) - O^+(^2P)$ (tirets-pointillés), $O(^1D) - O^+(^2D)$ (tirets), $O(^1D) - O^+(^2P)$ (pointillés) et $O(^1S) - O^+(^2P)$ (ligne continue fine) 53
2.15 Principe de Franck-Condon 67
2.16 Profil de Voigt 69
2.17 Transition radiative $N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ pour $\Delta v = 3$ avec $T_v = 5500K$, et $T_r = 730K$ 70
2.18 Détail d'une raie 70
2.19 Transition électronique 2^+ ($N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$), branche P ($\Delta J = -1$) 71
2.20 Transition électronique 2^+ ($N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$), branche Q ($\Delta J = 0$) 71
2.21 Transition électronique 2^+ ($N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$), branche R ($\Delta J = +1$) 72
2.22 Diagramme de Fortrat pour la transition électronique 2^+ ($N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$) 73

3.1 Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement: Profils de vitesse (a), de température (b), de fraction massique (c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) 87
3.2 Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement: Profils de vitesse (a), de température (b), de fraction massique (c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N_2^+) 89

4.1 Elément de volume de direction Ω 92
4.2 Profil de raie Doppler carré normalisé 98
4.3 Transfert radiatif monodimensionel pour un milieu non homogène 98
4.4 Maillage monodimensionel pour le calcul aérodynamique et du transfert radiatif 99

5.1 Algorithme de couplage 111
5.2 Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement avec paroi totalement réfléchissante (figures b,d,f): Profils de vitesse (a,b), de température (c,d), de fraction massique (e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) 117
5.3 Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement avec paroi totalement réfléchissante (figures b,d,f): Profils de fraction massique (a,b,c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) 118
5.4 Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques et du continuum) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) avec paroi totalement réfléchissante 119
5.5 Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) avec paroi totalement réfléchissante 120

5.6 Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques et du continuum) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) avec paroi totalement absorbante 121
5.7 Densité des niveaux d'énergie (niveaux métastables en a et b, niveaux radiatifs en c et d): comparaison entre l'équilibre de Boltzmann et le calcul hors équilibre (cas avec N^+) 122
5.8 Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement (figures b,d,f):
Profils de vitesse (a,b), de température (c,d), de fraction massique (e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N_2^+) 125
5.9 Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement (figures b,d,f):
Profils de fraction massique (a,b,c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N_2^+) 126
5.10 Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques et du continuum) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N_2^+) 127
5.11 Densité des niveaux d'énergie (niveaux métastables en a et b, niveaux radiatifs en c et d): comparaison entre l'équilibre de Boltzmann et le calcul hors équilibre (cas avec N_2^+) 128

F.1 Représentation des fonctions $f(R)$ et $g(K)$ 163
F.2 Détermination de K pour la dissociation 164
F.3 Diagrammes des vecteurs pour les cas de Hund (a) et (b) 167

Liste des tableaux

1.1 Réactions à deux corps: impact avec les électrons et recombinaison électron-ion 18
1.2 Réactions à deux corps: collisions entre particules lourdes 19
1.3 Réactions à trois corps 19
1.4 Interaction avec le rayonnement 19

2.1 Structure en niveaux d'énergie de l'atome d'azote 37
2.2 Structure en niveaux d'énergie de l'atome d'oxygène 44
2.3 Réaction d'excitation électronique des molécules N_2, N_2^+, O_2, NO par recombinaison atomique 57
2.4 Réaction d'échange de charge entre l'azote atomique et l'azote moléculaire 58

3.1 Caractéristiques retenues pour l'écoulement hypersonique 84

A.1 Constantes pour le calcul des coefficients d'excitation par collision électronique dans l'atome d'azote 136
A.2 Constantes de Park pour le calcul des taux de réaction de transitions entre les états métastables et pour les transitions difficiles (atome d'azote) 136
A.3 Longueur d'onde, force d'oscillateur, et coefficients d'Einstein pour les transitions électroniques de l'atome d'azote (pour un modèle à niveaux séparés) 137
A.4 Longueur d'onde et coefficients d'Einstein pour les transitions électroniques de l'atome d'azote (pour pour un modèle à niveaux regroupés) 138
A.5 Constantes intervenant dans les taux de recombinaison diélectronique vers les niveaux $i = 1,\ 2,\ 3$ pour l'atome d'azote 139
A.6 Constantes intervenant dans les sections efficaces de recombinaison radiative vers les niveaux $i = 1,\ 2,\ 3$ pour l'atome d'azote 139
A.7 Coefficients de "quenching" des niveaux métastables de l'atome d'azote par collisions avec des atomes et des molécules 139

B.1 Constantes pour le calcul des coefficients d'excitation par impact électronique pour l'atome d'oxygène 141
B.2 Constantes C et n pour le calcul des coefficients d'excitation par collision électronique de l'atome d'oxygène pour les transitions $^3P \rightarrow ^1 D$, $^3P \rightarrow ^1 S$, $^1D \rightarrow ^1 S$ 142

B.3 Constantes C et n pour le calcul des coefficients d'excitation par collision électronique de l'atome d'oxygène pour les transitions $1 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 5$, $1 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 7$, $1 \rightarrow 9$ 142
B.4 Longueur d'onde, force d'oscillateur, et coefficients d'Einstein pour les transitions électroniques de l'atome d'oxygène 142
B.5 Constantes pour le calcul des taux de recombinaison diélectronique vers les niveaux $i = 1$ et $i = 4$ de l'atome d'oxygène 142
B.6 Constantes pour le calcul des sections efficaces de recombinaison radiative vers le niveau $i = 1$ (fondamental) 142
B.7 Coefficients de "quenching" des niveaux métastables de l'atome d'oxygène par collisions avec des atomes et des molécules 143

C.1 Constantes pour le calcul des taux de réaction impliquant des molécules . . 145
C.2 Taux de réaction d'excitation et de désexcitation électronique de la molécule NO 146
C.3 Règles de sélection pour les transitions radiatives moléculaires 146

D.1 Paramètres pour le calcul des taux de recombinaison radiative pour l'azote, le carbone et l'oxygène 147

Introduction

Le 21 novembre 1783, pour la première fois, des hommes (Jean-François Pilâtre de Rozier et Le Marquis François d'Arlandes) à bord d'une montgolfière, s'arrachent aux lois de la pesanteur. Il fallut alors attendre la fin du XIX^e siècle et le XX^e siècle pour que l'aéronautique connût une formidable évolution.

Le savant russe Konstantin Tsiolkovsky disait à l'aube de ce siècle: "la terre est le berceau de l'humanité, mais l'homme ne peut pas vivre éternellement dans son berceau".

Il fallait aller "plus haut, plus loin, plus vite". C'est l'avènement des avions à réactions. La puissance des moteurs devenait de plus en plus grande. Le 18 décembre 1943, lors de la conférence sur les turboréacteurs organisée en Angleterre par le National Advisory Committee for Aeronautics (NACA), l'américain Robert A. Wollf, de la Bell Aircraft Compagny, exposa l'idée d'un avion expérimental de très haute performance. Cependant, la firme Aerojet développait un projet de moteur-fusée de 2725 kg de poussée, et qui avait l'avantage d'être plus compact que le turboréacteur. Il pouvait donc s'installer dans la section d'un fuselage. Bell décida alors la construction d'un petit avion, baptisé XS-1, à moteur-fusée.

À cause de son autonomie réduite, le Bell XS-1 devait être largué en vol à partir de la soute d'un Boeing B29-A. À l'issue d'essais sans moteur effectués par Jack Woolams, Chalmers "Slick" Goodlin procéda à la première mise à feu du moteur-fusée XLR-11. Un premier vol lui permit d'atteindre 885 km/h. Mais "Slick" fut écarté des essais car il refusait de prendre des risques. Cette prudence trouve son origine dans la mort tragique de Geoffrey De Havilland Jr, à l'occasion d'un vol à très grande vitesse et à basse altitude aux commandes du De Havilland DH 108 le 27 septembre 1946. À Mach 0.9, l'appareil avait subi l'effet de forces terribles et totalement inconnues. C'est le Capitaine Charles E. "Chuck" Yeager qui pris la place de Goodlin à bord du XS-1. Les vols reprirent, et progressivement, "Chuck" se rapprochait du seuil fatidique: Mach 1.

Le mur du son fut franchi le 14 octobre 1947, et les Américains entraient dans une nouvelle phase d'exploration grâce au vol supersonique. La recherche aéronautique se développa encore. Il fallait analyser et comprendre les nouvelles contraintes du vol supersonique (formation d'ondes de choc,...).

Une pluie de performance succéda au vol de "Chuck" Yeager. En 1953, A. Scott Crossfield dépassa Mach 2 aux commandes du Douglas $D-558-2$ Skyrocket, puis Yeager atteignit Mach 2.44 en décembre de la même année. Il fallu ensuite attendre 1956 pour passer Mach 3 grâce au Bell $X-2$. Les prototypes évoluaient jusqu'à 40 km d'altitude. Ceci était une étape encourageante pour le développement de l'avion spatial, prochain

volet de l'aventure aéronautique américaine.

Au XIX^e siècle, Jules Vernes nous fait voyager "de la terre à la lune", et le XX^e siècle connait l'avènement de l'astronautique dont les précurseurs sont Robert H. Goddart et Hermann Julius Oberth. Ce sont les première fusées sous l'impulsion de Pavlovitch Sergueï Korolev et Wernher Von Braun. C'est donc grâce à des moteurs-fusée que le mur du son a pu être franchi. De formidables progrès furent effectués à la fin des années 50 et au début des années 60.

Le projet d'avion hypersonique $X-15$ fut présenté par le NACA à l'Air Force et la Navy en 1954. Le 12 août 1960 le $X-15$ atteignit 3533 km/h à un peu plus de 41 km d'altitude. Les performances s'améliorèrent encore grâce à un nouveau moteur-fusée, le $XLR-99$. Le 23 juin 1961 White atteignit Mach 5, et le 11 octobre il vola à plus de 66000 m d'altitude. Le 9 novembre, Mach 6 fut atteint. Le 17 juillet 1962, White, à bord du troisième prototype du $X-15$ atteignit l'altitude de 95935.99 m.

Le North American $X-15$ permit d'expérimenter les problèmes de pilotage et d'échauffement d'un véhicule spatial lors de sa rentrée dans l'atmosphère.

Les recherches américaines dans le domaine spatiale avait été accélérées après le choc provoqué le 4 octobre 1957 par les premiers "bip-bip" du satellite soviétique Spoutnik-1, puis par le vol de Youri Gagarine en 1961 qui fut le premier homme dans l'espace. Les américains concentrèrent alors leurs efforts sur le projet "Man In Space Soonest". Cette mission incomba à la NASA (National Aeronautics and Space Administration créée le 17 décembre 1958).

On s'intéresse alors, dans les années soixante, aux problèmes de rentrée atmosphérique des capsules spatiales. Les vitesses de rentrée deviennent très grandes et on entre dans le domaine des vols hypersoniques à nombres de Mach très élevés. L'échauffement du véhicule est très important, il faut donc pouvoir analyser l'écoulement autour de la capsule et surtout le modéliser, afin de déterminer les contraintes thermiques et définir les boucliers qui protègeront les astronautes lors de leur retour sur terre.

Lors de la rentrée dans l'atmosphère des sondes spatiales (la vitesse est supérieure à 10 km/s), un choc détaché se forme à l'avant du véhicule. Une part importante de l'énergie cinétique est transformée en chaleur à la traversée du choc. Les fortes vitesses engendrent un état de déséquilibre thermique dans la couche de choc où chaque composante du système (électrons, particules lourdes) possède sa propre température translationnelle. De plus, les fortes températures induites à l'arrière du choc entraînent de nombreux échanges entre les différents degrés de liberté du système, ainsi que des réactions chimiques (dissociation des molécules) et des processus d'ionisation. Le degré de liberté vibrationnel moléculaire possède sa propre température de vibration.

À ces fortes températures, les collisions électrons-atomes deviennent très efficaces. Elles induisent une excitation électronique des atomes qui se désexcitent en émettant du rayonnement, principalement dans le domaine UV. La recombinaison radiative s'accompagne d'un important rayonnement dont le spectre est continu. Des molécules excitées électroniquement peuvent aussi contribuer au rayonnement.

De plus, dans notre cas on parlera plutôt d'écoulements hyperenthalpiques pour bien faire la différence avec les écoulements supersoniques ou hypersoniques dans lesquels les échanges d'énergie, l'ionisation, et le déséquilibre thermique sont très faibles ou inexistants.

Il est intéressant de remarquer, par ailleurs, que de nombreuses analogies avec les problèmes astrophysiques existent, en particulier en physique des atmosphères circumstellaires d'étoiles évoluées ou jeunes, simples ou doubles.

Ces étoiles, de type "post séquence principale", Miras, AGB (Branche Asymptotique des Géantes), post AGB, ..., en fin d'évolution, sont très instables, au moins dans leurs couches subphotosphériques et même à certains stades évolutifs, jusqu'au cœur. D'importantes oscillations des couches proches de la photosphère aboutissent à la production d'ondes de choc radiatives intermédiaires entre les chocs isothermes et les chocs adiabatiques. Les ondes sont du moins en interaction forte avec les couches extérieures de l'étoile puis les couches proches de l'étoile dans le milieu circumstellaire, entre l'étoile et le milieu interstellaire. Elles contribuent de façon significative à la perte de masse des étoiles conditionnant leur évolution ultime.

Or, même si les ordres de grandeur des paramètres physiques dans les milieux circumstellaires (densité, pression, températures,...) sont différents de ceux des atmosphères planétaires, des lois d'échelle existent. Elles permettent de formuler la modélisation des ondes de choc et des écoulements hyperenthalpiques en termes physico-mathématiques extrêmement semblables.

D'autres phénomènes astrophysiques, comme les interactions entre vents stellaires d'étoiles chaudes ou froides dans les systèmes binaires présentent également des analogies intéressantes, de sorte qu'on peut attendre beaucoup d'une confrontation entre les approches telles qu'elles se pratiquent dans des communautés scientifiques qui a priori sont éloignées l'une de l'autre.

Commencées et developpées à partir des années 80 (voir les séries d'articles dans "Astronomy and Astrophysics" par N. Berruyer, P. David, D. Gillet, E. Huguet, J.-P. J. Lafon [1], [2], [3], [4], [5], [6], [7], [8], [9]), les études théoriques de tels phénomènes en astrophysique ont progressé rapidement, sans que les modèles puissent cependant, en raison de la complexité des couplages, produire des résultats aussi détaillés que ne le permettent les observations.

C'est pourquoi on peut espérer d'une fertilisation croisée des disciplines des progrès autrement impossibles.

La simulation numérique des chocs radiatifs a été abordée par différentes approches.

Pour des vitesses faibles, l'écoulement et le rayonnement sont traités séparément. Les collisions électroniques ne sont pas prises en compte, et le flux de chaleur dû au rayonnement ne modifie pas l'équation de conservation de l'énergie totale pour le mélange de gaz.

Pour les vitesses plus importantes, une première percée a été effectuée par Park [10] qui propose une approche couplée dans laquelle il garde la simplicité de l'approche dé-

couplée. Pour cela, les collisions électroniques sont traitées indépendamment de la phase aérodynamique. Il considère que les processus collisionnels électroniques sont en équilibre avec les processus radiatifs (approximation Q.S.S. pour Quasi Steady State). Par contre, les phases radiative et aérodynamique sont couplées par le terme de flux de chaleur radiatif.

Les rentrées atmosphériques des sondes spatiales, où les vitesses peuvent atteindre 15 km/s, sortent du champ de validité de cette approximation. La comparaison des temps caractéristiques des processus chimiques présents dans le plasma de la couche de choc (collisions entre particules lourdes, collisions électroniques, émission et absorption de rayonnement), montre que ces processus doivent être traités de façon complètement couplée. Une comparaison avec le temps caractéristique aérodynamique local montre que l'écoulement est non seulement en déséquilibre thermique, mais aussi en déséquilibre chimique pour l'ensemble des processus.

De plus, pour les vitesses rencontrées lors des rentrées atmosphériques ou dans les applications astrophysiques, les flux de chaleur sont dominés par les flux radiatifs. Le couplage écoulement-rayonnement est donc fondamental. La structure de la couche de choc dans les problèmes de rentrée atmosphérique dépend étroitement du rayonnement, et une approche incluant un couplage fort est indispensable.

La spécificité de notre approche réside dans le fait que les processus collisionnels électroniques et les processus radiatifs (émission et absorption de rayonnement) sont incorporés au calcul aérodynamique. Chaque niveau électronique atomique est traité comme une nouvelle espèce chimique. Une équation de bilan de masse est donc associée à chaque niveau électronique. Un terme de couplage provenant des flux radiatifs intervient dans l'équation de conservation de l'énergie totale pour le mélange de gaz.

Nous restons dans une approche générale sans aucune approximation d'équilibre.

La prise en compte du rayonnement nécessite la connaissance et la modélisation de tous les processus physico-chimiques (collisionnels ou radiatifs) susceptibles de peupler les niveaux électroniques.

L'objectif final (atteint) est la construction d'un modèle numérique autocohérent incluant toutes ces contraintes, ainsi que la préparation du transfert des solutions vers les questions astrophysiques (en particulier dans les enveloppes circumstellaires).

La thèse est organisée comme suit:

Le **chapitre 1** est consacré aux différentes réactions qui ont lieu dans un plasma lors des collisions entre les différentes espèces le constituant. Les réactions présentées sont générales, et sont valables aussi bien lors des applications de rentrée atmosphérique que pour les applications astrophysiques.

Le **chapitre 2** traite plus spécifiquement du problème des rentrées atmosphèriques.

Des difficultés physiques sont rencontrées pour la détermination des taux de réaction. L'énergie des électrons est en effet proche du seuil d'excitation lors des collisions électroniques. Les données concernant ces processus sont assez rares et éparses dans la littérature. Nous présentons une synthèse des nouvelles méthodes théoriques pour le calcul des sections efficaces de collisions électroniques difficiles à déterminer expérimentalement.

Nous décrivons ensuite le modèle physique retenu pour la prise en compte des processus physico-chimiques dans les plasmas relatifs aux problèmes de rentrées atmosphériques.

Nous proposons une approche par transformée de Laplace permettant la détermination des taux de recombinaison radiative sous forme analytique facilement utilisable dans des codes de calcul. Nous analysons l'évolution de ces taux en fonction de la température du gaz d'électron pour l'azote, l'oxygène et le carbone.

En ce qui concerne le rayonnement moléculaire, nous calculons un modèle de spectre d'émission des molécules permettant de déterminer la contribution moléculaire au rayonnement de la couche de choc, en prenant en compte l'effet de prédissociation. Un exemple de calcul illustre le spectre pour le second système positif de la molécule N_2.

Le **chapitre 3** est consacré à la modélisation d'un mélange de gaz ionisé en déséquilibre thermochimique sans rayonnement.

Nous présentons le système d'équations à traiter, ainsi que les termes sources chimiques collisionnels électroniques. Une étude détaillée des temps caractéristiques des différents processus collisionnels conduit à la conclusion que ceux-ci doivent être traité par un couplage complet.

La méthode numérique utilisée pour le traitement du système est présentée.

Des calculs Navier-Stokes en déséquilibre thermochimique sans rayonnement sont présentés pour un cas de rentrée atmosphérique.

Dans un premier temps, nous considérons une modélisation physique incluant l'ion N^+. Cela nous permet, lorsque les calculs sont effectués avec le rayonnement, de prendre en compte le rayonnement du continuum dont la contribution aux flux radiatifs se révèle très importante.

Dans un deuxième temps, nous considérons l'ion N_2^+. Cela nous permet de tester le calcul du spectre moléculaire.

Le **chapitre 4** concerne l'équation de transfert radiatif qui gouverne la propagation du rayonnement dans un gaz.

En effet, l'excitation électronique et l'ionisation engendrées par les collisions électroniques sont suivies de l'émission de rayonnement.

Entre le front de choc et la paroi, le domaine de calcul est discrétisé par un ensemble de cellules homogènes, sur lesquelles l'équation de transfert est résolue explicitement avec le profil de raie approché par un profil Doppler carré.

Le modèle du photon moyen permet de prendre en compte le rayonnement du continuum. Ce modèle, développé en astrophysique pour décrire les ondes de choc circumstellaires, permet de traiter le problème en dehors de l'équilibre en ramenant tous les photons à une même fréquence. Dans ce modèle, les photons du continuum ont tous la même

énergie moyenne $h\overline{\nu}$ et la même fréquence. L'ensemble de ces photons a la même énergie que l'ensemble des photons du continuum.

Le **chapitre 5** est consacré à la modélisation complète d'un mélange de gaz ionisé en déséquilibre thermochimique interagissant avec le rayonnement.

Nous présentons dans un premier temps le système d'équations à résoudre. Les propriétés radiatives du plasma de la couche de choc sont mises en évidence, ainsi que le terme source radiatif caractérisant l'évolution de la population des niveaux électroniques atomiques par les processus radiatifs. L'étude des temps caractéristiques des processus radiatifs montre la nécessité de les traiter par un couplage complet avec les processus collisionnels.

Des résultats de calculs en déséquilibre thermochimiques avec rayonnement sont alors présentés, mettant bien en évidence l'effet du rayonnement sur la structure de la couche de choc. De plus, une comparaison des densités des niveaux électroniques calculées avec celles obtenues en supposant un équilibre de Boltzmann, nous permet de vérifier que les densités calculées s'éloignent de l'équilibre.

La **conclusion** résume les progrès effectués au niveau de la connaissance du problème, des méthodes et des modèles. Y sont soulignés en particulier les résultats physiques les plus importants comme la justification du développement d'une méthode incluant le couplage écoulement en déséquilibre thermochimique-rayonnement et ses conséquences majeures pour l'ensemble de la structure du choc (déplacement du front vers la paroi et altération forte des profils de densité et de température dans le cas des chocs de pénétration atmosphérique).

L'ouverture vers des études expérimentales ou astrophysiques pour lesquelles ces résultats peuvent être développés et exploités est évoquée.

Chapitre 1

Généralités sur les processus physico-chimiques dans les plasmas en déséquilibre

Les réactions chimiques qui ont lieu dans un plasma lors des collisions entre les différentes espèces le constituant (électrons, atomes et molécules neutres, atomes et molécules ionisés) se traduisent par des échanges d'énergie interne entre les différents modes excités des partenaires de collision. Ils peuvent aussi conduire à la formation de nouvelles espèces chimiques.

Il existe plusieurs types d'énergie impliqués dans les réactions. Les atomes possèdent une énergie de translation, à la température T_{tr}, ainsi qu'une énergie électronique. Les électrons ont une énergie de translation caractérisée par une température T_e différente de la température de translation des espèces lourdes. Quant aux molécules, elles possèdent ces deux types d'énergies, auxquels se rajoutent les énergies correspondant aux degrés de liberté internes de vibration et de rotation.

Dans les problèmes usuels tels que les flammes, les décharges, les fronts de chocs, les écoulements hypersoniques, les degrés de liberté électronique et vibrationnel sont en déséquilibre. Le nombre de collisions nécessaires pour atteindre un équilibre vibrationnel est de l'ordre de la centaine, alors que pour atteindre l'équilibre rotationnel il faut une dizaine de collisions et 2 ou 3 chocs pour l'équilibre translationnel. Il est d'ailleurs possible de faire apparaître une température de vibration T_v des molécules à partir de l'équation de Boltzmann semi-quantique dans l'étude de la modélisation du déséquilibre vibrationnel d'une espèce dans un milieu à l'équilibre transrotationnel.
Les molécules sont ainsi caractérisées par une température rotationnelle, à l'équilibre avec la température translationnelle, et une température vibrationnelle.

Chaque état électronique (atomique ou moléculaire) doit par contre être considéré comme une espèce chimique à part entière qui intervient dans des réactions spécifiques.

On ne peut alors pas définir de température électronique globale pour l'atome ou la molécule concernée.

Il existe différents processus physiques et chimiques dans lesquels sont impliqués les atomes et les molécules qui peuvent être électroniquement excités ou désexcités par collisions ou par absorption (ou émission) de rayonnement. Nous commençons par rappeler l'ensemble des processus à prendre en compte dans un plasma.

1.1 Classification des réactions

Nous adoptons la nomenclature de Gilmore *et al.* [11]. A, B, C, D désignent des atomes ou des molécules, neutres ou non, excités ou non. e^- représente l'électron. ^{v} désigne une excitation vibrationnelle et * une excitation électronique, tandis que ^{v,*} correspond à une excitation vibrationnelle ou électronique ou les deux. Les tableaux 1.1 et 1.2 récapitulent les types de réaction à deux corps auxquels on peut s'attendre (collisions avec des électrons, collisions avec des particules lourdes). Le tableau 1.3 concerne les réactions à trois corps. Nous présentons, dans le tableau 1.4 l'interaction avec le rayonnement (qui est lui-même produit par le milieu, photon d'énergie $h\nu$). Les longueurs d'onde des photons se situent généralement dans un domaine allant de l'infrarouge à l'ultraviolet. Pour la réaction d'excitation (tableau 1.4), les longueurs d'ondes dans l'infrarouge induisent généralement des réactions entre états rovibrationnels excités d'un même niveau électroniquement excité, alors que les longueurs d'onde dans l'ultraviolet provoquent des transitions entre états électroniquement excités différents.

Les réactions présentées existent dans les deux sens et peuvent être étudiées de manière théorique ou expérimentale.

$e^- + A \rightarrow e^- + A^v$	excitation vibrationnelle
$e^- + A \rightarrow e^- + A^*$	excitation électronique
$e^- + A \rightarrow 2e^- + (A^+)^{v,*}$	ionisation
$e^- + AB \rightarrow e^- + A^{v,*} + B$	dissociation
$e^- + AB \rightarrow A^{v,*} + B^-$	dissociation
$e^- + AB^+ \rightarrow A^{v,*} + B^-$	dissociation

TAB. 1.1 – *Réactions à deux corps: impact avec les électrons et recombinaison électron-ion*

1.2 Réactions avec les électrons

Le phénomène d'excitation électronique par impact avec les électrons est un processus important dans les plasmas formés lors des rentrées à grande vitesse de corps dans l'atmosphère, et fera l'objet d'une étude détaillée dans la section 2.1. Nous donnons ici

$A + B \rightarrow A^v + B$	excitation vibrationnelle
$A^v + B \rightarrow A + B^v$	quenching vibrationnel (A) et excitation vibrationnelle (B)
$A + B \rightarrow A^* + B$	excitation électronique
$A^v + B \rightarrow A + B^*$	quenching vibrationnel (A) et excitation électronique (B)
$A^* + B \rightarrow A + B^*$	quenching électronique (A) et excitation électronique (B)
$A^{v,*} + B \rightarrow A + B^+ + e^-$	quenching (A) et ionisation (B)
$A^{v,*} + B \rightarrow AB^+ + e^-$	ionisation par recombinaison
$A^\pm + B \rightarrow A^{v,*} + B^\pm$	transfert de charges
$A^- + B^+ \rightarrow A^{v,*} + B$	transfert de charges
$A + B \rightarrow C^{v,*} + D$	transformation chimique
$A^- + B \rightarrow AB^{v,*} + e^-$	recombinaison

TAB. 1.2 – *Réactions à deux corps: collisions entre particules lourdes*

$e^- + A^+ + e^- \rightarrow A^{v,*} + e^-$	recombinaison à trois corps
$e^- + A^+ + B \rightarrow A^{v,*} + B$	recombinaison à trois corps
$e^- + A^+ + B \rightarrow A + B^{v,*}$	recombinaison à trois corps
$A + B + C \rightarrow AB^{v,*} + C$	association
$A + B + C \rightarrow AB + C^{v,*}$	association
$A^- + B^+ + C \rightarrow AB^{v,*} + C$	association
$A^- + B^+ + C \rightarrow AB + C^{v,*}$	association

TAB. 1.3 – *Réactions à trois corps*

$AB + h\nu \rightarrow AB^{v,*}$	excitation
$AB + h\nu \rightarrow AB^+ + e^-$	photoionisation
$AB + h\nu \rightarrow A + B$	photodissociation
$AB + h\nu \rightarrow A^+ + B + e^-$	photoionisation dissociative

TAB. 1.4 – *Interaction avec le rayonnement*

l'expression du coefficient d'excitation et nous faisons quelques remarques concernant d'autres processus où sont impliqués les électrons.

Pour les réactions d'excitation d'un niveau électronique A_i vers un niveau électronique A_j:

$$A_i + e^- \xrightarrow{C_{ij}} A_j + e^-, \tag{1.1}$$

on peut définir la section efficace $\sigma_{ij}(\epsilon)$ représentant la probabilité pour que cette réaction ait lieu. Le coefficient d'excitation $C_{ij}(T_e)$ se déduit de la section efficace à l'aide de la fonction de distribution maxwellienne f_M des électrons à la température T_e:

$$f_M(\epsilon) = \left[\frac{m_e}{2\pi k_b T_e}\right]^{1.5} e^{\left(\frac{-\epsilon}{k_b T_e}\right)}, \tag{1.2}$$

$$C_{ij}(T_e) = \frac{8\pi}{m_e^2} \int_{\Delta E_{ij}}^{\infty} \epsilon f_M(\epsilon) \sigma_{ij}(\epsilon) d\epsilon. \tag{1.3}$$

ΔE_{ij} est le seuil d'excitation en énergie et ϵ, l'énergie de l'électron incident. Nous pouvons alors obtenir les taux de la réaction inverse, par le principe de microréversibilité, et ainsi déterminer les coefficients de désexcitation $C_{ji}(T_e)$ à partir des coefficients d'excitation $C_{ij}(T_e)$:

$$C_{ji}(T_e) = \frac{g_i}{g_j} e^{\left(\frac{E_j - E_i}{k_b T_e}\right)} C_{ij}(T_e), \tag{1.4}$$

g_i et g_j étant les degrés de dégénérescence des niveaux i et j.

Les réactions avec les électrons sont généralement directes, mais peuvent aussi se produire par cascade, ou entraîner la formation temporaire d'un ion négatif (sur un niveau excité ou non). Nous pouvons illustrer ce dernier cas en ce qui concerne les molécules: des calculs théoriques (classiques ou quantiques) permettent de calculer l'excitation vibrationnelle directe des molécules par impact d'électrons, mais les sections efficaces totales trouvées ne sont pas assez fortes par rapport aux résultats expérimentaux qui fournissent des sections efficaces partielles. En fait, la théorie ne prend pas en compte l'augmentation considérable de la probabilité d'excitation vibrationnelle par la résonance d'ions négatifs dans H_2, N_2, CO vers 2 eV. De plus, les résultats théoriques dépendent fortement de la connaissance des courbes de potentiel moléculaires ainsi que leur dépendance angulaire.

Les expériences de collision d'un faisceau d'électron avec un gaz, sont souvent faites à la température ambiante. Les réactants sont donc souvent dans leur état fondamental. Par contre, en utilisant les expériences de décharges dans les plasmas, nous pouvons faire des études sur les états excités qui peuvent par exemple être obtenus par recombinaison dissociative d'un ion moléculaire:

$$O_2^+ + e^- \longrightarrow O(^1D \text{ ou } ^1S) + O(^1D \text{ ou } ^1S) \tag{1.5}$$

ou par dissociation de molécules par impact électronique:

$$O_2 + e^- \longrightarrow O^*(^1D) + O^*(^1D). \tag{1.6}$$

Les électrons peuvent aussi intervenir dans les réactions de transfert de charges pouvant produire le "quenching" de l'ion réactant:

$$A^{+*} + B \longrightarrow A + B^{+*} \tag{1.7}$$

ou encore lors de l'ionisation de Penning, réaction dans laquelle un atome ou une molécule fortement excité (au-dessus du seuil d'ionisation) entre en collision avec une particule d'énergie d'ionisation plus faible. Ce mécanisme peut être important pour la désexcitation d'espèces très excitées:

$$A^{**} + B \longrightarrow A + B^+ + e^-. \tag{1.8}$$

1.3 Réactions avec les atomes et les molécules

Une molécule subissant une collision avec une autre molécule ou un atome, peut être excitée vibrationnellement. Les écarts qui peuvent exister entre l'expérience et l'analyse théorique proviennent surtout de l'erreur commise sur le potentiel intermoléculaire. Pour les collisions entraînant des transitions électroniques, il est nécessaire de connaître l'intersection des surfaces de potentiel.

Cependant, les sections efficaces de collision atome-molécule peuvent être obtenues expérimentalement. Lors de ces réactions, nous pouvons avoir un transfert de l'énergie électronique des atomes vers l'énergie vibrationnelle des molécules, d'où une désexcitation non radiative ("quenching") des atomes par les molécules, phénomène plus important que le "quenching" des atomes par les atomes.

L'excitation rotationnelle, quant à elle, affecte simplement la structure fine des raies d'émission. Comme nous l'avons vu plus haut, la rotation moléculaire atteint généralement un équilibre thermique en 5 à 10 collisions (sauf pour H_2, pour lequel il faut une centaine de collisions).

1.4 Rayonnement et collisions

Le temps caractéristique de durée de vie des niveaux radiatifs est de l'ordre de 10^{-8} s ou plus, et le temps caractéristique pour les collisions avec les électrons est compris entre 10^{-9} et 10^{-7} s. Certains processus concernent simultanément le rayonnement et les collisions, comme les recombinaisons radiatives atome-atome, électron-ion, où l'émission de photons est nécessaire pour stabiliser l'atome ou la molécule résultante. Les réactions inverses sont la photo-dissociation, et la photo-ionisation.

Nous verrons que pour nos applications, les plages de temps caractéristiques de ces processus (rayonnement et collisions) se recouvrent. Un couplage chimique de l'ensemble de ces processus est alors nécessaire.

Chapitre 2

Modélisation des processus élémentaires

Dans les problèmes de rentrée dans l'atmosphère terrestre, pour des vitesses très élevées (jusqu'à 15 km/s), la contribution majeure au rayonnement provient des raies atomiques de l'azote et de l'oxygène, du continuum de recombinaison libre-lié, mais aussi du premier système négatif de la molécule N_2^+, des premier et deuxième systèmes positifs de la molécule N_2, des systèmes β et γ de la molécule NO, ainsi que du système Shuman-Runge de la molécule O_2 [10].

Il est par conséquent nécessaire d'étudier en détail les caractéristiques physico-chimiques du plasma présent dans la couche de choc, afin de déterminer les processus d'excitation électronique des atomes et des molécules conduisant à l'émission de rayonnement. Cependant, le milieu étant en déséquilibre thermochimique, il va être difficile de rendre compte de ses propriétés complexes. En particulier, la présence d'électrons nécessite la modélisation de tous les processus physico-chimiques supplémentaires qu'ils induisent.

Dans cette étude, nous nous sommes principalement intéressés aux mécanismes impliquant les atomes N et O pour lesquels nous avons réalisé une recherche bibliographique de données. Après avoir rappelé quelques problèmes physiques liés à la présence d'électrons, nous présentons les résultats les plus significatifs de cette recherche concernant la détermination des sections efficaces et des taux de réaction de ces processus.

Cette détermination (théorique ou expérimentale) s'avère être très difficile, notamment pour les énergies des électrons en présence (maximum de la maxwellienne vers 1.5 eV). En effet, pour ces énergies, ce sont essentiellement les électrons proches du seuil d'excitation qui entraînent la transition électronique. Mais c'est dans la zone de seuil que les données ont le plus d'incertitudes, d'où la difficulté de modélisation des processus physico-chimiques lors de nos applications. Nous présentons quelques travaux théoriques sur l'étude de l'impact électronique avec des électrons de faible énergie.

En outre, les données, concernant les sections efficaces, sont assez éparses dans la lit-

térature. Ainsi, afin d'accéder aux taux de réaction, il faut effectuer un travail de synthèse des sections efficaces les plus récentes et les plus fiables. Nous proposons, pour la recombinaison radiative, une approche théorique systématique par *Transformée de Laplace* pour le calcul des taux de réaction à partir de la section efficace.

Dans le dernier paragraphe, nous nous intéressons aux processus d'interaction entre les particules lourdes (atomes et molécules) qui sont prépondérants dans les régimes de vitesse où le taux d'ionisation est faible. Moins de données sont disponibles pour ces types de processus.

2.1 Difficultés physiques liées à la faible énergie des électrons

Dans ce paragraphe, nous nous intéressons aux problèmes physiques liés à la présence d'électrons dans le milieu, et en particulier au problème important du seuil d'excitation lors des collisions avec les électrons.

La masse des électrons étant faible par rapport aux atomes, molécules et ions, les collisions électron-particule lourde sont 100 fois plus fréquentes que les collisions particule lourde-particule lourde [12]. Park [10] estime qu'avec un taux d'ionisation de 1%, l'excitation par impact électronique devient le processus dominant pour l'excitation électronique. En conséquence, il est nécessaire de bien connaître les processus collisionnels électroniques.

La détermination des taux de réaction est très importante pour calculer les densités des espèces excitées et ainsi déterminer l'intensité du rayonnement.

2.1.1 Température des électrons et distribution maxwellienne

La différence de masse étant importante entre les particules lourdes (atomes, molécules, ions atomiques et moléculaires) et les électrons, le gaz d'électrons va s'équilibrer à une température propre, la température des électrons T_e différente de T_{tr}. Par ailleurs cette température est importante, car elle sera utilisée pour calculer les grandeurs moyennes (taux de réaction) à partir des sections efficaces, en supposant que la distribution des électrons est une maxwellienne à la température T_e.

En effet, il faut rappeler qu'un gaz d'électrons est décrit par une *statistique de Fermi-Dirac*, qui se réduit à une *statistique de Boltzmann-Maxwell* à haute température ou faible densité. En fait, la température du gaz d'électron doit être beaucoup plus grande que la température de dégénéréscence T_0 pour effectuer une transition vers une statistique de *Boltzmann-Maxwell*.

Afin de déterminer T_0, il faut se placer dans l'espace des phases, dans lequel le

nombre d'états quantiques accessibles à un électron dans un volume dV est $4\pi p^2 dp\frac{dV}{h^3}$ avec $p \in [p; p+dp]$. Chaque cellule peut contenir 2 électrons d'après le *principe d'exclusion de Pauli.*

Le nombre d'états quantiques dans $dVdp$ est donc $8\pi p^2 dp\frac{dV}{h^3}$, et les N électrons contenus dans le volume V remplissent tous les états de plus faible énergie avec $p \in [0; p_0]$ en vérifiant donc le *principe d'exclusion de Pauli*:

$$N = V\int_0^{p_0} \frac{8\pi p^2 dp}{h^3} = \frac{8\pi p_0^3}{3h^3}V. \tag{2.1}$$

L'énergie cinétique maximale ϵ_0 a pour valeur $\epsilon_0 = \frac{p_0^2}{2m_e}$ à $T = 0\ K$. En utilisant la valeur précédente de N, nous trouvons l'*énergie limite de Fermi* ϵ_0:

$$\epsilon_0 = \frac{1}{8}\left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{2}{3}} \frac{h^2}{m_e} n^{\frac{2}{3}}. \tag{2.2}$$

La *température de dégénéréscence* T_0 est alors $T_0 = \frac{\epsilon_0}{k_b}$.
Lorsque la température est différente du zero absolu, mais pas trop élevée par rapport à T_0, la distribution en énergie pour les *fermions* (particules qui vérifient la statistique de Fermi-Dirac) est la suivante:

$$f = \frac{1}{e^{\frac{-\mu+\epsilon}{k_b T}} + 1}, \tag{2.3}$$

μ étant le potentiel chimique.

Une transition vers une statistique de Boltzmann-Maxwell aura lieu si la température du gaz d'électron T_e est beaucoup plus grande que la température de dégénéréscence T_0. Dans nos applications, si $n \sim 5 \times 10^{19} cm^{-3}$ nous avons $T_0 \sim 610K$ et $T_e \sim 15000K$, donc nous pouvons considérer que la distribution en vitesse des électrons vérifie une statistique de Boltzmann-Maxwell pour nos températures. Une distribution de Maxwell, dans notre cas sera une approximation correcte.

Nous donnons l'exemple, dans la figure 2.1, d'une distribution maxwellienne des électrons à la température $T_e = 10000K$.

2.1.2 Abaissement du potentiel d'ionisation

Il est intéressant de noter l'effet d'abaissement du potentiel d'ionisation dans les plasmas et de savoir si cet effet peut être important dans nos applications.

Nous savons que pour chaque atome ou molécule, il existe une énergie électronique au-delà de laquelle il y aura ionisation. En fait, la présence d'autres atomes dans le milieu, va avoir pour effet de diminuer cette énergie d'ionisation.

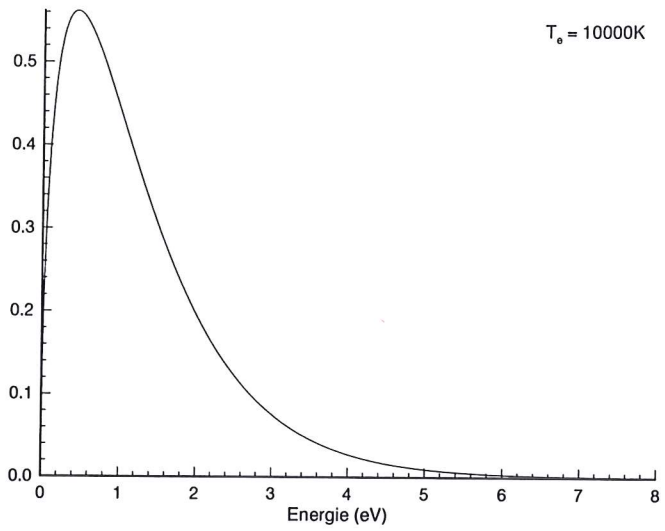

FIG. 2.1 – *Maxwellienne des électrons à la température* $T_e = 10000K$

En effet, lorsqu'un atome est excité, l' "orbite" elliptique de l'électron extérieur est très grande et loin du centre. Le rayon de cette orbite devient comparable à la distance moyenne séparant deux particules, et l'électron peut alors être considéré comme libre alors que son énergie n'excède pas encore l'énergie d'ionisation. De plus, dans un plasma, les atomes sont sous l'influence électrique des particules chargées qui les entourent, et la force excercée par le noyau sur les électrons extérieurs va être écrantée par les électrons intérieurs, effet qui va devenir prédominant à partir d'une distance de l'électron extérieur au noyau, de l'ordre de la longueur de Debye. Cet électron va alors être sous l'influence électrique des particules chargées extérieures à l'atome. Il pourra alors être considéré comme libre. Ceci correspond à un potentiel d'ionisation abaissé pour l'atome d'une quantité ΔI avec (pour ΔI en eV):

$$\Delta I = \frac{Ze^2}{2r} = \frac{ZI_H a_0}{r} = 7 \times 10^{-8} Z N^{-\frac{1}{3}}. \tag{2.4}$$

Celui-ci ne tient compte que de l'effet de l'ion le plus proche et a été proposé par Unsöld [13]. I_H correspond au potentiel d'ionisation de l'atome d'Hydrogène, et a_0 est le rayon de Bohr. Z est le nombre de charges du noyau.

Griem [14] propose une autre forme pour ΔI:

$$\Delta I = 2.95 \times 10^{-11} \sqrt{\frac{n_e}{T_e}}. \tag{2.5}$$

En utilisant cette dernière expression, avec une température des électrons de l'ordre de $8000K$ et une densité électronique de l'ordre de $10^{19} m^{-3}$ nous obtenons $\Delta I \sim 10^{-3} eV$,

valeur très faible. Nous pouvons considérer par conséquent l'abaissement de potentiel comme négligeable.

2.1.3 Le seuil d'excitation

Le seuil d'excitation est l'énergie minimale des électrons nécessaire pour qu'une réaction ait lieu. Elle correspond en particulier à la différence d'énergie entre le niveau électronique inférieur et le niveau électronique supérieur de la transition. Nous avons vu que le gaz d'électrons s'équilibre à une température T_e, différente de la température des particules lourdes (température translationnelle). Cette température étant, dans nos applications, inférieure à $15000K$, les électrons possèdent une énergie faible (maximum de la Maxwellienne vers 1.5 eV, voir figure 2.1) et le nombre d'électrons possédant une énergie supérieure à 5 eV décroit très rapidement. Par conséquent, ce sont les électrons d'énergie proche du seuil d'excitation (environ 10 eV pour les excitations à partir du fondamental vers les niveaux radiatifs et moins de 5 eV pour les transitions entre le fondamental et les métastables, voir figures 2.10 et 2.11) qui contribuent majoritairement au processus d'excitation électronique [12].

Nous présentons dans les figures 2.2 [15] et 2.3 [16], des exemples de sections efficaces d'excitation électronique par impact d'électrons, pour les atomes d'azote et d'oxygène. Dans [15] les auteurs corrigent les mesures données dans [17]. L'erreur était due à la sous-estimation de la densité d'azote atomique à cause d'un mauvais fonctionnement de l'appareillage.

Pour la transition électronique considérée pour l'atome d'azote, le seuil d'excitation est de 10.93 eV, et de 9.52 eV pour l'oxygène atomique. Nous notons sur les figures qu'il y a peu de données expérimentales lorsque l'on s'approche du seuil d'excitation.

Certaines méthodes expérimentales utilisées pour déterminer les sections efficaces, consistent à compter les électrons diffusés de façon inélastique [18], [19], [20], le décompte n'étant effectué que dans une direction. Il en résulte que la section efficace totale déduite par extrapolation contient de grandes incertitudes.

Par ailleurs, les méthodes de fluorescence à partir d'états excités sont souvent em-

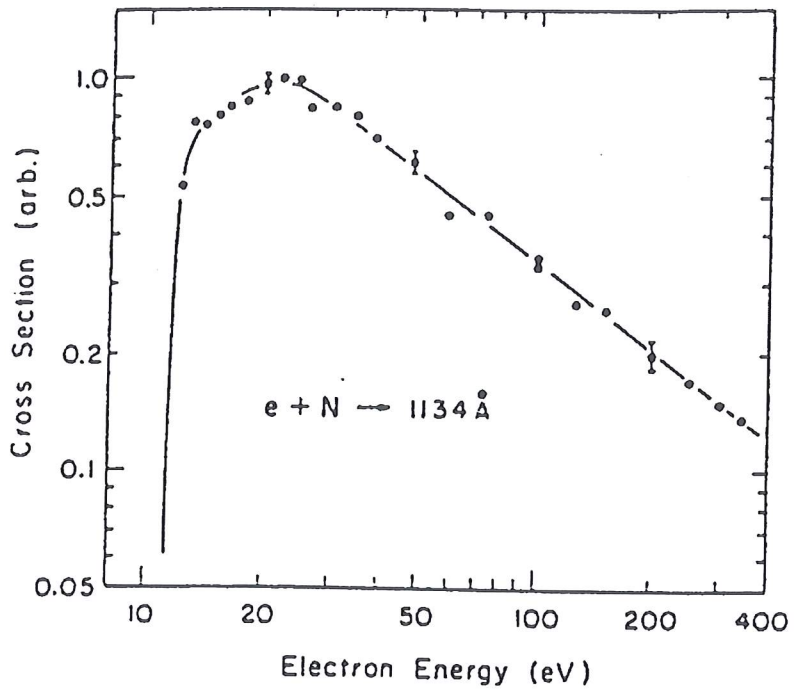

FIG. 2.2 – *Section efficace d'excitation électronique par impact d'électron pour la transition* $N(2s^2 2p^3(^4S^0)) \rightarrow N(2s2p^4(^4P))$*: travaux de Stone et al. [15]*

ployées mais elles entraînent de grandes incertitudes sur les résultats [21], [22], car les processus directs et par cascade d'énergie ne sont pas considérés séparément. En effet, la courbe de section efficace peut être considérée comme étant la contribution de deux phénomènes différents (figure 2.4) [17]. La première contribution provient de l'excitation directe par collision électronique. Dans ce cas, l'atome effectue une transition d'un niveau inférieur à un niveau supérieur sans passer par un niveau intermédiaire. Par contre, la deuxième contribution provient des cascades d'énergie, pour lesquelles l'atome est dans un premier temps excité sur un niveau supérieur à l'état final. Ce niveau se désexcite ensuite par cascade d'énergie pour atteindre l'état final. Ce processus permet d'avoir des sections efficaces pour les transitions interdites. Il est donc important de considérer ces deux phénomènes.

Les données expérimentales étant peu nombreuses aux faibles énergies des électrons, il est souvent fait recours à des travaux théoriques.

Sur la figure 2.3, un travail théorique [23] est comparé à l'expérience pour les énergies éloignées du seuil. En effet, Gryzinski [23] propose de décrire la section efficace par la

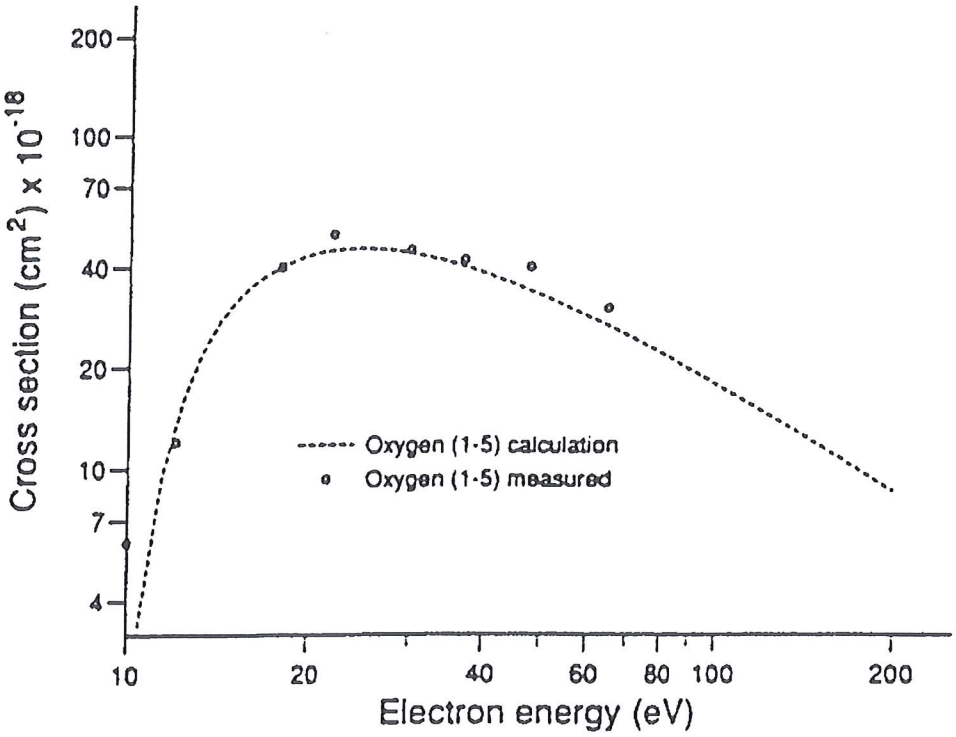

FIG. 2.3 – *Section efficace d'excitation électronique par impact d'électron pour la transition* $O(2p^4(^3P)) \rightarrow O(3s(^3S))$*: travaux de Gallis et al. [16]*

formule de Green suivante:

$$\sigma = c[1 - \left(\frac{1}{\epsilon}\right)]^a \left(\frac{1}{\epsilon}\right)^b \tag{2.6}$$

où ϵ est l'énergie des électrons adimensionnée par l'énergie de seuil de la réaction considérée. a et b sont des paramètres déterminés de façon à ce que les sections efficaces coïncident avec des résultats expérimentaux où avec d'autres résultats théoriques. Ils contrôlent différentes parties de la section efficace. Dans ces exemples sont étudiées des transitions entre les états métastables (de longue durée de vie radiative) ou l'état fondamental, et un niveau excité non métastable. Par ailleurs, une extrapolation est effectuée afin d'atteindre la zone de seuil, entrainant ainsi de grandes incertitudes sur les valeurs des sections efficaces, par le manque de données expérimentales dans cette zone.

Dans nos applications, où les électrons sont de faible énergie, il est ainsi difficile de modéliser et de trouver des données concernant les processus physico- chimiques par impact électronique. Par ailleurs, il est important de noter que si une transition électronique s'effectue à partir des premiers niveaux excités au lieu du niveau fondamental, le seuil d'énergie est diminué, ce qui favorise la transition. En conséquence, les niveaux méta-

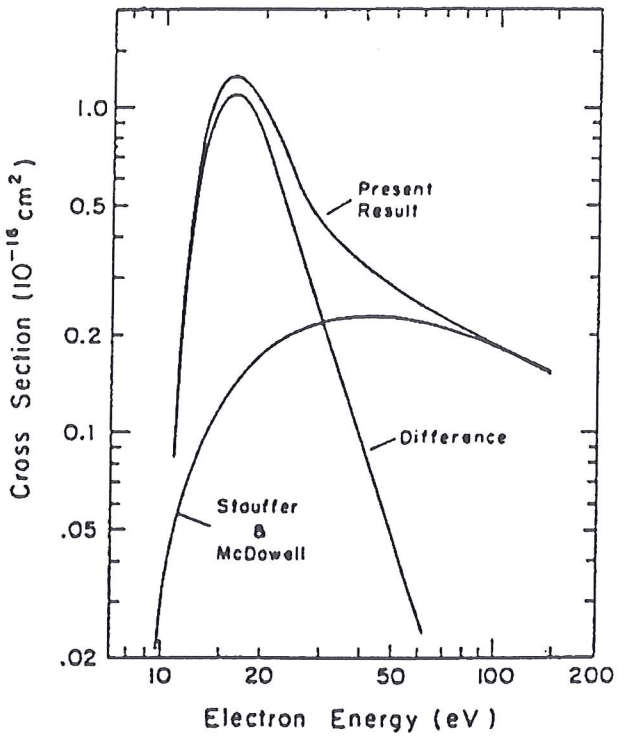

FIG. 2.4 – *Section efficace totale interprétée comme la somme d'une composante représentant les processus d'excitation directe, et une composante représentant les processus d'excitation par cascade: travaux de Stone et al. [17]*

stables, par leur longue durée de vie, servent de réservoir d'énergie pour accéder aux niveaux excités supérieurs.

2.1.4 Excitation des états métastables par impact électronique

Une question se pose alors. Pourquoi y a t-il si peu d'études effectuées sur les transitions électroniques entre métastables ou entre le fondamental et les métastables par impact d'électron, alors que la majorité des électrons se trouvent à des énergies très faibles correspondant aux seuils de ces transitions?

En fait, les mesures expérimentales de section efficace sont complexes à effectuer dans ce cas [24]. Les seules mesures disponibles sont de Miller *et al.* [25], avec une mise en garde des auteurs quant à la précision des résultats à cause de difficultés expérimentales. En effet, les sections efficaces sont généralement déterminées par la mesure de la population des états excités. Mesurer la densité d'un niveau électronique radiatif est simple, car il a une durée de vie courte et la mesure de l'intensité du rayonnement qu'il émet en se désexcitant

permet d'avoir accès directement à la population du niveau considéré. Cependant, cette mesure n'est pas possible pour les niveaux métastables. C'est pourquoi les expériences les plus usitées pour ces niveaux sont les expériences d'absorption dont un schéma est représenté dans la figure 2.5.

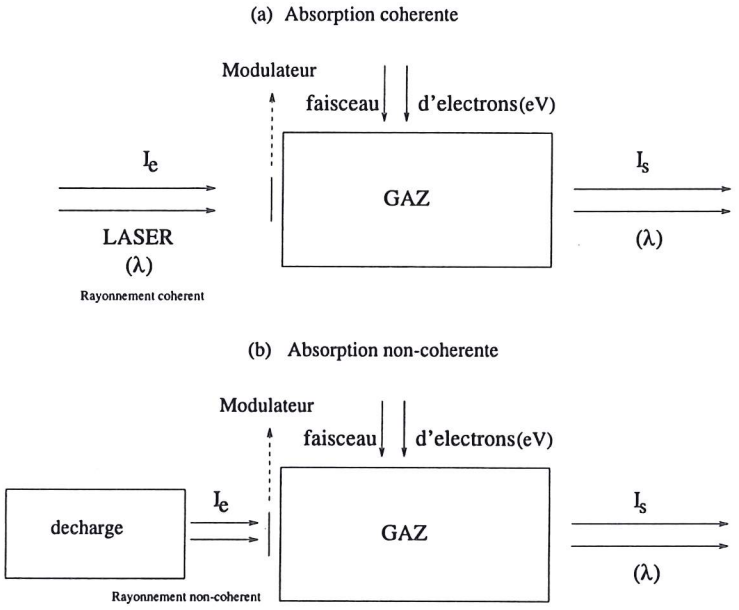

FIG. 2.5 – *a) Absorption cohérente; b) Absorption non-cohérente*

Nous avons d'une part les expériences d'absorption cohérente (a). Dans ce cas, le gaz à étudier est soumis au rayonnement d'un laser, dont la longueur d'onde correspond à la longueur d'onde de la transition entre le niveau métastable dont on veut connaître la population, et un niveau excité de durée de vie courte (cohérence).

Un modulateur sépare la source laser et le gaz, permettant ainsi de différencier le rayonnement laser du rayonnement de même longueur d'onde, continu, provenant de l'émission du gaz lorsque celui-ci se désexcite.

Un faisceau d'électrons d'énergie désirée traverse le gaz perpendiculairement au faisceau laser. Les intensités I_s en sortie et I_e en entrée du rayonnement à la longueur d'onde λ du laser sont alors comparées, permettant d'évaluer le taux d'absorption du rayonnement, donc la densité du niveau métastable. Cette valeur, associée à la fréquence du rayonnement, et au coefficient d'Einstein de la transition considérée, permet de déterminer le taux de la réaction d'excitation du niveau métastable par impact électronique.

D'autre part nous avons les expériences d'absorption non-cohérente (b) où la source laser est remplacée par une décharge de plasma. Le plasma de la décharge émet un rayonnement non-cohérent (deux ondes entrant dans la cavité d'essai ne seront pas forcément

en phase). La détermination du taux de réaction s'effectue de la même manière que pour l'absorption cohérente.

Ces deux méthodes demandent des moyens expérimentaux lourds, en raison du saut d'énergie entre le niveau métastable et un état excité. Cela implique, en effet, l'utilisation d'un laser dont la longueur d'onde se situe dans le lointain U.V. (laser V.U.V.). La même méthode utilisée pour un niveau excité radiatif ne nécessite qu'un rayonnement laser dans le visible (longueur d'onde plus grande et énergie plus faible), car les niveaux radiatifs sont proches les uns des autres.

Par conséquent, dans nos applications où les électrons sont de faible énergie, il est très difficile de trouver des données expérimentales concernant les sections efficaces et donc les taux des réactions d'excitation électronique par impact d'électron.

Néanmoins il existe des études théoriques pour le calcul des sections efficaces des niveaux métastables. Seaton *et al.* [26] et Smith *et al.* [27] déterminent théoriquement les sections efficaces élastiques et inélastiques de collision électronique des atomes et ions de configuration np^q avec $n = 2$ ou 3, et $0 \leq q \leq 6$, pour l'azote, le carbone, et l'oxygène. Les travaux sont repris par Henry *et al.* [28] afin d'effectuer une correction d'antisymétrisation d'un terme de la fonction d'onde totale. Dans ces travaux, une seule configuration ($1s^2 2s^2 2p^3$) pour l'atome cible est prise en compte.

Nous présentons dans les figures 2.6 et 2.7 les résultats associés à ces travaux. Nous notons que les maxima des sections efficaces sont sensiblement les mêmes entre les travaux de Smith *et al.* [27] et Henry *et al.* [28] (pour l'atome d'azote: $\sim 10^{-16}$ cm^2 pour la transition $^4S - ^2D$, $\sim 0.5 \times 10^{-16}$ cm^2 pour la transition $^2D - ^2P$, et $\sim 0.25 \times 10^{-16}$ cm^2 pour la transition $^4S - ^2P$) mais que la correction apportée rapproche les maxima des courbes des énergies seuils des transitions considérées. Pour des énergies des électrons au delà du seuil, les sections efficaces sont abaissées.

Ali *et al.* [29] calculent les taux de réaction associés aux sections efficaces déterminées par Bates *et al.* [30],[31] et aux sections efficaces erronées mesurées par Stone *et al.* [17]. Suite à la correction de Stone *et al.* [15], et à la présence de données plus récentes sur les sections efficaces, d'autres travaux sont effectués par Ali [32], [33] basés sur [31].

Par ailleurs, Park [34] calcule et exprime sous une forme analytique simple les coefficients d'excitation associés aux sections efficaces de Henry *et al.*[28]. Les taux de réaction en fonction de la température des électrons sont alors mis sous la forme générale suivante applicable en particulier aux transitions entre les trois premiers niveaux atomiques ($K(i,j)$ est présenté en $cm^3.s^{-1}$):

$$K(i,j) = C \left(\frac{T_e}{10000}\right)^n e^{\left(-\frac{\Delta E}{kT_e}\right)}. \tag{2.7}$$

L'évolution des taux de réaction pour les transitions entre les métastables en fonction de la température des électrons est représentée sur les figures 2.8 pour l'azote, et 2.9 pour l'oxygène, et les données pour ces réactions (Park [35]) sont présentées dans la section

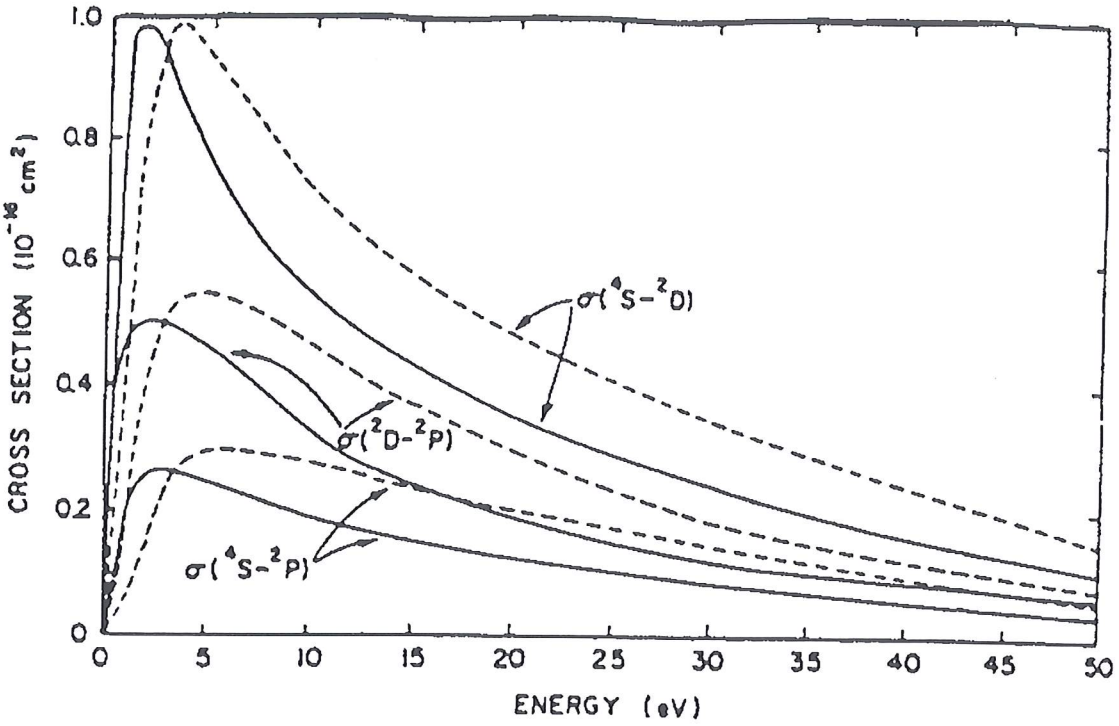

FIG. 2.6 – *Variation de la section efficace inélastique avec l'énergie de l'électron incident pour l'atome d'azote: travaux de Henry et al. [28] (courbe solide) et Smith et al. [27] (courbe en pointillés)*

suivante (modèle physique retenu).

Des travaux plus récents et complétant ceux précédemment décrits, ont été effectués sur l'influence de la polarisabilité dans le calcul des sections efficaces (travaux de Berrington *et al.* [36] et plus récemment par Ramsbottom *et al.* [37]).

La fonction d'onde électron-atome contient des termes supplémentaires associés à des pseudo-états représentant la polarisabilité de l'état fondamental et des états métastables, ainsi que des effets de corrélation entre les états. Différentes configurations en interaction sont considérées pour le fondamental et les métastables.

Ces travaux mettent en évidence un abaissement des maximums des sections efficaces ($\sim 0.7 \times 10^{-16}\ cm^2$ pour la transition $^4S - ^2D$, $\sim 0.49 \times 10^{-16}\ cm^2$ pour la transition $^2D - ^2P$, et $\sim 0.18 \times 10^{-16}\ cm^2$ pour la transition $^4S - ^2P$) dû à une prise en compte plus précise de la polarisabilité des états ^2D et ^2P [37]. Par ailleurs, un pic observé pour la transition $^2D - ^2P$ correspond à la formation de l'ion $N^-(^3P^0)$ de configuration $2s2p^5$.

Nous avons vu, dans cette section, que la distribution de vitesse du gaz d'électrons peut être considérée comme étant maxwellienne, et que l'abaissement du potentiel d'ionisation

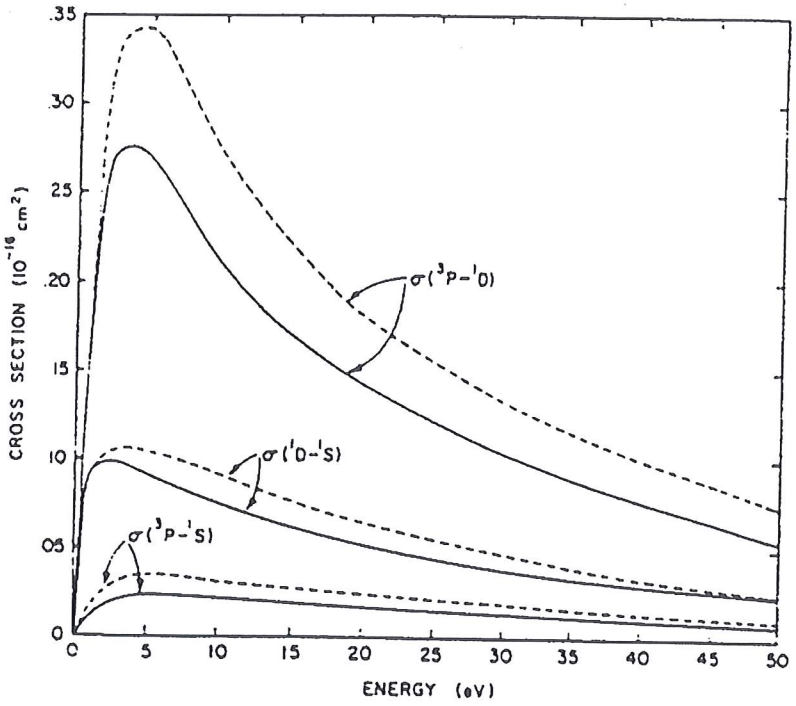

FIG. 2.7 – *Variation de la section efficace inélastique avec l'énergie de l'électron incident pour l'atome d'oxygène: travaux de Henry et al. [28] (courbe solide) et Smith et al. [27] (courbe en pointillés)*

est négligeable dans nos applications.

Nous avons mis en évidence les difficultés liées à la faible énergie des électrons qui vont participer aux réactions de collisions. Les sections efficaces et taux de réaction sont alors difficiles à déterminer expérimentalement et des études théoriques ont été développées pour les calculer. Bien que des travaux théoriques récents prennent en compte l'influence de la polarisabiblité, nous nous baserons sur des travaux antérieurs pour la détermination des taux de réactions nécessaires à la modélisation du plasma.

2.2 Modèles physiques

Nous présentons, dans cette section, le modèle physique retenu pour la prise en compte des processus physico-chimiques dans les plasmas relatifs à nos applications. Les différents processus considérés sont: les collisions électron/atome, l'interaction avec le rayonnement, l'ionisation par impact électronique, la recombinaison diélectronique sur les niveaux électroniques métastables et la recombinaison radiative.

Nous présentons les modèles physiques pour l'azote et l'oxygène, mais seule la structure électronique de l'azote sera considérée dans les applications. Le rayonnement atomique

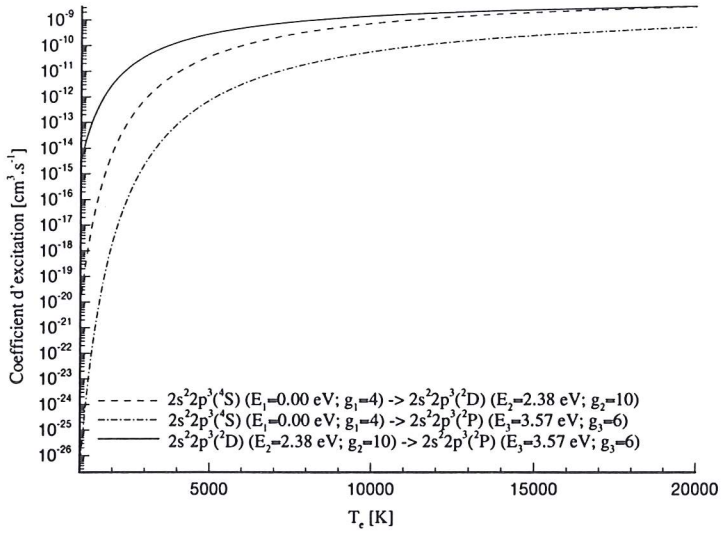

FIG. 2.8 – *Coefficients d'excitation des états métastables par impact électronique en fonction de la température des électrons pour l'atome d'azote*

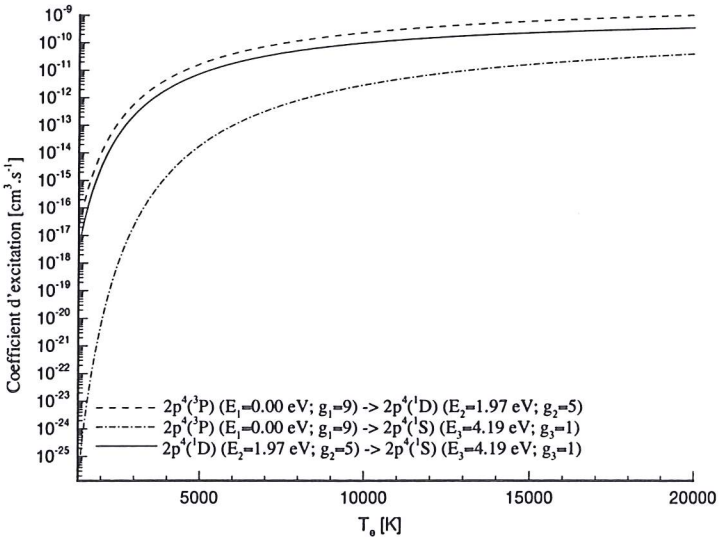

FIG. 2.9 – *Coefficients d'excitation des états métastables par impact électronique en fonction de la température des électrons pour l'atome d'oxygène*

provient principalement de l'azote par les transitions radiatives entre les niveaux d'énergie électronique, et par la recombinaison radiative.

Nous retenons l'approche de Park pour les transitions entre le niveau fondamental et les niveaux métastables et les transitions entre les niveaux métastables (collisions électron/atome) car ce sont les données les plus récentes et pratiquement les seules concernant ces transitions.

Cependant Park [38] traite de la même manière les niveaux métastables et les niveaux radiatifs bien que leur durée de vie soient très différentes. Nous nous basons alors sur l'approche de Kunc *et al.* [39] pour l'azote et Soon *et al.* [40] pour l'oxygène plus récente, pour modéliser les coefficients d'excitation des autres processus. Par contre, les taux sont traités en gardant l'approche de Park pour les transitions difficiles (concernant le niveaux 6) pour lesquelles l'approche de Kunc n'est pas applicable [39]. De plus, nous développons une approche systématique par transformée de Laplace pour le calcul de taux de réaction. Nous appliquons cette approche à la détermination des taux de recombinaison radiative.

Comme nous le signalons dans la section précédente, il existe des théories plus précises [37] prenant en compte l'influence de la polarisabilité dans l'étude des différentes interactions, mais les approches que nous retenons ici sont dans un premier temps suffisantes pour bien rendre compte des phénomènes physico-chimiques présents dans la couche de choc radiative.

2.2.1 Application au cas de l'Azote

Certains auteurs comme Park [38] ont travaillé sur la modélisation de plasmas d'azote hors équilibre, mais ces modèles sont linéaires, et négligent l'influence de l'état du plasma sur la réabsorption du rayonnement. Aucune différentiation n'est faite entre les collisions impliquant les états métastables et les niveaux radiatifs, ni entre les collisions de faible énergie de seuil, et les collisions de grande énergie de seuil. Pourtant, ces différences sont très importantes dans nos applications à cause des propriétés électroniques de l'atome d'azote. En effet, les niveaux métastables $2s^2 2p^3(^2D)$ et $2s^2 2p^3(^2P)$ de l'azote par exemple, ont une durée de vie très longue (10^5 et 10^2 secondes respectivement) et une énergie assez faible (2.38 et 3.57 eV) comparées à la durée de vie et à l'énergie des niveaux radiatifs.

Par conséquent, les atomes excités sur les niveaux métastables sont collisionnellement fortement couplés au niveau fondamental et servent ainsi de réservoir d'énergie. Il est alors important de les considérer différemment des niveaux radiatifs.

Le tableau 2.1 donne les configurations des niveaux électroniques. Les niveaux 6 à 13 sont formés de sous-niveaux. En effet, il est possible de limiter le nombre de niveaux en regroupant certains niveaux radiatifs en un seul niveau, par des moyennes sur les énergies,

Indice de niveau i	Configuration	Energie $E_i(eV)$	Poids statistique g_i
1 (fondamental)	$2p^3(^4S)$	0.00	4
2 (métastable)	$2p^3(^2D)$	2.38	10
3 (métastable)	$2p^3(^2P)$	3.57	6
4 (radiatif)	$3s(^4P)$	10.33	12
5 (radiatif)	$3s(^2P)$	10.68	6
6 (radiatif)	$3p(^4D)$, $3p(^4P)$, $3p(^4S)$	11.81	36
7 (radiatif)	$3p(^2S)$, $3p(^2D)$, $3p(^2P)$	11.99	18
8 (radiatif)	$4s(^4P)$, $4s(^2P)$	12.87	18
9 (radiatif)	$3d(^4F)$, $3d(^4P)$, $3d(^4D)$	12.99	60
10(radiatif)	$3d(^2P)$, $3d(^2F)$, $3d(^2D)$	13.00	30
11(radiatif)	$4p(^2S)$, $4p(^4D)$, $4p(^4P)$,		
	$4p(^2D)$, $4p(^4S)$, $4p(^2P)$	13.27	54
12(radiatif)	$5s(^4P)$, $5s(^2P)$	13.63	18
13(radiatif)	$4d(^2P)$, $4d(^4F)$, $4d(^4D)$,		
	$4d(^2F)$, $4d(^4P)$, $4d(^2D)$	13.67	90
continuum	$2s^22p^2(^3P)$	$E_\infty = 14.54$	$g_\infty = 9$

TAB. 2.1 – *Structure en niveaux d'énergie de l'atome d'azote*

pondérées par les degrés de dégénéréscence. Ceci est justifié par le fait que beaucoup de niveaux de l'azote sont regroupés dans un petit intervalle d'environ 4 eV. Lorsque Park [34] détermine la forme analytique (équation 2.7) des coefficients d'excitation associées aux sections efficaces de Henry *et al.* [28], il regroupe les niveaux électroniques de l'atome d'hydrogène en 20 groupes, et ceux de l'atome d'Hélium en 30 groupes, et considère un équilibre statistique à l'intérieur d'un groupe. Dans ses travaux sur l'azote et l'oxygène [10], il forme 22 groupes de niveaux pour chaque atome. Les taux de réaction d'une transition entre deux groupes l et l' sont alors calculés en sommant les $K(i,i')$ (où les niveaux i et i' appartiennent respectivement aux groupes l et l'), sur les états finaux i' et en moyennant sur les états initiaux i:

$$K(l,l') = \frac{[\sum_i g_i \sum_{i'} K(i,i')]}{\sum_i g_i}. \tag{2.8}$$

Park estime que l'erreur commise sur les taux de réaction avec cette expression n'excède pas un facteur 2 pour une gamme de température $0.03\ E_\infty/k < T_e < 0.5\ E_\infty/k$.

Nous présentons sur la figure 2.10 les 13 premiers niveaux électroniques de l'atome d'azote constitués par un niveau fondamental, deux niveaux métastables, des niveaux radiatifs dont certains sont formés de sous-niveaux (voir tableau 2.1), et le continuum. Les traits en pointillé représentent les désexcitations radiatives possibles.

Collision électron/atome La première réaction à considérer est la *collision électron-atome* (excitation par collision électronique):

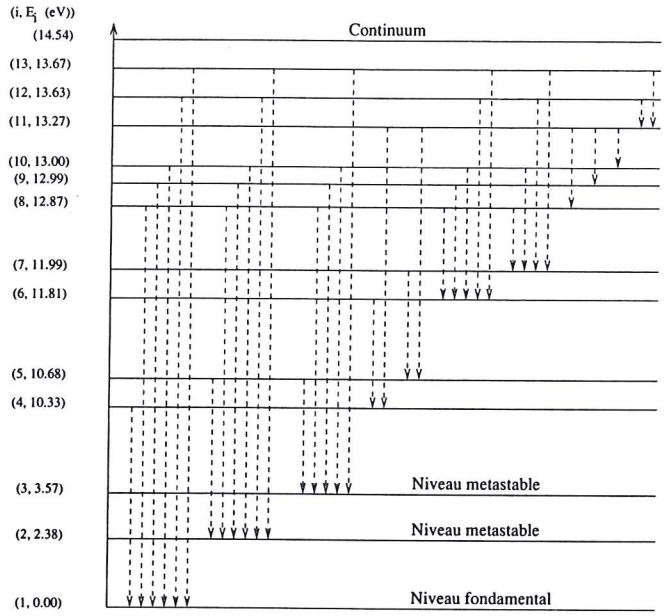

FIG. 2.10 – *Premiers niveaux d'énergie de l'atome d'azote*

$$N_i + e^- \underset{C_{ji}}{\overset{C_{ij}}{\rightleftharpoons}} N_j + e^- \tag{2.9}$$

i et j représentent des niveaux électroniques de l'atome N.

Nous ne considérons pas, dans un premier temps, les transitions entre les trois premiers niveaux ni les transitions "difficiles" qui concernent le niveau 6 pour lequel deux électrons de l'atome interviennent dans la réaction. Nous retenons ici l'approche de Sobelmann et Vanshtein [41] (voir l'Annexe E dans lequel est présentée la théorie permettant d'obtenir les sections efficaces), dans laquelle l'électron incident est en interaction avec un seul électron de l'atome-cible plongé dans le champ créé par le noyau et les autres électrons de l'atome. Cette approche est basée sur l'approximation de Born.

Par ailleurs, il existe d'autres approches plus sophistiquées mais aussi plus complexes (R-matrix [36], close-coupling [42],...) et dont l'application est limitée à quelques transitions atomiques d'un nombre faible d'éléments.

L'approche retenue permet de prendre en compte la structure non-hydrogénoïde des bas niveaux excités de l'atome d'azote. Le taux de réaction $C_{ij}(T_e)$ est déduit de la section efficace $\sigma_{ij}(\epsilon)$ par l'équation 1.3.

Nous étudions le schéma de couplage LS. Il est donc nécessaire de distinguer les transitions $|\Delta S| = 0$ et les transitions $|\Delta S| = 1$, $|\Delta S|$ étant la transition du spin total de l'atome lors d'une collision électronique.

***|ΔS| = 0**

Pour les réactions autres que les transitions entre les métastables, entre le niveau fondamental et les métastables, ainsi que les transitions concernant le niveau 6 (sauf celles à partir des trois premiers niveaux), Sobelman et Vainshtein [41] proposent comme forme analytique pour le taux de réaction (exprimé en $m^3.s^{-1}$):

$$\boxed{C_{ij}(T_e) = 10^{-14}\left[\frac{Ry.U_j}{\Delta E_{ij}.U_i}\right]^{1.5}\frac{Q_k}{2l_i+1}e^{-\beta}G_k(\beta)} \tag{2.10}$$

$$\beta = \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T_e} \quad U_i = E_\infty - E_i$$

$$\begin{cases} k = 1 \Rightarrow G_k(\beta) = \frac{A\sqrt{\beta(\beta+1)}}{\beta+\chi} ln(16 + \frac{1}{\beta}) \\ k \neq 1 \Rightarrow G_k(\beta) = \frac{A\sqrt{\beta(\beta+1)}}{\beta+\chi}. \end{cases}$$

Ry est la constante de Rydberg est vaut 13.6 eV.
(Les taux de réactions donnés par Sobelman et Vainshtein concernent des transitions entre des niveaux "réels" de l'atome, et non pas des niveaux regroupés).

***|ΔS| = 1**

|ΔS| = 1 correspond à l'échange entre l'électron libre incident et l'électron de l'atome. Selon Sobelman et Vanshtein [41]:

$$\boxed{C_{ij}(T_e) = 10^{-14}\left[\frac{Ry.U_j}{\Delta E_{ij}.U_i}\right]^{1.5}\frac{Q"}{2l_i+1}e^{-\beta}G"(\beta)} \tag{2.11}$$

$$\beta = \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T_e} \quad U_i = E_\infty - E_i$$

$$G"(\beta) = \frac{A"\beta}{(\beta+\chi")}\sqrt{\frac{\beta}{\beta+1}},$$

C_{ij} étant en $m^3.s^{-1}$.

Pour chaque transition, les paramètres nécessaires pour le calcul des vitesses de réaction sont donnés dans le tableau A.1 [39] de l'annexe A. A et χ dépendent des nombres quantiques effectifs $\overline{n_i}$ et $\overline{n_j}$, avec:

$$\overline{n_i} = \sqrt{\frac{Ry}{E_\infty - E_i}} \text{ et } \overline{n_j} = \sqrt{\frac{Ry}{E_\infty - E_j}}. \tag{2.12}$$

***Transitions de i = 1, 2, 3 à j = 1, 2, 3; transitions à partir de i = 6; transitions i = 4 → j = 6 et i = 5 → j = 6**

Dans le cas des transitions entre les métastables, et pour les transitions "difficiles" la formulation de Sobelman et Vanshtein *et al.* [41] n'est plus valide. Par conséquent, nous utilisons la formulation de Park [38] basée sur les travaux de Henry *et al.* [28]. Les taux de réaction sont donnés dans [35] en $cm^3.s^{-1}$ (la figure 2.8 du paragraphe précédent montre l'évolution de certains de ces taux en fonction de la température électronique):

$$\boxed{C_{ij}(T_e) = C\left(\frac{T_e}{10^4}\right)^n exp\left(-\frac{\Delta E}{T_e}\right)} \tag{2.13}$$

Les constantes correspondantes sont données dans le tableau A.2 de l'annexe A.

Interaction avec le rayonnement Un photon d'énergie $h\nu$ peut être émis ou absorbé par les atomes lors d'une transition entre deux niveaux d'énergie. Les vitesses de réaction sont caratérisées par les *coefficients d'Einstein* d'absorption et d'émission. Nous avons les réactions suivantes:

$$N_i + h\nu \rightleftharpoons N_j \quad j > i \tag{2.14}$$

Le tableau A.3 [39] de l'annexe A donne les coefficients d'émission A_{ji} pour les différentes transitions électroniques (transitions dipolaires électriques, de l'ordre de 10^5 fois plus fortes que les transitions quadrupolaires électriques et dipolaires magnétiques). Les coefficients d'Einstein sont donnés dans les tableaux A.3 (pour des niveaux non regroupés) et A.4 (pour des niveaux regroupés). Dans le tableau A.4, ils sont déterminés par la relation 2.8.

Ionisation par impact électronique Nous présentons dans ce paragraphe les taux d'ionisation par impact électronique pour tous les niveaux d'énergie de l'atome, mais ne retiendrons, dans nos applications, que l'ionisation à partir du niveau fondamental et des niveaux métastables. Cependant, le taux d'ionisation du plasma restera élevé, induisant un fort rayonnement du continuum par recombinaison radiative.

Les réactions à considérer sont les suivantes:

$$N_i + e^- \underset{\beta_{ci}}{\overset{\beta_{ic}}{\rightleftharpoons}} N^+ + 2e^- \tag{2.15}$$

Le coefficient d'ionisation est comme précédemment une moyenne des sections efficaces sur la maxwellienne décrivant la distribution d'énergie des électrons:

$$\beta_{ic}(T_e) = \frac{8\pi}{m_e^2}\int_{U_i}^{\infty} \epsilon f_M(\epsilon)\sigma_{ic}(\epsilon)d\epsilon. \tag{2.16}$$

La réaction inverse (recombinaison à trois corps) s'écrit en fonction du taux d'ionisation:

$$\beta_{ci}(T_e) = \frac{g_i}{g_e g_\infty}\left[\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e}\right]^{1.5} exp\left(\frac{U_i}{k_B T_e}\right)\beta_{ic}(T_e) \tag{2.17}$$

avec $g_e = 2$.

*** Coefficient d'ionisation ($i \leq 3$)**

Nous ne prendrons en compte, dans nos applications, que l'ionisation à partir des trois premiers niveaux électroniques de l'atome.

Kunc *et al.* [39] proposent comme forme analytique (β_{ic} en $m^3.s^{-1}$):

$$\boxed{\beta_{ic}(T_e) = 10^{-14}\left[\frac{Ry}{U_i}\right]^{1.5}\frac{Q_i}{2l_i+1}e^{\beta}G_i(\beta)} \tag{2.18}$$

$$G_i(\beta) = \frac{A}{(\beta+\chi)}\sqrt{\frac{\beta}{\beta+1}} \quad \text{où } \beta = \frac{U_i}{k_B T_e}$$

Les constantes nécessaires pour le calcul des coefficients d'excitation sont:
Pour $\mathbf{i = 1}$: $\mathbf{A = 27.71}$; $\chi = \mathbf{5.58}$; $\mathbf{Q_1 = 3}$
Pour $\mathbf{i = 2}$: $\mathbf{A = 27.71}$; $\chi = \mathbf{5.58}$; $\mathbf{Q_2 = 1.5}$
Pour $\mathbf{i = 3}$: $\mathbf{A = 27.71}$; $\chi = \mathbf{5.58}$; $\mathbf{Q_3 = 1.5}$
de Kunc *et al.* [39].

*** Coefficient d'ionisation à partir des niveaux radiatifs ($i > 3$)**

Gryzinski et Kunc [43] proposent, pour la section efficace de la réaction, la forme suivante:

$$\sigma_{ic} = \frac{\pi e^4}{U_i^2}\frac{m}{[(\lambda^2+k_g)^{\frac{1}{2}}+1]^2}\times\left[1+\frac{2}{(\lambda^2+k_g)^{\frac{1}{2}}}+\frac{2}{3}\left[1+\frac{1}{\lambda^2}\right]\right]\times\left[1-\frac{1}{\lambda^2}\right], \tag{2.19}$$

où m est le nombre d'électrons dans la couche atomique externe, U_i est le potentiel d'ionisation de l'atome excité dans le niveaux i, $\lambda^2 = \frac{\epsilon}{U_i}$ et $k_g = \frac{W}{U_i^s}$. U_1^s est le premier potentiel d'ionisation de la couche externe, et W est l'énergie de liaison moyenne des électrons dans la couche.

Carlson [44] en déduit, pour l'azote, le taux de la réaction considérée (en $cm^3.mol^{-1}.s^{-1}$):

$$\boxed{\beta_{ic}(T_e) = 4.11 \times 10^{17} T_e exp\left(-\frac{48900}{T_e}\right)} \tag{2.20}$$

Le coefficient de recombinaison à trois corps est toujours déduit du taux d'ionisation par la relation suivante:

$$\beta_{ci}(T_e) = \frac{g_i}{g_e g_\infty}\left[\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e}\right]^{1.5} exp\left(\frac{U_i}{k_B T_e}\right)\beta_{ic}(T_e) \tag{2.21}$$

avec $g_e = 2$.

Nous présentons maintenant les différentes réactions de recombinaison (diélectronique et radiative). Néanmoins, nous ne retiendrons, dans nos applications, que la recombinaison radiative qui est à l'origine du rayonnement du continuum.

Recombinaison diélectronique sur les niveaux électroniques métastables

La réaction se décompose en deux étapes:

$$N^+ + e^- \xrightarrow{1} \underbrace{N^*}_{\text{état doublement excité}} \xrightarrow{2} N_i + h\nu \tag{2.22}$$

La réaction 1 correspond à un attachement non-radiatif d'un électron pour former un atome N^* doublement excité, mais très instable. Cette réaction est alors suivie par une transition radiative (réaction 2). Il est toutefois possible que l'atome doublement excité s'auto-ionise par la réaction inverse à 1.

Dans les travaux de Nussbaumer *et al.* [45] sont pris en compte à la fois les processus de recombinaison diélectronique et la cascade d'énergie collisionnelle. Ainsi, nous obtenons des taux de réaction pour des recombinaisons vers le fondamental et les niveaux métastables.

Avec $T_e \in [1000K; 60000K]$ nous avons (pour α_i^{RD} en $cm^3.s^{-1}$):

$$\boxed{\alpha_i^{RD} = 1 \times 10^{-12}\left[\frac{a}{t} + b + ct + dt^2\right] t^{-\frac{3}{2}} exp\left(-\frac{f}{t}\right)} \tag{2.23}$$

Les constantes correspondantes [39] sont données dans le tableau A.5 de l'annexe A avec $t = \frac{T_e(K)}{10000K}$.

Recombinaison radiative (vers les niveaux métastables)

Les taux de réaction sont proportionnels à $\nu^2 n_{eff}^{-3}$ où $n_{eff} = (Ry/U_i)^{1/2}$ est le nombre quantique principal effectif du niveau i; ainsi, la recombinaison radiative s'effectuera principalement vers les niveaux métastables.

La réaction à considérer est la suivante:

$$N^+ + e^- \longrightarrow \underbrace{N_i}_{\text{i=1, 2, 3}} + h\nu. \tag{2.24}$$

La section efficace de recombinaison radiative est reliée à la section efficace de photoionisation par la relation (σ_{ci} et σ_{ic} sont en cm^2):

$$\begin{cases} \sigma_{ci}(\epsilon) = \frac{g_i}{g_e g_+} \frac{(h\nu)^2}{\epsilon m_e c^2} \sigma_{ic}(\nu) \\ \\ \sigma_{ic}(\nu) = 10^{-18} \sigma_{th} \left[\alpha \left[\frac{\nu}{\nu_{th}} \right]^{-s} + (1-\alpha) \left[\frac{\nu}{\nu_{th}} \right]^{-(s+1)} \right] \end{cases} \tag{2.25}$$

où $\nu = \frac{U_i + \epsilon'}{h}$ et $\nu_{th} = \frac{U_i}{h}$.

Les constantes correspondantes au niveau $i = 1$ (fondamental) et $i = 2, 3$ (métastables) sont données dans le tableau A.6 [39] de l'annexe A. De la même manière que précédemment, les taux de réaction sont calculés par une moyenne de la section efficace sur la maxwellienne des électrons:

$$k_{ci}(T_e) = \frac{8\pi}{m_e^2} \int_{U_i}^{\infty} \epsilon f_M(\epsilon) \sigma_{ci}(\epsilon) d\epsilon. \tag{2.26}$$

Nous proposons une approche générale applicable au calcul de ces taux de réaction. Cette approche est présentée dans la section 2.2.3, avec comme cas particulier d'application, le calcul du taux de la réaction de recombinaison radiative vers le niveau fondamental et les niveaux métastables à partir des expressions 2.25 et 2.26.

*** Remarque au sujet de N^+**

Pour l'ion N^+, il existe différentes configurations possibles sur son niveau fondamental: $2p^2\ ^3P^0$, $2p^2\ ^3P^1$, $2p^2\ ^3P^2$. Or, la différence d'énergie entre ces niveaux est très faible, donc nous pouvons ne considérer qu'un seul niveau.

De plus, la densité d'ions N^+ sur un niveau excité sera négligeable. L'ionisation se fera donc sur un seul niveau (fondamental) de l'ion N^+.

2.2.2 Application au cas de l'Oxygène

Nous présentons la modélisation des processus physico-chimiques concernant l'atome d'oxygène en suivant le même plan que pour l'azote.

Le tableau 2.2 donne la configuration des 9 premiers niveaux électroniques non regroupés. Dans la figure 2.11, les traits en pointillés représentent comme pour le cas de l'azote les désexcitations radiatives possibles.

Indice de niveau i	Configuration $1s^2+$	Energie $E_i(eV)$	Poids statistique g_i
1 (fondamental)	$2p^4(^3P)$	0.00	9
2 (métastable)	$2p^4(^1D)$	1.97	5
3 (métastable)	$2p^4(^1S)$	4.19	1
4 (radiatif)	$2p^3 3s(^5S°)$	9.15	5
5	$2p^3 3s(^3S°)$	9.52	3
6	$2p^3 3p(^5P)$	10.74	15
7	$2p^3 3p(^3P)$	10.99	9
8	$2p^3 4s(^5S°)$	11.84	5
9	$2p^3 4s(^3S°)$	11.93	3
continuum	$2p^3(^4S°)$	$E_\infty = 13.62$	$g_\infty = 4$

TAB. 2.2 – *Structure en niveaux d'énergie de l'atome d'oxygène*

Collision électron/atome Les problèmes les plus importants sont les *collisions électron-atome* (excitation par collision électronique):

$$O_i + e^- \underset{C_{ji}}{\overset{C_{ij}}{\rightleftharpoons}} O_j + e^- \tag{2.27}$$

i et j représentent des niveaux électroniques de l'atome O.

Comme dans le cas de l'azote, nous distinguons les transitions $|\Delta S| = 0$ et les transitions $|\Delta S| = 1$.

***|ΔS| = 0**

Les taux de réaction sont exprimés en $m^3.s^{-1}$.

$$\boxed{C_{ij}(T_e) = 10^{-14}\left[\frac{Ry.U_j}{\Delta E_{ij}.U_i}\right]^{1.5}\frac{Q_k}{2l_i+1}e^{-\beta}G_k(\beta)} \tag{2.28}$$

$$\beta = \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T_e} \quad U_i = E_\infty - E_i$$

$$\begin{cases} k = 1 \Rightarrow G_k(\beta) = \frac{A\sqrt{\beta(\beta+1)}}{\beta+\chi} ln(16 + \frac{1}{\beta}) \\ k \neq 1 \Rightarrow G_k(\beta) = \frac{A\sqrt{\beta(\beta+1)}}{\beta+\chi} \end{cases}$$

***|ΔS| = 1**

|ΔS| = 1 correspond à l'échange entre l'électron libre incident et l'électron de l'atome.

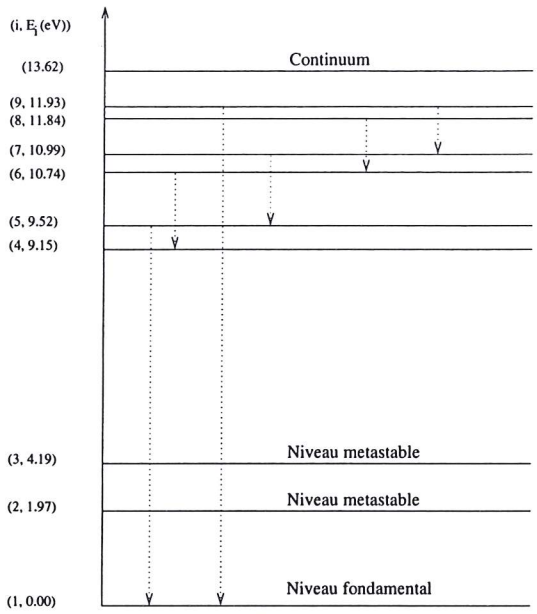

FIG. 2.11 – *Premiers niveaux d'énergie de l'atome d'oxygène*

Le taux de réaction exprimé en $m^3.s^{-1}$ s'écrit:

$$\boxed{C_{ij}(T_e) = 10^{-14}\left[\frac{Ry.U_j}{\Delta E_{ij}.U_i}\right]^{1.5}\frac{Q"}{2l_i+1}e^{-\beta}G"(\beta)} \tag{2.29}$$

$$\beta = \frac{\Delta E_{ij}}{k_B T_e} \quad U_i = E_\infty - E_i$$

$$G"(\beta) = \frac{A"\beta}{(\beta+\chi")}\sqrt{\frac{\beta}{\beta+1}}$$

Les constantes nécessaires pour le calcul des vitesses de réaction sont données dans le tableau B.1 de l'annexe B.

***Transitions i = 1, 2, 3 → j = 1, 2, 3, 6; transitions 1 → 4, 1 → 5, 1 → 7 et 1 → 9**

Dans le cas des transitions entre les métastables, et pour les transitions "difficiles" nous utilisons la formulation de Park [38], les constantes C et n étant données dans [35]. Cette formulation, basée sur les travaux de Henry *et al.* [28] est aussi considérée par Soon *et al.* [40] pour les transitions 1 → 4, 1 → 5, 1 → 7 et 1 → 9.

$$\boxed{C_{ij}(T_e) = C\left(\frac{T_e}{10^4}\right)^n exp\left(-\frac{\Delta E}{T_e}\right)} \tag{2.30}$$

C_{ij} étant en $cm^3.s^{-1}$. Nous donnons, dans les tableaux B.2 et B.3, de l'annexe B les constantes C et n pour les transitions considérées.

Interaction avec le rayonnement Un photon d'énergie $h\nu$ peut être émis ou absorbé par les atomes lors d'une transition entre deux niveaux d'énergie. Les vitesses de réaction sont caratérisées par les *coefficients d'Einstein* d'absorption et d'émission. Nous avons les réactions suivantes:

$$O_i + h\nu \rightleftarrows O_j \quad j > i. \tag{2.31}$$

Comme dans le cas de l'azote, le tableau B.4 de l'annexe B donne les coefficients d'émission A_{ji} pour les différentes transitions électroniques (transitions dipolaires électriques, de l'ordre de 10^5 fois plus fortes que les transitions quadrupolaires électriques et dipolaires magnétiques).

Ionisation par impact électronique Les réactions à considérer sont:

$$O_i + e^- \underset{\beta_{ci}}{\overset{\beta_{ic}}{\rightleftharpoons}} O^+ + 2e^- \tag{2.32}$$

Le coefficient d'ionisation est comme précédemment une moyenne des sections efficaces sur la maxwellienne décrivant la distribution d'énergie des électrons:

$$\beta_{ic}(T_e) = \frac{8\pi}{m_e^2}\int_{U_i}^{\infty} \epsilon f_M(\epsilon)\sigma_{ic}(\epsilon)d\epsilon. \tag{2.33}$$

La réaction inverse (recombinaison à trois corps) s'écrit en fonction du taux d'ionisation:

$$\beta_{ci}(T_e) = \frac{g_i}{g_e g_\infty}\left[\frac{h^2}{2\pi m_e k_B T_e}\right]^{1.5} exp\left(\frac{U_i}{k_B T_e}\right)\beta_{ic}(T_e), \tag{2.34}$$

avec $g_e = 2$.

Dans le cas de l'oxygène, pour les plasmas à haute température, il est possible de négliger la recombinaison à trois corps sur les niveaux métastables [40]. En effet, tous les niveaux électroniques ont la même structure de base $(2p^3(^4S°))$ que l'ion atomique sauf les niveaux métastables $i = 2(2p^4(^1D))$ et $i = 3(2p^4(^1S))$. Ces derniers ne sont pas couplés

à l'état fondamental ionique.

Cependant, il faut prendre en compte l'ionisation à partir de ces niveaux électroniques.

*** Coefficient d'ionisation pour $i \leq 3$**

Le taux de réaction β_{ic} est présenté en $m^3.s^{-1}$.

$$\boxed{\beta_{ic}(T_e) = 10^{-14}\left[\frac{Ry}{U_i}\right]^{1.5}\frac{Q_i}{2l_i+1}e^{\beta}G_i(\beta)} \tag{2.35}$$

$$G_i(\beta) = \frac{A}{(\beta+\chi)}\sqrt{\frac{\beta}{\beta+1}} \quad \text{où } \beta = \frac{U_i}{k_B T_e}$$

Pour $\mathbf{i = 2}$: $\mathbf{A = 30.52}$; $\chi = 4$; $\mathbf{Q_2 = 3}$
Pour $\mathbf{i = 3}$: $\mathbf{A = 30.52}$; $\chi = 4$; $\mathbf{Q_3 = 4}$

*** Coefficient d'ionisation à partir des niveaux radiatifs ($i > 3$)**

Comme dans le cas de l'azote, nous reprenons la section efficace de Gryzinski et Kunc [43] donnée par l'expression 2.19. De la même manière, le coefficient de recombinaison à trois corps est déduit du taux d'ionisation par la relation 2.21.

Recombinaison diélectronique sur les niveaux électroniques métastables

Tout comme dans le cas de l'azote, la réaction se décompose en deux étapes:

$$O^+ + e^- \xrightarrow{1} \underbrace{O^*}_{\text{état doublement excité}} \xrightarrow{2} O_i + h\nu \tag{2.36}$$

La réaction 1 correspond à un attachement non-radiatif d'un électron pour former un atome O^* doublement excité, mais très instable. Cette réaction est alors suivie par une transition radiative (réaction 2). Il est toutefois possible que l'atome doublement excité s'auto-ionise par la réaction inverse à 1.

Nous pouvons de nouveau utiliser les résultats de Nussbaumer *et al.* [45], où sont pris en compte à la fois les processus de recombinaison diélectronique et la cascade d'énergie collisionnelle. Ainsi, nous obtenons des taux de réaction pour des recombinaisons vers les niveaux 1 et 4.

Nous avons (en $cm^3.s^{-1}$):

$$\boxed{\alpha_i^{RD} = 1 \times 10^{-12}\left[\frac{a}{t} + b + ct + dt^2\right]t^{-\frac{3}{2}}exp\left(-\frac{f}{t}\right)} \tag{2.37}$$

avec $t = \frac{T_e(K)}{10000K}$.
et les constantes correspondantes sont données dans le tableau B.5 de l'annexe B.

Recombinaison radiative (vers les niveaux métastables) Comme dans le cas de l'azote, la proportionnalité des taux de réaction à $\nu^2 n_{eff}^{-3}$ implique que la recombinaison radiative s'effectue principalement vers les niveaux métastables.

Nous avons la réaction:

$$O^+ + e^- \longrightarrow \underbrace{O_i}_{\text{i=1, 2, 3}} + h\nu \tag{2.38}$$

La section efficace de recombinaison radiative est donnée par l'expression 2.25. Les constantes correspondantes au niveau $i = 1$ (fondamental) sont données dans le tableau B.6 de l'annexe B. De la même façon que pour l'azote, les taux de réaction sont définis par la relation 2.26. Le calcul détaillé de ces taux est donné dans la section 2.2.3.

Il faut remarquer à ce niveau, que contrairement au cas de l'azote, pour l'oxygène les taux de recombinaison radiative sont plus grands que les taux de recombinaison diélectronique, sur toute la plage de température T_e considérée dans notre cas.

2.2.3 Approche systématique pour le calcul des taux de réaction

L'utilisation de l'approche de Sobelman *et al.* [41] plus précise qu'une approche classique, ou l'utilisation d'une approche plus complexe, permet de déterminer les sections efficaces des réactions considérées. Pour la prise en compte de ces réactions dans des codes de calcul, il est plus pratique d'utiliser directement les taux de réaction. Cependant, en raison de la forme complexe des sections efficaces déterminées par les récentes théories, le calcul du coefficient d'excitation s'avère être difficile et est rarement trouvé dans la littérature.

Afin de parvenir à calculer les taux de réaction, nous proposons une approche théorique générale par transformée de Laplace. La moyenne des sections efficaces sur la distribution maxwellienne des électrons fait en effet intervenir un terme en $exp(\frac{-\epsilon}{kT_e})$ d'où l'idée de développer une approche systématique basée sur la transformée de Laplace. Un travail similaire a été effectué par Isabelle Choquet [46] pour la modélisation des déséquilibres thermiques dans les écoulements de gaz raréfiés.

Nous présentons maintenant les grandes étapes du calcul du taux de la réaction de recombinaison radiative sur les états métastables pour l'azote et l'oxygène.

La méthode nécessite une série de changements de variables afin d'écrire le taux de réaction sous la forme d'une transformée de Laplace. En particulier cela implique l'introduction de la fonction de Heavyside pour obtenir une borne inférieure nulle des intégrales.

Nous partons de l'expression 2.25 de la section efficace de recombinaison radiative

(exprimée en cm^2) que nous rappelons:

$$\sigma_{ic}(\nu) = 10^{-18}\sigma_{th}\left[\alpha\left[\frac{\nu}{\nu_{th}}\right]^{-s} + (1-\alpha)\left[\frac{\nu}{\nu_{th}}\right]^{-(s+1)}\right], \tag{2.39}$$

où $\nu = \frac{U_i+\epsilon'}{h}$ et $\nu_{th} = \frac{U_i}{h}$, ce qui permet d'écrire:

$$\sigma_{ci}(\epsilon) = \frac{g_i}{g_e g_+}\frac{(U_i+\epsilon)^2}{\epsilon m_e c^2}10^{-18}\sigma_{th}\left[\alpha\left(\frac{U_i+\epsilon}{h\nu_{th}}\right)^{-s} + (1-\alpha)\left(\frac{U_i+\epsilon}{h\nu_{th}}\right)^{-(s+1)}\right].$$

Nous pouvons mettre la section efficace sous la forme suivante:

$$\boxed{\sigma_{ci}(\epsilon) = \beta_1^\circ\frac{(U_i+\epsilon)^{2-s}}{\epsilon} + \beta_2^\circ\frac{(U_i+\epsilon)^{1-s}}{\epsilon}} \tag{2.40}$$

avec:

$$\begin{aligned}\beta_1^\circ &= \frac{g_i 10^{-18}\sigma_{th}\alpha(h\nu_{th})^s}{g_e g_+ m_e c^2},\\ \beta_2^\circ &= \frac{g_i 10^{-18}\sigma_{th}(1-\alpha)(h\nu_{th})^{s+1}}{g_e g_+ m_e c^2}.\end{aligned}$$

Le taux de réaction est alors calculé à partir de la moyenne sur la maxwellienne des électrons:

$$k_{ci}(T_e) = \frac{8\pi}{m_e^2}\int_0^\infty \epsilon f_M(\epsilon)\sigma_{ci}(\epsilon)d\epsilon,$$

avec:

$$f_M(\epsilon) = \left[\frac{m_e}{2\pi k_b T_e}\right]^{1.5} e^{-\frac{\epsilon}{k_b T_e}},$$

d'où:

$$\begin{aligned}k_{ci}(T_e) = &\frac{8\pi}{\sqrt{m_e}(2\pi k_b T_e)^{3/2}}\beta_1^\circ\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{k_b T_e}}(U_i+\epsilon)^{2-s}d\epsilon\\ &+\frac{8\pi}{\sqrt{m_e}(2\pi k_b T_e)^{3/2}}\beta_2^\circ\int_0^\infty e^{-\frac{\epsilon}{k_b T_e}}(U_i+\epsilon)^{1-s}d\epsilon,\end{aligned}$$

que l'on peut récrire:

$$\boxed{k_{ci}(T_e) = \beta_1\int_0^\infty (U_i+\epsilon)^{2-s}e^{-\frac{\epsilon}{k_b T_e}}d\epsilon + \beta_2\int_0^\infty (U_i+\epsilon)^{1-s}e^{-\frac{\epsilon}{k_b T_e}}d\epsilon} \tag{2.41}$$

avec

$$\beta_1 = \frac{8\pi g_i 10^{-18}\sigma_{th}\alpha(h\nu_{th})^s}{g_e g_+ m_e^{3/2} c^2 (2\pi k_b)^{3/2}} T_e^{-\frac{3}{2}},$$

$$\beta_2 = \frac{8\pi g_i 10^{-18}\sigma_{th}(1-\alpha)(h\nu_{th})^{s+1}}{g_e g_+ m_e^{3/2} c^2 (2\pi k_b)^{3/2}} T_e^{-\frac{3}{2}}.$$

Nous posons $\tilde{\epsilon} = \epsilon + U_i$.

$$\begin{aligned} k_{ci}(T_e) &= \beta_1(T_e)\int_{U_i}^{\infty} \tilde{\epsilon}^{2-s} e^{-\frac{\tilde{\epsilon}-U_i}{k_b T_e}} d\tilde{\epsilon} + \beta_2(T_e)\int_{U_i}^{\infty} \tilde{\epsilon}^{1-s} e^{-\frac{\tilde{\epsilon}-U_i}{k_b T_e}} d\tilde{\epsilon} \\ &= \beta_1(T_e) e^{\frac{U_i}{k_b T_e}} \int_{U_i}^{\infty} \tilde{\epsilon}^{2-s} e^{-\frac{\tilde{\epsilon}}{k_b T_e}} d\tilde{\epsilon} + \beta_2(T_e) e^{\frac{U_i}{k_b T_e}} \int_{U_i}^{\infty} \tilde{\epsilon}^{1-s} e^{-\frac{\tilde{\epsilon}}{k_b T_e}} d\tilde{\epsilon}. \end{aligned}$$

Afin de pouvoir utiliser les transformées de Laplace, il est nécessaire d'avoir une borne inférieure de l'intégrale nulle. Nous introduisons alors la fonction de Heaviside $H(x \geq y)$ telle que $H = 0$ si $x < y$.

$$k_{ci}(T_e) = \beta_1(T_e) e^{\frac{U_i}{k_b T_e}} \int_0^{\infty} H(\tilde{\epsilon} \geq U_i)\tilde{\epsilon}^{2-s} e^{-\frac{\tilde{\epsilon}}{k_b T_e}} d\tilde{\epsilon} + \beta_2(T_e) e^{\frac{U_i}{k_b T_e}} \int_0^{\infty} H(\tilde{\epsilon} \geq U_i)\tilde{\epsilon}^{1-s} e^{-\frac{\tilde{\epsilon}}{k_b T_e}} d\tilde{\epsilon}.$$

Associées aux fonctions de Heaviside H, nous avons en transformées de Laplace, les fonctions Gamma. Ainsi:

$$k_{ci}(T_e) = \beta_1(T_e) e^{\frac{U_i}{k_b T_e}} \left(\frac{1}{k_b T_e}\right)^{s-3} \Gamma[3-s; \frac{U_i}{k_b T_e}] + \beta_2(T_e) e^{\frac{U_i}{k_b T_e}} \left(\frac{1}{k_b T_e}\right)^{s-2} \Gamma[2-s; \frac{U_i}{k_b T_e}],$$

que l'on peut récrire (exprimé en cm^3/s):

$$\boxed{\begin{aligned} k_{ci}(T_e) &= (\beta_1'(T_e)\ \Gamma[3-s; \tfrac{U_i}{k_b T_e}] T_e^{\frac{3}{2}-s} \\ &+ \beta_2'(T_e)\ \Gamma[2-s; \tfrac{U_i}{k_b T_e}] T_e^{\frac{1}{2}-s}\ ) e^{\frac{U_i}{k_b T_e}} \end{aligned}} \qquad (2.42)$$

avec

$$\beta_1' = \frac{8\pi g_i 10^{-18}\sigma_{th}\alpha(h\nu_{th})^s k_b^{3-s}}{g_e g_+ m_e^{3/2} c^2 (2\pi k_b)^{3/2}},$$

$$\beta_2' = \frac{8\pi g_i 10^{-18}\sigma_{th}(1-\alpha)(h\nu_{th})^{s+1} k_b^{2-s}}{g_e g_+ m_e^{3/2} c^2 (2\pi k_b)^{3/2}}.$$

Ce calcul nécessite une condition de validité: $\frac{1}{kT_e} > 0$, toujours vérifiée.

Les coefficients β_1' et β_2' ont été calculés pour l'azote, le carbone et l'oxygène. Ils sont donnés dans le tableau D.1 de l'annexe D.

Le calcul de la fonction Gamma incomplète est effectué en utilisant le code développé

par E. Kostlan et D. Gokhman pour des arguments complexes. Ce code a été adapté pour recevoir des arguments réel sous forme d'expressions mathématiques.

Les taux de réaction correspondants sont représentés dans les figures 2.12, 2.13 et 2.14 pour une température du gaz d'électron allant de 1000 K à 30000 K.

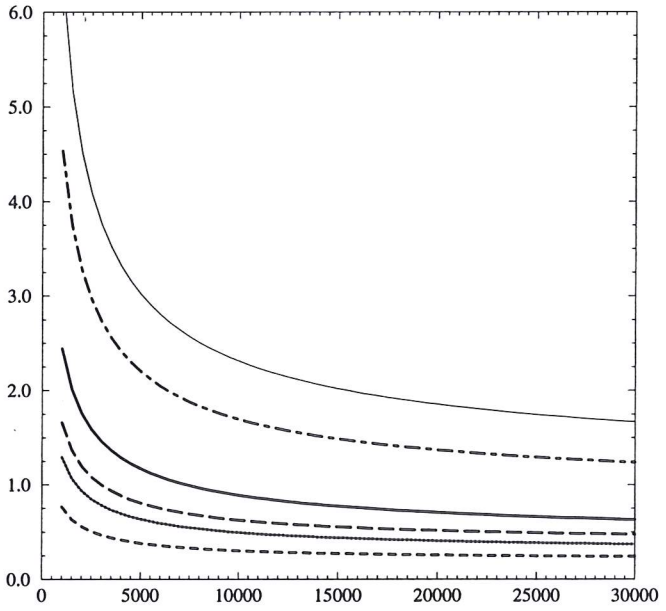

FIG. 2.12 – *Taux de recombinaison radiative pour l'azote* ($10^{-19} m^3 s^{-1}$) *en fonction de la température électronique* (K). *Les transitions sont* $N(^4S) - N^+(^3P)$ *(ligne continue épaisse),* $N(^2D) - N^+(^3P)$ *(tirets longs),* $N(^2D) - N^+(^1D)$ *(tirets-pointillés),* $N(^2P) - N^+(^3P)$ *(tirets),* $N(^2P) - N^+(^1D)$ *(pointillés) et* $N(^2P) - N^+(^1S)$ *(ligne continue fine)*

Nous avons présenté, dans cette section, le modèle physique retenu pour la modélisation du plasma de la couche de choc.

Nous prenons en compte la structure électronique de l'atome d'azote. La population des niveaux d'énergie de l'atome va évoluer par les processus collisionels et radiatifs. Les collisions avec les électrons sont les processus les plus efficaces pour l'excitation des atomes, qui peuvent se désexciter par quenching électronique, ou émission de rayonnement.

L'ionisation est aussi un processus important à considérer, et s'accompagne de la recombinaison radiative qui induit le rayonnement du continuum.

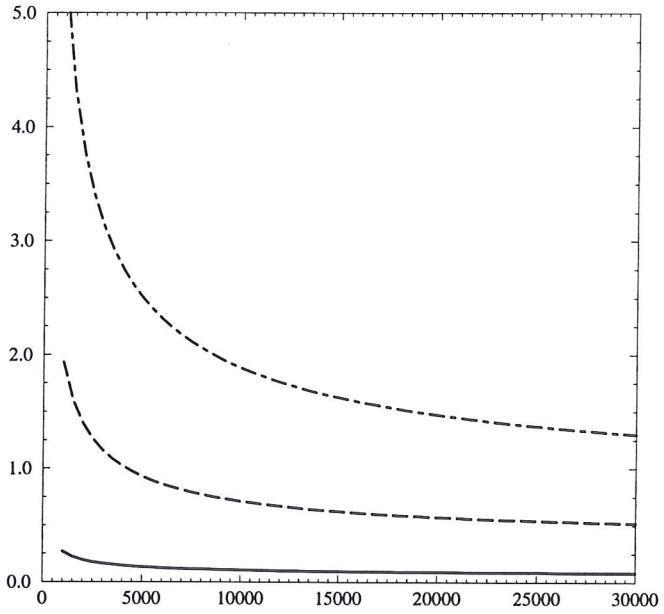

FIG. 2.13 – *Taux de recombinaison radiative pour le carbone* ($10^{-19} m^3 s^{-1}$) *en fonction de la température électronique (K). Les transitions sont* $C(^3P) - C^+(^2P)$ *(ligne continue épaisse),* $C(^1D) - C^+(^2P)$ *(tirets longs) et* $C(^1S) - C^+(^2P)$ *(tirets-pointillés)*

2.3 Processus d'interaction entre les particules lourdes

Nous avons vu que pour nos applications, les processus dominants sont les collisions avec les électrons. Cependant, si le taux d'ionisation est plus faible, les processus d'interaction entre les particules lourdes peuvent devenir important.

Ces processus peuvent être pris en compte pour une modélisation plus précise du plasma, mais les données concernant les sections efficaces ou taux de réaction caractérisant ces processus sont de nouveau assez éparses dans la littérature. Les donnés ne sont généralement valables que pour des températures beaucoup plus faibles du gaz que celles présentes dans nos applications. Nous présentons néanmoins les processus d'interaction entre les particules lourdes.

Nous présentons dans un premier temps les collisions atome-atome, qui conduisent à la formation d'atomes électroniquement excités. Nous poursuivons par l'étude du "quenching" des niveaux métastables, qui est la désexcitation non radiative de ces niveaux. Le "quenching" par collision avec des électrons correspond au processus inverse de l'excitation par collision électronique que nous avons étudié dans la section 2.2. Mais le quenching par les particules lourdes peut aussi intervenir et permettre la désexcitation des atomes.

Nous terminons cette section par une revue de différents processus collisionnels dans lesquels interviennent les molécules, certains processus conduisant à la formation de mo-

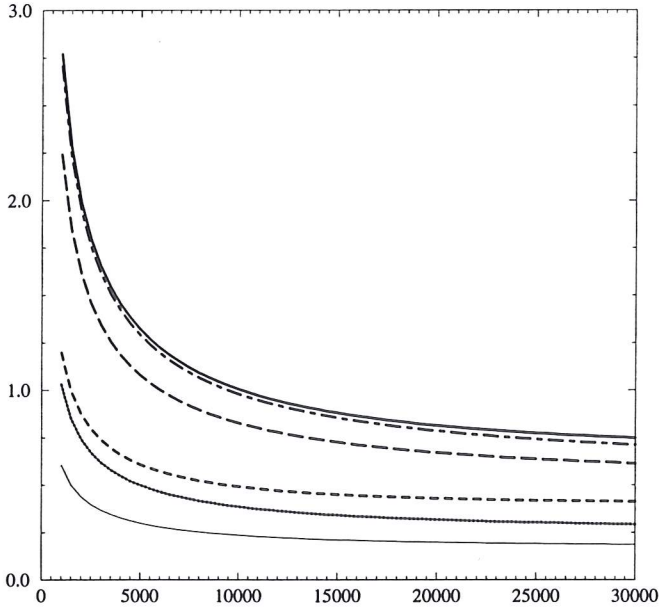

FIG. 2.14 – *Taux de recombination radiative pour l'oxygène* ($10^{-19} m^3 s^{-1}$) *en fonction de la température électronique (K). Les transitions sont* $O(^3P) - O^+(^4S)$ *(ligne continue épaisse),* $O(^3P) - O^+(^2D)$ *(tirets longs),* $O(^3P) - O^+(^2P)$ *(tirets-pointillés),* $O(^1D) - O^+(^2D)$ *(tirets),* $O(^1D) - O^+(^2P)$ *(pointillés) et* $O(^1S) - O^+(^2P)$ *(ligne continue fine)*

lécules dans des niveaux électroniques excités.

2.3.1 Les collisions atome-atome

Lorsque le degré d'ionisation est faible, l'excitation électronique des atomes peut se faire majoritairement par collisions atome-atome.

Dans le cas des collisions électron/atome étudiées précédemment, l'électron incident transfère son énergie à un électron lié qui passe sur un niveau d'énergie supérieur. L'interaction est une interaction coulombienne entre électrons dans le potentiel du noyau positif. La collision peut s'effectuer avec ou sans échange des deux électrons (variation du spin total $\Delta S = 1$ ou $\Delta S = 0$).

Dans le cas des collisions atome/atome, les deux atomes forment une molécule pendant un temps très court [16]. Une partie de l'énergie translationnelle ou d'un degré de liberté interne peut contribuer à exciter un des électrons de la pseudomolécule. Cette interaction ne peut pas être considérée comme coulombienne à cause de la neutralité des particules. Toutefois, le processus d'interaction pour les collisions ion-atome reste le même que pour les collisions atome/atome.

Bien que les processus soient différents, certains auteurs déduisent les probabilités de transition électronique par collisions atomiques à partir des probabilités de transition par collisions électroniques. Park [35] considère ainsi que le taux d'excitation par impact atomique est par un facteur 10^{-4} inférieur au taux d'excitation par impact électronique tandis que Bird [47] propose un facteur 10^{-1}.

Une autre approche plus précise est celle de Sobelman *et al.* [41] dans laquelle les auteurs décrivent le potentiel d'interaction entre les atomes par la fonction V suivante:

$$V = \left(\frac{\lambda}{R^n}\right) - e^{-bR} f(R). \tag{2.43}$$

R est la distance internucléaire, λ et b sont des paramètres, et $f(R)$ une fonction telle que:

$$V(R)_{R\to 0} \to const.$$

La contribution majeure à la probabilité de transition est considérée pour des distances $R > \frac{1}{b}$ [16]. La section efficace prend alors la forme suivante:

$$\sigma = 2\pi \left(\frac{\lambda}{u}\right)^{\frac{2}{n-1}} exp\left[-2^{\frac{(n+1)}{n}} \sqrt{\beta_n} sin(\frac{\pi}{2n}\right] I_\eta(\beta_n). \tag{2.44}$$

u est la vitesse relative des particule, β_n une fonction du saut d'énergie de la transition:

$$\beta_n = \frac{\lambda^{\frac{2}{n}} [2\pi \frac{(E_f - E_i)}{h}]^{\frac{2(n-1)}{n}}}{u^2}, \tag{2.45}$$

et pour $\beta_n \gg 1$:

$$I_\eta(\beta_n) = \frac{1}{8}[2\sqrt{2\beta_n} sin(\frac{\pi}{2n} + 1)]. \tag{2.46}$$

n vaut 2 pour les transitions autorisées et 3 pour les transitions interdites.

Cette théorie approchée décrit correctement les transitions pour les deux cas limites $\lambda/u \to 0$ et $\lambda/u \to \infty$ [16]. Appliquée à l'oxygène et à l'azote, cette approche donne des probabilités de transition de 1 à 2 ordres de grandeurs inférieures aux probabilités de transition par impact électronique.

Gallis *et al.* [16] donnent aussi une formulation simple de la section efficace d'après les travaux de Landau et Zener et de Demkov [48]:

$$\sigma = \pi R^2 \left[1 - \left(\frac{E_0}{E}\right)\right] G(\frac{u}{u*}).$$

R est le rayon de la zone d'interaction et E_0 est l'énergie potentielle moyenne au centre de la zone de transition. $u*$ est un paramètre d'adimensionnement de la vitesse.

2.3.2 "Quenching" des niveaux atomiques métastables

Nous donnons dans les tableaux A.7 et B.7 des annexes A et B les coefficients de "quenching" pour les atomes d'azote et d'oxygène par collisions avec des atomes et molécules [49]. Ces taux de réaction sont le plus souvent déterminés lors d'expériences de cinétique chimique dans des décharges électriques.

2.3.3 Processus d'interaction impliquant les molécules

Pour l'azote, sans considérer de structure électronique moléculaire, certaines réactions peuvent être prises en compte:

1) $N_2 + N \longleftrightarrow 2N_{fond} + N$ Dissociation par collision atomique
2) $N_2 + N_2 \longleftrightarrow 2N_{fond} + N_2$ Dissociation par collision moléculaire
3) $N_2 + N^+ \longleftrightarrow 2N_{fond} + N^+$ Dissociation par collision avec un ion
4) $N_2 + e^- \longleftrightarrow N + N + e^-$ Dissociation électronique
5) $N_2 + N^+ \longleftrightarrow N_2^+ + N(^2D)$ Echange de charge et formation de N métastable
6) $N_{fond} + N_{fond} \longleftrightarrow N_2^+ + e^-$ Association et formation de l'ion moléculaire N_2^+
7) $N_2^+(v = 0) + e^- \longleftrightarrow N(^2D) + N(^4S)$ Recombinaison dissociative

Dans ces réactions, nous pouvons écrire les taux de réaction directs de la manière suivante [44] ([50] pour 5)):

$$\boxed{k_f = AT^B exp\left(-\frac{E}{T}\right)} \tag{2.47}$$

Les constantes A, B et E sont données dans le tableau C.1 de l'annexe C.

Le modèle physique doit maintenant être complété par les processus qui conduisent à la formation de molécules dans des états électroniques excités. En général les collisions avec les électrons ne sont pas les processus dominants à cause du saut d'énergie nécessaire pour passer d'un niveau électronique moléculaire à un autre. Cartwright *et al.* [18], [19], [20], font une étude théorique de l'excitation des états $B^3\Pi_g$ et $C^3\Pi_u$ de la molécule N_2 par collision électronique, mais pour des énergies des électrons supérieures à 10 eV. Le maximum des sections efficaces obtenues se situe vers 0.5×10^{-16} cm^2 pour des énergies des électrons vers 15 eV. En fait, les collisions avec les électrons entrainent surtout des transitions vibrationnelles. Par conséquent, si une molécule se trouve excitée sur un niveau vibrationnel élevé, le saut d'énergie nécessaire à une excitation électronique sera diminué. En ce qui concerne l'excitation vibrationnelle, la section efficace est généralement faible à cause de la différence de masse importante entre l'électron et la molécule. Cependant, cette section efficace peut devenir importante lorsque l'on est en présence de résonance, c'est à dire lorsqu'il y a formation d'un ion moléculaire (de faible durée de vie) [51]. Dans ce cas, la molécule dans l'état vibrationnel v_1 capte l'électron pour former un ion moléculaire (de faible durée de vie) dans l'état vibrationnel v'. Rapidement l'électron quitte l'ion et laisse la molécule dans l'état vibrationnel $v_2 > v_1$.

Les processus qui conduisent à la formation de molécules dans des états électroniques excités sont d'une part les réactions de recombinaison atomique présentées dans le tableau 2.3.

D'autre part il existe des processus d'interaction entre les molécules. Par exemple, pour la molécule N_2, l'excitation de l'état C est due à la réaction de "pooling" qui provient de la collision de deux molécules dans le même niveau électronique [52] :

$$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + N_2(X^1\Sigma_g^+). \tag{2.48}$$

L'excitation de l'état C se fait rarement par cascade d'énergie à partir d'un niveau supérieur [53]. En ce qui concerne l'état $B^3\Pi_g$, il semble que sa formation provienne d'une part de la même réaction de "pooling" que pour l'état $C^3\Pi_u$:

$$N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + N_2(X^1\Sigma_g^+) \tag{2.49}$$

mais surtout des collisions électroniques sur les molécules dans l'état $A^3\Sigma_u^+$, $v > 6$. Les auteurs [53] proposent en effet que la formation de l'état $B^3\Pi_g$ soit précédée de la formation de l'état $A^3\Sigma_u^+$ par recombinaison atomique suivie d'une excitation vibronique à partir de l'état $(A, v > 6)$ vers le niveau électronique $B^3\Pi_g$. Une réaction de cascade

$N(^4S) + N(^4S) + M \rightarrow N_2(A^3\Sigma_u^+) + M$
$N(^4S) + N(^2D) + M \rightarrow N_2(B^3\Pi_g) + M$
$N(^4S) + N(^2D) + M \rightarrow N_2(C^3\Pi_u) + M$
$N(^4S) + N^+(^3P) + M \rightarrow N_2^+(X^2\Sigma_g^+) + M$
$N(^4S) + N^+(^3P) + M \rightarrow N_2^+(B^2\Sigma_u^+) + M$
$O(^3P) + O(^3P) + M \rightarrow O_2(X^3\Sigma_g^-) + M$
$O(^3P) + O(^1D) + M \rightarrow O_2(B^3\Sigma_u^-) + M$
$N(^4S) + O(^3P) + M \rightarrow NO(X^2\Pi_r) + M$
$N(^2D) + O(^3P) + M \rightarrow NO(A^2\Sigma^+) + M$
$N(^2D) + O(^3P) + M \rightarrow NO(B^2\Pi_r) + M$

TAB. 2.3 – *Réaction d'excitation électronique des molécules N_2, N_2^+, O_2, NO par recombinaison atomique*

peut aussi conduire à la formation de l'état $B^3\Pi_g$. La molécule est alors excitée dans un premier temps vers le niveau $C^3\Pi_u$ puis se désexcite radiativement vers le niveau $B^3\Pi_g$.

Il existe des données éparses concernant l'excitation de NO dans les états $A^2\Sigma^+$ et $B^2\Pi_r$. D'une part, l'échange d'énergie entre $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ et $NO(X^2\Pi_r)$ conduit à la formation de NO excité:

$$N_2(A^3\Sigma_u^+) + NO(X^2\Pi_r) \rightarrow N_2(X^1\Sigma_g^+) + NO(A^2\Sigma^+). \tag{2.50}$$

Le taux de cette réaction obtenu lors d'une expérience de cinétique chimique est de $6.6 \times 10^{-11} cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$ [54]. D'autre part, Levin *et al.* [55] proposent des taux de réaction pour 4 types de processus conduisant à la formation de NO dans des états électroniquement excités, calculés pour des conditions correspondant à une vitesse de 3.5 km/s, à 40 km d'altitude et pour un rayon de nez de l'engin de 7 cm:

$$e^- + NO(j) \overset{K_{ji}^e}{\rightarrow} e^- + NO(i) \tag{2.51}$$

$$NO^+ + e^- + e^- \overset{K_{ei}}{\rightarrow} NO(i) + e^- \tag{2.52}$$

$$M + NO(j) \overset{K_{ji}^M}{\rightarrow} M + NO(j) \tag{2.53}$$

$$N + O + M \overset{K_i^{M,tot}}{\rightarrow} NO(i) + M. \tag{2.54}$$

Les taux de réaction concernant ces transitions sont donnés dans le tableau C.2 de l'annexe C. On constate en fait plus généralement qu'il existe un manque de données pour les processus intervenant dans les plasmas dans des conditions de vol de 40 à 80 km d'altitude et pour des vitesses de 3.5 km/s à 7 km/s.

Des collisions moléculaires et atomiques vont ensuite pouvoir désexciter les molécules. Les données concernant ces réactions sont en général obtenues expérimentalement dans des décharges électriques. Il apparait ainsi, dans la littérature, [56], [57], [58], que le taux de désexcitation de la molécule dans l'état $A^3\Sigma_u^+$ par collision avec l'azote atomique est de l'ordre de $5 \times 10^{-11}\ cm^3.s^{-1}$. D'après les expériences de Piper [59], le taux de désexcitation de $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 0)$ vers l'état $X^1\Sigma_g^+$ par collision avec l'atome d'azote $N(^4S)$ (qui est excité dans l'état $N(^2P)$) est de $(19 \pm 3) \times 10^{-11}\ cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$. Le taux de la même réaction avec $N_2(A^3\Sigma_u^+, v = 1)$ est de $(5 \pm 1) \times 10^{-11}\ cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$. De la même manière, le taux de désexcitation de $N_2(A^3\Sigma_u^+)$ par collision avec l'atome $O(^3P)$ (qui est excité vers l'état $O(^1S)$) est de $(2.1 \pm 0.4) \times 10^{-11}\ cm^3.molecule^{-1}.s^{-1}$. D'autre part, le taux de désexcitation de l'état $(A^3\Sigma_u^+, v > 6)$ par collision avec des molécules N_2 dans l'état $X^1\Sigma_g^+$ est compris entre 8×10^{-12} et $5 \times 10^{-11}\ cm^3.s^{-1}$.

Shemanski [52] propose pour la désexcitation de l'état $B^3\Pi_g$ par collisions avec des molécules dans l'état fondamental $X^1\Sigma_g^+$, un taux compris entre 10^{-11} et $10^{-10}\ cm^3.s^{-1}$. Ce taux va dépendre fortement du nombre quantique vibrationnel de la molécule dans l'état $B^3\Pi_g$. Il semble de plus que l'oxygène et l'azote atomiques soient efficaces pour désexciter l'état $B^3\Pi_g$.

Il faut remarquer, qu'il existe aussi des réactions d'échange de charge entre l'azote atomique et l'azote moléculaire. Les réactions pouvant avoir lieu sont présentées dans le tableau 2.4.

$N^+(^3P) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N(^4S) + N_2^+(X^2\Sigma_g^+)$	$-1.047eV$
$N^+(^3P) + N_2(A^3\Sigma_u^+) \rightarrow N(^4S) + N_2^+(A^2\Pi_u)$	$-2.185eV$

TAB. 2.4 – *Réaction d'échange de charge entre l'azote atomique et l'azote moléculaire*

Les réactions présentées dans cette section complètent l'ensemble des réactions décrites dans la section 2.2. Nous avons fait le bilan des processus permettant d'avoir une description plus précise du plasma. Cependant, afin de prendre en compte le rayonnement, les processus collisionnels et radiatifs décrits dans la secrion 2.2 sont les plus importants pour effectuer les premiers tests de couplage entre l'aérodynamique et le rayonnement. De plus, nous avons précisé que les données ne sont en géneral valable que pour des températures assez basses du gaz ou des vitesses basses de l'écoulement.

Nous retenons donc, pour les test de couplage, la chimie décrite dans la section 2.2.

2.4 Le système moléculaire

Le travail sur les processus d'excitation électronique des molécules a été complété par un travail sur la modélisation du spectre d'émission moléculaire, permettant de déterminer la contribution moléculaire au rayonnement de la couche de choc, connaissant la population des différents niveaux électroniques de la molecule. Le déséquilibre thermique est pris en compte dans cette modélisation (température de vibration différente de la tem-

pérature de translation des particules lourdes et des électrons).

Nous allons donc étudier, dans cette section, la structure des niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels des molécules diatomiques. Certaines parties sont détaillées dans l'annexe F.

En plus des transitions électroniques que nous trouvons dans les atomes, une molécule possède des degrés de liberté supplémentaires. La molécule pourra tourner sur elle même et vibrer. Le traitement quantique de cette structure montre que la vibration ainsi que la rotation sont quantifiées.

Aux niveaux d'énergie électroniques s'ajoutent des niveaux d'énergie vibrationnels et rotationnels, rendant plus complexe la structure d'émission et d'absorption des molécules, par le nombre accru des transitions radiatives possibles.

La connaissance détaillée de cette structure moléculaire, permettra de mieux comprendre les propriétés physiques et chimiques des gaz considérés, comme par exemple la chaleur spécifique, ou la susceptibilité paramagnétique.

Le système moléculaire est constitué de noyaux et d'électrons donnant un ensemble neutre ou bien chargé positivement ou négativement (ions moléculaires). Une description quantique est nécessaire pour étudier les molécules, pour lesquelles il faut tenir compte des forces électrostatiques d'attraction entre les noyaux et les électrons, répulsives entre les noyaux et entre les électrons, et les interactions de spin.

Il existe différentes expressions permettant de décrire le potentiel internucléaire. Nous retiendrons, dans notre étude, le potentiel de Morse (pour les autres potentiels, voir l'annexe F):

$$U = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \tag{2.55}$$

(D_e étant l'énergie de dissociation de la molécule mesurée à partir du minimum de la courbe de potentiel),

Dans le cas des molécules, nous nous intéressons surtout au nombre quantique principal de l'état fondamental, ou des premiers niveaux excités, car la molécule tend à se dissocier avant d'atteindre des nombres quantiques principaux trop élevés.

En fait, pour un même nombre quantique principal, il existe différentes combinaisons possibles pour les nombres quantiques de *moments angulaires* L, et de *spin* S totaux.

2.4.1 Niveaux d'énergie vibrationnelle

Comme nous le précisions dans l'introduction de ce chapitre, aux niveaux d'énergie électroniques s'ajoutent des niveaux d'énergie vibrationnels, degré de liberté interne quantifié, car rattaché aux valeurs propres de l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement

vibrationnel de la molécule. Ces états quantifiés de la molécule sont décrits par le *nombre quantique vibrationnel v.*

Pour les niveaux d'énergie vibrationnels bas, nous pouvons approximer la courbe de potentiel de la molécule par celle d'un *oscillateur harmonique* (courbe de potentiel parabolique). En fait, ceci correspond à de petites oscillations du système autour d'une position d'équilibre.

Mais si nous voulons travailler avec des niveaux d'excitation plus élevés, il nous faut tenir compte du caractère anharmonique de la molécule, sinon, plus la distance internucléaire augmente, plus la force d'attraction augmente, alors qu'en réalité, la force d'attraction tend vers zero, le potentiel devenant constant pour une distance de séparation internucléaire grande. Le minimum de la courbe de potentiel est la position d'équilibre r_e.

Nous rappelons que l'équation de Schrödinger que vérifie le système s'écrit:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \tag{2.56}$$

V étant l'énergie potentielle.

Dans le cas général, pour une molécule, l'opérateur Hamiltonien exact s'écrit

$$H = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \sum_{i} \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{nn'} + V_{ne} + V_{ee'} \tag{2.57}$$

L'indice α désigne les atomes, i les électrons. M_α est la masse de l'atome α, et m est la masse de l'électron. $V_{nn'}$, V_{ne}, et $V_{ee'}$, sont les contributions à l'énergie potentielle des interactions noyau/noyau, noyau/électron, et électron/électron.

Nous considèrerons l'approximation de Born-Oppenheimer (les fonctions d'onde nucléaire et électronique peuvent être séparées) ce qui nous permet de déterminer les valeurs des énergies vibrationnelles de l'oscillateur anharmonique:

$$E_v = hc\left[\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v + \frac{1}{2})^4\right] \tag{2.58}$$

à l'ordre quatre.

Nous avons $\omega_e x_e \ll \omega_e$, $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$ et $\omega_e z_e \ll \omega_e y_e$.

Ceci nous permet de constater que les niveaux d'énergie d'un oscillateur anharmonique ne sont pas équidistants comme pour l'oscillateur harmonique, et que leur séparation décroit lorsque le nombre quantique vibrationnel croit.

Sur son niveau vibrationnel fondamental ($v = 0$) , la molécule a une énergie vibrationnelle égale à

$$E_v(v = 0) = hc\left[\frac{1}{2}\omega_e - \frac{1}{4}\omega_e x_e + \frac{1}{8}\omega_e y_e + \frac{1}{16}\omega_e z_e\right] \tag{2.59}$$

Les constantes spectroscopiques utilisées dans dans le calcul des niveaux d'énergie vibrationnel, sont tirées de [60].

Remarque: Il est à noter que, généralement, les fréquences de vibration correspondent à des longueurs d'onde se situant entre quelques microns à quelques centaines de microns, donc dans l'infrarouge, les transitions électroniques se produisant dans l'ultra-violet.

2.4.2 Niveaux d'énergie rotationnelle

Rotateur rigide

En plus de son mouvement vibrationnel, la molécule a un mouvement de rotation, degré de liberté interne supplémentaire dont nous allons étudier la structure en niveaux d'énergie.

Si nous considérons la molécule comme rigide, donc $x^2 + y^2 + z^2 = r^2$ constant, nous avons $V = 0$ et l'équation de Schrödinger s'écrit

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2\mu}{h^2}E\psi = 0 \tag{2.60}$$

dont les valeurs propres s'écrivent

$$E = \frac{h^2J(J+1)}{8\pi^2\mu r^2} = \frac{h^2J(J+1)}{8\pi^2 I} \tag{2.61}$$

μ est la masse réduite, J est le *nombre quantique rotationnel*, et I est le moment d'inertie. Nous avons donc une série de niveaux d'énergie discrets dont l'énergie croit quadratiquement avec J.

Etant donné le caractère discret de la structure rotationnelle, il en résulte que seulement certaines fréquences rotationnelles seront possible.

Nous noterons $F(J) = B_eJ(J+1)$ le terme rotationnel, avec $B_e = \frac{h}{8\pi^2cI}$ la *constante rotationnelle.*

Rotateur non rigide

Il est clair que la molécule ne peut pas être strictement rigide, et il existe un couplage entre les degrés de liberté rotationnel et vibrationnel. Ainsi, sous l'effet de la force centrifuge, la distance internucléaire et donc le moment d'inertie, s'accroit avec la rotation. Une bonne approximation du *terme rotationnel* tenant compte de ce couplage peut s'écrire

$$F(J) = B_vJ(J+1) - D_vJ^2(J+1)^2. \tag{2.62}$$

La constante rotationnelle D_v dépend de la fréquence de vibration de la molécule, et nous avons

$$\begin{cases} B_v = B_e - \alpha_e(v+\frac{1}{2}) + \gamma_e(v+\frac{1}{2})^2 + \delta_e(v+\frac{1}{2})^3 \\ D_v = D_e + \beta_e(v+\frac{1}{2}) \end{cases} \tag{2.63}$$

où la constante spectroscopique B_v a été corrigée afin de tenir compte des effets rotationnels. Nous voyons que même si $v = 0$, le couplage vibration/rotation existe. Ceci met en évidence l'extension finie de la fonction d'onde du niveau $v = 0$.

De même que pour les énergies vibrationnelles, les constantes spectroscopiques de Laux *et al.* [60] sont utilisées pour calculer les constantes rotationnelles ainsi que les énergies rotationnelles.

2.4.3 Détermination du nombre quantique rotationnel maximum

La méthode utilisée dans notre étude pour déterminer le nombre quantique rotationnel maximum, est basée sur les travaux de *Ellis E. Whiting*, *James O. Arnold*, et *Gilbert C. Lyle* dans une note technique de la NASA [61].

Une molécule en rotation développe une force centrifuge ayant pour effet de déformer le puit de potentiel. Nous allons avoir un effet de prédissociation de la molécule.

Considérons une molécule sans vibration dans le cas classique. La distance internucléaire, sous l'action de la rotation, va prendre la valeur r_c pour laquelle la force centrifuge est égale à la force de rappel. r_c est une nouvelle position d'équilibre et est bien sur plus importante que r_e. Nous avons

$$\frac{P^2}{\mu r_c^3} = U_0'(r_c) \tag{2.64}$$

P étant le moment angulaire, μ la masse réduite et $U_0'(r_c)$ la dérivée de l'énergie potentielle en r_c.

Si nous considérons maintenant une molécule en vibration, la force de rappel dans une nouvelle position déplacée de la position d'équilibre est obtenue en soustrayant la force centrifuge de la force de rappel de la molécule sans rotation. Donc, la force de rappel de la molécule en rotation est

$$U_0'(r) - \frac{P^2}{\mu r^3} \tag{2.65}$$

derivée de

$$U(r) = U_0(r) + \frac{P^2}{2\mu r^2}. \tag{2.66}$$

Cette expression correspond au *potentiel effectif* pour un système en rotation. Le minimum de ce potentiel nous donne la distance internucléaire d'équilibre r_c.

Le terme $\frac{P^2}{2\mu r^2}$ est l'énergie cinétique de rotation, qui correspond a l'opérateur quantique $\frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2}J(J+1)$. Ainsi, si le moment angulaire est J, nous obtenons l'*énergie potentielle effective*

$$U_J(r) = U_0(r) + \frac{h}{8\pi^2 c\mu r^2}J(J+1). \tag{2.67}$$

Pour des nombres quantiques rotationnels positifs, la courbe $U_J(r)$ passe par un maximum lorsque nous partons de distances internucléaires élevées, et diminuons r, puis par un minimun, qui correspond à la position d'équilibre.

Pour les faibles niveaux rotationnels et vibrationnels, les molécules sont stables, car il existe une barrière de potentiel importante à passer pour obtenir la dissociation. Mais si

la molécule se trouve sur un niveau vibrationnel élevé, la barrière de potentiel sera diminuée, augmentant la probabilité de dissociation. De plus, lorsque la molécule est excitée rotationnellement, la courbe de potentiel se déforme comme nous l'avons précisé précédemment, et le minimum a tendance à se rapprocher du maximum relatif, diminuant ainsi la barrière de potentiel. En augmentant encore la rotation, nous nous trouvons en présence d'un point d'inflection, moment à partir duquel le potentiel devient entièrement répulsif. Cette déformation implique donc que pour un nombre quantique vibrationnel fixé, si nous augmentons le nombre quantique rotationnel, le potentiel se déforme, et nous passons d'un état d'énergie stable en dessous de la limite de dissociation, à un état instable au dessus de cette limite. Plus la rotation est importante, et plus la molécule à tendance à se dissocier rapidement, le nombre quantique vibrationnel nécessaire pour obtenir la dissociation diminuant au fur et à mesure que le nombre quantique rotationnel augmente. C'est la *prédissociation.*

La prédissociation peut aussi avoir lieu par *effet tunnel*, mais sa dépendence exponentielle de la masse implique qu'elle est négligeable pour les molécules plus lourdes de type N_2,...

L'énergie vibrationnelle sera prise à l'ordre 4 par rapport au nombre quantique vibrationnel v. Nous écrivons l'énergie totale (vibrationnelle + rotationnelle)

$$\begin{aligned} E = {} & hc(\omega_e(v+\tfrac{1}{2}) - \omega_e x_e(v+\tfrac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v+\tfrac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v+\tfrac{1}{2})^4) \\ & + B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2. \end{aligned} \tag{2.68}$$

K est le nombre quantique rotationnel sans tenir compte du spin. Il intervient surtout dans les expressions des énergies pour le *cas de Hund (b)* (faible couplage spin/rotation).

Nous présentons les différents types de couplages dans l'annexe F.

Il nous faut, pour chaque niveau vibrationnel, avoir un schéma *itératif* permettant de trouver le nombre quantique rotationnel max K_{max} au-delà duquel la molécule se dissocie.

Il est à noter que K_{max} n'est pas simplement déterminé en comparant $E_v + E_r$ à la hauteur de la barrière de potentiel pour une molécule sans rotation, car il faut tenir compte du fait que le potentiel se déforme sous l'effet de la rotation, ce qui tend à prédissocier celle-ci, comme nous l'avons vu plus haut.

Nous définissons ainsi, pour chaque niveau vibrationnel, un nombre quantique rotationnel maximum. Dans le cas où l'énergie électronique de dissociation d'un niveau n'est pas connue, (K_{max} n'est donc pas identifiable pour ce niveau) nous prenons la valeur $K_{max} = 150$ par défaut, valeur raisonnable d'un point de vue expérimental.

Le détail de la méthode est précisé dans l'annexe F.

2.4.4 Le couplage spin-rotation

Ce couplage a été programmé et est détaillé dans l'annexe F. Mais nous ne disposons que de très peu de données concernant les paramètres qui permettent de les prendre en compte.

Structure électronique des molécules: le couplage spin-orbite

Dans les sections précédentes, nous avons introduit la structure ro-vibrationnelle de la molécule. Si nous désirons connaître plus en détail la structure du spectre d'émission des molécules, il nous faut tenir compte d'un couplage existant entre le spin des électrons et la rotation de la molécule.

Il faut remarquer qu'il existe une structure plus fine dans les bandes électroniques moléculaires due à l'interaction du spin des électrons avec leur mouvement de rotation. En effet, pour les états autres que Σ (dans ce cas, la composante du moment angulaire suivant l'axe internucléaire est nulle), le mouvement orbital des électrons, caractérisé par Λ, crée suivant l'axe un champ magnétique interne qui intéragit avec le *moment magnétique de spin* des électrons, entrainant un mouvement de précession de $\vec{S}$ autour de la direction du champ magnétique. La composante de $\vec{S}$ suivant la direction du champ magnétique est $M_S(\frac{h}{2\pi})$. M_S est souvent noté Σ pour les molécules, est quantifié et il existe $2S+1$ valeurs possibles:

$$\Sigma = S, S-1, ..., -S \tag{2.69}$$

De même que le *moment angulaire électronique total* des atomes est $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S}$, le *moment angulaire électronique* des molécules suivant l'axe internucléaire, noté Ω est tel que

$$\Omega = |\Lambda + \Sigma|. \tag{2.70}$$

Une somme algébrique est suffisante car pour les molécules, les deux composantes sont prises suivant l'axe internucléaire.

Pour Λ non nul, il existe $2S+1$ valeurs différentes de $\Lambda+\Sigma$, pour un Λ donné. Comme indiqué précédemment, le champ magnétique créé par Λ, va intéragir avec S, et créer un "*splitting*" du terme électronique en un multiplet de $2S+1$ composantes. Dans le cas où Λ est nul, il n'y a pas de champ magnétique, donc pas de "*splitting*".

$2S+1$ est la *multiplicité* de l'état.

L'énergie magnétique du spin, de moment magnétique μ_{H_i}, soumis au champ magnétique interne H_i, est $\mu_{H_i} H_i$. L'énergie électronique des termes multiplets s'écrit alors

$$T_e = T_0 + A\Lambda\Sigma. \tag{2.71}$$

A étant une constante de couplage, et détermine l'importance du "*splitting*".

Des informations complémentaires sont données dans l'annexe F.

Couplage entre rotation et mouvement électronique

Nous avons étudié, dans les sections 2.4.1, 2.4.2 et 2.4.3, la structure ro-vibrationnelle des molécules, sans tenir compte du mouvement des électrons. Précédemment, au contraire, nous avons étudié le couplage entre le spin des électrons, et le mouvement électronique, sans considérer la vibration et la rotation de la molécule. Il est donc maintenant nécessaire d'étudier l'influence qu'ont ces différents processus les uns sur les autres.

En étudiant la structure des niveaux vibrationnels, nous avons déjà vu le couplage entre vibration et composante électronique par le phénomène d'anharmonicité, et par la prise en compte de constantes spectroscopiques dépendantes du niveau électronique étudié.

De même, nous avons précisé le couplage existant entre les degrés de liberté rotationnel et vibrationnel de la molécule (effet de la force centrifuge). Pour une étude plus détaillée du spectre, il nous faut considérer l'influence de la rotation et du mouvement électronique l'un sur l'autre.

Il existe un couplage entre le moment angulaire orbital électronique, et le moment angulaire de rotation des noyaux formant la molécule.

Les différents types de couplage, ainsi que les énergies correspondantes sont donnés dans l'annexe F.

2.5 Calcul du rayonnement moléculaire

2.5.1 Règles de sélection

Les niveaux d'énergie électronique, vibrationnel, et rotationnel étant définis, il faut, afin de calculer la longueur d'onde de la transition considérée, connaître les états d'énergie électronique E'_e, vibrationnel E'_v, rotationnel E'_r de l'état supérieur de la transition, ainsi que les états d'énergie électronique E_e", vibrationnel E_v", rotationnel E_r" de l'état inférieur.

La longueur d'onde de la transition sera alors

$$\lambda_{E'_e E'_v E'_r, E_e" E_v" E_r"} = \frac{hc}{\Delta E} \tag{2.72}$$

avec

$$\Delta E = (E'_e + E'_v + E'_r) - (E_e" + E_v" + E_r"). \tag{2.73}$$

E_r étant reliée aux termes rotationnels par

$$E_r = hc \times F. \tag{2.74}$$

Toutes les transitions ne sont pas possibles, et il existe des *règles de sélection* sur la variation des nombres quantiques vibrationnel, rotationnel et de spin lors de la transition.

Rappelons que $J = K + \Sigma$, Σ étant le nombre quantique de spin.

Les règles de sélection sur le nombre quantique rotationnel sont alors données dans le tableau C.3 de l'annexe C, avec en première colonne la *transition considérée* (à gauche, l'état supérieur, et à droite, l'état inférieur), en deuxième colonne *la règle de sélection sur* J, en troisième colonne *la règle de sélection sur* K, en quatrième colonne *la règle de sélection sur* Σ.

2.5.2 Le principe de Franck-Condon

Les transitions entre niveaux vibrationnels de deux niveaux électroniques différents lors d'une émission ou d'une absorption de rayonnement, sont conditionnées par le *principe de Franck-Condon.* Ce principe met en évidence la distribution en intensité du spectre.

L'idée principal de Franck, développée mathématiquement par la suite, et sur une base quantique par Condon est de dire que les transitions électroniques (changement d'orbite de l'électron) sont si rapides comparées au mouvement de vibration de la molécule, que les deux noyaux restent, pendant la transition, à une distance internucléaire fixe. Les deux noyaux de la molécule se retrouvent avec la même position relative avant et après la transition.

Sur la *figure* 2.15 nous présentons différentes transitions possibles.

Dans le cas (a), les minimums des deux courbes de potentiel des deux états électroniques haut et bas, sont très proches l'un de l'autre. Par le *principe de Franck- Condon*, la molécule effectuera une transition (0-0) (transition A-B), alors qu'une transition vers un état vibrationnel plus élevé ne sera possible que si la position (transition A-C) ou la vitesse (transition A-E) subit un changement. Ces cas sont très peu probables. En E, la molécule a une énergie cinétique EB. Appliquant le principe dans cette configuration, les transitions (0-N) ($N > 0$) sont interdites, ou très peu probables. Nous observerons, dans le spectre, principalement les bandes (0-0) et (0-1).

Il est à noter que la probabilité relative d'un transfert vibrationnel d'un état de nombre quantique vibrationnel v', vers un état de nombre quantique v", pendant la transition électronique qui fait évoluer la molécule de l'état A vers l'état B, est caractérisée par le facteur de Franck-Condon $q_{v'v"}$, sans dimension, avec

$$q_{v'v"} = \left| \int \Psi^*_{vib.v'}(r) \Psi_{vib.v"}(r) dr \right|^2 \tag{2.75}$$

C'est la base quantique du *principe de Franck-Condon.* Chaque état vibrationnel est caractérisé par une fonction d'onde, dont le nombre de nœuds correspond au nombre quantique vibrationnel v.

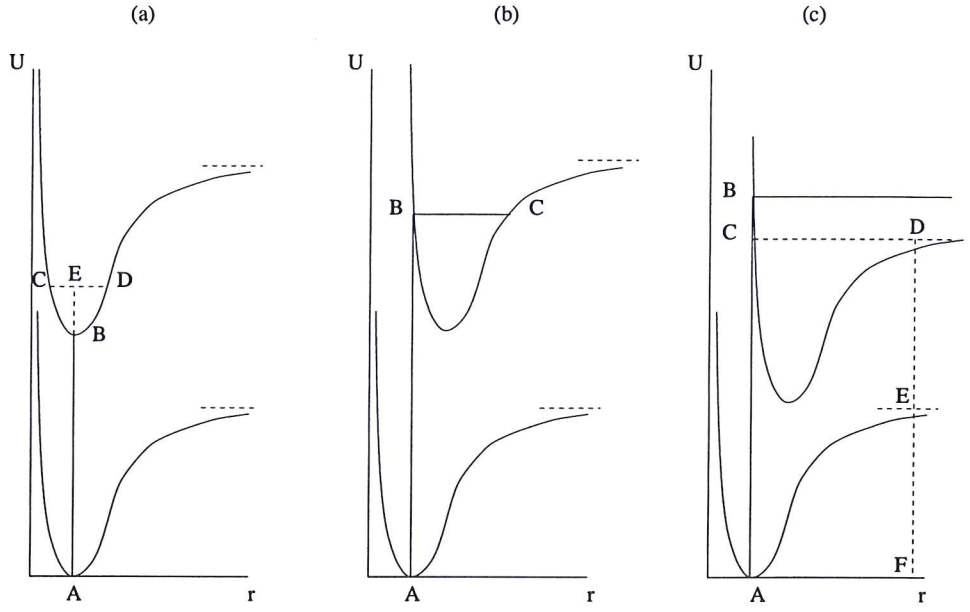

FIG. 2.15 – *Principe de Franck-Condon*

Reprenons la *figure* 2.15.

Dans le cas (b), le minimum de la courbe de potentiel du niveau électronique supérieur se situe à une distance internucléaire décalée par rapport au minimum de la courbe de potentiel du niveau inférieur. Ainsi, par le principe de Franck-Condon, la transition la plus probable en émission sera A-B, ou encore en nombres quantiques vibrationnels (0-v) pour ce cas avec $v > 0$. La distance séparant les noyaux ne change pas dans ce cas là. Donc, après la transition électronique, les noyaux se retrouvent avec la même position, mais avec un niveau, donc une vitesse vibrationnelle, différente dans le nouvel état électronique. Les autres transitions peuvent néanmoins avoir lieu, mais avec des probabilités moins fortes, donc une intensité des raies correspondant à ces transitions moins importante.

Dans le cas (c), toujours en appliquant le principe, nous avons la transition A-B, avec le point B se situant au-dessus de l'asymptote (en $r \to \infty$) de la courbe de potentiel. Cela correspond à la région du continuum de l'état supérieur. Dans ce cas, la molécule se dissocie. EF correspond à l'énergie de dissociation de l'état inférieur, et FD, celle de l'état supérieur.

Le principe de Franck-Condon est, bien sûr, applicable dans le cas de l'émission.

2.5.3 Profil de raie utilisé pour le calcul de rayonnement moléculaire

Après avoir étudié la structure moléculaire (étude des degrés de liberté internes de rotation et vibration), nous avons analysé les différents couplages pouvant exister entre ces degrés de liberté et le mouvement électronique, auxquels s'ajoute le couplage avec le spin des électrons. Puis, nous avons calculé le rayonnement émis ou absorbé par les molécules, en prenant soin de vérifier les régles de sélection (sur le nombre quantique rotationnel et de spin) et l'application du principe de Franck-Condon, lors des transitions électroniques.

Pour donner un exemple de calcul de raies d'émission, il est nécessaire de prendre en compte l'effet d'élargissement des raies. Nous verrons dans le chapitre traitant le transfert radiatif les différents effets physiques provoquant cet élargissement. Pour le calcul du rayonnement moléculaire, nous allons simplement utilisé une approximation du profil de Voigt donnée par E.E. Whiting [61]. Nous avons alors

$$\frac{I_\lambda}{I_{\lambda_{cl}}} = \left[1 - \frac{w_l}{w_v}\right] exp\left[-2.772\left(\frac{\lambda - \lambda_{cl}}{w_v}\right)^2\right] + \left[\frac{w_l}{w_v}\right] \frac{1}{1 + 4((\lambda - \lambda_{cl})/w_v)^2}$$

$$+0.016\left[1 - \frac{w_l}{w_v}\right]\left[\frac{w_l}{w_v}\right]\left\{exp\left[-0.4\left(\frac{\lambda - \lambda_{cl}}{w_v}\right)^{2.25}\right] - \frac{10}{10 + ((\lambda - \lambda_{cl})/w_v)^{2.25}}\right\}.$$

Dans cette expression, I_λ est l'intensité à la longueur d'onde λ, $I_{\lambda_{cl}}$ est l'intensité au centre de la raie à la longueur d'onde λ_{cl}, w_l est la largeur du profil de Lorentz à mi-hauteur, w_v est la largeur du profil de Voigt à mi-hauteur. Le profil ci-dessus est normalisé par l'intensité en λ_{cl} (centre de la raie).

w_v est approché par:

$$w_v = \frac{w_l}{2} + \sqrt{\left(\frac{w_l^2}{4} + w_g^2\right)}.$$

La *figure* 2.16 nous permet de voir la forme du profil, et son évolution en fonction du rapport $\frac{w_l}{w_v}$ (passage d'un profil Lorentzien avec $\frac{w_l}{w_v} = 1$ à un profil Gaussien avec $\frac{w_l}{w_v} = 0$).

2.5.4 Un exemple de calcul de rayonnement moléculaire: N_2

Nous allons donner, dans ce chapitre, un exemple de calcul de rayonnement UV de la molécule N_2 à l'aide du modèle développé dans les sections précédentes.

Nous prenons l'exemple de la molécule N_2, qui effectue une transition entre deux niveaux électroniques par la réaction suivante:

$$N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g) + h\nu.$$

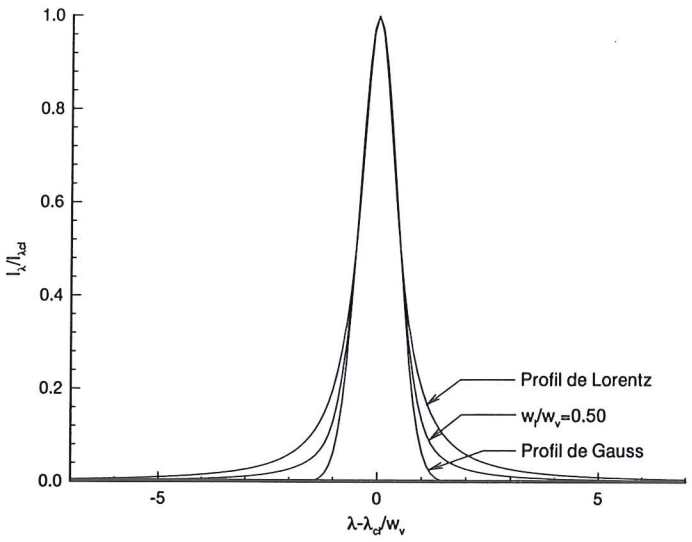

FIG. 2.16 – *Profil de Voigt*

Nous nous plaçons dans un gaz hors équilibre. Les degrés de liberté internes des molécules sont à des températures différentes. Nous prendrons pour notre exemple une température vibrationnelle égale à $5500K$, et une température de rotation (température du gaz) de $730K$.

Intéressons nous aux bandes vibrationnelles telles que $\Delta v = 3$ avec v' variant de 0 à 4 (v' est le nombre quantique vibrationnel du niveau électronique supérieur), et v" variant de 3 à 7. Le spectre obtenu est présenté sur la figure 2.17 (avec une intensité arbitraire).

Si nous effectuons un zoom sur une des raies du spectre, nous retrouvons le profil de raie décrit dans la section précédente avec sur le graphe, $x_{min} = 4026.082$ Å et $x_{max} = 4026.084$ Å (*figure* 2.18).

De plus, afin de mettre en évidence les différentes branches P, Q et R, c'est à dire les transitions telles que $\Delta J = -1$, $\Delta J = 0$ et $\Delta J = 1$ nous présentons les spectres concernant ces transitions (*figures* 2.19, 2.20 et 2.21).

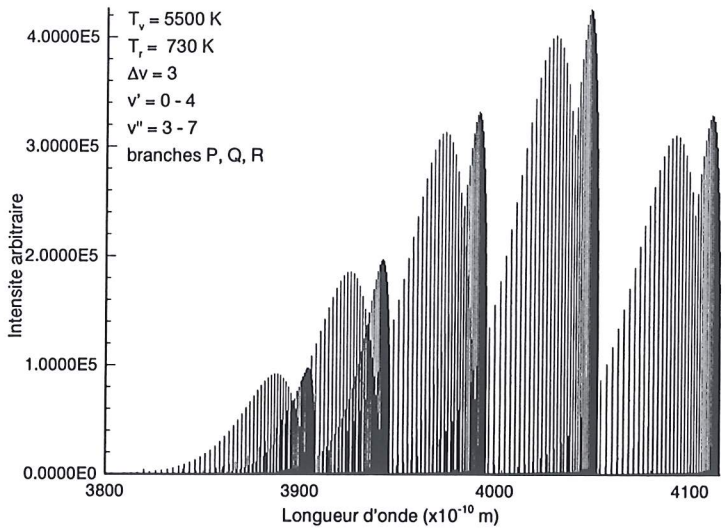

FIG. 2.17 – *Transition radiative* $N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$ *pour* $\Delta v = 3$ *avec* $T_v = 5500K$, *et* $T_r = 730K$

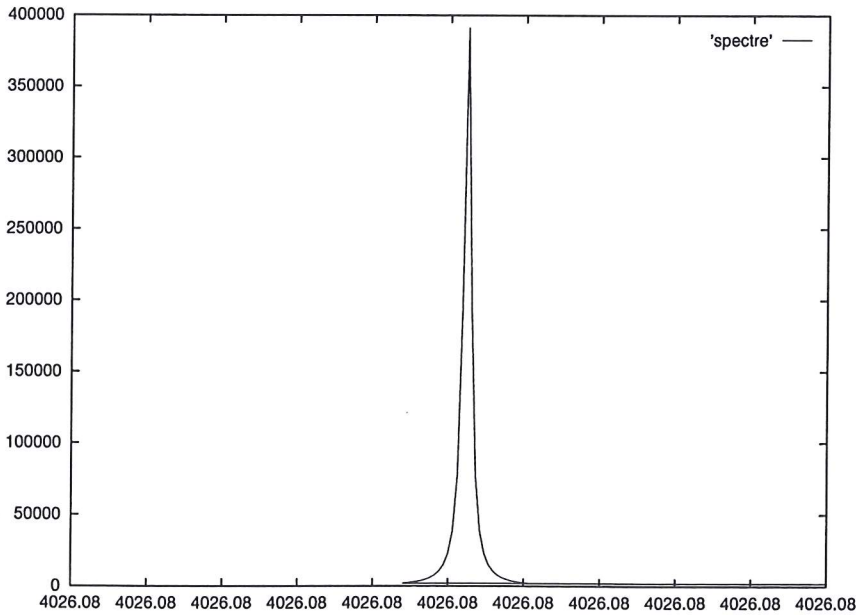

FIG. 2.18 – *Détail d'une raie*

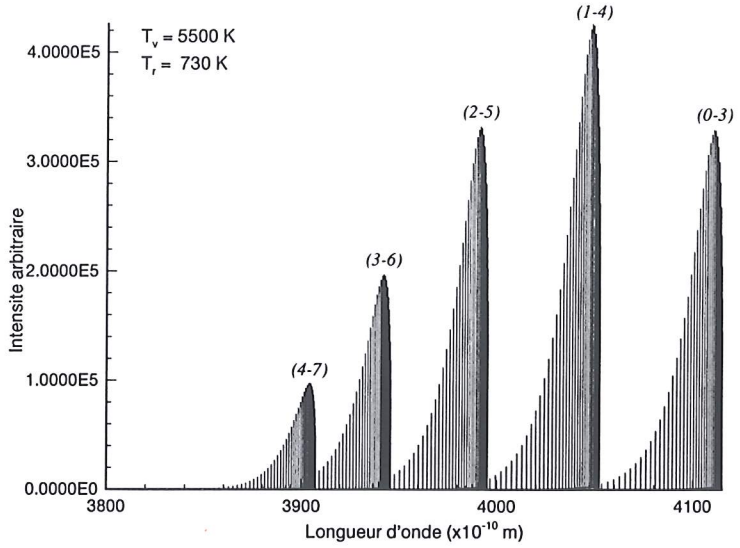

FIG. 2.19 – *Transition électronique* 2^+ *(*$N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$*), branche P (*$\Delta J = -1$*)*

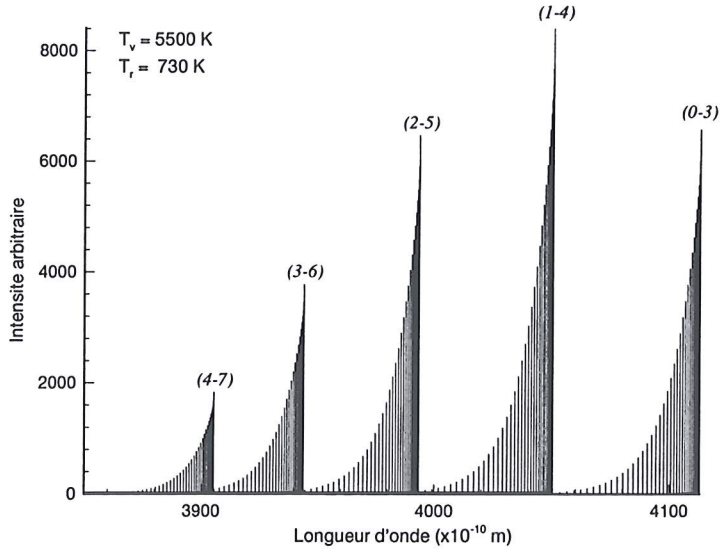

FIG. 2.20 – *Transition électronique* 2^+ *(*$N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$*), branche Q (*$\Delta J = 0$*)*

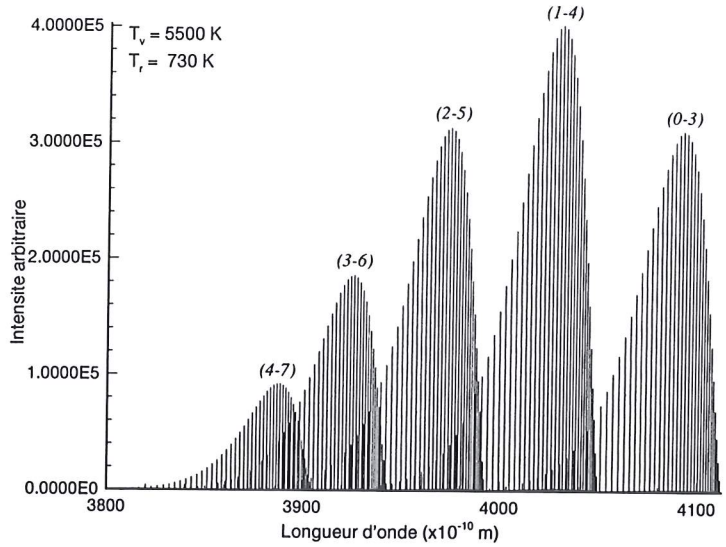

FIG. 2.21 – *Transition électronique* 2^+ *(*$N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$*), branche R (*$\Delta J = +1$*)*

De plus, en traçant le *diagramme de Fortrat*, nous retrouvons l'allure typique des courbes pour les transitions $^3\Pi - ^3\Pi$, (*figure* 2.22). et pouvons représenter les têtes de bande.

Ce modèle de spectre moléculaire sera utilisé et testé dans un calcul de rentrée atmosphérique avec couplage aérodynamique -rayonnement. Nous effectuerons un calcul de transfert radiatif raie par raie, pour le rayonnement provenant du premier système négatif de la molécule N_2^+ (transition $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$).

Pour ce calcul, l'ion N_2^+ sera considéré, et la population de son niveau électronique B sera supposée à l'équilibre de Boltzmann pour effectuer le test.

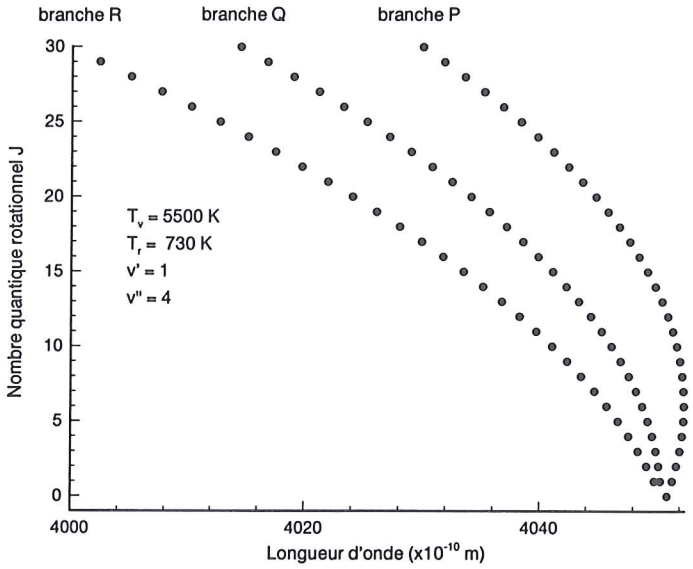

FIG. 2.22 – *Diagramme de Fortrat pour la transition électronique* 2^+ *(*$N_2(C^3\Pi_u) \longrightarrow N_2(B^3\Pi_g)$*)*

Chapitre 3

Modélisation d'un mélange de gaz ionisé en déséquilibre thermochimique sans rayonnement

Nous nous intéressons, dans ce chapitre, à la modélisation d'un mélange de gaz ionisé en déséquilibre thermochimique et possédant deux températures de translation distinctes.

La présence de charges électriques dans le gaz nécessite de prendre en compte le travail du champ électrique induit. L'écriture naturelle du système convectif correspond alors à un système hyperbolique non-linéaire dont l'une des lois s'exprime sous forme non-conservative [62], [63]. On peut se ramener à un système sous forme conservative en négligeant les phénomènes de dissipation internes au gaz d'électrons [62], [63]. Le bilan non-conservatif d'énergie des électrons peut être remplacé par la loi de conservation de l'entropie spécifique des électrons. Ecrit sous une forme conservative, on peut développer des schémas qui capturent les chocs précisément.

La première section de ce chapitre est consacrée à l'exposé du système d'équations permettant de modéliser un écoulement visqueux laminaire en déséquilibre thermochimique.

La modélisation ultérieure du rayonnement nécessitant la prise en compte de la structure électronique des atomes, il faut modéliser tous les processus d'excitation et de quenching électronique des atomes qui vont intervenir dans les équations d'évolution des différentes espèces et l'équation sur l'entropie du gaz d'électron. Ces processus sont présentés dans cette même section.

Le code de simulation numérique CELHYO développé à l'ONERA [64] permet de traiter ces écoulements (sans structure électronique des atomes) par des méthodes numériques implicites de volumes finis.

Un bref exposé des méthodes utilisées est donné en deuxième section.

La dernière section est consacrée à la présentation de calculs de rentrée atmosphérique en déséquilibre thermochimique sans rayonnement et avec structure électronique

des atomes. Le premier calcul est effectué, en présence de l'ion N^+. Il permettra, lorsque le rayonnement sera considéré, de prendre en compte le rayonnement du continuum dont la contribution aux flux radiatifs est très importante. Le deuxième calcul est effectué en présence de l'ion N_2^+, et nous permettra par la suite de tester un calcul de spectre moléculaire avec transfert radiatif.

3.1 Système d'équations et termes sources chimiques collisionnels

Les écoulements que nous considérons sont des plasmas composés d'électrons (de masse m_e) et d'espèces lourdes (atomes et molécules ionisés ou non de masse m_α). Ces plasmas sont en déséquilibre thermochimique. Le plasma possède deux températures de translation distinctes. Dans un premier temps, afin de simplifier les calculs, nous considérons le mode de vibration à l'équilibre.

3.1.1 Déséquilibre thermique

Le transfert d'énergie entre les particules lourdes et les électrons est très faible du fait de leur grande différence de masse ($m_e \ll m_\alpha$).

L'énergie transférée lors d'une collision entre un électron et une particule lourde est une fraction du rapport $m_e/m_\alpha \ll 1$ de leur énergie cinétique. Ainsi, pour qu'une quantité importante d'énergie soit transférée entre les électrons et les particules lourdes, il faut environ m_α/m_e collisions. Le transfert d'énergie est plus efficace lors d'une collision entre électrons ou entre particules lourdes (atomes et molécules ionisées ou non). Ainsi, au passage du choc, lors de l'ionisation, le gaz d'électron thermalise à une température différente de celle du gaz de particules lourdes. Il y a déséquilibre thermique, l'équilibre n'étant obtenu que plus loin dans la couche de choc.

3.1.2 Présentation du système d'équations

Nous allons présenter le système d'équations permettant de calculer un écoulement ionisé en déséquilibre thermochimique. Nous considérons un mélange de gaz constitué d'électrons, d'ions et d'espèces neutres. n est le nombre d'espèces lourdes qui seront désignées par l'indice α. Nous faisons l'hypothèse d'électroneutralité.

Pour les écoulements monodimensionnels, le système convectif-diffusif s'écrit:

$$\partial_t \rho Y_\alpha + \partial_x(\rho Y_\alpha v - \rho D \partial_x Y_\alpha) = m_\alpha^+ = \overbrace{P_{coll}^{0\,\alpha} + \mathbf{P}_{\mathbf{coll}}^{\mathbf{e^-}\,\alpha}}^{P_{coll}^{\alpha}}, \tag{3.1}$$

$$\partial_t \rho v + \partial_x(\rho v^2 + p + p_e) - \partial_x(\nu \partial_x v) = 0, \tag{3.2}$$

$$\partial_t \rho E + \partial_x(\rho E + p + p_e)v - \partial_x(\nu v \partial_x v + \kappa \partial_x T) - \partial_x(\sum_\alpha \rho D h_\alpha \partial_x Y_\alpha) = 0, \quad (3.3)$$

$$\partial_t s_e + \partial_x s_e v = (\gamma_e - 1)\frac{S^0_{t-e} + \mathbf{S^{e^-}_{t-e}}}{Y_e \rho^{\gamma_e - 1}} g'(\frac{p_e}{Y_e \rho^{\gamma_e}}), \quad s_e = \rho g(\frac{p_e}{Y_e \rho^{\gamma_e}}). \quad (3.4)$$

s_e est l'entropie du gaz d'électrons, g est une fonction strictement croissante.
La loi de pression pour le gaz d'électrons est donnée par:

$$p_e = (\gamma_e - 1) Y_e \rho^{\gamma_e} h(\frac{s_e}{\rho}), \quad h \equiv g^{-1}(> 0). \quad (3.5)$$

ρ, v et E représentent respectivement la masse volumique totale, la vitesse moyenne et l'énergie totale du mélange. Y_α $(1 \leq \alpha \leq n)$ est la fraction massique de l'espèce lourde α. p est la pression du mélange des espèces lourdes. h_α est l'enthalpie massique partielle de l'espèce α.

La viscosité propre au gaz d'électrons ainsi que sa conductivité thermique ont été négligées. Le coefficient de diffusion, la viscosité et la conductivité thermique du mélange des espèces lourdes sont définis respectivement par D, ν et κ.

m^+_α est le terme source de production de masse de l'espèce α. Il est décomposé en deux termes: $P^{0\,\alpha}_{coll}$ pour les réactions entre particules lourdes, et un nouveau terme à modéliser $\mathbf{P^{e^-}_{coll}}^{\alpha}$ pour les réactions de collisions avec les électrons. Ce deuxième terme représente l'excitation et le quenching électroniques des niveaux d'énergie de l'atome.

S^0_{t-e} représente le taux d'apport d'énergie pour le gaz d'électrons lors des collisions élastiques, tandis que l'apport d'énergie par les collisions inélastiques (conduisant à l'excitation et au quenching électroniques des atomes) est représenté par le nouveau terme à modéliser $\mathbf{S^{e^-}_{t-e}}$.

Les termes sources $\mathbf{P^{e^-}_{coll}}^{\alpha}$ et $\mathbf{S^{e^-}_{t-e}}$ sont décrits dans la prochaine section.

3.1.3 Termes sources chimiques collisionnels

Nous avons présenté dans la section 3.1.2 les équations permettant de calculer un écoulement en déséquilibre thermochimique. Nous allons détailler les termes sources $P^{e^-}_{coll}{}^{\alpha}$ et $S^{e^-}_{t-e}$ des équations 3.1 et 3.4.

Afin de déterminer les propriétés radiatives du plasma de la couche de choc, il est nécessaire d'une part de connaître et modéliser la structure interne en niveaux d'énergie électronique des atomes et molécules, et d'autre part, à partir des conditions thermodynamiques en déséquilibre, de déterminer précisément les populations de ces niveaux d'énergie et leur évolution par émission et absorption de rayonnement.

La structure en niveaux d'énergie électronique a été présentée dans la section 2.2.

L'excitation électronique par impact avec les électrons (voir section 2.1) est le processus dominant pour peupler les niveaux d'énergie. Ce sont ces processus que nous avons modélisés dans le chapitre 2.2 pour l'azote.

Excitation électronique: Reprenons les notations de la section 2.2. C_{ij} et C_{ji} $(j > i)$ sont les taux d'excitation électronique (réaction du premier type) et de désexcitation électronique (réaction du second type) par impact avec un électron (C_{ij} et C_{ji} en m^3/s). La réaction s'écrit:

$$A_i + e^- \underset{C_{ji}}{\overset{C_{ij}}{\rightleftharpoons}} A_j + e^-.$$

Ainsi, le nombre de transitions collisionnelles par unité de volume et par unité de temps est:

$$\text{Pour } i \to j \text{ (collision du premier type)} : [A_i][e^-]C_{ij};$$
$$\text{Pour } j \to i \text{ (collision du second type)} : [A_j][e^-]C_{ij}.$$

Les crochets ([ ]) indiquent les densités des différentes espèces (m^{-3}).

Ionisation: Les collisions électroniques vont aussi ioniser les atomes, comme nous l'avons vu dans la section 2.2. La réaction inverse de recombinaison à trois corps est aussi considérée. Les données nous permettent de prendre en compte ces deux dernières réactions pour les trois premiers niveaux électroniques de l'atome. Rappelons les réactions:

$$A_i + e^- \underset{\beta_{ci}}{\overset{\beta_{ic}}{\rightleftharpoons}} A^+ + 2e^- \tag{3.6}$$

β_{ic} et β_{ci} étant les taux d'ionisation et de recombinaison à trois corps.
L'évolution de la population du niveau i par ces réactions est ainsi:

$$\text{Pour } i \to c \text{ (ionisation)} : [A_i][e^-]\beta_{ic};$$
$$\text{Pour } c \to i \text{ (recombinaison)} : [A^+][e^-]^2\beta_{ci}.$$

Terme source collisionnel $P_{coll}^{e^-\,\alpha}$: Nous pouvons définir le nombre de transitions par unité de volume et par unité de temps pour chaque niveau électronique, en considérant tous les processus produits par les collisions électroniques (excitation, désexcitation, ionisation et recombinaison) ce qui va nous permettre d'écrire le terme source collisionnel $P_{coll}^{e^-\,\alpha}$:

$$P_{coll}^{e^-\,\alpha} = m_\alpha \left\{ \sum_{j=2}^{n_{max}} [A_j][e^-]C_{j1} - [A_1] \left(\sum_{j=2}^{n_{max}} [e^-]C_{1j} \right) \right.$$

$$+ \quad [A^+][e^-]^2\beta_{c1} \; - \; [A_1][e^-]\beta_{1c} \; \}, \quad \alpha : \text{niveau } i = 1, \tag{3.7}$$

$$\begin{aligned} P_{coll}^{e^-\,\alpha} = \; & m_\alpha \; \{ \sum_{j=1}^{i-1}[A_j][e^-]C_{ji} \; + \; \sum_{k=i+1}^{n_{max}}[A_k][e^-]C_{ki} \\ & - \; [A_i]\left[\sum_{l=1}^{i-1}[e^-]C_{il} \; + \; \sum_{m=i+1}^{n_{max}}[e^-]C_{im}\right] \\ & + \; [A^+][e^-]^2\beta_{ci} \; - \; [A_i][e^-]\beta_{ic} \; \}, \quad \alpha : \text{niveaux } i = 2,3, \end{aligned} \tag{3.8}$$

$$\begin{aligned} P_{coll}^{e^-\,\alpha} = \; & m_\alpha \; \{ \sum_{j=1}^{i-1}[A_j][e^-]C_{ji} \; + \; \sum_{k=i+1}^{n_{max}}[A_k][e^-]C_{ki} \\ & - \; [A_i]\left[\sum_{l=1}^{i-1}[e^-]C_{il} \; + \; \sum_{m=i+1}^{n_{max}}[e^-]C_{im}\right] \; \}, \quad \alpha : \text{niveaux } i \neq 1,2,3. \end{aligned} \tag{3.9}$$

n_{max} est le nombre de niveaux électroniques considérés.

Terme source collisionnel $S_{t-e}^{e^-}$: Lors d'une collision d'excitation électronique d'un atome, l'électron incident perd une partie de son énergie cinétique qui est transformée en énergie électronique. Comme nous l'avons précisé dans la section présentant le modèle physique, deux cas se présentent: dans un premier cas, après la collision, l'électron incident repart en ayant cédé une partie de son énergie cinétique, ou, deuxième cas, il y a échange d'électrons, l'électron incident se substituant à un électron de l'atome qui repart avec une énergie cinétique plus faible.

Cette échange d'énergie durant la collision doit être pris en compte par le terme source $S_{t-e}^{e^-}$ dans l'équation 3.4 sur l'entropie des électrons. $S_{t-e}^{e^-}$ est relié au terme source collisionnel $P_{coll}^{e^-\,\alpha}$. De la même manière que pour le terme source $P_{coll}^{e^-\,\alpha}$, le terme source $S_{t-e}^{e^-}$ doit être implicité, ce qui nécessite le calcul du jacobien numérique correspondant.

Le terme source $S_{t-e}^{e^-}$ s'écrit:

$$\begin{aligned} S_{t-e}^{e^-} = \; & \sum_{i=1}^{n_{max}} \left[\sum_{k=1}^{i-1}\left(C_{ik}[A_i][e^-] \; - \; C_{ki}[A_k][e^-]\right)\Delta E_{ik}\right. \\ & \left. + \; \sum_{l=i+1}^{n_{max}}\left(C_{li}[A_l][e^-] \; - \; C_{il}[A_i][e^-]\right)\Delta E_{il}\right]. \end{aligned} \tag{3.10}$$

Étude des temps caractéristiques: Nous allons examiner, dans ce paragraphe, les différents temps caractéristiques de retour à l'équilibre des processus collisionnels. Nous analysons la relaxation vers l'équilibre uniquement en temps. Pour cela, étudions le système $\frac{d\mathbf{A}}{dt} = P_{coll}^{e^-\,\alpha}$, que l'on peut récrire sous la forme:

$$\frac{d\mathbf{A}}{dt} \; = \; \mathbf{BA}, \tag{3.11}$$

avec $\mathbf{A} = ([A_1], [A_2], ..., [A_n])$. B est la matrice des coefficients (en s^{-1}) présents devant chaque terme de densité $[A_i]$ dans les équations 3.7 à 3.9:

$$B = \begin{pmatrix} b_{11} & b_{12} & \dots & b_{1n} \\ b_{21} & \dots & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ b_{n1} & \dots & & b_{nn} \end{pmatrix}, \tag{3.12}$$

$$\frac{d[A_i]}{dt} = b_{i1}[A_1] + b_{i2}[A_2] + \dots + b_{in}[A_n]. \tag{3.13}$$

L'écriture sous la forme 3.11 nous permet d'exhiber les différents temps caractéristiques de retour à l'équilibre des processus collisionnels électroniques déterminés par l'inverse des valeurs propres de la matrice B (dont les coefficients sont en s^{-1}).

Le calcul met ainsi en évidence des temps compris entre 10^{-9} et 10^{-7} s. Ce calcul a été effectué pour un atome à 5 niveaux d'énergie (le fondamental, deux métastables et deux radiatifs).

Nous notons qu'une des valeurs propres de la matrice s'annule. Cela traduit en fait la conservation de la quantité $\sum_i [A_i]$. En effet, par les processus collisionnels électroniques, les transitions induites n'ont lieu qu'entre les niveaux électroniques de l'atome, sans que ne soit affecté la densité de l'atome dans son ensemble. Ce sont des transitions purement électroniques et la densité $[A] = \sum_i [A_i]$ ne doit pas changer.

Ces temps doivent être comparés aux temps caractéristiques des autres processus collisionnels entre les particules lourdes (par exemple les réactions du type $N_2 + O_2 \leftrightarrow 2N + O_2$) représentés par le terme $P^{0\,\alpha}_{coll}$ dans les équations de conservation de la masse des espèces 3.1. Ces temps sont déterminés à partir de la matrice Jacobienne du terme source collisionnel $P^{0\,\alpha}_{coll}$. Le calcul indique des temps compris entre 10^{-9} et 10^{-5} s.

Nous voyons donc d'une part, que les temps associés aux processus collisionnels entre particules lourdes sont pour certains comparables au temps caractéristique de l'écoulement (localement de l'ordre de 10^{-7} s). D'autre part, nous constatons que les domaines de temps caractéristiques des processus collisionnels électroniques et des processus collisionnels entre particules lourdes se recouvrent. Nous ne pouvons pas séparer les termes $P^{0\,\alpha}_{coll}$ et $P^{e^-\,\alpha}_{coll}$ qui doivent donc être traités de façon totalement couplée.

C'est pour cette raison que ces deux termes sont présents dans les équations de conservation des espèces 3.1.

Afin de prendre en compte ce couplage et rester dans une description générale sans approximation d'équilibre, nous proposons une méthode où chaque niveau d'énergie électronique est considéré comme une espèce différente. Ainsi, une transition électronique induite par une collision d'un atome avec un électron, faisant passer l'atome d'un niveau

i à un niveau j, correspond à la disparition de l'espèce A_i, au profit de l'espèce A_j.

Les niveaux d'énergie se traitent de la même manière que les autres espèces (N_2, O_2,...).

3.1.4 Méthode numérique

Nous présentons brièvement, dans cette section, la méthode numérique utilisée pour le traitement du système d'équations 3.1-3.4.

Méthode de volumes finis:

Le code de simulation numérique CELHYO est basé sur une méthode de volumes finis dans laquelle les inconnues sont évaluées au centre des cellules de discrétisation. Les équations aux dérivées partielles (équations de Navier-Stokes pour un gaz multi-espèce et multi-température) sont intégrées sur le volume de chaque cellule composant l'espace de calcul. Pour les termes convectifs et dissipatifs, l'intégration volumique se ramène à une intégration surfacique par le théorème de Gauss.

Nous considérons donc un système de loi de bilan sous la forme intégrale suivante:

$$\frac{d}{dt}\int_K \mathbf{U}dK + \oint_{\partial K}\Big[\mathbf{F_c}[\mathbf{U}] + \mathbf{F_d}[\mathbf{U}, \mathbf{grad\ U}]\Big].\mathbf{n_K}d\Sigma = \int_K \mathbf{T}[\mathbf{U}]dK. \tag{3.14}$$

$\mathbf{U}$ ($\mathbf{U} \in \mathcal{R}^p$) est l'inconnue du système:

$$\mathbf{U} = ((\rho Y_\alpha)_{1\leq\alpha\leq n_s},\ \rho v_1,\ \rho v_2,\ \rho E,\ (\rho Y_\beta e_{v;\beta})_{1\leq\alpha\leq n_v},\ s_e). \tag{3.15}$$

K est le domaine de calcul, de frontière ∂K et de normale extérieure $\mathbf{n_K}$. $\mathbf{F_c}[\mathbf{U}]$ est le terme convectif, $\mathbf{F_d}[\mathbf{U}, \mathbf{grad\ U}]$ le terme dissipatif, et $\mathbf{T}[\mathbf{U}]$ le terme source.

Discrétisation spatiale de la méthode de volumes finis bidimensionnels:

Les solutions du système convectif sont approchées par une méthode de volumes finis implicite. La méthode est présentée ici dans sa formulation semi-discrète en espace. L'approximation numérique de l'inconnue $\mathbf{U}$ du système est obtenue à l'aide d'une méthode de volumes finis dont la formulation continue en temps s'écrit, en omettant les phénomènes dissipatifs, pour une cellule K de frontière ∂K:

$$(\mathbf{U}_K)_t + \frac{1}{|K|}\sum_{e\in\partial K}\Phi(\mathbf{U}_K,\ \mathbf{U}_{K_e};\ \mathbf{n}_{K_e})|e| = T(\mathbf{U}_K), \tag{3.16}$$

où $\mathbf{U}_K$ (respectivement $\mathbf{U}_{K_e}$) désigne la valeur constante de la solution approchée sur la cellule K (respectivement K_e). Par définition, la cellule voisine K_e possède l'arête commune e; $\mathbf{n}_{K_e}$ est la normale unitaire à e extérieure à l'élément K.

L'application $\Phi : \mathcal{U}\times\mathcal{U}\times\mathcal{R}^2\times\mathcal{R}^2 \to \mathcal{R}^p$ désigne un flux numérique bidimensionnel astreint aux conditions de conservativité et de consistances usuelles. $T[U]$ est le terme

source.

En vertu de l'invariance par rotation des équations d'Euler, l'évaluation des flux numériques bidimensionnels est déduite de l'évaluation d'un flux numérique consistant avec un problème de Riemann monodimensionnel où le flux exact s'écrit:

$$\mathbf{f}_{\tau_1} = ((\rho_\alpha v_1)_{1\leq\alpha\leq n_s},\ \rho v_1^2 + p + p_e,\ \rho v_1 v_2,\ \rho H v_1,\ \rho_\beta e_{v;\beta} v_1)_{1\leq\alpha\leq n_v},\ s_e v_1), \tag{3.17}$$

avec τ_1 le premier vecteur de la base canonique de $\mathcal{R}^2$. Considérons $f(\mathbf{U}_K, \mathbf{U}_{K_e}; \tau_1)$ un flux numérique consistant avec le flux exact $\mathbf{f}_{\tau_1}$. En introduisant la rotation faisant passer du vecteur de base τ_1 à la normale $\mathbf{n}_{K_e}$, nous définissons l'opérateur de rotation $T_{K,e}$ qui nous permet d'obtenir un flux numérique bidimensionnel en posant:

$$\Phi(\mathbf{U}_K,\ \mathbf{U}_{K_e};\ \mathbf{n}_{K_e}) = T_{K,e}^{-1}\Phi(T_{K,e}\mathbf{U}_K,\ T_{K,e}\mathbf{U}_{K_e};\ \tau_1). \tag{3.18}$$

Méthode implicite linéarisée appliquée aux schémas décentrés:

Il est nécessaire d'effectuer une discrétisation en temps. Ainsi, la formulation 3.16 peut être écrite sous la forme discrétisée suivante dans laquelle les flux sont écrits au temps $n+1$:

$$\mathbf{U}_K^{n+1} = \mathbf{U}_K^n - \Delta t\left(\frac{1}{|K|}\left[\sum_{e\in\partial K}\Phi^{n+1}(\mathbf{U}_K^{n+1},\ \mathbf{U}_{K_e}^{n+1};\ \mathbf{n}_{K_e})|e|\right] + T^{n+1}(\mathbf{U}_K^{n+1})\right). \tag{3.19}$$

Nous voyons donc que pour définir la solution $\mathbf{U}$ au temps $n+1$, il faut calculer le flux Φ au temps $n+1$. Les non-linéarités du flux numérique conduisent à une forme non-linéaire en $(\mathbf{U}_K^{n+1})$ du système discrétisé 3.19. Afin d'obtenir un système linéaire simple à résoudre, nous linéarisons par rapport à l'inconnue du problème le flux numérique $\Phi^{n+1}(\mathbf{U}_K^{n+1},\ \mathbf{U}_{K_e}^{n+1};\ \mathbf{n}_{K_e})$ dès que celui-ci est différentiable:

$$\begin{aligned}\Phi^{n+1}(\mathbf{U}_K^{n+1},\ \mathbf{U}_{K_e}^{n+1};\ \mathbf{n}_{K_e}) &= \Phi^n(\mathbf{U}_K^n,\ \mathbf{U}_{K_e}^n;\ \mathbf{n}_{K_e}) \\ &+ d_{U_K}\Phi^n(\mathbf{U}_K^n,\ \mathbf{U}_{K_e}^n;\ \mathbf{n}_{K_e}).(\mathbf{U}_K^{n+1} - \mathbf{U}_K^n) \\ &+ d_{U_{K_e}}\Phi^n(\mathbf{U}_K^n,\ \mathbf{U}_{K_e}^n;\ \mathbf{n}_{K_e}).(\mathbf{U}_{K_e}^{n+1} - \mathbf{U}_{K_e}^n) \\ &+ O(\Delta t^2).\end{aligned} \tag{3.20}$$

Les matrices jacobiennes du flux numérique s'écrivent encore:

$$\begin{aligned} d_{U_K}\Phi^n(\mathbf{U}_K^n,\ \mathbf{U}_{K_e}^n;\ \mathbf{n}_{K_e}) &= T_{K,e}^{-1} d_{U_K}\Phi^n(T_{K,e}\mathbf{U}_K^n,\ T_{K,e}\mathbf{U}_{K_e}^n;\ \tau_1) \\ &= T_{K,e}^{-1} d_{U_1}\Phi^n(T_{K,e}\mathbf{U}_K^n,\ T_{K,e}\mathbf{U}_{K_e}^n;\ \tau_1).T_{K,e} \qquad (3.21) \\ d_{U_{K_e}}\Phi^n(\mathbf{U}_K^n,\ \mathbf{U}_{K_e}^n;\ \mathbf{n}_{K_e}) &= T_{K,e}^{-1} d_{U_2}\Phi^n(T_{K,e}\mathbf{U}_K^n,\ T_{K,e}\mathbf{U}_{K_e}^n;\ \tau_1).T_{K,e} \qquad (3.22)\end{aligned}$$

où U_1 et U_2 représentent respectivement la première et la deuxième variable de la fonction flux numérique Φ.

Nous linéarisons aussi le terme source $T^{n+1}(\mathbf{U}_K^{n+1})$:

$$T^{n+1}(\mathbf{U}_K^{n+1}) = T^n(\mathbf{U}_K^n) + d_{U_K}T^n(\mathbf{U}_K^n).(\mathbf{U}_K^{n+1} - \mathbf{U}_K^n) + O(\Delta t^2). \tag{3.23}$$

Le schéma implicite linéarisé peut alors s'écrire:

$$\begin{aligned}
&\left[\mathbf{I}_d \;+\; \Delta t \left(\frac{1}{|K|} \sum_{e \in \partial K} |e| T_{K,e}^{-1}\, d_{U_1} \Phi^n(T_{K,e}\mathbf{U}_K^n,\; T_{K,e}\mathbf{U}_{K_e}^n;\; \tau_1).T_{K,e} - d_{U_K} T^n(\mathbf{U}_K^n) \right) \right] \delta\mathbf{U}_K^{n+1} \\
&\quad + \frac{\Delta t}{|K|} \sum_{e \in \partial K} |e| T_{K,e}^{-1}\, d_{U_2} \Phi^n(T_{K,e}\mathbf{U}_K^n,\; T_{K,e}\mathbf{U}_{K_e}^n;\; \tau_1).T_{K,e}\, \delta\mathbf{U}_{K_e}^{n+1} \\
&\quad = \Delta t \left(\frac{1}{|K|} \sum_{e \in \partial K} |e| \Phi^n(\mathbf{U}_K^n,\; \mathbf{U}_{K_e}^n;\; \mathbf{n}_{K_e}) + T^n(\mathbf{U}_K^n) \right) \qquad (3.24)
\end{aligned}$$

avec $\delta\mathbf{U}_K^n = \mathbf{U}_K^{n+1} - \mathbf{U}_K^n$.

Comme pour les flux numériques, nous devons donc linéariser les termes sources chimiques $P_{coll}^{e^-\,\alpha}$ et $S_{t-e}^{e^-}$ par rapport à l'inconnue du problème, et donc calculer les Jacobiens numériques correspondants.

Les termes sources collisionnels électroniques dépendent de la température du gaz d'électron (par l'intermédiaire des taux de réaction, voir section 2.2), des densités des niveaux d'énergie électronique, et de la densité des électrons (traitée par l'intermédiaire de l'électroneutralité).

Le système 3.24 ainsi obtenu est résolu par une méthode itérative. La méthode utilisée est la méthode GMRES basée sur une stratégie de minimisation des résidus. Elle converge d'autant mieux que le système est bien conditionné (précondionnement ILU(0)).

3.2 Résultats de calculs en déséquilibre thermochimique sans rayonnement

Nous présentons dans cette section des calculs d'écoulements visqueux en déséquilibre thermochimique pour un cas de rentrée atmosphérique. Les caractéristiques de l'écoulement correspondent aux conditions de rentrée de la sonde Rosetta (ESA). La mission doit permettre à la sonde (départ prévu en 2003) de rejoindre la comète 46P/Wirtanen afin d'étudier dans un premier temps la composition de son noyau. Un ensemble d'instruments de mesure doit attérrir sur la comète pour l'analyser. Le retour d'échantillons de la comète initialement prévu n'aura pas lieu. La sonde effectuera une cartographie de la surface cométaire ainsi qu'une analyse des poussières émises par la comète lorsque celle-ci s'approchera du soleil. Toutes ces données nous renseigneront sur les origines du système solaire, le noyau des comètes n'ayant pas subi de transformation depuis cette période.

Bien que le retour d'échantillons et donc de la sonde Rosetta ne soit plus envisagé pour la nouvelle mission, nous retiendrons pour nos calculs les conditions de rentrée prévues initialement. C'est un écoulement à très grande vitesse, où de très forts flux radiatifs sont prévisibles, ainsi qu'un couplage aérodynamique/rayonnement important.

Dans le cadre de cette étude, la sonde pénètre dans l'atmosphère terrestre avec une vitesse de 16 km/s. C'est durant cette phase hypersonique et lorsque la vitesse est de l'ordre de 14 km/s que les flux sont les plus sévères. Cela correspond à une altitude de 63 km. Nous nous plaçons donc en ce point de la rentrée pour effectuer nos calculs.

Le tableau 3.1 résume les caractéristiques de l'écoulement hyperenthalpique retenues pour la rentrée atmosphérique. La paroi est non catalytique et sa température est fixée à 1500 K. Deux calculs ont été effectués. Un premier calcul considère les espèces chimiques

R_{nez}:	0.5 m
Altitude:	63 km
Vitesse:	14.3 km/s
Pression:	15.49 Pa
Température:	240.1 K
Température de paroi:	1500 K

TAB. 3.1 – *Caractéristiques retenues pour l'écoulement hypersonique*

suivantes: N_2, O_2, NO, NO^+, N^+, N(niveaux 1 à 5), O, e^-. Pour le deuxième calcul, les espèces chimiques sont les suivantes: N_2, O_2, NO, NO^+, N_2^+, N(niveaux 1 à 5), O, e^-. Ces calculs sont dans un premier temps effectués sans rayonnement.

Comme nous l'avons précisé dans l'introduction de ce chapitre, le calcul en présence de l'ion N^+ permettra, lorsque le rayonnement sera considéré, de prendre en compte le continuum dont la contribution aux flux de chaleur radiatif est très importante. Le deuxième calcul en présence de l'ion N_2^+ permettra d'effectuer un test avec le rayonnement moléculaire.

3.2.1 Réactions chimiques

Les réactions chimiques considérées, communes aux deux calculs sont pour les réactions de dissociation:

$$N_2 + N_2 \longleftrightarrow 2N(^4S) + N_2, \tag{3.25}$$
$$N_2 + M \longrightarrow 2N(^4S) + M, \tag{3.26}$$
$$O_2 + N_2 \longleftrightarrow 2O + N_2, \tag{3.27}$$
$$O_2 + M \longrightarrow 2O + M, \tag{3.28}$$
$$NO + N_2 \longleftrightarrow N(^4S) + O + N_2, \tag{3.29}$$
$$NO + M \longrightarrow N(^4S) + O + M, \tag{3.30}$$

avec $M = O_2,\ NO,\ N(^4S),\ O$.

Les réactions d'échange communes sont les suivantes:

$$N_2 + O \rightarrow NO + N(^4S), \tag{3.31}$$
$$NO + O \rightarrow O_2 + N(^4S). \tag{3.32}$$
$$\tag{3.33}$$

Pour l'ionisation, nous avons la réaction commune suivante:

$$N(^4S) + O \longleftrightarrow NO^+ + e^-. \tag{3.34}$$

Enfin, les réactions communes d'excitation et de quenching électronique par collisions avec les électrons sont les suivantes:

$$N_i + e^- \longleftrightarrow N_j + e^-, \tag{3.35}$$

avec $j > i$ (N_i représente l'atome N sont son niveau électronique i).

Les taux de réaction correspondant aux réactions 3.25 à 3.34 sont donnés dans [67].

Les taux de réaction concernant les réactions 3.35 sont déterminés dans la section 2.2. Les constantes nécessaires au calcul de ces taux sont données dans l'annexe A.

Pour le premier calcul en présence de l'espèce atomique N^+, s'ajoute aux réactions 3.25 à 3.35 les réactions d'ionisation et de recombinaison à trois corps suivantes:

$$N_i + e^- \longleftrightarrow N^+ + 2e^-, \tag{3.36}$$

avec $i = 1,\ 2,\ 3$. Les taux correspondants sont donnés dans la section 2.2.

Lors du deuxième calcul, en présence de l'espèce moléculaire N_2^+, s'ajoute aux réactions 3.25 à 3.35 la réaction suivante:

$$N(^4S) + N(^2D) \longleftrightarrow N_2^+ + e^- \tag{3.37}$$

dont les taux correspondants peuvent être trouvés dans [67].

3.2.2 Calcul avec prise en compte de l'ion N^+

Nous présentons donc, figures 3.1.a à 3.1.f, les résultats d'un calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement, en présence de l'ion atomique N^+.

Sur la figure 3.1.d, l'axe des ordonnées de gauche est relatif à l'espèce N^+, tandis que celui de droite est relatif à l'espèce NO^+.

Courbes de vitesse et de température: La figure 3.1.a présente l'évolution de la vitesse le long de la ligne d'arrêt. Le choc se situe à environ $5,5\ cm$ de la paroi positionnée en $x = 0$. La figure 3.1.b donne le profil des températures de translation des particules

lourdes et des électrons. La zone de déséquilibre est assez étroite. Ceci semble être dû à un fort taux d'ionisation, comme l'indique la figure 3.1.d, représentant l'évolution des fractions massiques des ions le long de la ligne d'arrêt. L'espèce prédominante dans la zone centrale de la couche de choc est l'ion N^+. La présence plus importante des électrons (forte ionisation de NO juste à l'arrière du choc) a pour effet d'accroître le nombre de collisions électrons/particules lourdes, accélérant ainsi la thermalisation des deux gaz.

Courbes de fraction massique: Les figures 3.1.c, 3.1.e et 3.1.f montrent l'évolution des fractions massiques des espèces lourdes le long de la ligne d'arrêt. La dissociation de N_2 et O_2 au passage du choc donne naissance aux espèces atomiques N et O (figure 3.1.c). Juste à l'arrière du choc, tandis que la quantité de N_2 reste suffisante, NO est formée par la réaction d'échange 3.31. De même, la formation de l'ion NO^+ est très rapide, et engendre les premiers électrons, qui vont permettre, par collisions, d'exciter et d'ioniser l'atome N (figure 3.1.d). Le processus d'ionisation s'accélère au fur et à mesure que la fraction massique des électrons augmente. Il se crée une réaction en cascade dépeuplant les niveaux électroniques métastables, et donc indirectement, les niveaux radiatifs, dans la zone centrale de la couche de choc (figures 3.1.e et 3.1.f).

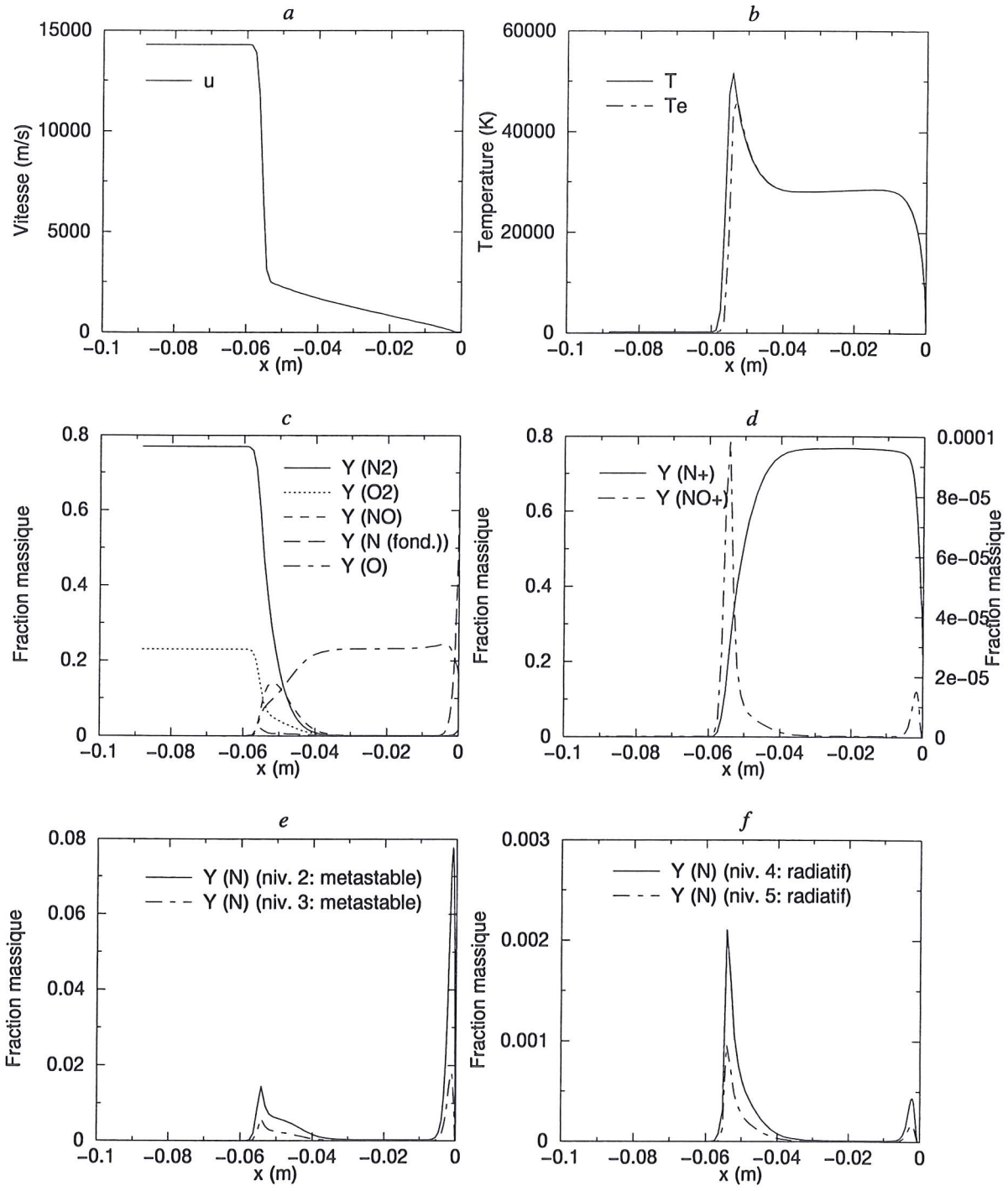

FIG. 3.1 – *Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement: Profils de vitesse (a), de température (b), de fraction massique (c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+)*

3.2.3 Calcul avec prise en compte de l'ion N_2^+

Les figures 3.2.a à 3.2.f représentent les résultats pour un calcul en déséquilibre thermochimique en présence de l'ion moléculaire N_2^+.

Courbes de vitesse et de température: La comparaison de ces résultats à ceux obtenus lors du précédent calcul montre (figure 3.2.a) que le choc est légèrement décalé vers la paroi (la couche de choc est donc un peu plus étroite). De plus, comme nous le voyons sur la figure 3.2.b, les températures obtenues sont plus élevées. Ces effets sont probablement dus à un taux d'ionisation plus faible, comme nous pouvons le voir sur la figure 3.2.d où sont représentés les fractions massiques des ions N_2^+ et NO^+. Les électrons étant moins nombreux, la thermalisation est plus lente et la zone de déséquilibre thermique un peu plus étendue (figure 3.2.a).

Courbes de fraction massique: Les figures 3.2.c, 3.2.e et 3.2.f représentent l'évolution des fractions massiques des espèces lourdes le long de la ligne d'arrêt. Nous notons sur la figure 3.2.f que l'excitation de l'atome d'azote sur les niveaux radiatifs, commence légèrement plus loin à l'arrière du choc que l'excitation sur les niveaux métastables. Nous retrouvons ici un des points présentés dans la section 2.2. En effet, les modèles retenus pour les taux de réaction d'excitation et de quenching électronique par impact avec les électrons différencient les niveaux métastables et les niveaux radiatifs. Les niveaux électroniques métastables, de très longue durée de vie, vont se peupler en premier, car le saut d'énergie entre ces niveaux, et entre le fondamental et les métastables est beaucoup plus faible qu'entre le fondamental et les niveaux radiatifs. Ainsi, les processus où un atome est d'abord excité du niveau fondamental vers un niveau métastable (faible saut d'énergie), puis excité d'un niveau métastable vers un niveau radiatif (faible saut d'énergie), seront plus probables qu'une excitation directe du niveau fondamental vers un niveaux radiatif (grand saut d'énergie). Les niveaux radiatifs se peuplent donc en premier, servant de réservoir d'énergie.

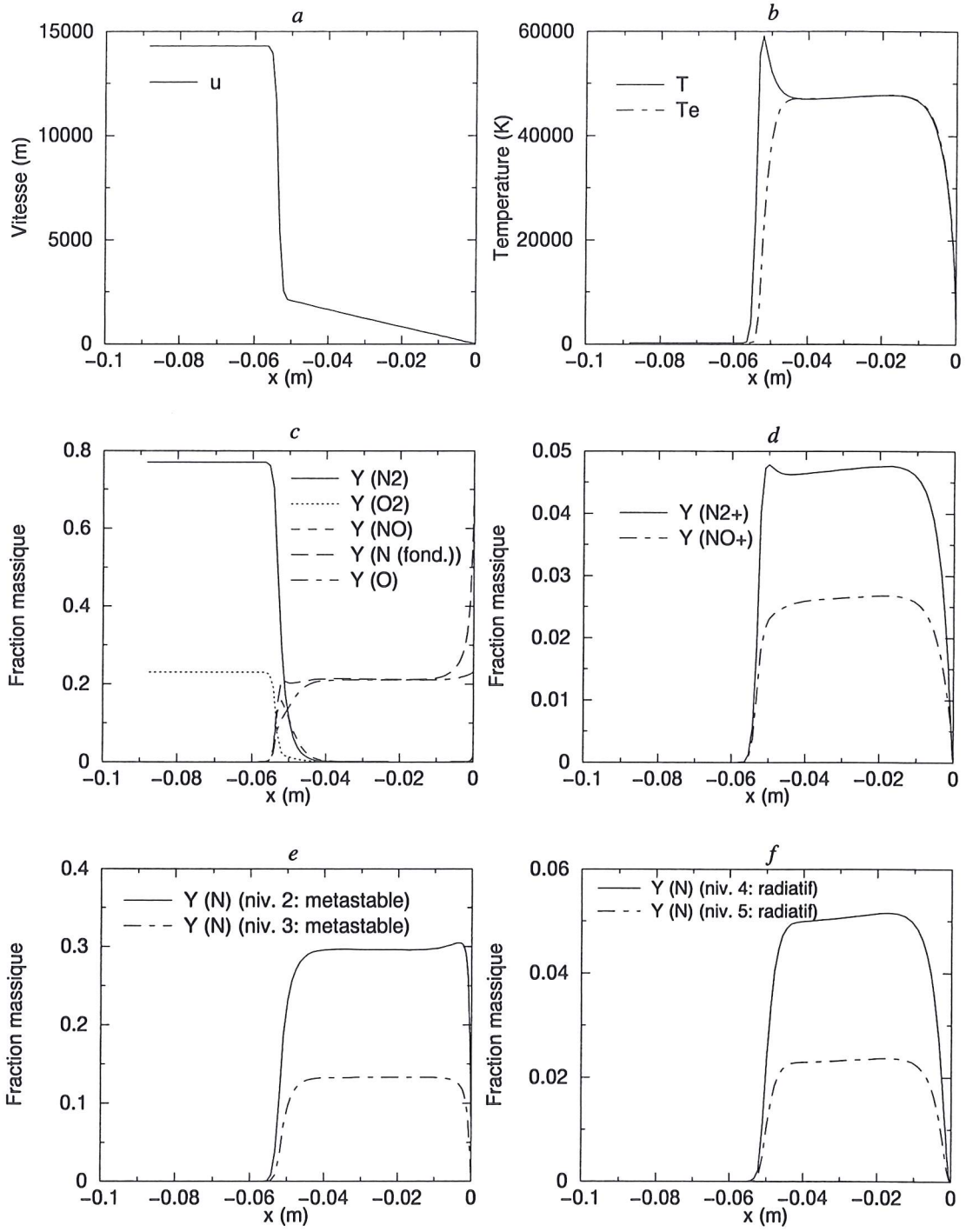

FIG. 3.2 – *Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement: Profils de vitesse (a), de température (b), de fraction massique (c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N_2^+)*

Chapitre 4

Transfert radiatif

Nous nous sommes intéressés, dans le chapitre précédent, à la modélisation d'un mélange de gaz ionisé en déséquilibre thermochimique sans rayonnement. L'excitation électronique des atomes est produite, dans ce cas, par les collisions avec les électrons. Cette excitation ainsi que la recombinaison radiative est alors suivie de l'émission d'un rayonnement qui interagit avec le gaz environnant.

Nous allons donc présenter, maintenant, l'équation de transfert radiatif qui gouverne la propagation du rayonnement dans un gaz.

Les différentes approximations considérées pour la résolution de l'équation et pour le profil de raie sont présentées.

Pour le rayonnement du continuum, le modèle du photon moyen est utilisé. Nous le présentons dans la dernière section.

4.1 Équation de transfert radiatif

D'un point de vue corpusculaire, le rayonnement est défini par 6 paramètres: *l'énergie du photon* E (1 paramètre), *la position du photon* $\vec{r}$ (3 paramètres) et *l'angle de propagation* $\vec{\omega}$ (2 paramètres). Une fonction de distribution $f(\nu,\ \vec{r},\ \vec{\omega},\ t)$ est associée à ce groupe de paramètres (t est la variable de temps et ν la fréquence du rayonnement).

L'intensité du rayonnement I_ν est l'énergie radiative dE transmise dans l'intervalle de fréquence $[\nu,\ \nu\ +\ d\nu]$ à travers une surface dA pendant un intervalle de temps dt provenant de toutes les directions contenu dans l'angle solide $d\omega$:

$$I_\nu \equiv lim\left[\frac{dE}{dAd\omega d\nu dt}\right] \text{ quand } dA,\ d\omega,\ d\nu,\ dt \rightarrow 0\ . \tag{4.1}$$

La densité d'énergie radiative est alors:

$$\rho_\nu(\vec{r}) = h\nu \int_{4\pi} f(\nu,\ \vec{r},\ \vec{\omega'})d\omega' = \frac{1}{c}\int_{4\pi} I_\nu(\vec{r},\ \vec{\omega'})d\omega' \tag{4.2}$$

et le flux radiatif:

$$\pi\vec{F_\nu} = \int \vec{\omega'} I_\nu(\vec{r},\ \vec{\omega'})d\omega'\ . \tag{4.3}$$

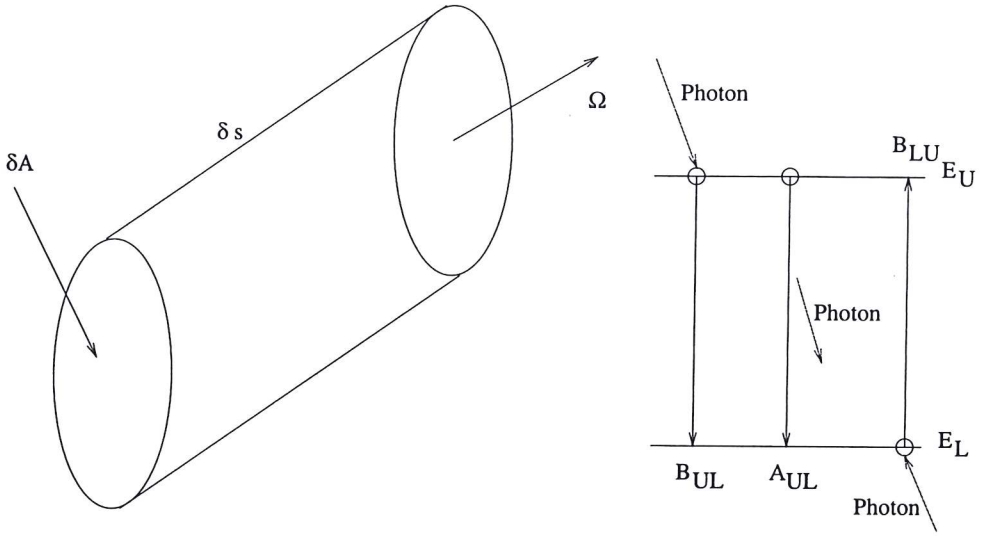

FIG. 4.1 – *Elément de volume de direction* Ω

Considérons un rayonnement de fréquence ν absorbé et émis par un gaz dans un volume de section δA, longueur δs et direction Ω (figure 4.1). Quand un faisceau radiatif traverse le volume dans la direction Ω, l'évolution du nombre de photons entre s et $s + \delta s$ peut être mise sous la forme:

$$(\mathcal{P}(s+\delta s,\ \nu,\ \Omega,\ t+\delta t) - \mathcal{P}(s,\ \nu,\ \Omega,\ t))\delta A \ =\ [\nu_{in}] \ -\ [\nu_{out}]\ , \tag{4.4}$$

où $\mathcal{P}(s,\ \nu,\ \Omega,\ t)\delta A$ est le nombre de photons traversant δA dans la direction Ω. ν_{in} correspond aux photons intégrant le faisceau par les processus d'émission spontanée et d'émission stimulée caractérisés par les coefficients d'Einstein A_{UL} et B_{UL} (figure 4.1), et ν_{out} correspond aux photons quittant le faisceau par le processus d'absorption caractérisé par le coefficient d'Einstein B_{LU} (figure 4.1).

L'intensité radiative est proportionelle à $\mathcal{P}$ et nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned} &I(s+\delta s,\ \nu,\ \Omega,\ t+\delta t) - I(s,\ \nu,\ \Omega,\ t) \\ &= \beta_1 N_U A_{UL} j\delta s \ +\ \beta_2 N_U I\psi\delta s - \beta_3 N_L I\phi\delta s \end{aligned} \tag{4.5}$$

où $\beta_1 = (h\nu/4\pi)$, $\beta_2 = (h\nu/4\pi)B_{UL}$, et $\beta_3 = (h\nu/4\pi)B_{LU}$.

Introduisant ces constantes, nous obtenons:

$$\frac{\partial I}{\partial s} + \frac{1}{c}\frac{\partial I}{\partial t} \ =\ \frac{h\nu}{4\pi}\left[-N_L B_{LU} I\phi \ +\ N_U B_{UL} I\psi \ +\ N_U A_{UL} j\right]. \tag{4.6}$$

Nous pouvons récrire l'équation sous la forme suivante:

$$(\vec{\Omega}.\vec{\nabla})I_\nu \ +\ \frac{1}{c}\frac{\partial I_\nu}{\partial t} \ =\ -\kappa_\nu\ (I_\nu \ -\ S_\nu)\ . \tag{4.7}$$

C'est l'*équation de transfert radiatif*. κ_ν est le *coefficient d'absorption* et S_ν est la *fonction source*:

$$\kappa_\nu = \frac{h\nu}{4\pi}\left[N_L B_{LU}\phi - N_U B_{UL}\psi\right] \text{ et } S_\nu = \frac{N_U A_{UL} j}{N_L B_{LU}\phi - N_U B_{UL}\psi} . \tag{4.8}$$

$\phi(\nu, \Omega)$, $j(\nu, \Omega)$ et $\psi(\nu, \Omega)$ sont les probabilités pour un photon de fréquence ν d'être absorbé ou émis (par émission spontanée ou induite) dans la direction Ω. Dans nos applications, nous utiliserons l'approximation de redistribution complète:
$\phi(\nu, \Omega) \equiv j(\nu, \Omega) \equiv \psi(\nu, \Omega)$. Alors:

$$\kappa_\nu(\vec{r}) = \frac{h\nu}{4\pi}[N_L B_{LU} - N_U B_{UL}]\phi_\nu \text{ et } S_\nu = \frac{N_U A_{UL}}{N_L B_{LU} - N_U B_{UL}} . \tag{4.9}$$

Il existe une relation entre les coefficients d'Einstein:

$$\frac{A_{UL}}{B_{UL}} = \frac{2h\nu_{UL}^3}{c^2} \text{ et } g_l B_{LU} = g_u B_{UL} . \tag{4.10}$$

g_u et g_l sont les poids statistiques des niveaux supérieur et inférieur.

4.2 Profils de raie

Lors des transitions électroniques, la longueur d'onde du rayonnement émis a la valeur $\lambda_0 = \frac{hc}{\Delta E}$. ΔE est le saut d'énergie entre le niveau supérieur et le niveau inférieur de la transition électronique. Cependant, il existe plusieurs processus physiques qui vont élargir les raies spectrales, et, pour une transition donnée, le rayonnement ne sera pas émis exactement à la fréquence $\nu_0 = \frac{c}{\lambda_0}$ mais sur une plage de fréquence $\Delta\nu$.

Le maximum d'intensité de la raie sera au centre de celle-ci à $\nu = \nu_0$, et la distribution en intensité sur les longueurs d'onde, dans le cas de l'absorption ou de l'émission, est décrite par la fonction de profil de raie P. Le profil est normalisé. La fonction peut aussi être exprimée en fonction de la longueur d'onde λ ou encore de la fréquence angulaire ω.

$$\int_0^\infty P(\lambda)d\lambda = \int_0^\infty P(\nu)d\nu = \int_0^\infty P(\omega)d\omega = 1 \tag{4.11}$$

Il existe donc différents mécanismes produisant un élargissement de la raie.

L'*élargissement naturel* découle du *principe d'incertitude de Heisenberg*, qui stipule que l'énergie mesurée d'une particule et le temps auquel cette énergie a été mesurée, ne peuvent pas être connus avec une précision absolue simultanément (la mesure influence toujours le système) et nous avons, en notant ΔE et Δt les erreurs commises sur la mesure de l'énergie et du temps

$$\Delta E.\Delta t \geq \frac{\hbar}{2}. \tag{4.12}$$

Une autre explication à la largeur naturelle, provient du fait qu'un niveau d'énergie a une durée de vie finie $\tau = \frac{1}{A(i,j)}$, avec $A(i,j)$ le coefficient d'Einstein mesurant la

probabilité de transition entre les niveau i et j ($i < j$). Nous obtenons une nouvelle relation:

$$\tau \Delta E = \hbar. \tag{4.13}$$

Un autre procesus physique, ayant pour effet d'élargir les raies, est l'*effet Doppler*. En effet, les atomes ou molécules du plasma ont un mouvement relatif l'un par rapport à l'autre. Considérons $q(\gamma)$, la probabilité pour qu'un photon de fréquence γ (mesurée dans le référentiel de la particule au repos), soit absorbé par une particule (atome ou molécule) dans l'état désexcité. Soit un référentiel lié à l'observateur dans lequel la fréquence du photon absorbé est ν. Les fréquences γ et ν sont reliées par la relation du *décalage Doppler relativiste* suivante

$$\gamma = \frac{\nu\left(1 - \frac{\vec{v}.\vec{\Omega}}{c}\right)}{\left[1 - \frac{v^2}{c^2}\right]^{\frac{1}{2}}}. \tag{4.14}$$

Le photon se déplace dans la direction $\vec{\Omega}$, et la particule a la vitesse $\vec{v}$.
Posons $\Delta\nu = \nu - \nu_0$. La relation précédente nous permet de définir $\Delta\gamma$.

$$\Delta\gamma = \Delta\nu - \frac{\nu}{c}\vec{v}.\vec{\Omega} \tag{4.15}$$

(où les termes d'ordre 2 en $\frac{v}{c}$ ont été négligés).

Ainsi, la probalité pour qu'un photon de fréquence $\Delta\nu$ soit absorbé par une particule de vitesse $\vec{v}$ où $\Delta\nu$ et $\vec{v}$ sont mesurés dans le référentiel de l'observateur est $q(\Delta\nu - \frac{\nu}{c}\vec{v}.\vec{\Omega})$. Supposons que les particules dans l'état désexité aient une densité égale à N_L et que leur fonction de distribution des vitesses $F_L(v)$ soit maxwellienne; le nombre total (par unité de temps et de volume) d'absorptions de photon de fréquence $\Delta\nu$ et de direction $\vec{\Omega}$ par des particules de vitesse contenue dans $(v,v+\delta v)$ est

$$q\left(\Delta\nu - \frac{\nu}{c}\vec{v}.\vec{\Omega}\right) N_L F_L \delta v \tag{4.16}$$

avec

$$F_L(v) = \frac{1}{\overline{V}^3 \pi^{\frac{3}{2}}} e^{-\left(\frac{v}{\overline{V}}\right)^2} \tag{4.17}$$

où

$$\overline{V} = \left[\frac{2kT}{m_A}\right]^{\frac{1}{2}}. \tag{4.18}$$

T est la température translationnelle du plasma (particules lourdes), et m_A est la masse des particules participant à l'absorption, et

$$\int_{-\infty}^{\infty} N_L F_L(v) dv = N_L. \tag{4.19}$$

De plus,

$$\int_{-\infty}^{\infty} F_L(v)dv = 1 \ . \tag{4.20}$$

Le nombre total d'absorptions (sur toutes les vitesses) est

$$N_L\phi(\Delta\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} q\left(\Delta\nu - \frac{\nu}{c}\vec{v}.\vec{\Omega}\right) N_L F_L dv. \tag{4.21}$$

avec

$$\phi(\Delta\nu) = \int_{-\infty}^{\infty} q\left(\Delta\nu - \frac{\nu}{c}\vec{v}.\vec{\Omega}\right) F_L dv \tag{4.22}$$

Si nous ne considérons pas l'élargissement naturel, nous aurons $q(\Delta\gamma) = \delta(\Delta\gamma)$. $\phi(\Delta\nu)$ correspondant au profil Doppler sans tenir compte de la largeur naturelle s'écrit alors

$$\phi(\Delta\nu) = \frac{1}{\overline{V}\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} e^{\left(-\frac{v_1}{\overline{V}}\right)^2} \delta\left(\Delta\nu - \frac{\nu}{c}v_1\right) dv_1 \tag{4.23}$$

$$= \frac{1}{\Delta\nu_D\sqrt{\pi}} e^{-\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)^2} \tag{4.24}$$

$\Delta\nu_D$ est la largeur Doppler

$$\Delta\nu_D = \frac{\nu}{c}\overline{V} = \frac{\nu}{c}\left[\frac{2kT}{m_A}\right]^{\frac{1}{2}} . \tag{4.25}$$

Les deux processus précédemment cités (largeur naturelle et effet Doppler) doivent être couplés afin d'être plus proche de la réalité physique. Nous allons donc remplacer $q(\Delta\gamma) = \delta(\Delta\gamma)$, qui ne tiend pas compte de l'élargissement naturel par une nouvelle expression.

L'élargissement naturel est caractérisé par une probabilité $q(\Delta\gamma)$ de la forme

$$q(\Delta\gamma) = \frac{\delta}{\pi}\frac{1}{(\Delta\gamma)^2 + \delta^2} \tag{4.26}$$

avec

$$\delta = \frac{1}{4\pi}\sum_{i<U} A_{Ui}. \tag{4.27}$$

En émission, $\sum_{i<U} A_{Ui}$ sera remplacée par $\sum_{j>L} A_{jL}$. U désigne, pour les atomes, l'état électronique supérieur, et L l'état électronique inférieur.

Pour les molécules, δ sera calculé à partir des coefficients d'Einstein reliant les niveaux vibrationnels des états électroniques supérieur et inférieur. Si v' désigne le nombre

quantique vibrationnel de l'état supérieur, et $v"$ celui de l'état inférieur, nous aurons en absorption

$$\delta = \frac{1}{4\pi} \sum_{v'} A_{v'v"} \tag{4.28}$$

et en émission

$$\delta = \frac{1}{4\pi} \sum_{v"} A_{v'v"}. \tag{4.29}$$

Si nous substituons 4.26 dans 4.22, nous trouvons le nouveau profil de raie couplant l'effet Doppler et la largeur naturelle

$$\phi(\Delta\nu) = \frac{\delta}{\pi^{\frac{3}{2}}\overline{V}} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\left(\frac{v_1}{V}\right)^2} dv_1}{\left(\Delta\nu - \frac{\nu}{c}v_1\right)^2 + \delta^2} \tag{4.30}$$

$$= \frac{\delta}{\pi^{\frac{3}{2}}(\Delta\nu_D)^2} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-\left(\frac{v_1}{V}\right)^2} d\left(\frac{v_1}{V}\right)}{\left(\frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D} - \frac{v_1}{V}\right)^2 + \left(\frac{\delta}{\Delta\nu_D}\right)^2} \tag{4.31}$$

$$= \frac{1}{\Delta\nu_D\sqrt{\pi}} H\left(a, \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right). \tag{4.32}$$

Nous avons ici introduit la **fonction de Voigt H** telle que

$$H(a,\eta) = \frac{a}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{e^{-y^2} dy}{(y-\eta)^2 + a^2}. \tag{4.33}$$

Le *profil de Voigt* correspond à un *produit de convolution* entre le *profil Doppler* et l'*élargissement naturel.*

Le profil de raie s'écrit donc

$$\phi(\Delta\nu) = \frac{1}{\Delta\nu_D\sqrt{\pi}} H\left(a, \frac{\Delta\nu}{\Delta\nu_D}\right)$$

$$\begin{cases} \Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{m}} \\ a = \frac{\delta}{\Delta\nu_D} \\ \delta = \frac{1}{4\pi} \sum_{j<i} A_{ji} \end{cases} \tag{4.34}$$

4.3 Approximations

Comme nous l'avons indiqué dans la section 4.1, nous utilisons l'approximation de redistribution complète. Par cette approximation le coefficient d'absorption et la fonction source s'écrivent:

$$\kappa_\nu(\vec{r}) = \frac{h\nu}{4\pi}[N_L B_{LU} - N_U B_{UL}]\phi_\nu \text{ et } S_\nu = \frac{N_U A_{UL}}{N_L B_{LU} - N_U B_{UL}}. \tag{4.35}$$

Nous allons considérer dans ce qui suit un profil de raie carré en prenant soin de conserver l'énergie transportée par le rayonnement. Nous allons utiliser, dans nos travaux, un profil Doppler dont nous rappelons les caractéristiques:

$$\begin{cases} \phi(\nu) = \frac{1}{\sqrt{\pi}\Delta\nu_D} e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2} \\ \Delta\nu_D = \frac{\nu_0}{c}\sqrt{\frac{2kT}{M}} \end{cases} \tag{4.36}$$

Intégrons le coefficient d'absorption sur les fréquences:

$$\int_0^\infty \kappa_\nu(\nu)d\nu = \int_0^\infty \frac{h\nu}{4\pi}[N_L B_{LU} - N_U B_{UL}]\phi_\nu d\nu = \frac{h\kappa_0}{4\pi}\int_0^\infty \nu\phi_\nu d\nu \tag{4.37}$$

avec:

$$\kappa_0 = N_L B_{LU} - N_U B_{UL} \tag{4.38}$$

En remplaçant l'expression de ϕ_ν dans l'intégrale nous obtenons:

$$\int_0^\infty \kappa_\nu(\nu)d\nu = \alpha\int_0^\infty \nu e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2} d\nu \tag{4.39}$$

avec:

$$\alpha = \frac{h\kappa_0}{\pi^{\frac{3}{2}}\Delta\nu_D}. \tag{4.40}$$

Nous posons maintenant $x = \frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_D}$, ce qui nous permet d'écrire:

$$\begin{aligned} \alpha\int_0^\infty \nu e^{-\left(\frac{\nu-\nu_0}{\Delta\nu_D}\right)^2} d\nu &= \Delta\nu_D\alpha\int_{-\infty}^{+\infty}(\Delta\nu_D x + \nu_0)e^{-x^2}dx \\ &= \Delta\nu_D^2\alpha\int_{-\infty}^{+\infty} xe^{-x^2}dx + \Delta\nu_D\alpha\nu_0\int_{-\infty}^{+\infty} e^{-x^2}dx \end{aligned} \tag{4.41}$$

La première intégrale du membre de droite s'annule, et nous obtenons:

$$\int_0^\infty \kappa_\nu(\nu)d\nu = \alpha\nu_0\sqrt{\pi}\Delta\nu_D = \frac{h\nu_0}{4\pi}[N_L B_{LU} - N_U B_{UL}] \tag{4.42}$$

$$= \frac{h\nu_0}{4\pi}[N_L B_{LU} - N_U B_{UL}]\frac{1}{\Delta\nu_D} \times \Delta\nu_D \tag{4.43}$$

Le coefficient d'absorption est donc bien approché par un profil carré ϕ_ν (figure 4.2) caractérisé par:

$$\phi_\nu = \begin{cases} \frac{1}{\Delta\nu_D} \text{ pour } \nu \in \left[\nu_0 - \frac{\Delta\nu_D}{2} \; ; \; \nu_0 + \frac{\Delta\nu_D}{2}\right] \\ 0 \text{ ailleurs} \end{cases} \tag{4.44}$$

Le nouveau profil carré est bien normalisé. En effet:

$$\int_0^\infty \phi_\nu d\nu = \int_{\nu_0-\frac{\Delta\nu_D}{2}}^{\nu_0+\frac{\Delta\nu_D}{2}} \frac{1}{\Delta\nu_D}d\nu = 1 \; . \tag{4.45}$$

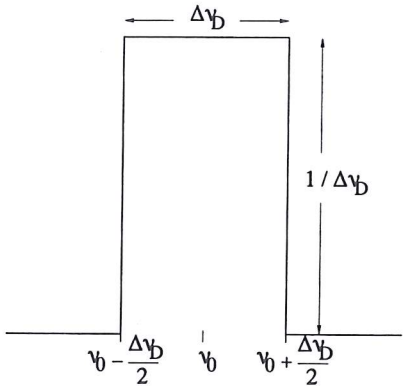

FIG. 4.2 – *Profil de raie Doppler carré normalisé*

4.4 Résolution de l'équation de transfert

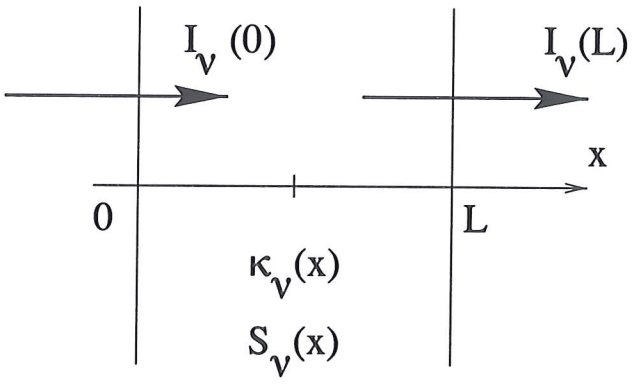

FIG. 4.3 – *Transfert radiatif monodimensionel pour un milieu non homogène*

Nous avons vu que l'équation de transfert s'écrit:

$$(\vec{\Omega}.\vec{\nabla})I_\nu \;=\; \kappa_\nu\,(S_\nu \;-\; I_\nu)\;. \tag{4.46}$$

Suivant les notations de la figure 4.3, nous pouvons écrire:

$$\frac{dI_\nu(x)}{dx} \;=\; \kappa_\nu(x)\,(S_\nu(x) \;-\; I_\nu(x))\;. \tag{4.47}$$

Pour une fréquence donnée ν nous obtenons donc l'intensité du rayonnement à la sortie de la couche en $x = L$ en fonction de l'intensité entrante en $x = 0$:

$$I_\nu(L) \;=\; I_\nu(0)e^{-\int_0^L \kappa_\nu(x)dx} \;+\; \int_0^L \kappa_\nu(x)S_\nu(x)e^{-\int_x^L \kappa_\nu(x')dx'}\,dx \tag{4.48}$$

Afin de traiter le rayonnement et l'équation de transfert dans le maillage monodi-

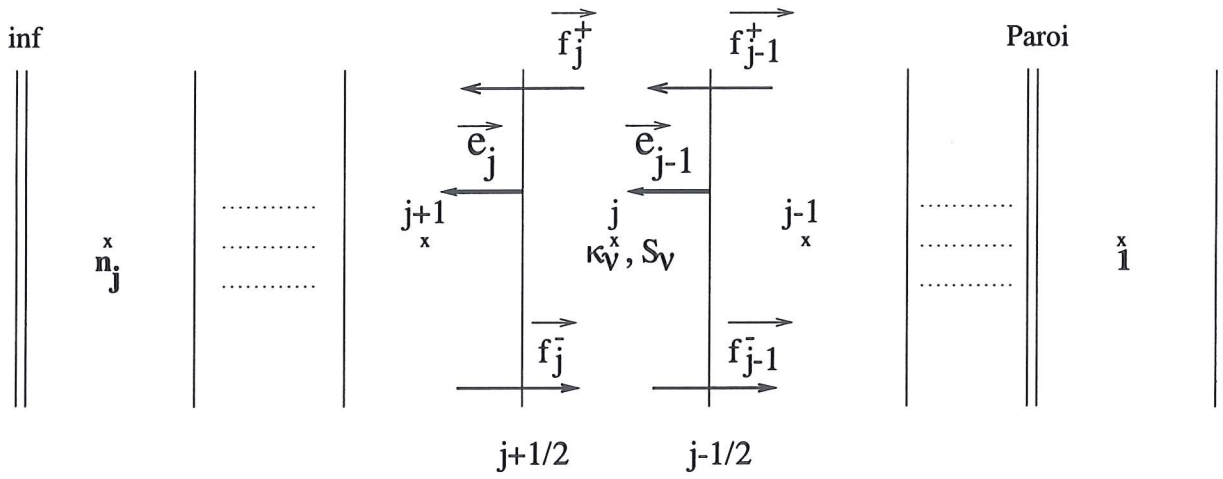

FIG. 4.4 – *Maillage monodimensionel pour le calcul aérodynamique et du transfert radiatif*

mensionel que nous considérons, nous allons traiter chaque cellule du maillage comme un milieu homogène. Ainsi, à la traversée de chaque cellule, les propriétés radiatives du gaz (coefficients d'absorption, fonction source,...) ne changent pas et sont caractérisées par les quantités au centre de la maille données par le calcul aérodynamique.

Ainsi nous pouvons définir explicitement l'évolution de l'intensité du rayonnement à la traversée de la maille. En partant de l'équation de transfert 4.47 nous obtenons:

$$I_\nu(L) = I_\nu(0)e^{-\kappa_\nu L} + S_\nu(1 - e^{-\kappa_\nu L}). \tag{4.49}$$

En reprenant les notations de la figure 4.4, nous pouvons alors récrire la relation 4.49 pour les flux radiatifs. Travaillant dans un système purement monodimensionnel, l'intégration de l'intensité sur les angles solides nous donne directement les flux radiatifs:

$$|f^{+}_{j}| = |f^{+}_{j-1}|e^{-\kappa_{\nu,j}L} + S_{\nu,j}(1 - e^{-\kappa_{\nu,j}L}) \tag{4.50}$$

$$|f^{-}_{j-1}| = |f^{-}_{j}|e^{-\kappa_{\nu,j}L} + S_{\nu,j}(1 - e^{-\kappa_{\nu,j}L}), \tag{4.51}$$

avec

$$\vec{f}^{+}_{j} = |f^{+}_{j}|\vec{e}_j,\ \vec{f}^{-}_{j} = -|f^{-}_{j}|\vec{e}_j,\ \vec{f}^{+}_{j-1} = |f^{+}_{j-1}|\vec{e}_{j-1},\ \vec{f}^{-}_{j-1} = -|f^{-}_{j-1}|\vec{e}_{j-1}.$$

4.5 Le photon moyen

Le processus de recombinaison radiative vers un niveau électronique i est accompagné de l'émission d'un photon dont l'énergie dépend de l'énergie cinétique de l'électron incident. Or, la distribution en vitesse des électrons est continue (maxwellienne dépendante

de la température du gaz d'électron). Nous obtenons donc un spectre continu pour le rayonnement provenant de la recombinaison radiative.

Le spectre étant continu, nous devrions effectuer un traitement fréquence par fréquence pour l'ensemble des fréquences du continuum, ce qui implique un couplage à distance entre régions d'absorption et régions d'émission extrêmement complexe du fait de l'effet Doppler. La non-linéarité et l'autocohérence des systèmes d'équation correspondants, même discrétisés, dépasse alors largement les problèmes rencontrés pour les raies, et dépasse aussi les possibilités de traitement théorique et numérique actuels (c'est à dire conduisant à une température limitée derrière le front). Heureusement, pour des chocs "pas trop intenses", définition autorisant une assez large marge de manœuvre, une approximation dite "du photon moyen" a été élaborée pour permettre de réduire ces couplages spatiaux au minimum au niveau numérique sans préjudice pour la validité des calculs [4].

Dans ce modèle, les photons du continuum sont supposés avoir tous la même énergie moyenne $h\overline{\nu}$. Nous nous retrouvons donc avec un ensemble discret de photons qui ont tous la même fréquence $\overline{\nu}$, tout en transportant la même énergie que l'ensemble des photons du continuum.

Il existe différentes méthodes appropriées aux divers cas particuliers pour déterminer la fréquence moyenne $\overline{\nu}$. Au premier ordre [4], toutes les méthodes sont en fait équivalentes et permettent d'écrire la fréquence moyenne sous la forme suivante:

$$\overline{\nu} = \nu_{ion} + \frac{k\tilde{T}_e}{h}. \tag{4.52}$$

$\tilde{T}_e$ est un paramètre de température associé au photon moyen, température "effective moyenne" du gaz d'électron de la zone de recombinaison. Dans les conditions de rentrée atmosphérique, la recombinaison aura lieu principalement dans la zone de la couche de choc où la densité de l'ion N^+ est la plus importante. Ce cas est même plus favorable que le cas des ondes de chocs astrophysiques en atmosphère d'hydrogène car, ici, la température de cette zone est plus faible que dans la zone située juste à l'arrière du choc, ce qui augmente le taux de recombinaison radiative. Les résultats des calculs (chapitre 5) confirment à la fois le bien fondé de l'approximation et la nécessité de prendre en compte le rayonnement.

Le paramètre $\tilde{T}_e$ doit être adapté au cas de calcul considéré.

Pour notre application, nous prendrons la valeur de 15000 K pour $\tilde{T}_e$ (sous l'effet du rayonnement, la couche de choc se refroidit et la température du gaz d'électron dans la zone de recombinaison se stabilise autour d'une température moyenne de 15000 K).

Nous pouvons considérer l'approximation du premier ordre, car la température choisie pour le paramètre $\tilde{T}_e$ reste toujours suffisamment petite devant les températures correspondant aux énergies d'ionisation $h\nu_{ion}$ (168790 K pour une recombinaison sur le niveau fondamental, 141161 K sur le deuxième niveau, et 127347 K sur le troisième niveau).

La recombinaison radiative s'effectuant principalement sur le niveau fondamental et

les niveaux métastables de l'atome, le spectre du continuum sera approché, par la méthode du "photon moyen", par un ensemble discret de photons d'énergie $h\overline{\nu_1}$ pour le niveau fondamental, $h\overline{\nu_2}$ pour le premier niveau métastable, et $h\overline{\nu_3}$ pour le second niveau métastable avec:

$$h\overline{\nu_1} = 15.83\ eV \text{ soit une fréquence de } 783\ \text{Å} \tag{4.53}$$

$$h\overline{\nu_2} = 13.45\ eV \text{ soit une fréquence de } 921\ \text{Å} \tag{4.54}$$

$$h\overline{\nu_3} = 12.26\ eV \text{ soit une fréquence de } 1011\ \text{Å} \tag{4.55}$$

Comme pour les raies atomiques, le rayonnement du continuum se situe dans l'ultraviolet.

Chapitre 5

Modélisation d'un mélange de gaz ionisé en déséquilibre thermochimique en interaction avec le rayonnement

Nous présentons, dans cette section, les propriétés radiatives du plasma de la couche de choc. En effet, les collisions avec les électrons ont peuplé les niveaux d'énergie des atomes. Ces niveaux vont se désexciter en émettant un rayonnement qui pourra être de nouveau absorbé par les atomes. Les densités des niveaux d'énergie vont donc aussi évoluer sous l'effet de ces processus radiatifs que nous présentons dans ce chapitre.

La présence de rayonnement va donc nécessiter la modélisation de termes sources supplémentaires présents dans les équations de l'aérodynamique. Nous récrirons donc ces équations avec les nouveaux termes.

5.1 Système d'équations avec rayonnement et termes sources chimiques radiatifs

La prise en compte du rayonnement implique donc la présence de nouveaux termes dans le système d'équations décrivant l'écoulement. Celui-ci s'écrit maintenant:

$$\partial_t \rho Y_\alpha + \partial_x(\rho Y_\alpha v - \rho D \partial_x Y_\alpha) = m_\alpha^+ = \overbrace{P_{coll}^{0\,\alpha} + \mathbf{P}_{\mathbf{coll}}^{\mathbf{e^-}\,\alpha}}^{P_{coll}^{\alpha}} + \mathbf{P}_{\mathbf{photon}}^{\alpha}, \tag{5.1}$$

$$\partial_t \rho v + \partial_x(\rho v^2 + p + p_e) - \partial_x(\nu \partial_x v) = 0, \tag{5.2}$$

$$\partial_t \rho E + \partial_x(\rho E + p + p_e)v - \partial_x(\nu v \partial_x v + \kappa \partial_x T)$$
$$- \partial_x(\sum_\alpha \rho D h_\alpha \partial_x Y_\alpha) + \partial_{\mathbf{x}} \mathbf{q_R} = 0, \tag{5.3}$$

$$\partial_t s_e + \partial_x s_e v = (\gamma_e - 1)\frac{S^0_{t-e} + \mathbf{S^{e^-}_{t-e}}}{Y_e \rho^{\gamma_e - 1}} g'(\frac{p_e}{Y_e \rho^{\gamma_e}}), \quad s_e = \rho g(\frac{p_e}{Y_e \rho^{\gamma_e}}), \tag{5.4}$$

auquel s'ajoute l'équation de transfert introduite dans le chapitre 4:

$$\frac{dI_\nu(x)}{dx} = \kappa_\nu(x)\,(S_\nu(x) - I_\nu(x))\,. \tag{5.5}$$

s_e est l'entropie du gaz d'électrons, g est une fonction strictement croissante.

Nous rappelons la loi de pression pour le gaz d'électrons:

$$p_e = (\gamma_e - 1) Y_e \rho^{\gamma_e} h(\frac{s_e}{\rho}), \quad h \equiv g^{-1}(> 0). \tag{5.6}$$

La masse volumique totale, la vitesse moyenne et l'énergie totale du mélange sont respectivement représentés par ρ, v et E. Y_α $(1 \leq \alpha \leq n)$ est la fraction massique de l'espèce lourde α. p est la pression du mélange des espèces lourdes. h_α est l'enthalpie massique partielle de l'espèce α.

La viscosité propre au gaz d'électrons ainsi que sa conductivité thermique ont été négligées. Le coefficient de diffusion, la viscosité et la conductivité thermique du mélange des espèces lourdes sont définis respectivement par D, ν et κ.

m^+_α est le terme source de production de masse de l'espèce α. Il est maintenant décomposé en trois termes: $P^{0\,\alpha}_{coll}$ pour les réactions entre particules lourdes, $\mathbf{P^{e^-}_{coll}}^{\alpha}$ pour les réactions de collisions avec les électrons, et $\mathbf{P^\alpha_{photon}}$ pour les réactions d'absorption et d'émission de rayonnement.

S^0_{t-e} représente le taux d'apport d'énergie pour le gaz d'électrons lors des collisions élastiques, tandis que l'apport d'énergie par les collisions inélastiques (conduisant à l'excitation et au quenching électroniques des atomes) est représenté par le terme $\mathbf{S^{e^-}_{t-e}}$.

L'équation de transfert 5.5 fait apparaître le coefficient d'absorption du gaz et la fonction source qui sont calculés à partir de la densités des niveaux électroniques. Les équations 5.1 à 5.4 permettent de déterminer ces densités. L'équation de transfert est alors résolue séparément et nous obtenons les flux radiatifs permettant le calcul du terme de divergence des flux radiatifs $\partial_{\mathbf{x}} \mathbf{q_R}$ présent dans l'équation 5.3.

Ce terme est traité explicitement dans l'équation de l'énergie.

Le nouveau terme source $\mathbf{P^\alpha_{photon}}$ est décrit dans la prochaine section.

5.1.1 Propriétés radiatives du milieu: émission et absorption du rayonnement

Nous avons présenté, dans la section précédente, le système d'équations à traiter pour un écoulement en déséquilibre thermochimique avec rayonnement.

Nous allons, dans cette section, préciser comment le gaz interagit avec le rayonnement.

Nous allons considérer, dans nos applications, deux processus importants que nous allons rappeler, concernant l'absorption et l'émission de rayonnement: les transitions lié-lié, et les transitions libre-lié.

Transitions lié-lié:

Lors des transitions lié-lié, les photons sont émis pendant une transition électronique d'un niveau d'énergie discret j, supérieur, à un niveau d'énergie i, inférieur, dans un système atomique (atomes, molécules,...). L'absorption du photon s'accompagne de l'excitation électronique d'un atome ou d'une molécule. L'atome ou la molécule perd son énergie d'excitation en la transférant au photon émis. La probabilité du processus d'absorption est caractérisée par le coefficient d'Einstein B_{ij} $(J^{-1}m^2s^{-1})$ que nous avons introduit au chapitre précédent.

Le processus inverse de désexcitation radiative, permettant à l'atome de passer d'un niveau d'énergie supérieur j à un niveau inférieur i, est caractérisé par le coefficient d'Einstein A_{ji} (s^{-1}).

Le processus d'émission peut aussi avoir lieu par émission stimulée, lorsqu'un atome passe d'un niveau d'énergie supérieur j, à un niveau d'énergie inférieur i par absorption de rayonnement. Le processus s'accompagne de l'émission du photon incident, et d'un deuxième photon, cohérent avec le photon incident, dont l'énergie correspond à l'énergie de la transition. Ce processus est caractérisé par le coefficient d'Einstein B_{ji} $(J^{-1}m^2s^{-1})$.

Les coefficients d'Einstein sont reliés entre eux par les relations 4.10. Les valeurs du coefficient A_{ji} sont données dans les tableaux A.3 et A.4 de l'annexe A.

Ces processus ont été présentés dans le chapitre 2.2 (réactions 2.14).

Transitions libre-lié:

Les processus libre-lié ont lieu lorsqu'un électron du plasma se recombine avec un ion. La recombinaison est accompagnée de l'émission d'un photon, dont l'énergie dépend de l'énergie de l'électron incident, et de l'énergie d'ionisation de l'atome à partir du niveau sur lequel se recombine l'électron. Ce processus a été présenté dans le chapitre 2.2 (réaction 2.24).

Comme nous l'avons précisé (chapitre 2.2) les taux de recombinaison radiative k_{ci} sont proportionnels à $\nu^2 n_{eff}^{-3}$ où $n_{eff} = (Ry/U_i)^{1/2}$ est le nombre quantique principal effectif du niveau i. La recombinaison radiative s'effectuera principalement vers les niveaux métastables.

Une approche basée sur la transformée de Laplace a été développée (section 2.2.3) afin de déterminér les taux de recombinaison radiative facilement utilisables dans des codes de calcul.

5.1.2 Évolution des densités des niveaux d'énergie par les processus radiatifs

Nous présentons dans cette section comment évoluent les densités des niveaux d'énergie par les processus radiatifs.

Propriétés radiatives du plasma:

Les propriétés radiatives du plasma de la couche de choc sont caractérisées par le coefficient d'absorption κ_ν et la fonction source S_ν:

$$\kappa_\nu = \frac{h\nu}{4\pi}[N_L B_{LU} - N_U B_{UL}]\phi_\nu \tag{5.7}$$

$$S_\nu = \frac{N_U A_{UL}}{N_L B_{LU} - N_U B_{UL}} . \tag{5.8}$$

Ceci a été présenté au chapitre précédent lors du traitement du transfert radiatif. Nous limitons notre étude à une dimension d'espace. Nous supposons que la couche de choc est formée d'un ensemble de cellules homogènes sur lesquelles nous pouvons définir le coefficient d'absorption et la fonction source, connaissant la population des niveaux d'énergie. L'équation de transfert radiatif peut être résolue explicitement, et nous obtenons les relations 4.50 et 4.51 donnant les flux radiatifs à travers chaque interface entre les cellules. Connaissant les flux radiatifs aux interfaces de chaque cellule, nous pouvons définir quelle sera l'évolution de la population des niveaux d'énergie par les processus radiatifs.

Émission spontanée:

Le nombre de transitions par unité de volume et unité de temps pour le processus radiatif d'émission est proportionnel au nombre d'atomes sur le niveau électronique supérieur et à la probabilité de la transition (coefficient d'Einstein A_{ji}):

$$\text{Pour } j \rightarrow i \text{ (émission spontanée)} : \ A_{ji}[N_j]. \tag{5.9}$$

Absorption:

Le nombre de transitions induites par l'absorption de rayonnement est proportionnel au nombre d'atomes dans le niveau électronique inférieur, au rayonnement total incident (venant de toutes les directions et à toutes les fréquences dues à l'élargissement de la raie), et au coefficient d'Einstein B_{ij} d'absorption. Nous devons effectuer une intégration de l'intensité du rayonnement sur les angles solides, ainsi que sur l'ensemble des fréquences, c'est à dire sur le profil de raie. Le nombre de transitions s'écrit donc:

$$\text{Pour } i \rightarrow j \text{ (absorption)} : \ B_{ij}\overline{J_{ji}}[N_i] \tag{5.10}$$

avec

$$\begin{aligned}\overline{J_{ji}} &= \int_{4\pi} d\Omega \int d\nu \Phi_\nu I(\nu) \\ &= \int_{4\pi} d\Omega \int_{\nu_0-\frac{\Delta\nu_D}{2}}^{\nu_0+\frac{\Delta\nu_D}{2}} d\nu \frac{1}{\Delta\nu_D} I(\nu). \end{aligned} \tag{5.11}$$

I étant constante sur l'intervalle $[\nu_0 - \frac{\Delta\nu_D}{2},\ \nu_0 + \frac{\Delta\nu_D}{2}]$ (profil carré), et pour un modèle à une dimension d'espace, l'expression se simplifie et nous pouvons écrire:

$$\begin{aligned}\overline{J_{ji}} &= \int_{4\pi} d\Omega\ I \int_{\nu_0-\frac{\Delta\nu_D}{2}}^{\nu_0+\frac{\Delta\nu_D}{2}} d\nu \frac{1}{\Delta\nu_D} \\ &= \int_{4\pi} d\Omega\ I\ \Delta\nu_D \frac{1}{\Delta\nu_D} = \int_{4\pi} d\Omega\ I = f. \end{aligned} \tag{5.12}$$

f est le flux radiatif arrivant dans la cellule. Pour ne privilégier aucune direction au niveau des flux radiatifs, nous effectuons une moyenne sur les flux entrant et sortant de chaque cellule. En utilisant les notations de la figure 4.4 où $\vec{e}_j$ et $\vec{e}_{j-1}$ sont les vecteurs unitaires normaux aux interfaces positionnées en $j + \frac{1}{2}$ et $j - \frac{1}{2}$ respectivement, nous écrivons:

$$\vec{f}_j^+ = |f_j^+|\vec{e}_j,\ \vec{f}_j^- = -|f_j^-|\vec{e}_j,\ \vec{f}_{j-1}^+ = |f_{j-1}^+|\vec{e}_{j-1},\ \vec{f}_{j-1}^- = -|f_{j-1}^-|\vec{e}_{j-1},$$

et

$$f = \frac{1}{2}\left[\left(|f_{j-1}^+| - |f_{j-1}^-|\right) + \left(|f_j^+| - |f_j^-|\right)\right]. \tag{5.13}$$

Emission induite:

Le nombre de transitions engendrées par l'émission induite de rayonnement est proportionnel au nombre d'atomes dans le niveau électonique supérieur, au rayonnement total incident (comme pour l'absorption) et au coefficient d'Einstein B_{ji}:

$$\text{Pour } j \to i \text{ (émission induite)}: \quad B_{ji}\overline{J_{ji}}[N_j]. \tag{5.14}$$

Terme source radiatif P^α_{photon}:

La variation de densité d'un niveau électronique i produite par l'ensemble des processus lié-lié (absorption, émission, émission induite) par unité de volume et de temps correspondant au terme source radiatif P^α_{photon}, et s'écrit:

$$P^\alpha_{photon} = m_\alpha\{\sum_{k=2}^{n}[N_k]\left(A_{k1} + B_{k1}\overline{J_{k1}}\right) - [N_1]\sum_{k=2}^{n} B_{1k}\overline{J_{k1}}\},\ \alpha : \text{niveau } i = 1, \tag{5.15}$$

$$\begin{aligned}P^\alpha_{photon} &= m_\alpha\{\sum_{k=i+1}^{n}[N_k]\left(A_{ki} + B_{ki}\overline{J_{ki}}\right) + \sum_{j=1}^{i-1}[N_j]B_{ji}\overline{J_{ij}} \\ &- [N_i]\left[\sum_{j=1}^{i-1}\left(A_{ij} + B_{ij}\overline{J_{ij}}\right) - \sum_{k=i+1}^{n} B_{ik}\overline{J_{ki}}\right]\},\ \alpha : \text{niveaux } i \neq 1, n, \end{aligned} \tag{5.16}$$

$$P^{\alpha}_{photon} = m_{\alpha}\{\sum_{j=1}^{n-1}[N_n]B_{jn}\overline{J_{nj}} - [N_n]\sum_{j=1}^{i-1}\left(A_{nj} + B_{nj}\overline{J_{nj}}\right)\}, \quad \alpha : \text{niveau } i = n. \tag{5.17}$$

Recombinaison radiative:

Le niveau fondamental ($i = 1$) et les niveaux métastables ($i = 2,\ 3$) vont se peupler aussi par le processus de recombinaison radiative, et nous obtenons le nombre de recombinaisons radiatives par unité de volume et unité de temps:

$$\text{Pour } c \rightarrow i \ (i = 1,\ 2,\ 3) \text{ (recombinaison radiative)} : \ k_{ci}[N+][e^-]. \tag{5.18}$$

Ce terme collisionnel intervient dans le terme source collisionnel électronique $P^{e^-}_{coll}$ lorsque le rayonnement est pris en compte.

Étude des temps caractéristiques:

Comme nous l'avons fait pour les collisions électroniques, nous allons examiner, dans ce paragraphe, les temps caractéristiques de retour à l'équilibre des processus radiatifs. Nous analysons la relaxation vers l'équilibre uniquement en temps. Pour cela, étudions le système $\frac{d\mathbf{N}}{dt} = P^{\alpha}_{photon}$, que l'on peut récrire sous la forme:

$$\frac{d\mathbf{N}}{dt} = \mathbf{CN} \tag{5.19}$$

avec $\mathbf{N} = ([N_1], ..., [N_n])$. $\mathbf{C}$ est la matrice des coefficients (en s^{-1}) présents devant chaque terme de densité $[N_\alpha]$ dans les équations 5.15 à 5.17:

$$C = \begin{pmatrix} c_{11} & c_{12} & \dots & c_{1n} \\ c_{21} & \dots & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ \cdot & & & \\ c_{n1} & \dots & & c_{nn} \end{pmatrix}, \tag{5.20}$$

$$\frac{d[N_i]}{dt} = c_{i1}[N_1] + \dots + c_{in}[N_n]. \tag{5.21}$$

La matrice $\mathbf{C}$ représente le jacobien numérique du terme source radiatif P^{α}_{photon}.

Remarque: Pour le traitement implicite, le jacobien numérique donnée par la matrice $\mathbf{C}$ s'ajoute aux jacobiens numériques précédemment calculés pour les collisions entre particules lourdes, et les collisions électroniques.

Comme pour les collisions électroniques (section 3.1.3), les coefficients (en s^{-1}) de la matrice $\mathbf{C}$ vont nous renseigner sur les temps caractéristiques des différents processus

radiatifs. Le calcul des valeurs propres de **C** nous montre que les domaines de temps caractéristique des processus radiatifs et collisionnels se recouvrent. En effet, nous obtenons des valeurs de l'ordre de 10^{-8} s pour les processus radiatifs, à comparer avec les temps compris entre 10^{-9} et 10^{-7} s pour les processus collisionnels électroniques. Les termes $P_{coll}^{e^-\,\alpha}$ et P_{photon}^{α} doivent donc aussi être traités par un couplage complet.

L'équation 5.1 prend donc en compte un couplage complet entre les processus radiatifs et collisionnels, sans approximation d'équilibre. Chaque niveau d'énergie est considéré comme étant une espèce différente, dont l'évolution est conditionnée par le terme source $m_\alpha^+ = P_{coll}^{0\,\alpha} + \mathbf{P}_{\mathbf{coll}}^{\mathbf{e^-}\,\alpha} + \mathbf{P}_{\mathbf{photon}}^{\alpha}$.

Pression de radiation et énergie radiative

Si la température du gaz n'est pas trop élevée, et la densité pas trop faible, la densité d'énergie radiative et la pression de radiation sont négligeables en comparaison de l'énergie et de la pression du fluide dans un milieu optiquement épais.

Supposons, pour un milieu optiquement épais, l'équilibre avec une loi de Planck pour le rayonnement. La densité d'énergie radiative est donnée par $U_p = 4\sigma T^4/c$ (σ est la constante de Stephan-Boltzmann, c la vitesse de la lumière dans le vide, et T la température du gaz). Pour un gaz monoatomique, l'énergie translationnelle par unité de volume est $E = \frac{3}{2}nkT$ (n est le nombre d'atomes contenus dans l'unité de volume, k est la constante de Boltzmann et T la température). Si nous considérons donc une densité de 10^{19} cm^{-3}, les deux énergies s'égalisent pour une température de l'ordre de 700000 K. Nous voyons donc que la densité d'énergie radiative ne devient équivalente à la densité d'énergie du fluide qu'à de très fortes températures. Aux températures obtenues lors de la rentrée atmosphérique (quelques dizaines de milliers de degrés), la densité d'énergie radiative sera donc négligeable si un équilibre est considéré.

Pour les pressions, l'analyse précédente reste valable, celles-ci étant proportionnelles aux densités d'énergie. Comme pour l'énergie, la pression de radiation n'aura pas d'effet sur le fluide.

Comme nous l'avons précisé, ce raisonnement a été fait en supposant un milieu optiquement épais, pour lequel nous pouvons utiliser les lois de l'équilibre pour le rayonnement. Dans nos applications, où le milieu est en déséquilibre thermochimique, nous ne pouvons pas extrapoler ce résultat directement. Il serait nécessaire d'effectuer une analyse plus fine, afin de vérifier si, en effet, les densités et pressions radiatives restent négligeables. Néanmoins, dans une première approche, nous avons négligé ces termes dans les équations.

Par contre, bien que la densité d'énergie radiative et la pression de radiation soient considérés comme négligeables, le flux radiatif doit être pris en compte. Pour les conditions de rentrée atmosphérique considérées, il est comparable ou supérieur au flux d'énergie du

fluide.

Ainsi, il est important de considérer la contribution du flux radiatif dans l'équation d'énergie totale du mélange. Nous verrons dans la prochaine section, que son effet est important sur la structure du choc.

5.2 Résultats de calculs en déséquilibre thermochimique avec rayonnement

Nous présentons dans un premier temps, dans cette section, l'algorithme proposé afin de prendre en compte le couplage entre l'écoulement et le rayonnement.

Nous présentons ensuite les résultats de calculs de rentrée atmosphérique où l'écoulement est en déséquilibre thermochimique et le rayonnement pris en compte.

5.2.1 Algorithme de couplage

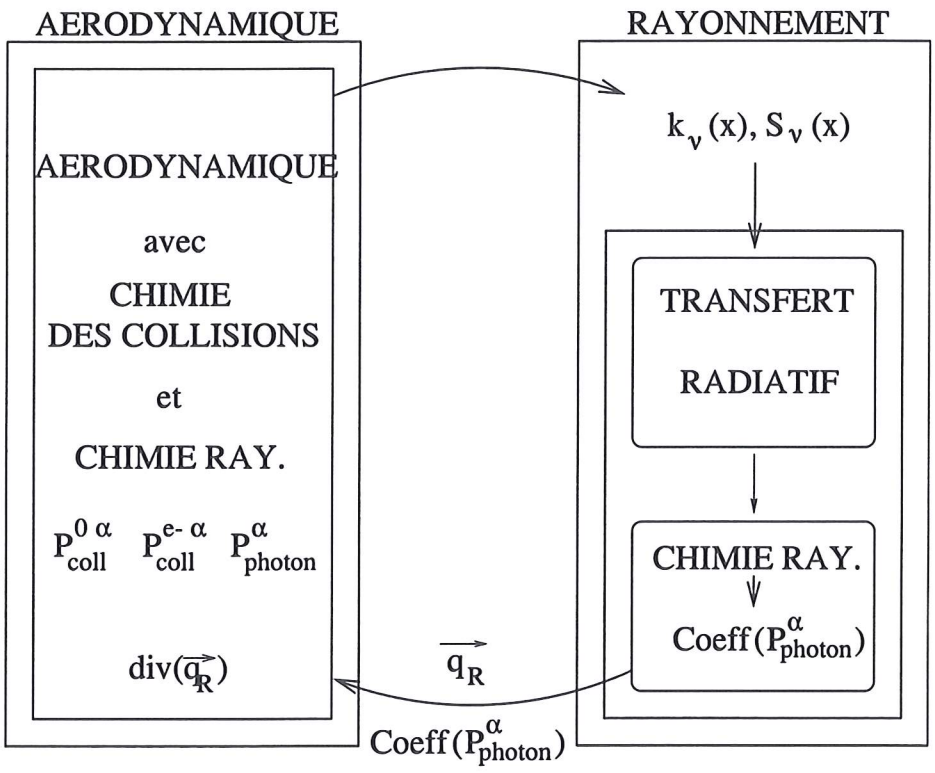

FIG. 5.1 – *Algorithme de couplage*

La figure 5.1 présente schématiquement l'algorithme proposé pour le traitement du couplage entre l'écoulement et le rayonnement.

Une comparaison des temps caractéristiques des différents processus collisionnels (collisions entre particules lourdes et collisions électroniques) a montré que ces processus doivent être traités de façon complètement couplée (section 3.1.3). Ils interviennent donc ensemble dans la phase notée "Aérodynamique" sur la figure 5.1. De la même façon, nous avons comparé les temps caractéristiques des processus collisionnels électroniques avec les

temps caractéristiques des processus radiatifs. Les domaines de ces temps caractéristiques se recouvrant, ces processus doivent être traités de façon complètement couplée et pris en compte dans la "phase aérodynamique".

Dans ce traitement, nous n'avons supposé aucune approximation d'équilibre, et restons dans un cadre général.

Le traitement du système d'équations aérodynamiques 5.1 à 5.4 par une méthode de volumes finis implicite permet alors de déterminer les densités des différentes espèces présentes dans l'écoulement.

En particulier, la présence du nouveau terme de collision $P_{coll}^{e^-\alpha}$ permet de prendre en compte les processus collisionnels électroniques qui vont engendrer l'excitation et la désexcitation des niveaux électroniques atomiques. Le peuplement des trois premiers niveaux électroniques par la recombinaison radiative est pris en compte dans ce terme collisionnel.

Le terme P_{photon}^{α} permet de prendre en compte tous les processus radiatifs, comme l'absorption, l'émission induite, et l'émission spontané de rayonnement.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 4, par la densité des niveaux d'énergie nous déterminons les propriétés radiatives du milieu, caractérisées par le coefficient d'absorption κ_ν et la fonction source S_ν. Ces propriétés sont calculées en chaque point de l'espace discrétisé. Nous entrons ici dans une phase notée "Rayonnement" sur la figure 5.1.

Connaissant ces propriétés radiatives, l'équation de transfert radiatif 5.5 est résolue séparément sur l'ensemble des cellules supposées homogènes de l'espace discrétisé. Nous obtenons ainsi les flux radiatifs aux interfaces de chaque cellule.

Les flux radiatifs permettent de déterminer le terme source radiatif P_{photon}^{α} comme nous l'avons présenté dans la section 5.1.2. Ce terme est pris en compte dans les équations de conservation de la masse des espèces 5.1 et traité de façon complètement couplée avec les termes sources $P_{coll}^{0\alpha}$ et $P_{coll}^{e^-\alpha}$.

Le terme source P_{photon}^{α} est implicité partiellement par rapport aux densités des niveaux électroniques de l'atome d'azote.

Le terme de divergence $div(\vec{q}_R)$ des flux radiatifs est traité explicitement dans l'équation sur l'énergie totale du mélange.

Les densités des espèces présentes dans la couche de choc et la structure de la couche de choc vont alors évoluer par les différents processus modélisés (collisions entre particules lourdes, collisions électroniques, émission et absorption de rayonnement, recombinaison radiative, transfert radiatif). Le couplage est complet.

5.2.2 Résultats de calculs en déséquilibre thermochimique avec rayonnement

Nous reprenons les caractéristiques de l'écoulement hypersonique présentées dans le tableau 3.1 de la section 3.2.

Dans une première étape, nous effectuons un calcul convergé de l'écoulement sans prendre en compte le rayonnement. Le calcul, présenté dans la section 3.2, tient compte des termes sources liés aux collisions avec les électrons (termes $P_{coll}^{e^-\alpha}$ et $S_{i-e}^{e^-}$). Le rayonnement est couplé au calcul de l'écoulement dans une deuxième étape. Lors de celle-ci interviennent les termes sources radiatifs P_{photon}^{α} et le terme de couplage radiatif en énergie $div(\vec{q}_R)$.

Les résultats de calculs avec couplage écoulement-rayonnement sont présentés sur les figures 5.2 à 5.11. Sur les figures 5.2, 5.3, 5.8 et 5.9, la colonne de gauche présente le calcul sans rayonnement, le calcul avec rayonnement étant présenté dans la colonne de droite.

Sur les figures 5.2.e et 5.2.f, l'axe des ordonnées de gauche est relatif à N^+ et l'axe des ordonnées de droite à NO^+.

Le premier calcul (figures 5.2 à figure 5.7) est effectué en considérant l'ion N^+ ainsi que les espèces N_2, O_2, NO, NO^+, N(niveaux 1 à 5), O et e^- (voir section 3.2). Ce calcul permet de prendre en compte le rayonnement du continuum dont la contribution aux flux de chaleur radiatifs est très importante. Un premier calcul a été effectué en considérant la paroi totalement réfléchissante ($F^+ = -F^-$ à la paroi), et dans un deuxième calcul, la paroi est considérée comme totalement absorbante ($F^+ = 0$).

Aux réactions 3.25 à 3.36 s'ajoutent les réactions correspondant aux processus radiatifs présentés dans la section 2.2 (rayonnement atomique, recombinaison radiative).

Le deuxième calcul est effectué en prenant en compte les espèces N_2, O_2, NO, NO^+, N(niveaux 1 à 5), O, e^- et l'ion N_2^+ (voir section 3.2). Ce calcul permet d'effectuer un test en présence de rayonnement moléculaire. Le calcul étant effectué raie par raie, nous considérons, pour ce test, un nombre de niveaux rotationnels de 15 afin de limiter le temps de calcul. La paroi est supposée totalement absorbante pour le rayonnement.

Aux réactions 3.25 à 3.35 et 3.37 s'ajoutent les processus radiatifs (rayonnement atomique et moléculaire) présentés dans les sections 2.2 et 2.4.

Le rayonnement moléculaire, correspond au premier système négatif, c'est à dire à la transition électronique $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$.

Calcul avec prise en compte de l'ion N^+:

Le spectre continu: Dans le premier calcul que nous présentons maintenant, le modèle du photon moyen est utilisé pour traiter le spectre continu. Le milieu est supposé optiquement mince pour le rayonnement du continuum.

En effet, déterminons le libre parcours moyen d'un photon du continuum. La section efficace de photoionisation à partir du niveau fondamental, est de l'ordre de $5.8 \times 10^{-18}\ cm^2$, en considérant l'absorption d'un photon provenant de la recombinaison radiative sur le fondamental, pour un paramètre $\tilde{T}_e = 15000\ K$. Le nombre d'atomes dans le niveau fondamental, dans la zone de recombinaison radiative, étant de l'ordre de $10^{20}\ m^{-3}$, le coefficient d'absorption du photon moyen est de $5.8 \times 10^{-4}\ cm^{-1}$, le libre parcours moyen est donc de l'ordre de 17 m. Le choc étant à une distance de 6 cm de la paroi au maximum, les photons du continuum ne pourront être absorbé dans la couche de choc dont ils s'échapperont. Au delà du choc, les espèces atomiques n'étant plus présentes, le photon ne sera pas absorbé. Ce cas est très favorable en comparaison du problème des chocs circumstellaires dans l'atmosphère d'hydrogène des étoiles évoluées [3]. En effet, si l'on considère que l'absorption du continuum est négligeable devant le front de choc, le milieu devant le choc reste "non perturbé", sans la présence d'un précurseur radiatif, qui, autrement, est une nouvelle source de couplage auto-cohérent entre les différentes zones perturbées par le choc.

Déplacement du choc: Ce rayonnement qui s'échappe, est une source importante de refroidissement de la couche de choc. Dès que le rayonnement est pris en compte, la température à l'arrière du choc commence à chuter, et le choc commence à se déplacer vers la paroi. Initialement à une distance de 6 cm de la paroi, le choc se stabilise à environ 5 cm de celle-ci. Le déplacement du choc apparait nettement sur les figures 5.2.a et 5.2.b représentant les profils de vitesse. Ceci montre bien l'importance de l'effet du rayonnement sur la structure de la couche de choc dont l'épaisseur a diminuée de 18 %.

Les courbes de température sont représentées sur les figures 5.2.c et 5.2.d. Nous retrouvons le déplacement du choc. La température décroît un peu plus rapidement entre le choc et la paroi.

Courbes de fraction massique: Sur les figures 5.2.e à 5.3.f sont donnés les profils de fraction massique des différentes espèces.

Les figures 5.2.e et 5.2.f indiquent un fort taux d'ionisation. L'ion N^+ domine la partie centrale de la couche de choc. À partir des premiers électrons créés lors de la formation de l'ion NO^+, un processus de cascade se met en place, et le processus d'ionisation de l'atome d'azote s'accélère dans cette zone.

En l'absence de rayonnement, le niveau électronique fondamental, et les niveaux métastables se dépeuplent par les processus d'excitation électronique des niveaux radiatifs (4 et 5) et d'ionisation par collision avec les électrons (figures 5.3.a, 5.3.b, 5.3.c, et 5.3.d). L'ionisation est dans ce cas un processus dominant. En effet, juste à l'arrière du choc, l'atome d'azote dans son niveau électronique fondamental, est créé par dissociation de la molécule N_2 (figure 5.3.a). Simultanément se crée la molécule NO et l'ion NO^+ qui engendre les premiers électrons du plasma (nous rappelons que l'ion NO^+ est créé à partir

de l'atome d'azote dans son niveau fondamental, et l'atome d'oxygène). Ces électrons vont permettre l'excitation électronique de l'atome d'azote sur ses niveaux métastables, puis sur ses niveaux radiatifs (figures 5.3.c, 5.3.d, 5.3.e, et 5.3.f).

La croissance de la fraction massique des électrons et donc de la fraction massique de l'atome d'azote sur ses trois premiers niveaux électroniques, est accompagnée de la formation de l'ion N^+. Le processus s'accélère au fur et à mesure que croît la fraction massique des électrons. L'ionisation de l'azote entraîne alors la décroissance de la population du niveau fondamental et des niveaux métastables (figures 5.3.a, 5.3.b, 5.3.c, et 5.3.d). Ce processus diminue ainsi la fraction massique de l'ion NO^+ (figures 5.3.a et 5.3.b) et la population des niveaux radiatifs (figures 5.3.e et 5.3.f), au profit de l'ion N^+, qui domine alors la zone centrale de la couche de choc (figures 5.2.e et 5.2.f). Ce n'est que lorsque la température du gaz d'électron diminue (vers la paroi) (voir figures 5.2.a et 5.2.b) que le processus d'ionisation de l'atome d'azote ralentit, permettant ainsi la recombinaison à trois corps des électrons vers le fondamental et les métastables. L'ion NO^+ peut de nouveau être formé, et les niveaux radiatifs être de nouveau excités.

En présence de rayonnement, la recombinaison radiative permet de compenser, en partie, la diminution de la fraction massique du niveau fondamental et des métastables due à la formation de l'ion N^+. Les niveaux radiatifs peuvent donc être de nouveau peuplés par les collisions avec les électrons et l'absorption de rayonnement, mais ils vont se désexciter radiativement. La recombinaison radiative favorise aussi la création de l'ion NO^+ en maintenant la population du niveau fondamental à un niveau plus élevé (figure 5.2.f).

Flux radiatifs: Les profils de flux radiatifs sont présentés sur les figures 5.4 et 5.5 dans le cas où la paroi est totalement réfléchissante. Sur la figure 5.6 sont représentés les flux dans le cas où la paroi est totalement absorbante. Le flux F^+ représente le flux partant de la paroi et se dirigeant vers le choc. Le flux F^- est le flux dans la direction opposée.

Sur les figures 5.4 et 5.6 sont représentés les flux radiatifs provenant à la fois de la contribution du rayonnement de raies atomiques et du continuum. La figure 5.5 présente simplement la contribution des raies atomiques.

En comparant les figures 5.4 et 5.5, nous constatons que les flux sont dominés par le rayonnement du continuum, ce qui est normal, étant donné le fort taux d'ionisation qui engendre un nombre important de recombinaisons radiatives. À la paroi, le flux total incident est de l'ordre 22 MW/m^2 pour les deux conditions sur les flux radiatifs pariétaux.

Nous voyons (figure 5.4 et 5.6) qu'une importante quantité d'énergie s'échappe de la couche de choc par l'intermédiaire du rayonnement (de l'ordre de 43 MW/m^2 lorsque l'on considère une paroi totalement réfléchissante et de l'ordre de 22 MW/m^2 lorsque l'on considère une paroi totalement absorbante). Cela provoque un refroidissement de la couche de choc.

Comme nous pouvons le constater sur la figure 5.5, le rayonnement de raies atomiques reste confiné dans la couche de choc. Seul une faible quantité de rayonnement s'échappe (environ 4.5 kW/m^2).

Dans le cas où la paroi est totalement absorbante, le flux de chaleur non radiatif est de l'ordre de 4 MW/m^2, tandis que le flux radiatif est d'environ 22 MW/m^2. Le flux de chaleur pariétal est donc dominé par la composante radiative.

Comparaison avec un équilibre de Boltzmann: La figure 5.7 compare les densités des niveaux d'énergie (niveaux métastables et niveaux radiatifs) provenant du calcul en déséquilibre, avec les densités calculées en supposant une distribution de Boltzmann.

Nous voyons, en particulier pour les niveaux radiatifs subissant à la fois les processus radiatifs et collisionnels, qu'une approximation d'équilibre n'est pas valide. Les lois définissant l'équilibre (Boltzmann, Saha, Planck,...) ne peuvent pas être utilisées pour ces gammes de vitesses. Dans nos calculs, nous avons developpé une méthode qui n'utilise aucune approximation d'équilibre. Nous restons dans le cas le plus général. Si l'écoulement est en déséquilibre avec un fort couplage écoulement-rayonnement, comme dans le calcul présenté, la structure de la couche de choc dépendra fortement du rayonnement, et les densités des niveaux d'énergie électroniques des espèces atomiques s'éloigneront des densités données par une distribution de Boltzmann.

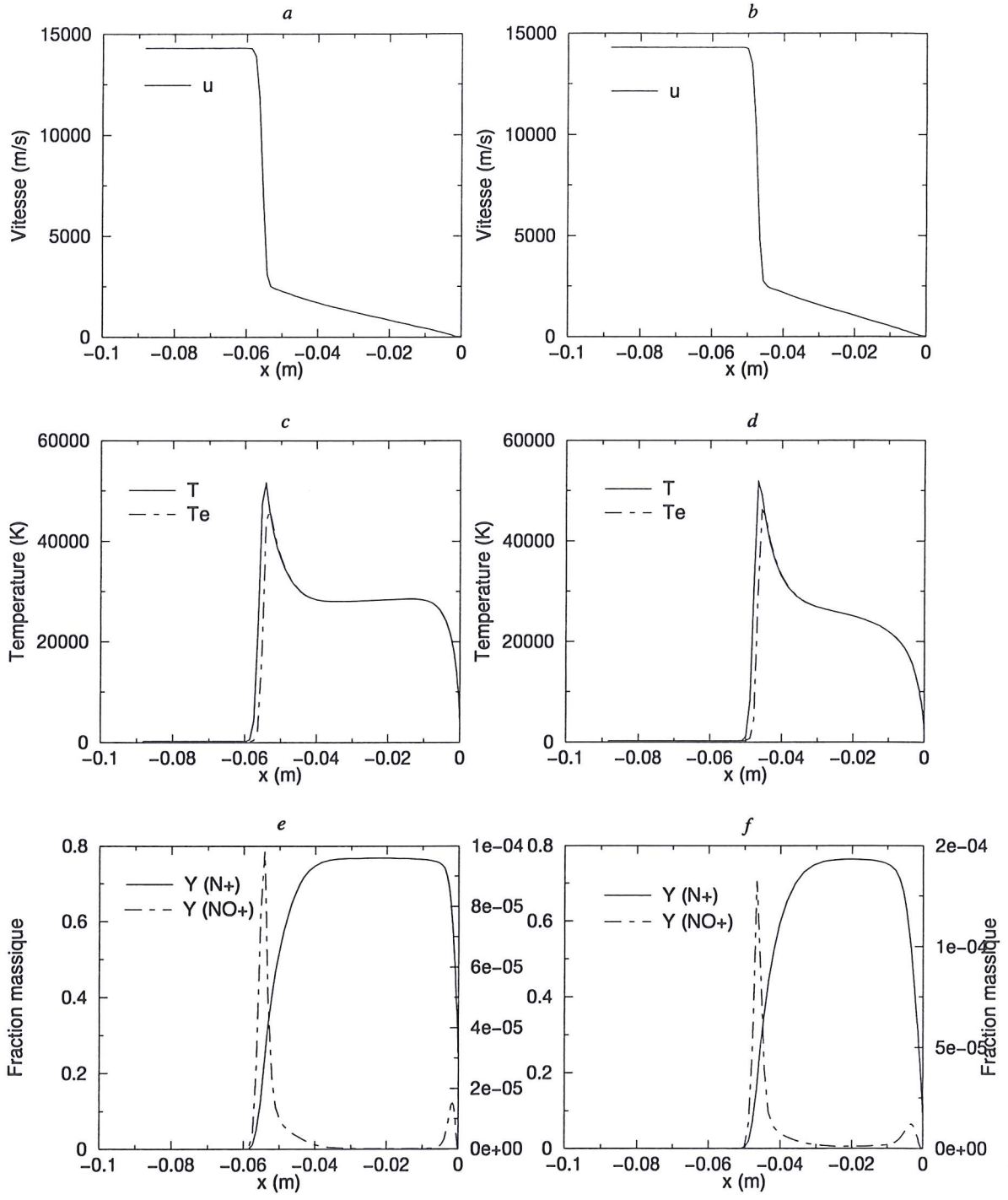

FIG. 5.2 – *Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement avec paroi totalement réfléchissante (figures b,d,f):*
Profils de vitesse (a,b), de température (c,d), de fraction massique (e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+)

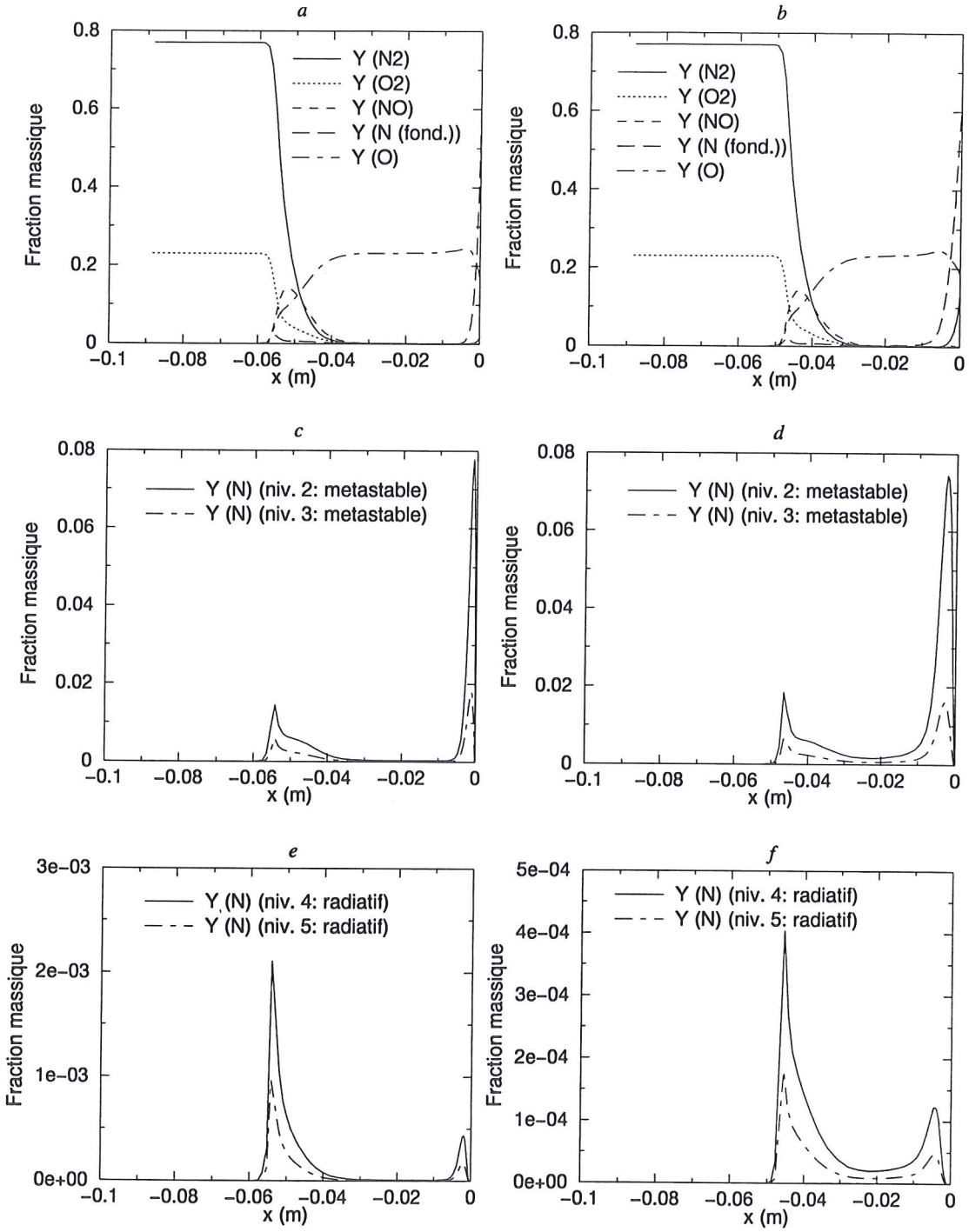

FIG. 5.3 – *Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement avec paroi totalement réfléchissante (figures b,d,f):*
Profils de fraction massique (a,b,c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+)

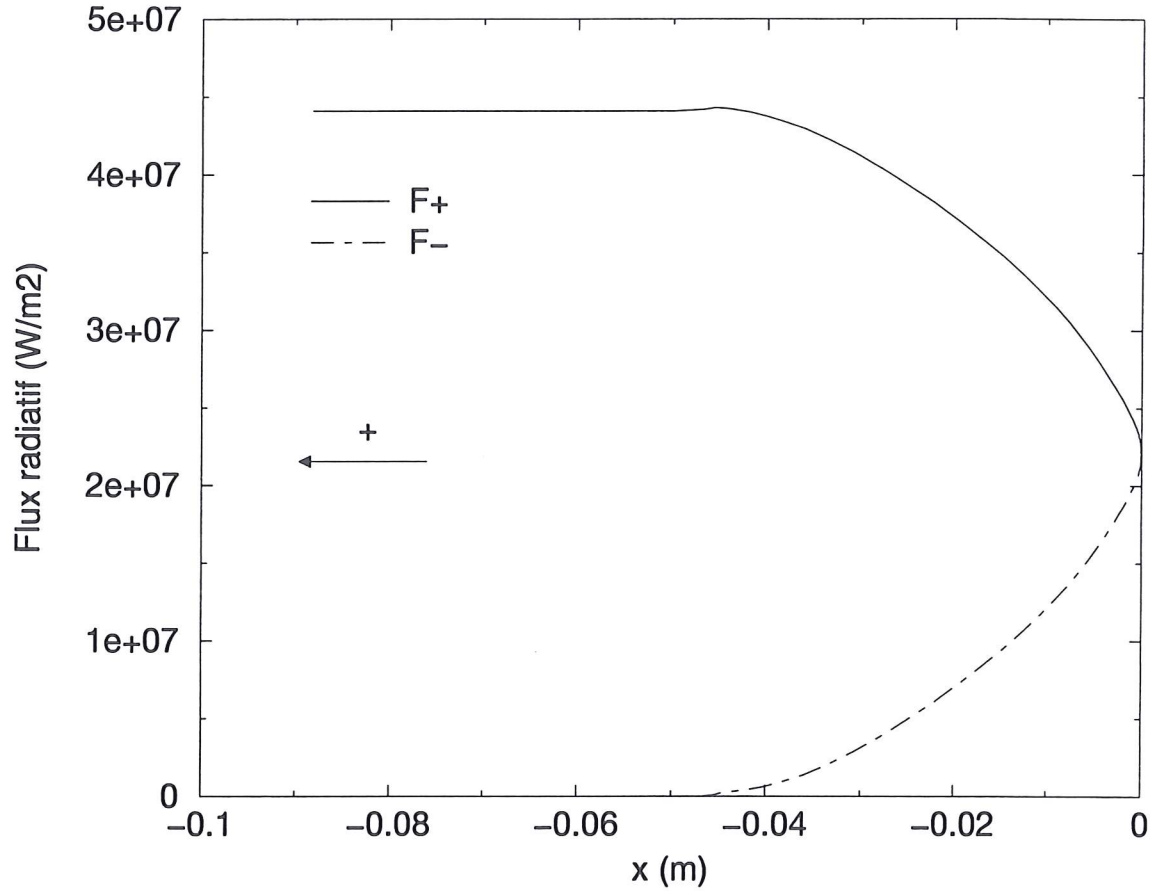

FIG. 5.4 – *Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques et du continuum) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) avec paroi totalement réfléchissante*

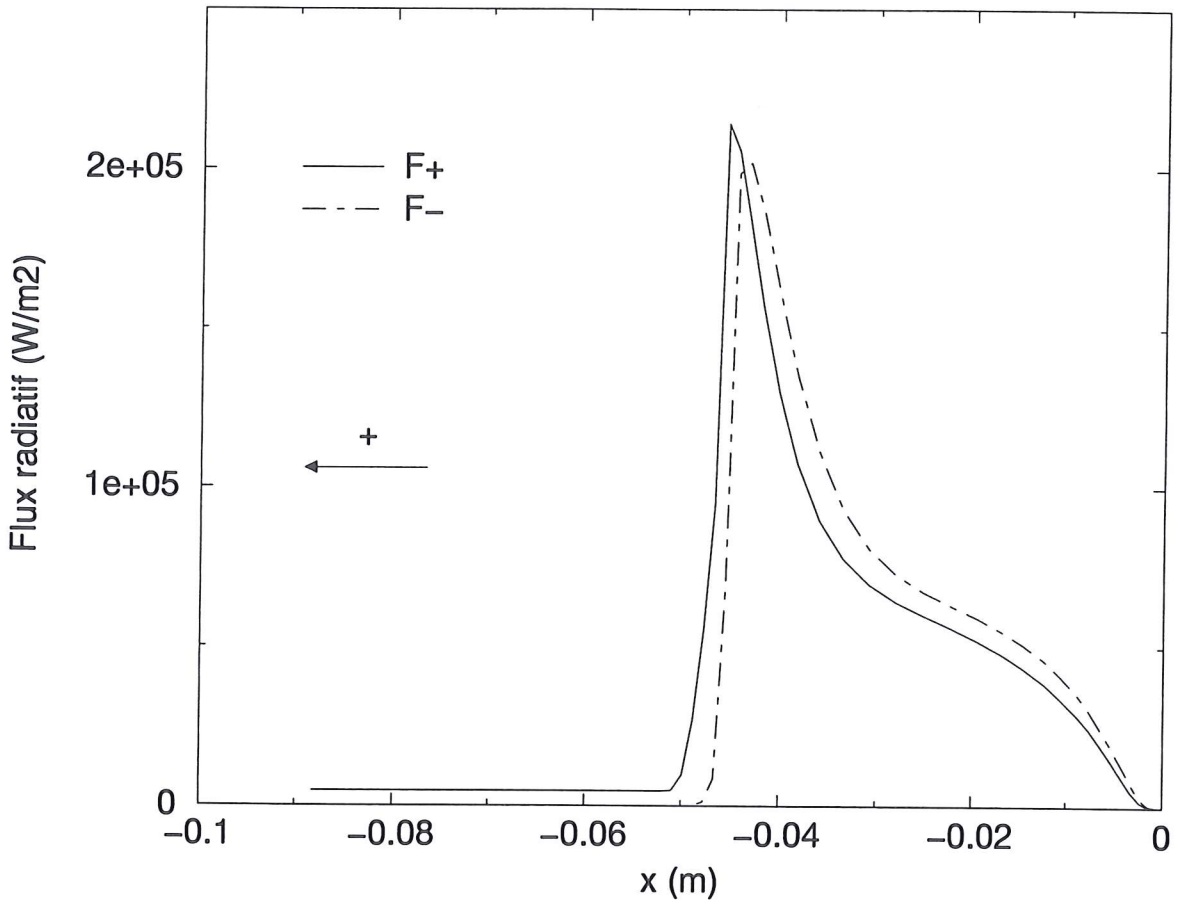

FIG. 5.5 – *Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) avec paroi totalement réfléchissante*

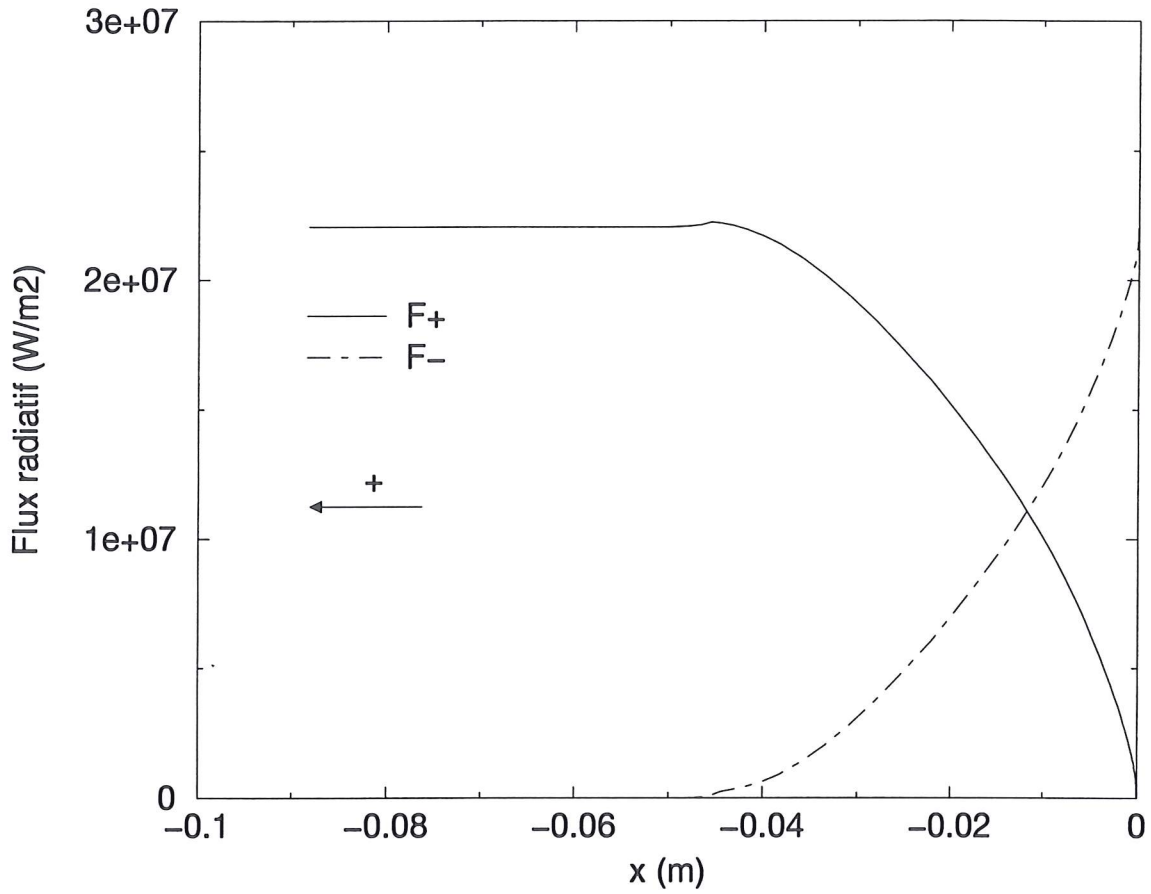

FIG. 5.6 – *Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques et du continuum) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N^+) avec paroi totalement absorbante*

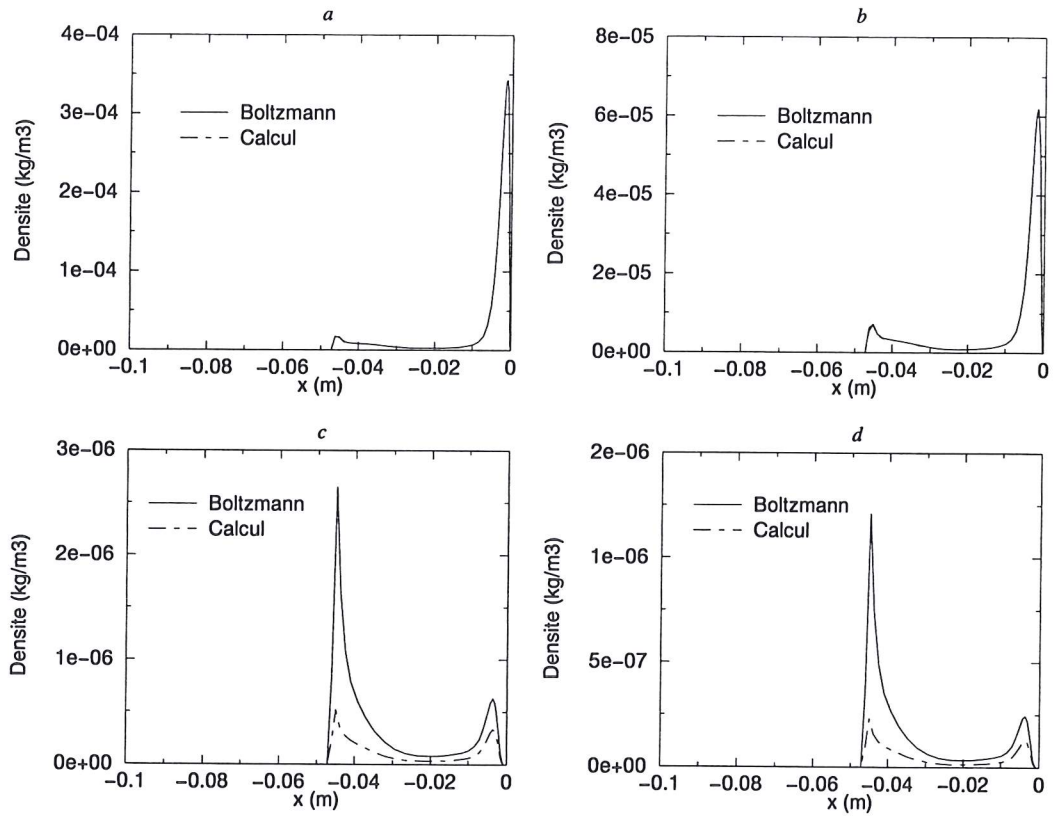

FIG. 5.7 – *Densité des niveaux d'énergie (niveaux métastables en a et b, niveaux radiatifs en c et d): comparaison entre l'équilibre de Boltzmann et le calcul hors équilibre (cas avec N^+)*

Calcul avec prise en compte de l'ion N_2^+:

Déplacement du choc: Les figures 5.8 à 5.11 présentent le calcul dans lequel l'ion N_2^+ est pris en compte.

Le rayonnement est cette fois-ci un rayonnement moléculaire, déterminé à partir du spectre calculé du premier système négatif de la molécule N_2^+ (transition $B^2\Sigma_u^+ \rightarrow X^2\Sigma_g^+$). C'est un calcul raie par raie. La densité dans les niveaux d'énergie électronique moléculaires est supposée à l'équilibre de Boltzmann.

Nous retrouvons sur les figures 5.8.a et 5.8.b, le déplacement du choc. Le rayonnement et le taux d'ionisation étant plus faibles que lors du calcul avec N^+, on constate que le déplacement du choc est moins important. Ce résultat n'est pas lié à la condition de réflexion du flux radiatif à la paroi, un calcul avec N^+ ayant été effectué pour le même type de condition (paroi totalement absorbante pour le rayonnement).

La position du choc passe de 5.7 *cm* à environ 5 *cm* de la paroi, soit une diminution de l'ordre de 13 % de la distance choc-paroi. Les figures 5.8.c et 5.8.d représentent les profils de température.

Courbes de fraction massique: Sur les figures 5.8.a à 5.9.f sont représentées les fractions massiques des différentes espèces présentes dans la couche de choc. Dans ce cas de calcul, l'ionisation est beaucoup moins importante que dans le calcul précédent (figures 5.8.e et 5.8.f). Le taux d'ionisation est de l'ordre de 7%.

Lorsque l'atome d'azote commence à être formé par la dissociation de la molécule N_2 (figures 5.9.a et 5.9.b), les électrons provenant de la créaction de NO^+ et N_2^+ vont permettre de peupler les niveaux électroniques métastables puis les niveaux radiatifs (figures 5.9.c, 5.9.d, 5.9.e, 5.9.f). Le taux d'ionisation restant constant dans la zone centrale de la couche de choc, les fractions massiques des niveaux électroniques le sont également. Près de la paroi, la température du gaz d'électrons chute (figures 5.8.c et 5.8.d), et les électrons n'ont plus l'énergie nécessaire au maintient de la population des niveaux électroniques. La fraction massique du niveau fondamental augmente de nouveau près de la paroi (figures 5.9.a et 5.9.b).

Lorsque le rayonnement est pris en compte, le niveau fondamental est peuplé par les processus d'émission de rayonnement atomique faisant passer l'atome d'un niveau radiatif vers le fondamental.

Les niveaux métastables sont peuplés par les collisions électroniques produisant des excitations électroniques à partir du fondamental, et par quenching électronique à partir des niveaux radiatifs. Ils sont dépeuplés par quenching électronique vers le niveau fondamental, et par l'absorption de rayonnement créant des transitions vers les niveaux radiatifs dont la fraction massique diminue par l'intermédiaire des transitions radiatives.

Flux radiatifs: Le flux radiatif est représenté sur la figure 5.10. On suppose que la paroi absorbe totalement le rayonnement incident. Ce calcul a permis de tester, sur une application, le calcul du spectre moléculaire. Afin de réduire le temps de calcul, il sera

nécessaire, par la suite, de développer un modèle de bandes, permettant de limiter le nombre de raies moléculaires.

Dans ce test, le flux radiatif incident à la paroi est de l'ordre de 17 MW/m^2, tandis que le flux de chaleur non radiatif est de l'ordre de 10 MW/m^2. La composante radiative du flux incident à la paroi est de nouveau dominante. Le flux radiatif s'échappant de la couche est de l'ordre de 17 MW/m^2.

Comparaison avec un équilibre de Boltzmann: Sur la figure 5.11 nous comparons les densités des niveaux électroniques obtenues à celle déterminées par une loi de Boltzmann. Comme dans le cas précédent, l'écart à l'équilibre est très important, en particulier pour les niveaux électroniques.

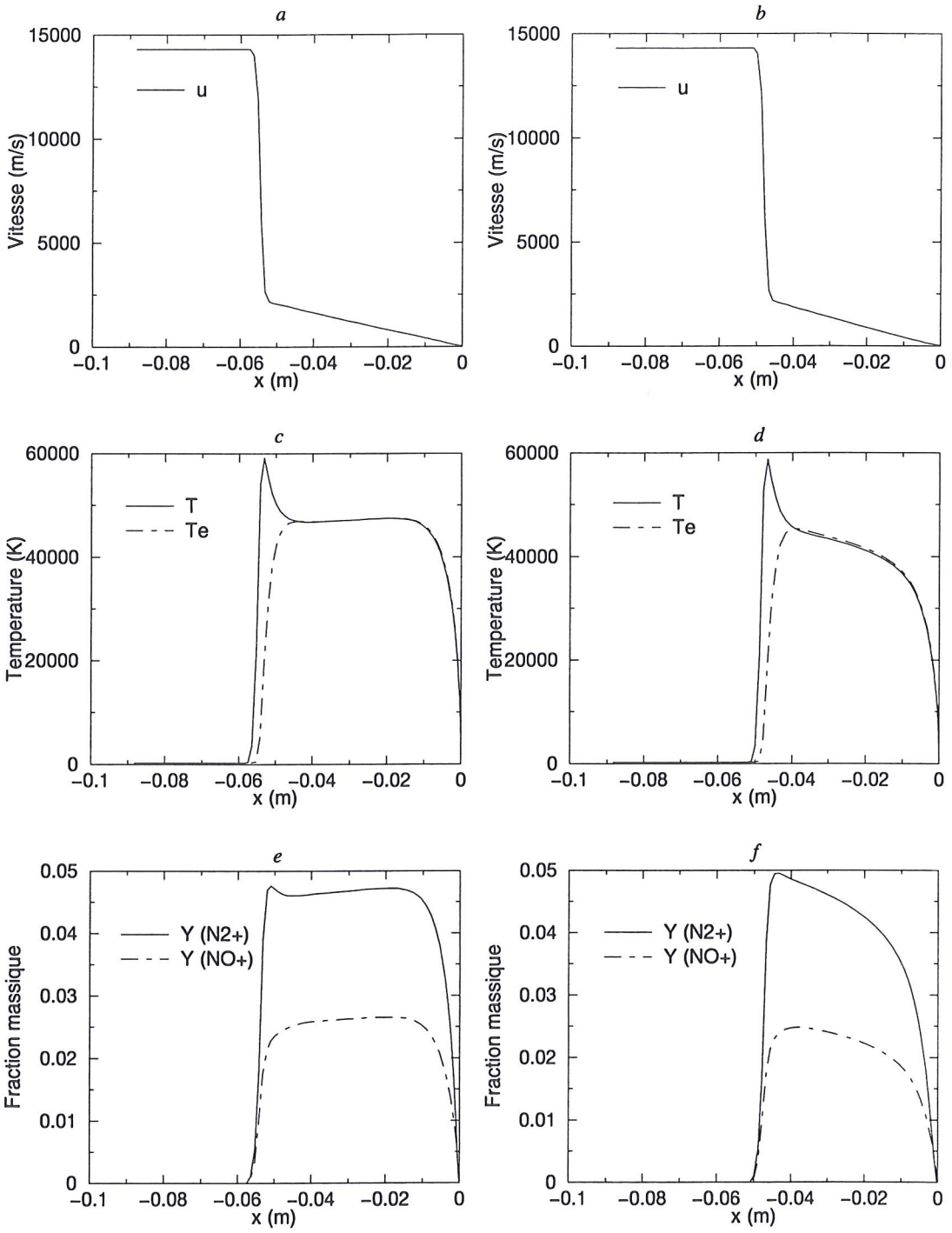

FIG. 5.8 – *Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement (figures b,d,f):*
Profils de vitesse (a,b), de température (c,d), de fraction massique (e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N_2^+)

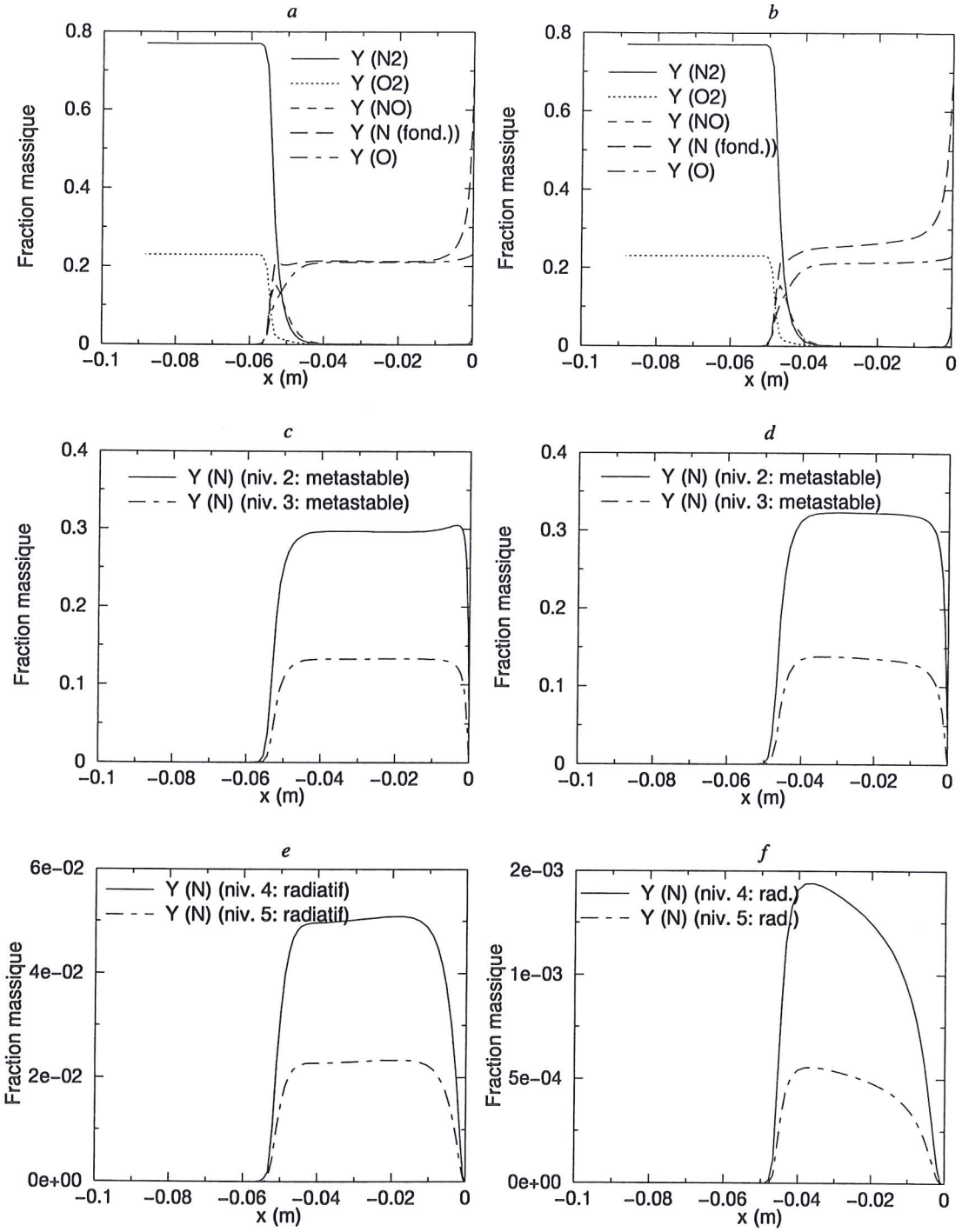

FIG. 5.9 – *Calcul en déséquilibre thermochimique sans rayonnement (figures a,c,e) et avec rayonnement (figures b,d,f):*
Profils de fraction massique (a,b,c,d,e,f) le long de la ligne d'arrêt (cas avec N_2^+*)*

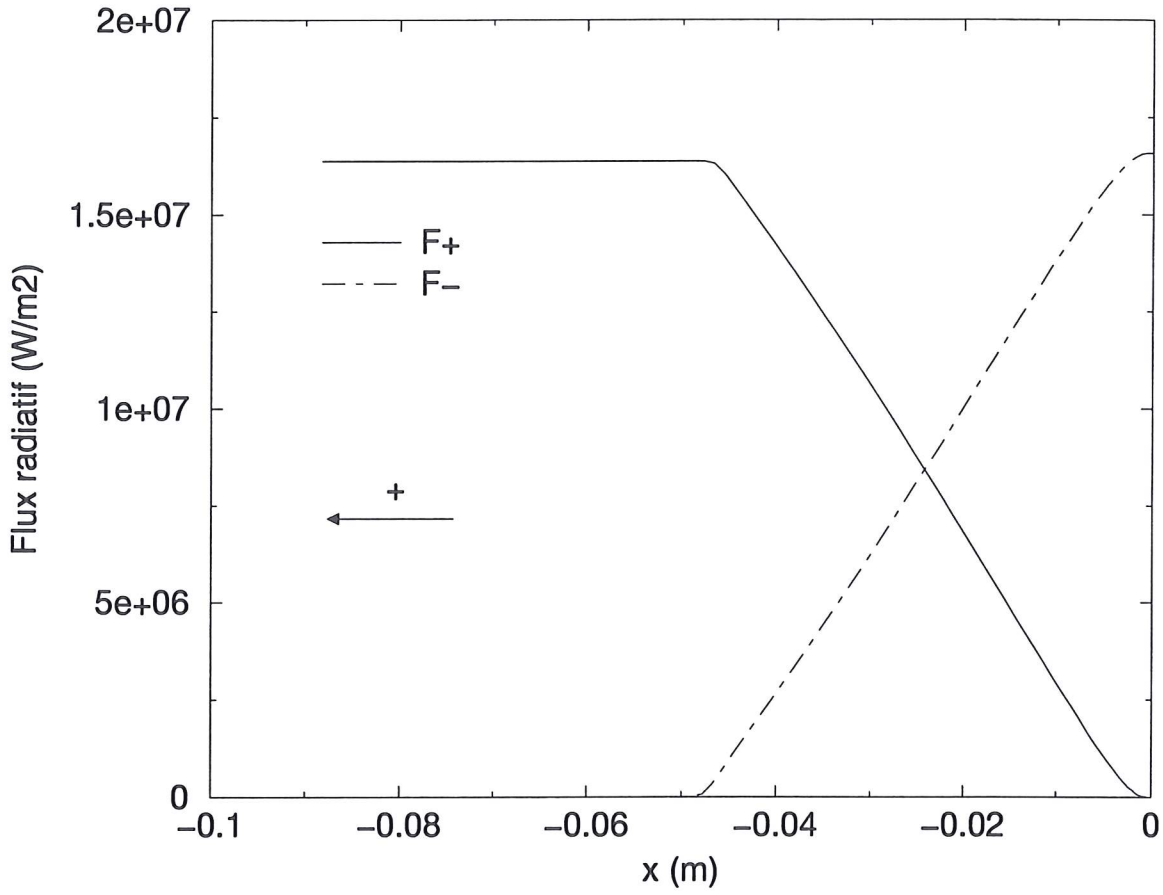

FIG. 5.10 – *Calcul en déséquilibre thermochimique avec rayonnement: Flux radiatifs (contribution des raies atomiques et du continuum) le long de la ligne d'arrêt (cas avec* N_2^+*)*

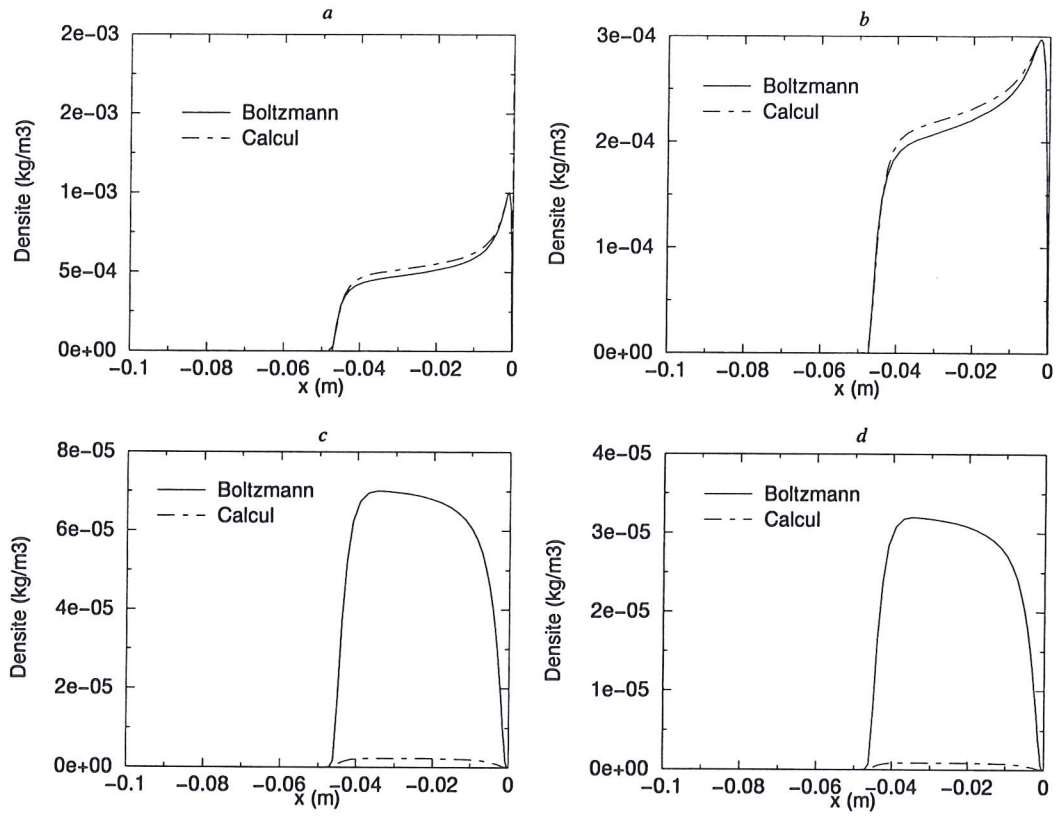

FIG. 5.11 – *Densité des niveaux d'énergie (niveaux métastables en a et b, niveaux radiatifs en c et d): comparaison entre l'équilibre de Boltzmann et le calcul hors équilibre (cas avec* N_2^+*)*

Conclusion

Cette étude portait sur la modélisation d'un mélange de gaz ionisé en déséquilibre thermochimique avec interaction écoulement-rayonnement. Une application immédiate au problème de rentrée atmosphérique des sondes spatiales dans les atmosphères planétaires a été effectuée en vue d'une application ultérieure à l'étude de la perte de masse dans les enveloppes circumstellaires d'étoiles évoluées.

Pour les écoulements rencontrés lors des rentrées atmosphériques terrestres des sondes spatiales, les vitesses peuvent atteindre 15 km/s et le nombre de Mach 45. Des phénomènes d'ondes de choc radiatives tout à fait comparables sont rencontrés en physique des enveloppes circumstellaires d'étoiles évoluées ou encore dans les interactions de vents stellaires dans les étoiles binaires (la perte de masse de ces étoiles est conditionnée par ces phénomènes de chocs hypersoniques).

Pour des vitesses faibles, une approche découplée du problème peut être utilisée (comme par exemple dans le cas des chocs se propageant dans le milieu interstellaire). L'écoulement en déséquilibre thermochimique étant connu, le rayonnement peut être traité séparément. Il n'y a pas de terme d'interaction entre l'écoulement et le rayonnement dans le système d'équations dynamiques et thermodynamiques. Lorsque le couplage devient plus fort, un premier pas vers une amélioration sensible de la solution de ces problèmes consiste en une approche couplée dans laquelle les collisions électroniques sont traitées indépendamment de la phase aérodynamique. Un quasi équilibre existe entre les processus collisionnels électroniques et les processus radiatifs (approximation Q.S.S. pour Quasi Steady State). Le couplage n'intervient *in fine* que par le terme de flux de chaleur radiatif.

Pour certaines applications de rentrées atmosphériques, nous avons montré la nécessité d'aller plus loin. En effet, une comparaison des temps caractéristiques entre les processus physico-chimiques collisionnels des particules lourdes et les processus collisionnels électroniques d'une part, et entre les processus collisionnels électroniques et les processus radiatifs d'autre part, a bien mis en évidence que ces processus doivent être traités de façon complètement couplée et couplés à l'aérodynamique et à la thermodynamique. C'est l'approche que nous avons développé dans notre étude.

Pour procéder au couplage, et afin de rester dans un cadre général, chaque niveau électronique atomique a été considéré comme une espèce différente. Le système devient alors plus complexe, car il faut considérer autant d'équations de continuité que de niveaux d'énergie électroniques considérés.

De plus, un terme source supplémentaire intervient dans l'équation sur l'énergie des

électrons afin de prendre en compte les échanges d'énergie translationnelle-électronique lors des collisions permettant l'excitation ou le *quenching* d'un atome.

Pour les applications aérospatiales et astrophysiques, les flux de chaleur sont même dominés par les flux radiatifs. Donc, lorsque les vitesses sont très élevées (de l'ordre de 15 km/s pour les rentrées atmosphériques), le couplage écoulement-rayonnement est fondamental. Une approche incluant un couplage fort s'avère indispensable.

Le transfert radiatif est effectué en considérant chaque cellule comme un milieu homogène, et en approchant le profil de raie par un profil carré Doppler. L'approximation du photon moyen transposée des problèmes circumstellaires au calcul de rentrée atmosphérique, permet de traiter le rayonnement du continuum en limitant le nombre de raies, mais en conservant bien l'énergie transportée par le rayonnement. Le fort taux d'ionisation dans le cas de calcul avec N^+ entraînent un important taux de recombinaisons radiatives. Ainsi, dans ce cas, le flux radiatif est dominé par la composante provenant du continuum.

Nous avons mis en évidence un certain nombre de problèmes difficiles concernant la modélisation physique. En effet, dans le plasma de la couche de choc, en déséquilibre thermochimique, ont lieu de nombreux processus physico-chimiques qu'il est nécessaire de modéliser de façon détaillée. En particulier, la prise en compte du rayonnement nécessite de déterminer la population des niveaux électroniques, qui, en se désexcitant, vont produire le rayonnement. Les électrons sont très efficaces dans les processus d'excitation lors des collisions électroniques avec les particules lourdes (atomes et molécules). Mais ce sont essentiellement des électrons dont l'énergie est proche du seuil d'excitation qui vont permettre la transition. C'est une zone dans laquelle les données concernant les taux de réactions sont peu nombreuses et assez éparses dans la littérature, et dans laquelle il faudra développer théorie et mesures expérimentales dans l'avenir.

Nous avons préalablement effectué une synthèse et une comparaison des modèles existants. Le modèle physique retenu pour le traitement des processus physico-chimiques à considérer dans la couche de choc prend en compte le caractère distinct des niveaux métastables par rapport aux niveaux radiatifs. Cette distinction est importante car les premiers niveaux radiatifs atomiques dans l'azote et l'oxygène nécessitent une importante quantité d'énergie pour être peuplés. Les niveaux métastables de longue durée de vie servent de réservoir d'énergie. Cela permet de peupler les niveaux radiatifs par collisions avec des électrons de plus faible énergie.

L'approche que nous avons développée pour calculer les taux de recombinaison radiative a permis de prendre en compte le rayonnement du continuum dont la contribution aux flux de chaleur s'est révélée fondamentale.

Ces différents processus physico-chimiques doivent être couplés au système d'équations permettant le calcul de l'écoulement.

La méthode développée a ensuite été appliquée au calcul de l'écoulement autour d'un corps de rentrée, la sonde Rosetta.

La présence de l'ion N^+ joue un rôle significatif: l'ionisation est très forte à cause du

processus d'ionisation par collision électronique. Ce processus est alors accompagné par la recombinaison radiative engendrant un important rayonnement continu. Les flux de chaleur incidents à la paroi sont dominés par la contribution du rayonnement provenant du continuum.

Ceci entraîne une conséquence majeure: une grande quantité d'énergie radiative s'échappe alors de la couche de choc. Le choc se déplace vers la paroi de façon significative, entraînant une diminution de la taille de la couche de choc de l'ordre de 18 %.

Pour un taux d'ionisation et un rayonnement plus faible (calcul avec l'ion N_2^+), le déplacement du choc est moins important. La taille de la couche de choc diminue d'environ 13 %. Ce résultat n'est pas lié à la condition de reflexion du flux radiatif à la paroi.

Le flux radiatif incident à la paroi domine le flux de chaleur non radiatif, ce qui confirme bien que le couplage écoulement-rayonnement est fondamental.

Un autre résultat important résulte de la comparaison des densités des niveaux d'énergie électroniques calculés et avec une distribution de Boltzmann: la distribution de la population dans les niveaux électroniques s'éloigne très significativement de l'équilibre.

Nous sommes donc en présence d'un écoulement en déséquilibre thermochimique, où tous les termes caractérisant les processus physico-chimiques (collisions, rayonnement,...) sont traités par un couplage complet, et dans lequel le rayonnement domine les flux de chaleurs, entraînant une modification de la structure de la couche de choc.

Le couplage avec le rayonnement intervient aussi par le terme de divergence du flux radiatif.

Ce terme, dans l'équation de l'énergie, a été traité de façon explicite. Du fait que le rayonnement est un processus non local, l'implicitation de ce terme est inenvisageable dans un contexte général. En effet, le rayonnement traversant une cellule dépend du rayonnement provenant de toutes les cellules du maillage. Le phénomène ne peut être considéré comme local que pour les zones où le milieux est supposé optiquement épais. Dans ce cas, il peut être intéressant d'envisager une implicitation partielle du terme radiatif.

Les différents processus physico-chimiques doivent être couplés au système d'équations permettant le calcul de l'écoulement. Nous avons montré que les processus collisionnels électroniques et les processus collisionnels entre les particules lourdes ont des temps caractéristiques qui se recouvrent. Il en est de même entre les processus radiatifs et les processus collisionnels électroniques. Ces termes ont été traités par un couplage complet.

Pour procéder au couplage de façon générale, chaque niveau électronique atomique a été considéré comme une espèce différente. Le système devient alors plus complexe, car il faut considérer autant d'équations de continuité supplémentaires que de niveaux d'énergie électroniques considérés. De plus, un nouveau terme source intervient dans l'équation sur l'énergie des électrons afin de prendre en compte les échanges d'énergie translationnelle-électronique lors des collisions permettant l'excitation ou le *quenching* d'un atome.

Ceci entraîne le développement d'une nouvelle forme de thermodynamique non linéaire, dans laquelle certaines phases sont "gelées" et d'autres en évolution. Autrement

dit, des sous-systèmes sont en équilibre partiel, local ou non, alors que d'autres évoluent. La solution de tels problèmes est potentiellement utile dans de nombreux cas astrophysiques.

Une comparaison entre notre approche et l'approche basée sur l'approximation Q.S.S. serait intéressante pour évaluer l'influence du modèle sur les différents paramètres.

Il serait aussi intéressant d'analyser la possibilité de découper la couche de choc. Dans certaines zones, l'approximation Q.S.S. pourrait être utilisée, alors que d'autres zones devraient être traitées en déséquilibre [72].

Une étude expérimentale de la détermination de taux de réactions, et une analyse par diagnostic laser de la cinétique chimique d'un mélange N_2/O_2, notamment concernant les échanges d'énergie au niveau moléculaire (peuplement des niveaux électroniques moléculaires) permettrait de confronter nos résultats avec des observations.

Finalement, de même que le concept du photon moyen, développé dans le cadre astrophysique pour la modélisation des continus de Lyman et Balmer (recombinaison radiative vers le niveau fondamental et le premier niveau excité de l'atome d'hydrogène), a permis ici de traiter le continu à travers l'ion N^+, la fertilisation croisée peut être poursuivie à partir de ces résultats vers l'astrophysique. En effet, nous retrouvons dans les enveloppes circumstellaires d'étoiles évoluées des phénomènes d'ondes de choc radiatives tout à fait semblables à nos applications, bien qu'à des échelles différentes. Ces ondes de choc, fondamentales pour la structure des enveloppes et la perte de masse, sont elles-mêmes hyperenthalpiques et en tout cas franchement en déséquilibre. Même si l'absence de paroi solide repousse les conditions aux limites post-choc dans un sillage plus lointain et plus relaxé, la transposition des méthodes et de certains résultats s'annonce dès maintenant très prometteuse.

Annexe A

Paramètres pour le calcul des taux de réaction concernant l'azote

i	j	ΔS	Type de transition	$\left(G^{L_i,S}_{L_p,S_p}\right)^2$	Coefficient "6j"	k	A (A")	χ (χ")	Q_k (Q"
1	4	0	*II*	1	1/3	0	2.620	0.120	3
1	5	1	*II*	1		1	3.886	0.090	1
1	6	0	*III*	1	1/3	0	6.483	0.442	1
1	7	1	*II*	1		1	40.648	2.739	1
1	8	0	*II*	1	$1/\sqrt{15}$	0	0.101	0.033	3
1	9	0	*II*						0
1	10	0	*II*	1	$1/\sqrt{3}$	0	0.231	0.081	3
1	11	1	*II*	1		1	3.649	0.219	1
1	12	1	*II*	1		1	3.855	0.008	1
1	13	0	*II*	1	1/3	0	0.155	0.731	3
1	14	1	*II*	1		1	3.993	0.396	1
2	4	1	*II*	1/2		1	1.263	0.031	7/4
2	5	0	*II*	2/5	1/3	0	0.134	0.241	3/2
2	6	1	*II*	1/2		1	20.596	1.512	7/4
2	7	0	*II*	2/5	$1/\sqrt{15}$	0	0.979	1.218	3/10
2	8	1	*II*	1/2		1	50.966	1.958	7/4
2	9	1	*II*	1/2		1	40.559	2.547	7/4
2	10	1	*II*	1/2		1	19.128	1.643	7/4
2	11	0	*II*	2/5	$1/\sqrt{15}$	0	1.784	0.793	3/2
2	12	0	*II*	2/5	$-1/2\sqrt{5}$	0	0.019	0.316	27/40
2	13	1	*II*	1/2		1	4.354	0.397	7/4
2	14	0	*II*	2/5	1/3	0	0.132	0.487	3/2
3	4	1	*II*	1/2		1	1.084	0.019	7/4
3	5	0	*II*	2/5	$-1/3$	0	0.222	0.232	3/2
3	6	1	*II*	1/2		1	22.700	1.524	3/2
3	7	0	*II*						0
3	8	1	*II*	1/2		1	67.457	0.989	7/4
3	9	1	*II*	1/2		1	58.186	1.473	7/4
3	10	1	*II*	1/2		1	35.964	2.656	7/4
3	11	0	*II*	2/5	$-1/2\sqrt{5}$	0	0.167	0.373	9/8
3	12	0	*II*	2/5	$-1/3$	0	1.762	0.779	3/2
3	13	1	*II*	1/2		1	4.482	0.433	7/4
3	14	0	*II*	2/5	$-1/3$	0	0.139	0.307	3/2

i	j	ΔS	Type de transition	$\left(G^{L_i,S}_{L_p,S_p}\right)^2$	Coefficient "6j"	k	A (A")	χ (χ")	Q_k (
4	5	1	I			1	1.588	0.007	1/
4	6	3							
4	7	1	I			1	18.408	1.288	1/
4	8	0	I		1/3	0	5.467	0.659	5/
4	9	0	I		1/3	0	5.528	0.622	1/
4	10	0	I		1/3	0	5.563	0.549	1/
4	11	1	I			1	15.188	1.717	1/
4	12	1	I			1	13.897	1.782	1/
4	13	0	IV	1	$1/\sqrt{3}$	0	2.679	1.149	1
4	14	1	I			1	0.804	0.550	1/
5	6	3							
5	7	0	I		1/3	0	4.409	0.829	1/
5	8	1	I			1	16.728	1.307	7/
5	9	1	I			1	16.574	1.423	7/
5	10	1	I			1	15.633	1.625	7/
5	11	0	I		1/3	0	5.373	0.611	5/
5	12	0	I		$-1/3$	0	5.413	0.550	1/
5	13	1	I			1	3.180	1.106	7/
5	14	0	IV	1	$1/\sqrt{3}$	0	3.126	1.121	1
7	8	1	I			1	0.419	0.387	7/
7	9	1	I			1	7.880	0.879	7/
7	10	1	I			1	15.016	1.618	7/
7	11	0	IV		$1\sqrt{15}$	0	1.438	1.279	1
7	12	0	IV						0
7	13	1	I			1	1.192	0.508	7/
7	14	0	I		1/3	0	0.442	0.154	1
8	9	0	IV		$-1/2\sqrt{5}$	0	0.054	0.485	1
8	10	0	IV		$1/\sqrt{15}$	0	0.567	0.907	1
8	11	1	I			1	7.816	0.730	1/
8	12	1	I			1	7.355	1.360	1/
8	13	0	I		1/3	0	0.867	0.231	1
8	14	1	I			1	0.916	0.573	1/
9	10	0	IV						0
9	11	1	I			1	3.355	0.390	1/
9	12	1	I			1	12.145	0.906	1/
9	13	0	I		$-1/3$	0	0.990	0.251	1
9	14	1	I			1	1.117	0.739	1/

i	j	ΔS	Type de transition	$\left(G^{L_i,S}_{L_p,S_p}\right)^2$	Coefficient "$6j$"	k	A (A")	χ (χ")	Q_k (Q
10	11	1	I			1	18.135	0.149	1/3
10	12	1	I			1	1.221	0.209	1/3
10	13	0	I		1/3	0	1.357	0.320	1
10	14	1	I			1	1.732	1.111	1/3
11	12	0	IV		$-1/2\sqrt{5}$	0	0.246	0.324	1
11	13	1	I			1	2.714	1.468	7/6
11	14	0	1		1/3	0	1.107	0.267	1
12	13	1	I			1	3.917	1.791	7/6
12	14	0	I		$-1/3$	0	1.393	0.319	1
13	14	1	I			1	0.561	0.013	1/3

TAB. A.1 – *Constantes pour le calcul des coefficients d'excitation par collision électronique dans l'atome d'azote*

	$^4S \rightarrow ^2D$	$^4S \rightarrow ^2P$	$^2D \rightarrow ^2P$	$4 \rightarrow 6$	$5 \rightarrow 6$	$6 \rightarrow 7$	$6 \rightarrow 8$
C	1.1×10^{-8}	3.5×10^{-9}	5.4×10^{-9}	3.1×10^{-8}	4.8×10^{-10}	2.2×10^{-12}	8.9×10^{-9}
n	0.20	0.21	0.27	-0.05	-0.88	-1.09	0.20

	$6 \rightarrow 9$	$6 \rightarrow 10$	$6 \rightarrow 11$	$6 \rightarrow 12$	$6 \rightarrow 13$	$6 \rightarrow 14$
C	4.1×10^{-8}	9.0×10^{-10}	1.4×10^{-8}	3.0×10^{-8}	3.9×10^{-8}	1.9×10^{-8}
n	0.04	-0.91	-0.17	0.15	-0.18	-0.44

TAB. A.2 – *Constantes de Park pour le calcul des taux de réaction de transitions entre les états métastables et pour les transitions difficiles (atome d'azote)*

$j \rightarrow i$	$\lambda_{ji}(\mathring{A})$	f_{ij}	$A_{ji}(s^{-1})$
$4 \rightarrow 1$	1199.9	2.7×10^{-1}	4.16×10^{8}
$6 \rightarrow 1$	1134.6	7.2×10^{-2}	1.24×10^{8}
$13 \rightarrow 1$	965.1	3.6×10^{-2}	8.7×10^{7}
$5 \rightarrow 2$	1493.3	7.0×10^{-1}	3.5×10^{8}
$14 \rightarrow 2$	1177.8	3.0×10^{-3}	2.39×10^{7}
$5 \rightarrow 3$	1743.6	6.1×10^{-2}	1.3×10^{8}
$14 \rightarrow 3$	1328.1	6.0×10^{-2}	2.27×10^{8}
$8 \rightarrow 4$	8700.6	5.9×10^{-1}	3.1×10^{7}
$9 \rightarrow 4$	8216.6	3.6×10^{-1}	3.57×10^{7}
$10 \rightarrow 4$	7456.2	1.3×10^{-1}	4.56×10^{7}
$7 \rightarrow 5$	13544.8	9.6×10^{-2}	1.05×10^{7}
$11 \rightarrow 5$	9406.4	5.8×10^{-1}	2.64×10^{7}
$12 \rightarrow 5$	8628.0	3.4×10^{-1}	3.04×10^{7}
$8 \rightarrow 6$	14930.3	7.6×10^{-2}	1.37×10^{6}
$9 \rightarrow 6$	13559.6	3.1×10^{-1}	1.13×10^{7}
$10 \rightarrow 6$	11606.2	1.2×10^{-2}	1.71×10^{6}
$14 \rightarrow 7$	9435.0	1.0	2.55×10^{7}
$13 \rightarrow 8$	11299.7	1.1×10^{-2}	9.59×10^{5}
$13 \rightarrow 9$	12235.8	4.3×10^{-2}	1.9×10^{6}
$13 \rightarrow 10$	14426.8	4.3×10^{-1}	4.56×10^{6}
$14 \rightarrow 11$	13604.2	9.2×10^{-2}	5.55×10^{6}
$14 \rightarrow 12$	15645.7	4.9×10^{-2}	1.32×10^{6}

TAB. A.3 – *Longueur d'onde, force d'oscillateur, et coefficients d'Einstein pour les transitions électroniques de l'atome d'azote (pour un modèle à niveaux séparés)*

$j \rightarrow i$	$\lambda_{ji}(\mathring{A})$	A_{ji} (s^{-1})
$4 \rightarrow 1$	1199.9	4.0×10^8
$8 \rightarrow 1$	963.2	4.5×10^7
$9 \rightarrow 1$	954.3	3.764×10^7
$10 \rightarrow 1$	953.6	6.6×10^6
$12 \rightarrow 1$	909.5	1.953×10^7
$13 \rightarrow 1$	906.9	1.330×10^7
$5 \rightarrow 2$	1493.6	3.56×10^8
$8 \rightarrow 2$	1181.8	3.4×10^7
$9 \rightarrow 2$	1168.4	2.36×10^6
$10 \rightarrow 2$	1167.3	1.021×10^8
$12 \rightarrow 2$	1101.9	1.33×10^7
$13 \rightarrow 2$	1098.0	9.877×10^6
$5 \rightarrow 3$	1743.6	1.39×10^8
$8 \rightarrow 3$	1333.0	3.566×10^6
$9 \rightarrow 3$	1316.0	4.04×10^3
$10 \rightarrow 3$	1314.6	2.84×10^5
$13 \rightarrow 3$	1227.4	7.6×10^6
$6 \rightarrow 4$	8376.3	2.827×10^7
$11 \rightarrow 4$	4216.6	1.407×10^5
$7 \rightarrow 5$	9463.3	2.620×10^7
$11 \rightarrow 5$	4786.5	2.031×10^5
$8 \rightarrow 6$	11695.3	1.624×10^7
$9 \rightarrow 6$	10505.9	3.36×10^7
$10 \rightarrow 6$	10417.6	1.353×10^6
$12 \rightarrow 6$	6811.5	5.056×10^6
$13 \rightarrow 6$	6665.0	2.993×10^6
$8 \rightarrow 7$	14087.5	4.045×10^6
$10 \rightarrow 7$	12274.2	2.437×10^7
$12 \rightarrow 7$	7559.1	1.23×10^6
$13 \rightarrow 7$	7379.2	7.108×10^5
$11 \rightarrow 8$	30992.5	3.296×10^6
$11 \rightarrow 9$	44275.0	6.147×10^5
$11 \rightarrow 10$	45914.8	3.814×10^5
$12 \rightarrow 11$	34436.1	4.871×10^6
$13 \rightarrow 11$	30992.5	5.228×10^6

TAB. A.4 – *Longueur d'onde et coefficients d'Einstein pour les transitions électroniques de l'atome d'azote (pour pour un modèle à niveaux regroupés)*

i	a	b	c	d	f
1	0.0102	−0.0032	0.0754	−0.0068	3.1555
2	0.0017	0.5661	0.1008	−0.0121	0.4443
3	0.000	0.1264	0.0273	−0.0031	0.4570

TAB. A.5 – *Constantes intervenant dans les taux de recombinaison diélectronique vers les niveaux* $i = 1,\ 2,\ 3$ *pour l'atome d'azote*

i	σ_{th}	α	s	g_i
1	11.42	4.287	2.0	4
2	4.41	3.847	1.5	10
3	4.20	4.337	1.5	6
+	−	−	−	9
e	−	−	−	2

TAB. A.6 – *Constantes intervenant dans les sections efficaces de recombinaison radiative vers les niveaux* $i = 1,\ 2,\ 3$ *pour l'atome d'azote*

Réaction	$k(cm^3.s^{-1})$
$N(^2D) + O(^3P) \rightarrow N(^4S) + O(^1D)$	4×10^{-13}
$N(^2D) + O_2 \rightarrow NO + O$	5.2×10^{-12}
$N(^2D) + N_2 \rightarrow N(^4S) + N_2$	6×10^{-15}
$N(^2D) + NO \rightarrow N_2 + O$	1.8×10^{-10}
$N(^2P) + N(^4S) \rightarrow N(^4S) + N(^4S)$	1.8×10^{-12}
$N(^2D) + O(^3P) \rightarrow N(^4S) + O(^3P)$	$\times 10^{-12}$
$N(^2P) + O_2(X) \rightarrow NO + O(^3P)$	2.6×10^{-15}
$N(^2P) + N_2(X) \rightarrow N(^4S) + N_2(X)$	2×10^{-18}
$N(^2P) + NO \rightarrow N_2 + O(^3P)$	3×10^{-11}

TAB. A.7 – *Coefficients de "quenching" des niveaux métastables de l'atome d'azote par collisions avec des atomes et des molécules*

Annexe B

Paramètres pour le calcul des taux de réaction concernant l'oxygène

i	j	ΔS	Q_k (Q")	A (A")	χ (χ")
1	8	1	$\frac{5}{6}$	1.39	0.04
2	5	1	$\frac{9}{4}$	1.277	0.038
2	7	1	$\frac{9}{4}$	4.899	0.353
2	9	1	$\frac{9}{4}$	1.4044	0.04
3	5	1	3	1.239	0.056
3	7	1	3	24.793	0.596
3	9	1	3	0.91	0.04
4	5	1	$\frac{3}{8}$	1.415	0.0072
4	6	0	1	5.586	0.6538
4	7	1	$\frac{3}{8}$	15.889	1.676
4	8	0	1	3.288	1.188
4	9	1	$\frac{3}{8}$	0.9968	0.6285
5	6	1	$\frac{5}{8}$	17.897	1.31
5	7	0	1	5.491	0.609
5	8	1	$\frac{5}{8}$	4.48	1.106
5	9	0	1	3.092	1.131
6	7	1	$\frac{3}{8}$	7.767	0.822
6	8	0	1	1.041	0.27
6	9	1	$\frac{3}{8}$	1.072	0.623
7	8	1	$\frac{5}{8}$	3.338	1.585
7	9	0	1	1.179	0.287
8	9	1	$\frac{3}{8}$	2.432	0.0008

TAB. B.1 – *Constantes pour le calcul des coefficients d'excitation par impact électronique pour l'atome d'oxygène*

	$^3P \rightarrow ^1 D$	$^3P \rightarrow ^1 S$	$^1D \rightarrow ^1 S$
C	2.3×10^{-9}	3.8×10^{-10}	1.3×10^{-9}
n	0.47	0.24	-0.03

TAB. B.2 – *Constantes C et n pour le calcul des coefficients d'excitation par collision électronique de l'atome d'oxygène pour les transitions $^3P \rightarrow ^1 D$, $^3P \rightarrow ^1 S$, $^1D \rightarrow ^1 S$*

	$1 \rightarrow 4$	$1 \rightarrow 5$	$1 \rightarrow 6$	$1 \rightarrow 7$	$1 \rightarrow 9$
C	1.8×10^{-9}	7.3×10^{-6}	5.7×10^{-9}	3.4×10^{-9}	4.4×10^{-6}
n	0.03	-1.80	0.07	0.81	-1.99

TAB. B.3 – *Constantes C et n pour le calcul des coefficients d'excitation par collision électronique de l'atome d'oxygène pour les transitions $1 \rightarrow 4$, $1 \rightarrow 5$, $1 \rightarrow 6$, $1 \rightarrow 7$, $1 \rightarrow 9$*

$j \rightarrow i$	$\lambda_{ji}(\mathring{A})$	f_{ij}	$A_{ji}(s^{-1})$
$5 \rightarrow 1$	1303.5	2.7×10^{-1}	4.16×10^{8}
$9 \rightarrow 1$	1039.2	7.2×10^{-2}	1.24×10^{8}
$6 \rightarrow 4$	7773.4	7.0×10^{-1}	3.5×10^{8}
$7 \rightarrow 5$	8446.5	6.1×10^{-2}	1.3×10^{8}
$8 \rightarrow 6$	11299.0	5.9×10^{-1}	3.1×10^{7}
$9 \rightarrow 7$	13164.0	3.6×10^{-1}	3.57×10^{7}

TAB. B.4 – *Longueur d'onde, force d'oscillateur, et coefficients d'Einstein pour les transitions électroniques de l'atome d'oxygène*

i	a	b	c	d	f
1	0.0051	0.0012	0.1377	-0.0135	0.6061
4	0.9887	-2.1047	3.6416	-0.2442	12.4049

TAB. B.5 – *Constantes pour le calcul des taux de recombinaison diélectronique vers les niveaux $i = 1$ et $i = 4$ de l'atome d'oxygène*

i	σ_{th}	α	s	g_i
1	2.94	2.661	1.0	9
+	–	–	–	4
e	–	–	–	2

TAB. B.6 – *Constantes pour le calcul des sections efficaces de recombinaison radiative vers le niveau $i = 1$ (fondamental)*

Réaction	$k(cm^3.s^{-1})$
$O(^1D) + O(^3P) \rightarrow O(^3P) + O(^3P)$	8×10^{-12}
$O(^1D) + N_2(X) \rightarrow O(^3P) + N_2(X)$	2.3×10^{-11}
$O(^1S) + O(^3P) \rightarrow O(^1D) + O(^1D)$	$5 \times 10^{-11} exp(\frac{301}{T})$
$O(^1S) + N(^4S) \rightarrow O(^3P) + N(^4S)$	10^{-12}
$O(^1S) + O_2(X) \rightarrow O(^3P) + O_2$	$4 \times 10^{-12} exp(\frac{-865}{T})$
$O(^1S) + N_2(X) \rightarrow O(^3P) + N_2(X)$	10^{-17}
$O(^1S) + NO \rightarrow O(^3P) + NO$	8×10^{-10}

TAB. B.7 – *Coefficients de "quenching" des niveaux métastables de l'atome d'oxygène par collisions avec des atomes et des molécules*

Annexe C

Paramètres pour le calcul des taux de réaction concernant les molécules

Réaction	A	B	E
1	4.085×10^{22}	-1.5	113100
2	4.700×10^{17}	-0.5	113100
3	1.900×10^{17}	-0.5	113100
4	3.000×10^{24}	-1.6	113100
5	1.192×10^{07}	1.624	33391
6	1.400×10^{13}	0.0	67800
7	2.700×10^{18}	-0.5	0

TAB. C.1 – *Constantes pour le calcul des taux de réaction impliquant des molécules*

Transition	Contribution des électrons	Contribution des ne utres
	excitation/désexcitation	excitation/désexcitation
	K^e_{ji} $(cm^3.particule^{-1}.s^{-1})$	K^M_{ji} $(cm^3.particule^{-1}.s^{-1})$
$X \rightarrow A$	$7.02 \times 10^{-17}/1.21 \times 10^{-10}$	$1.06 \times 10^{-17}/5.24 \times 10^{-11}$
$X \rightarrow B$	$8.67 \times 10^{-15}/3.09 \times 10^{-9}$	$3.62 \times 10^{-8}/6.02 \times 10^{-12}$
$A \rightarrow B$	0.0/0.0	$5.03 \times 10^{-12}/1.09 \times 10^{-12}$
	décomposition	désexcitation
	K_{ci}	$K_i^{M,tot}$
X	3.36×10^{-17}	7.97×10^{-16}
A	9.37×10^{-12}	1.38×10^{-12}
B	1.59×10^{-11}	2.50×10^{-12}

TAB. C.2 – *Taux de réaction d'excitation et de désexcitation électronique de la molécule NO*

Transition	ΔJ	ΔK	$\Delta\Sigma$
$^2\Pi(b) - ^2\Sigma$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	
$^2\Pi(a) - ^2\Sigma$	$0, \pm 1$		
$^2\Sigma - ^2\Pi(b)$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	
$^2\Sigma - ^2\Pi(a)$	$0, \pm 1$		
$^2\Pi(b) - ^2\Pi(b)$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	
$^3\Pi(b) - ^3\Pi(b)$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	
$^3\Pi(a) - ^3\Sigma$	$0, \pm 1$		
$^3\Pi(b) - ^3\Sigma$	$0, \pm 1$	$0, \pm 1$	
$^2\Pi(a) - ^2\Pi(a)$	$0, \pm 1$		0
$^3\Pi(a) - ^3\Pi(a)$	$0, \pm 1$		0

TAB. C.3 – *Règles de sélection pour les transitions radiatives moléculaires*

Annexe D

Paramètres pour le calcul des taux de recombinaison radiative pour l'azote, le carbone et l'oxygène

Transitions	β'_1	β'_2	s	U_i (eV)
$C(^3P) - C^+(^2P)$	5.40×10^{-17}	-4.92×10^{-12}	2.0	11.24
$C(^1D) - C^+(^2P)$	4.93×10^{-20}	-3.67×10^{-15}	1.5	9.94
$C(^1S) - C^+(^2P)$	9.16×10^{-21}	-6.50×10^{-16}	1.5	8.56
$N(^4S) - N^+(^3P)$	3.24×10^{-17}	-4.19×10^{-12}	2.0	14.54
$N(^2D) - N^+(^3P)$	5.23×10^{-20}	-5.46×10^{-15}	1.5	12.16
$N(^2D) - N^+(^1D)$	6.75×10^{-17}	-8.73×10^{-12}	2.0	14.06
$N(^2P) - N^+(^3P)$	2.88×10^{-20}	-2.83×10^{-15}	1.5	10.97
$N(^2P) - N^+(^1D)$	2.05×10^{-17}	-2.47×10^{-12}	2.0	12.87
$N(^2P) - N^+(^1S)$	9.16×10^{-17}	-1.26×10^{-11}	2.0	15.03
$O(^3P) - O^+(^4S)$	1.45×10^{-22}	-1.43×10^{-17}	1.0	13.61
$O(^3P) - O^+(^2D)$	6.91×10^{-20}	-1.05×10^{-14}	1.5	16.93
$O(^3P) - O^+(^2P)$	7.68×10^{-20}	-1.27×10^{-14}	1.5	18.83
$O(^1D) - O^+(^2D)$	5.99×10^{-20}	-8.88×10^{-15}	1.5	14.96
$O(^1D) - O^+(^2P)$	3.47×10^{-20}	-5.31×10^{-15}	1.5	16.66
$O(^1S) - O^+(^2P)$	2.34×10^{-20}	-3.16×10^{-15}	1.5	14.44

TAB. D.1 – *Paramètres pour le calcul des taux de recombinaison radiative pour l'azote, le carbone et l'oxygène*

Annexe E

Le formalisme de Vainshtein-Sobelman

Nous allons rappeler l'étude théorique menée par I.I.Sobelman, L.A.Vainshtein et E.A.Yukov sur les collisions atomiques [41].

E.1 Théorie de la collision atomique: diffusion élastique et inélastique

Dans une collision, nous appelons $d\sigma(cm^2)$, la section efficace différentielle, c'est à dire le rapport du nombre de particules diffusées dans un élément d'angle solide $d\Omega$ par seconde, sur le flux de particules incidentes (nombre de particules incidentes sur $1cm^2/s$). Nous considérons un ensemble de particules se dirigeant sur un centre de diffusion A. Soit Oz la direction passant par une particule et A. On associe à celle-ci une onde de la forme $\Psi(z) = v^{-\frac{1}{2}}.e^{ikz}$, avec $k = \frac{p}{\hbar} = \frac{mv}{\hbar}$. La fonction d'onde est normalisée ($v|\Psi^2| = 1$). De plus, la fonction d'onde sphérique correspondant aux particules diffusées est $f(\theta).e^{ikr}.\frac{1}{r}$. Ce qui nous donne pour la fonction d'onde totale d'une particule diffusée:

$$\Psi(r,\theta) = v^{-\frac{1}{2}}.e^{ikz} + v^{-\frac{1}{2}}.f(\theta).r^{-1}.e^{ikzr} \tag{E.1}$$

Nous obtenons alors le nombre de particules diffusées par seconde dans l'angle solide $d\Omega$:

$$v\left|\frac{f(\theta)}{\sqrt{v}}.\frac{e^{ikr}}{r}\right|r^2 d\Omega = |f(\theta)|^2 d\Omega. \tag{E.2}$$

Le flux incident étant l'unité, nous avons $d\sigma = |f(\theta)|d\Omega$ où $|f(\theta)|$ est l'*amplitude de diffusion.*

L'équation de Schrödinger pour une particule dans un potentiel central symétrique a pour solution $R_l(r).P_l(cos\theta)$ avec P_l le polynôme de Legendre et R_l vérifiant l'équation

radiale suivante:

$$\frac{1}{r}\frac{d^2}{dr^2}(rR_l) - \left\{\frac{l(l+1)}{r^2} + \frac{2m}{\hbar^2}[\mathcal{E} - U(r)]\right\}.R_l = 0 \tag{E.3}$$

avec $\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m}$ l'énergie de l'électron.

$$rR_l \simeq k^{-\frac{1}{2}} sin(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l), r \to \infty \tag{E.4}$$

Le potentiel $U(r)$ introduit un déphasage η_l (pour $0 \leq r < \infty$).
Projetons la fonction Ψ sur $R_l(r).P_l(cos\theta)$:

$$\begin{aligned}
\Psi &= \sum_l A_l R_l(r).P_l(cos\theta) \\
&\simeq \sum_l A_l k^{-\frac{1}{2}} r^{-1} sin(kr - \frac{\pi l}{2} + \eta_l) P_l(cos\theta) \\
&= \frac{e^{ikr}}{2ir}\sum_l \frac{A_l}{\sqrt{k}} P_l(cos\theta) e^{i(\eta_l - \frac{\pi l}{2})} - \frac{e^{-ikr}}{2ir}\sum_l \frac{A_l}{\sqrt{k}} P_l(cos\theta) e^{-i(\eta_l - \frac{\pi l}{2})}.
\end{aligned} \tag{E.5}$$

Une projection analogue du terme correspondant à l'onde plane (terme en e^{ikz}) nous conduit à:

$$A_l = \sqrt{\frac{m}{\hbar}}\frac{1}{k} i^l (2l+1) e^{i\eta_l}, \tag{E.6}$$

d'où:

$$\begin{aligned}
&\Psi = \left(\tfrac{m}{\hbar k}\right)^{\frac{1}{2}} \tfrac{1}{ikr} \textstyle\sum_l i^l (2l+1) P_l(cos\theta) \left[-e^{-ikr + i\frac{l\pi}{2}} + e^{2i\eta_l} e^{ikr + i\frac{l\pi}{2}}\right] \\
&f(\theta) = \tfrac{1}{2ik} \textstyle\sum_l (2l+1) \left[e^{2i\eta_l} - 1\right] P_l(cos\theta).
\end{aligned} \tag{E.7}$$

En utilisant les expressions ci-dessus pour calculer la section efficace $d\sigma = |f(\theta)|^2 d\Omega$ et en l'intégrant sur les angles solides nous avons:

$$\sigma = 4\pi k^{-2} \sum_l (2l+1) sin^2(\eta_l). \tag{E.8}$$

Les auteurs introduisent alors la fonction d'onde $\Psi^+_{\vec{k}}$ décrivant l'onde sphérique $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$ et l'onde sphérique diffusée. Ainsi lorsque $r \to \infty$:

$$\Psi^+_{\vec{k}} \simeq e^{i\vec{k}.\vec{r}} + f(\theta) r^{-1} e^{ikr} \tag{E.9}$$

et $cos\theta = \frac{\vec{k}.\vec{r}}{kr}$. De l'expression de Ψ nous déduisons:

$$\left\{\begin{array}{l}
\Psi^+_{\vec{k}} = \frac{1}{\sqrt{k}} \sum_l i^l (2l+1) e^{2i\eta_l} P_l(cos\theta) R_l(r) \\
\quad \simeq \frac{1}{2ikr} \sum_l i^l (2l+1) P_l(cos\theta) \left\{-e^{[-i(kr - \frac{l\pi}{2})]} + e^{2i\eta_l} e^{[i(kr - \frac{l\pi}{2})]}\right\} \\
\Psi^-_{\vec{k}} = (\Psi^+_{-\vec{k}})^*
\end{array}\right. \tag{E.10}$$

Les fonctions $\Psi_{\vec{k}}^{\pm}$ sont solutions de l'équation intégrale suivante:

$$\boxed{\Psi_{\vec{k}}^{\pm} = e^{i\vec{k}.\vec{r}} + \frac{2m}{\hbar^2}\int G_{\pm\vec{k}}(\vec{r},\vec{r'})U(\vec{r'})\Psi_{\vec{k}}^{\pm}d\vec{r'}} \tag{E.11}$$

$G_{\pm\vec{k}}(\vec{r},\vec{r'})$ est la *fonction de Green des électrons libres* et s'écrit $G_{\pm\vec{k}}(\vec{r},\vec{r'}) = -\frac{1}{4\pi}\frac{e^{\pm ik|\vec{r}-\vec{r'}|}}{|\vec{r}-\vec{r'}|}$ solution de

$$(\nabla^2 + k^2)G_{\pm\vec{k}}(\vec{r},\vec{r'}) = \delta(\vec{r},\vec{r'}). \tag{E.12}$$

En particulier, lorsque $r \gg r'$ $G_{\pm\vec{k}}(\vec{r},\vec{r'}) = -\frac{1}{4\pi r}e^{(i\vec{k}.\vec{r}-i\vec{k'}.\vec{r'})}$, $\vec{k'} = k\frac{\vec{r}}{r}$. d'où:

$$\boxed{f(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int e^{-i\vec{k'}\vec{r}}.U(\vec{r}).\Psi_{\vec{k}}^{+}d\vec{r}} \tag{E.13}$$

À ce niveau, il est possible de faire une approximation de $\Psi_{\vec{k}}^{+}$ due à Born, en remplaçant $\Psi_{\vec{k}}^{+}$ dans le membre de droite de son expression encadrée, par $e^{i\vec{k}.\vec{r}}$. La *première approximation de Born* nous donne donc une nouvelle expression de l'amplitude de diffusion:

$$f^B(\theta) = -\frac{m}{2\pi\hbar^2}\int U(\vec{r})e^{[i(\vec{k}-\vec{k'}).\vec{r}]}d\vec{r} \tag{E.14}$$

Dans le cas le plus général, nous sommes en présence de diffusion élastique et inélastique. La fonction d'onde doit donc tenir compte, en plus de l'onde plane incidente, d'un nombre important d'ondes sortantes correspondant à différents types de diffusions ("channels"). Si nous prenons en compte la diffusion inélastique, l'intensité d'une onde sortante qui provient d'une diffusion élastique, doit être plus faible que l'intensité d'une onde incidente. Ceci est pris en compte par les auteurs en considérant maintenant une phase complexe $\eta_l + i\beta_l$. La fonction prend alors la forme suivante:

$$\Psi \simeq \left(\frac{m}{\hbar k}\right)^{\frac{1}{2}}\frac{1}{2ikr}\sum_l i^l(2l+1)P_l(cos\theta)\left\{e^{[-i(kr-\frac{l\pi}{2})]} + e^{(-2\beta_l+2i\eta_l)}e^{[i(kr-\frac{l\pi}{2})]}\right\}, \tag{E.15}$$

d'où:

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik}\sum_l(2l+1)P_l(cos\theta)\left[e^{(-2\beta_l+2i\eta_l)} - 1\right]. \tag{E.16}$$

Ces expressions nous permettent alors de séparer la section efficace en deux composantes: une section efficace élastique $\sigma_{élastique}$ et une section efficace inélastique $\sigma_{inélastique}$:

$$\boxed{\sigma_{élastique} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l(2l+1)\left|1 - e^{(-2\beta_l+2i\eta_l)}\right|^2} \tag{E.17}$$

$$\sigma_{inélastique} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)\left[1 - e^{(-4\beta_l)}\right] \tag{E.18}$$

Nous introduisons alors la matrice de diffusion (*matrice S*) et récrivons les sections efficaces en fonction de ses élements diagonaux . Avec $S_{aa}^{(l)} = e^{(-2\beta_l + 2i\eta_l)}$ nous obtenons:

$$\sigma_{élastique} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)\left|1 - S_{aa}^{(l)}\right|^2 \tag{E.19}$$

$$\sigma_{inélastique} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)(1 - |S_{aa}^{(l)}|^2) \tag{E.20}$$

$$\sigma = \sigma_{élastique} + \sigma_{inélastique} = \frac{2\pi}{k^2}\sum_l (2l+1) Re\{1 - S_{aa}^{(l)}\} \tag{E.21}$$

Si une transition électronique a lieu d'un état a vers un état b, nous écrivons $\sigma_{ab} = \frac{\pi}{k^2}\sum_l (2l+1)|S_{ab}^{(l)}|^2$.

E.2 Théorie de la collision atomique: collisions électrons-atomes

Dans cette partie nous sommes en présence d'un électron entrant en collision avec un atome qui est un sytème complexe composé de N électrons.

Dans ce cas, l'interaction électron-atome est limitée à l'interaction entre l'électron incident et l'électron "optique" de l'atome. Cet électron est soumis au champ créé par l'ion parent (formé du noyau et des autres électrons de l'atome).

Le système est décrit par une fonction d'onde $\Psi^{a_0 M_0 k_0 m_0^s}$ où a_0 représente l'état quantique électronique de l'atome, M_0 le moment magnétique quantique de l'atome, k_0 le vecteur d'onde de l'électron incident, et m_0^s son moment de spin.

La fonction d'onde est antisymétrique pour tenir compte d'effets d'échanges éventuels, et nous pouvons la décomposer sur un ensemble de fonctions propres atomiques:

$$\Psi^{a_0 M_0 k_0 m_0^s} = \hat{A}\sum_{aMm^s} \Psi_{aM}(\xi_1, ..., \xi_N)\Psi^{aMm^s}(\xi), \hat{A} = \sum_j \frac{(-1)^{N+1+j}}{\sqrt{N+1}} P_{\xi\xi_j}. \tag{E.22}$$

$\hat{A}$ est l'opérateur d'antisymétrisation, et $P_{\xi\xi_j}$ un opérateur de permutation, les ξ_j étant les variables d'espace ou de spin.

Pour une transition, par collision, de la forme $(a_0M_0m_0^s; aMm^s)$, la fonction d'onde de l'électron va s'écrire asymptotiquement:

$$\boxed{\Psi_{aMm^s} \simeq \frac{1}{\sqrt{k}}\left[e^{i\vec{k}.\vec{r}}.\delta(aMm^s, a_0M_0m_0^s) + f_{aMm^s}(\theta,\varphi)\frac{e^{ikr}}{r}\right].\chi_{m^s}} \tag{E.23}$$

χ_{m^s} est la fonction d'onde de spin, et

$$d\sigma(a_0M_0m_0^s, aMm^s) = |f_{aMm^s}(\theta,\varphi)|^2 d\Omega. \tag{E.24}$$

Les auteurs proposent de récrire la fonction d'onde du système suivant une autre représentation des nombres quantiques: la représentation γ avec $\gamma = aM\lambda mm^s$. λ est le moment angulaire de l'électron extérieur dont la projection sur un axe de quantification est m. La représentation γ est utilisée pour les calculs par les méthodes de perturbation.

Dans cette représentation, nous avons $\gamma_0 = a_0M_0\lambda_0m_0m_0^s$ et la fonction d'onde s'écrit:

$$\Psi^{a_0M_0k_0m_0^s} = \hat{A}\sum_{\lambda_0\gamma}\beta_{\lambda_0}\Psi_{aM}(\xi_1,\ldots,\xi_N)\frac{1}{r}F_\gamma^{\gamma_0}(r)Y_{\lambda m}(\theta,\varphi)\chi_{m^s}. \tag{E.25}$$

$Y_{\lambda m}(\theta,\varphi)$ est une harmonique sphérique, $F_\gamma^{\gamma_0}(0) = 0$, et

$$\begin{cases} F_\gamma^{\gamma_0} \simeq \frac{1}{\sqrt{k}}\left\{\delta_{\gamma\gamma_0}sin(k_0r - \frac{\lambda\pi}{2}) + T_{\gamma\gamma_0}e^{i(kr-\frac{\lambda\pi}{2})}\right\} \\ \beta_{\lambda_0} = i_0^\lambda\frac{\sqrt{4\pi(2\lambda_0+1)}}{k_0}. \end{cases} \tag{E.26}$$

L'amplitude de diffusion s'écrit:

$$\boxed{f_{aMm^s}(\theta,\varphi) = \sum_{\lambda_0\lambda m} i^{\lambda_0-\lambda}\frac{\sqrt{4\pi(2\lambda_0+1)}}{k_0}T_{\gamma\gamma_0}Y_{\lambda m}(\theta,\varphi)} \tag{E.27}$$

Ainsi, si nous connaissons la fonction radiale $F_\gamma^{\gamma_0}(r)$ et la matrice $T_{\gamma\gamma_0}$, il est possible de déterminer l'amplitude de diffusion $f_{aMm^s}(\theta,\varphi)$, et la section efficace $d\sigma(a_0M_0m_0^s, aMm^s)$.

Une nouvelle représentation est alors utilisée: la représentation $\Gamma = a\lambda\frac{1}{2}L_TS_T$ avec $a = \alpha LS$ (schéma de couplage LS). L'indice T désigne le système atome-électron extérieur. Les auteurs récrivent la fonction d'onde dans cette nouvelle représentation, en introduisant la matrice $(\gamma|\Gamma)$ qui permet de passer de la représentation γ à la représentation Γ. Nous trouvons:

$$\boxed{\begin{aligned} &d\sigma(a_0M_0m_0^s, aMm^s) = \\ &\frac{4\pi}{k_0^2}\left|\sum_{\Gamma_0/a_0,\Gamma/a,m} i^{\lambda_0-\lambda}\sqrt{2\lambda_0+1}(\gamma_0|\Gamma_0)(\Gamma|\gamma)T_{\Gamma\Gamma_0}Y_{\lambda m}(\theta,\varphi)\right|^2 d\Omega \end{aligned}} \tag{E.28}$$

où la fonction d'onde radiale de l'électron diffusée dans la représentation Γ a été utilisée:

$$\begin{cases} F^{\Gamma}_{\Gamma_0} \simeq \frac{1}{\sqrt{k}} \left\{ sin(k_0 r - \frac{\lambda_0 \pi}{2}) + T_{\Gamma\Gamma_0} e^{[i(kr - \frac{\lambda\pi}{2})]} \right\} \\ T_{\gamma\gamma_0} = \sum\limits_{\Gamma_0/\gamma_0, \Gamma/\gamma} (\gamma_0|\Gamma_0)(\Gamma|\gamma) T_{\Gamma\Gamma_0} \end{cases} \tag{E.29}$$

Dans la plupart des cas, les électrons ne sont pas polarisés, et les atomes sont orientés aléatoirement. Le nombre quantique M décrit l'orientation d'un atome excité, et va donc déterminer l'état de polarisation du rayonnement émis. Il faut tenir compte de cet effet dans le calcul de la section efficace. Les auteurs proposent de moyenner l'expression précédente sur $M_0 m_0^s$ et de sommer sur m^s. De plus, ils proposent de décomposer le produit $Y_{\lambda m} Y^*_{\lambda' m'}$ sur des fonctions sphériques $Y_{\kappa\mu}$ dépendant du même angle. Ils écrivent:

$$d\sigma(a_0, aM) = \frac{1}{2 g_0 k_0^2} \sum_{\kappa} B_\kappa P_\kappa(cos\theta) d\Omega \tag{E.30}$$

avec:

$$\begin{aligned} B_\kappa = & \frac{2S_T+1}{2(2S_0+1)} \sum i^{\lambda_0 - \lambda'_0 + \lambda' - \lambda - 2m} \Pi(\lambda_0 \lambda'_0 \lambda \lambda') \Pi^2(\kappa L_T L'_T) \\ & \times \begin{pmatrix} \lambda & \lambda' & \kappa \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \lambda & \lambda' & \kappa \\ -m & m & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L_0 & \lambda_0 & L_T \\ M_0 & 0 & -M \end{pmatrix} \\ & \times \begin{pmatrix} L_0 & \lambda'_0 & L'_T \\ M_0 & 0 & -M_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & \lambda & L_T \\ M & m & -M_0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} L & \lambda' & L'_T \\ M & m & -M_0 \end{pmatrix} \\ & \times T_{\Gamma\Gamma_0} T^*_{\Gamma'\Gamma'_0} \end{aligned} \tag{E.31}$$

la sommation portant sur $L_T, L'_T, \lambda_0, \lambda'_0, \lambda, \lambda', m, M_0$.
$\Pi(j_1, j_2, ...) = (2j_1 + 1)^{\frac{1}{2}} (2j_2 + 1)^{\frac{1}{2}} ....$

La section efficace intégrée sur tous les angles solides est:

$$\sigma(a_0, aM) = \frac{2\pi}{g_0 k_0^2} B_0 \tag{E.32}$$

où g_0 est le poids statistique de l'état a_0. Nous pouvons aussi écrire:

$$\sigma(a_0, a) = \sum_{\lambda_0 \lambda} \sigma(a_0 \lambda_0, a\lambda)$$

$$\begin{cases} \sigma(a_0\lambda_0, a\lambda) = \pi a_0^2 \frac{2}{k_0^2} \sum\limits_{\Gamma_0/a_0\lambda_0, \Gamma/a\lambda} \frac{g_\Gamma}{g_0} |T_{\Gamma\Gamma_0}|^2 \\ \\ \sigma(a_0\lambda_0, a\lambda) = \pi a_0^2 \frac{2}{k_0^2} \sum\limits_{S_T L_T} \frac{(2L_T+1)(2S_T+1)}{(2L_0+1)(2S_0+1)} |T_{\Gamma\Gamma_0}|^2 \quad \text{(Couplage } LS\text{)}. \end{cases} \tag{E.33}$$

Il est encore possible de donner une autre écriture de la section efficace, en utilisant le moment angulaire $J = L + S$, L étant le moment cinétique orbital, et S le spin.

Dans la théorie de la diffusion, il est possible d'utiliser la matrice S en relation avec la matrice T, afin d'écrire la section efficace:

$$\sigma(a_0\lambda_0, a\lambda) = \pi a_0 \frac{1}{2k_0^2} \sum \frac{g_\Gamma}{g_0} |S_{\Gamma\Gamma_0} - \delta_{\Gamma\Gamma_0}|^2. \tag{E.34}$$

Nous introduisons une matrice K telle que $S = \frac{I+iK}{I-iK}$. La forme asymptotique de la fonction radiale devient:

$$F_\Gamma^{\Gamma_0}(r) \simeq k^{-\frac{1}{2}} [\delta_{\Gamma\Gamma_0} sin(k_0 r - \frac{\lambda_0 \pi}{2}) + K_{\Gamma\Gamma_0} cos(kr - \frac{\lambda\pi}{2})]. \tag{E.35}$$

Nous avons vu que les fonctions $F_\Gamma^{\Gamma_0}(r)$ sont solutions des équations radiales. En fait, l'électron va être décrit par un groupe de fonctions $F_\Gamma^{\Gamma_0}$ (satisfaisants des équations intégrodifférentielles), car il faut tenir compte des différents "channels" accessibles après la collision. En général, il n'y a pas de condition d'orthogonalité entre la fonction d'onde de l'électron et les fonctions d'ondes atomiques. Celles-ci sont considérées comme connues tout comme l'énergie du système.

Le groupe d'équations intégrodifférentielles à résoudre sera de la forme:

$$\begin{cases} (\mathcal{L}_- + k^2) F_\Gamma = \sum\limits_{\Gamma' \neq \Gamma} U_{\Gamma\Gamma'}(r) F_{\Gamma'} \\ \mathcal{L}_\Gamma = \frac{d^2}{dr^2} - \frac{\lambda(\lambda+1)}{r^2} - U_\Gamma(r) \quad \text{Opérateur de Hartree-Fock} \\ U_\Gamma(r) = U_\Gamma^c + U_{\Gamma\Gamma} \end{cases} \tag{E.36}$$

U_Γ^c représente le potentiel dû à l'interaction électron / noyau, et $U_{\Gamma\Gamma}$, le potentiel dû à l'interaction électron extérieur / électron optique. Supposons maintenant que nous connaissions une fonction $G(r)$ telle que:

$$(\Delta + k^2) G_(r) = \delta(r). \tag{E.37}$$

$G(r)$ est la *fonction de Green* de l'opérateur $(\Delta + k^2)$, et toute fonction $\varphi(r)$ qui vérifie:

$$\varphi(r) = \varphi_0(r) + \int d^3r' G(r - r') U(r') \varphi(r') \tag{E.38}$$

où $\varphi_0(r)$ est solution de l'équation libre:

$$(\Delta + k^2) \varphi_0(r) = 0 \tag{E.39}$$

satisfait à l'équation différentielle (E.37).

Dans notre cas, les auteurs proposent de développer la fonction de Green, suivant deux solutions linéairement indépendantes de l'équation homogène:

$$G_\Gamma(r, r') = -\overline{F}_\Gamma(r_<) . \overline{\overline{F}}_\Gamma(r_>) \tag{E.40}$$

$$\begin{cases} (\mathcal{L}_- + k^2)\overline{F}_\Gamma = (\mathcal{L}_- + k^2)\overline{\overline{F}}_\Gamma = 0 \\ \overline{F}_\Gamma(0) = 0\,;\ \overline{\overline{F}}_\Gamma(r \to 0) = ar^{-1} \end{cases}$$

$$k^2 \geq 0 \begin{cases} \overline{F}_\Gamma \simeq k^{-\frac{1}{2}} e^{i\eta} sin(kr - \frac{\lambda\pi}{2} + \eta) & r \to \infty \\ \overline{\overline{F}}_\Gamma \simeq k^{-\frac{1}{2}} e^{[i(kr - \frac{\lambda\pi}{2})]} & r \to \infty \end{cases}$$

$$k^2 < 0 \begin{cases} \overline{F}_\Gamma \simeq \frac{1}{2} q^{-\frac{1}{2}} e^{qr} \quad q = ik & r \to \infty \\ \overline{\overline{F}}_\Gamma \simeq q^{-\frac{1}{2}} e^{-qr} & r \to \infty \end{cases}$$

Ce qui nous amène à:

$$F_\Gamma(r) = \delta_{\Gamma\Gamma_0}\overline{F}_{\Gamma_0}(r) + \int_0^\infty G_\Gamma(r,r') \sum_{\Gamma' \neq \Gamma} U_{\Gamma\Gamma'}(r') F_{\Gamma'}(r') dr' \tag{E.41}$$

et

$$T_{\Gamma\Gamma_0} = \delta_{\Gamma\Gamma_0} e^{i\eta} sin(\eta) - \int_0^\infty \overline{F}_\Gamma \sum_{\Gamma' \neq \Gamma} U_{\Gamma\Gamma'} F_{\Gamma'} dr. \tag{E.42}$$

Dans l'expression de F_Γ, le premier terme est considéré comme l'approximation à l'ordre 0:

$$F_\Gamma^{(0)} = \delta_{\Gamma\Gamma_0}\overline{F}_{\Gamma_0} \tag{E.43}$$

et pour l'approximation du premier ordre, nous avons:

$$\begin{cases} F_{\Gamma_0}^{(1)} = \overline{F}_{\Gamma_0} \\ F_\Gamma^{(1)} = \int_0^\infty G_\Gamma(r,r') U_{\Gamma\Gamma_0}(r') \overline{F}_{\Gamma_0}(r') dr' \quad \Gamma \neq \Gamma_0\ . \end{cases} \tag{E.44}$$

Simplifions les écritures en remplaçant $F_\Gamma(r)$ par $\varphi(r)$ et considérons que l'onde incidente soit plane, donc que le terme à l'ordre 0 s'écrive $e^{i\vec{k}_i.\vec{r}}$. Le potentiel sera $U(\vec{r})$, et la fonction de Green $G(\vec{r} - \vec{r'})$. Nous pouvons écrire:

$$\varphi\vec{r} = e^{i\vec{k}_i.\vec{r}} + \int d^3r' G(\vec{r} - \vec{r'}) U(\vec{r'}) \varphi(\vec{r'}) \tag{E.45}$$

à ce niveau si nous changeons de notations, nous pouvons écrire:

$$\varphi(\vec{r'}) = e^{i\vec{k}_i.\vec{r'}} + \int d^3r'' G(\vec{r'} - \vec{r''}) U(\vec{r''}) \varphi(\vec{r''}). \tag{E.46}$$

Si nous reportons cette expression dans l'expression précédente nous obtenons:

$$\varphi(\vec{r}) = e^{i\vec{k}_i.\vec{r}} + \int d^3r' G(\vec{r} - \vec{r'}) U(\vec{r'}) e^{i\vec{k}_i.\vec{r'}} \tag{E.47}$$

$$+ \int d^3r' \int d^3r'' G(\vec{r} - \vec{r'}) U(\vec{r'}) G(\vec{r'} - \vec{r''}) U(\vec{r''}) \varphi(\vec{r''}) \tag{E.48}$$

l'inconnue $\varphi(\vec{r})$ n'intervenant que dans le deuxième terme.

Il est possible ici de donner une interprétation physique à cette expression. Le potentiel

agit dans une certaine zone de l'espace que nous pouvons considérer comme étant un milieu diffuseur. La densité est dans ce cas proportionnelle au potentiel $U(\vec{r})$, et la fonction de Green $G(\vec{r}-\vec{r'})$ va représenter l'amplitude de l'onde rayonnée au point $\vec{r}$ par une source ponctuelle qui se trouverait en $\vec{r'}$. Ainsi, nous voyons que les deux premiers termes de l'expression précédente représentent l'amplitude totale de l'onde au point $\vec{r}$, superposition d'une onde incidente $e^{i\vec{k}_i.\vec{r}}$ et d'une infinité d'ondes produites par des sources secondaires. Cela se raproche du principe de Huygens en optique ondulatoire. Le troisième terme de l'expression représente en fait les ondes deux fois diffusées par le potentiel.

Si nous effectuons un nouveau changement de notation, ($\vec{r} \to r^{\vec{"}}$ et $\vec{r'} \to r^{\vec{'''}}$), nous avons:

$$\begin{aligned}
\varphi(\vec{r}) &= e^{i\vec{k}_i.\vec{r}} + \int d^3r' G(\vec{r}-\vec{r'})U(\vec{r'})e^{i\vec{k}_i.\vec{r'}} \\
&+ \int d^3r' \int d^3r" G(\vec{r}-\vec{r'})U(\vec{r'})G(\vec{r'}-r^{\vec{"}})U(r^{\vec{"}})\varphi(r^{\vec{"}}) \\
&+ \int d^3r' \int d^3r" \int d^3r''' G(\vec{r}-\vec{r'})U(\vec{r'}) \\
&\times G(\vec{r'}-r^{\vec{"}})U(r^{\vec{"}})G(r^{\vec{"}}-r^{\vec{'''}})U(r^{\vec{'''}})\varphi(r^{\vec{'''}})
\end{aligned} \tag{E.49}$$

L'inconnue se retrouve maintenant dans le quatrième terme. Nous construisons ainsi le *développement de Born* dont les termes ont pu être interprété physiquement. Si nous appliquons cette méthode, comme le font les auteurs, nous aboutissons à:

$$\boxed{F_{\Gamma_0}(r) = \overline{F}_{\Gamma_0} + \int_0^\infty G_{\Gamma_0}(r,r')V_{\Gamma_0\Gamma_0}(r')\overline{F}_{\Gamma_0}(r')dr'} \tag{E.50}$$

$$\boxed{F_{\Gamma}(r) = \int_0^\infty G_{\Gamma}(r,r')[U_{\Gamma\Gamma_0}(r') + V_{\Gamma\Gamma_0}(r']\overline{F}_{\Gamma_0}(r')dr' \quad \Gamma \neq \Gamma_0} \tag{E.51}$$

et

$$\boxed{T_{\Gamma_0\Gamma_0} = e^{i\eta_0}sin(\eta_0) - \int_0^\infty \overline{F}_{\Gamma_0}V_{\Gamma_0\Gamma_0}\overline{F}_{\Gamma_0}dr \quad \text{(collisions élastiques)}} \tag{E.52}$$

$$\boxed{T_{\Gamma\Gamma_0} = -\int_0^\infty \overline{F}_{\Gamma}(U_{\Gamma\Gamma_0} + V_{\Gamma\Gamma_0}\overline{F}_{\Gamma_0}dr \quad \Gamma \neq \Gamma_0 \quad \text{(collisions inélastiques)}} \tag{E.53}$$

$$\begin{cases} V_{\Gamma\Gamma_0} = \sum_{n=2}^{\infty} V_{\Gamma\Gamma_0}^{(n)} \\ V_{\Gamma\Gamma_0}^{(n)} = \sum_{\Gamma_1 \ldots \Gamma_{n-1}} U_{\Gamma\Gamma_1 \ldots \Gamma_{n-1}\Gamma_0} \\ U_{\Gamma\Gamma_1 \ldots \Gamma_{n-1}\Gamma_0}(r,r') = \int dr_1 \ldots dr_{n-2} U_{\Gamma\Gamma_1}(r) G_{\Gamma_1}(r,r_1) U_{\Gamma_1\Gamma_2}(r_1) \ldots G_{\Gamma_{n-1}}(r_{n-2},r') U_{\Gamma_{n-1}\Gamma_0}(r') \end{cases} \tag{E.54}$$

$V_{\Gamma\Gamma_0}$ est appelé le *potentiel de polarisation.* En utilisant l'approximation du premier ordre pour laquelle on ne tient pas compte des termes en $V_{\Gamma\Gamma_0}$ dans l'expression de $T_{\Gamma\Gamma_0}$, les auteurs aboutissent à une expression pour la section efficace inélastique sans effets d'interaction relativiste entre l'électron extérieur et l'atome. La forme générale de la section efficace d'impact électronique pour des transitions lié-lié ou lié-libre entre un état atomique initial γ_i et un état final γ_j (γ_i étant le groupe de nombres quantiques n, l, L, S, L_p, S_p représentant le i^{me} terme atomique) est:

$$\sigma^{tot}_{\gamma_i\gamma_j}(\epsilon) = \sum_{k_{min}}^{k_{max}} [Q'_k \sigma'_{\gamma_i\gamma_j}(\epsilon, l_i, l_j) + Q"_k \sigma"_{\gamma_i\gamma_j}(\epsilon, l_i, l_j)]. \tag{E.55}$$

Le $'$ indique les transitions directes, et les transitions avec échange sont définies par le $"$. $\sigma'_{\gamma_i\gamma_j}(\epsilon, l_i, l_j)$ et $\sigma"_{\gamma_i\gamma_j}(\epsilon, l_i, l_j)$ représentent les sections efficaces pour la transition $n_i l_i \rightarrow n_j l_j$ de l'électron optique. $k_{min} = |l_i - l_j|$ et $k_{max} = |l_i + l_j|$. Q'_k et $Q"_k$ sont les facteurs angulaires ne dépendant que des nombres quantiques de moment angulaire.
Il faut savoir qu'il existe différentes approximations qui sont le plus souvent utilisées pour le calcul de la section efficace:

Dans l'*approximation de Born-Oppenheimer* $\overline{F}_\Gamma$ est la fonction radiale du mouvement libre, c'est à dire qu'elle est solution de $(\mathcal{L}_\Gamma + k^2)\overline{F}_\Gamma = 0$ avec $U_\Gamma = 0$. Si les termes d'échange sont négligés, nous avons l'*approximation de Born.*

Dans l'*approximation de Born-Coulomb*, avec ou sans échanges, $\overline{F}_\Gamma$ est la fonction radiale de Coulomb avec $U_\Gamma = -\frac{Z-1}{r}$ ($Z = 1$ pour les atomes neutres).

Dans l'*approximation de l'onde déformée*, $\overline{F}_\Gamma$ est solution de $(\mathcal{L}_\Gamma + k^2)\overline{F}_\Gamma = 0$ avec U_Γ le potentiel de Hartree-Fock atomique.

Dans les applications, ce sont les *approximations de Born-Oppenheimer* et *de Born-Coulomb* qui sont les plus importantes.

Annexe F

Le système moléculaire

F.1 Généralités

F.1.1 Le potentiel moléculaire

Nous avons vu que le système moléculaire est constitué de noyaux et d'électrons donnant un ensemble neutre ou bien chargé positivement ou négativement. Deux atomes proches l'un de l'autre, forment une molécule diatomique. Les orbites des électrons autour d'un atome sont à symétrie sphérique, et une distribution de charge symétrique ne produit aucune force sur une charge éloignée de l'atome. Donc, deux atomes suffisamment éloignés l'un de l'autre, n'excercent aucune force l'un sur l'autre. Par contre, les forces électrostatiques des électrons de l'atome et du noyau, peuvent avoir une influence lorsque les deux atomes s'approchent à une distance inférieure à environ 10 Å. Cette interaction entraîne une déformation des orbites des électrons dans chaque atome, déformation qui produit une force nette entre les noyaux. Cette force électrostatique résultante est toujours répulsive à des distances internucléaires inférieures à environ 1 Å. Entre 1 Å et 10 Å, elle peut être répulsive ou attractive.

Ainsi, nous pouvons définir un potentiel pour la force internucléaire, en intégrant celle-ci suivant r. Ce potentiel électrostatique existe pour chaque état quantique électronique des atomes formant la molécule. Pour chaque molécule et chaque état électronique de celle-ci, nous pouvons tracer un diagramme d'interaction potentiel. Certaines configurations des atomes produisent des potentiels purement répulsifs.

Pour les molécules qui nous concernent, telles N_2, O_2, NO, le potentiel possède une région attractive avec un minimum, et une région répulsive de comportement en r^{-6}, dû à l'interaction dipôle induit/dipôle induit, connue sous le nom d'interaction de *Van der Waals*. Le minimum du potentiel est responsable du phénomène de liaison chimique entre les deux atomes. Un tel abaissement d'énergie est du à un phénomène de délocalisation des états électroniques, que l'on appelle *résonance quantique*, et qui permet aux électrons de bénéficier de l'attraction des deux noyaux.

Il existe différentes approximations analytiques décrivant les potentiels:

le potentiel de *Lennard-Jones*

$$U = ar^{-6} - br^{-12} \tag{F.1}$$

(qui en est une bonne représentation),

le potentiel de *Morse*

$$U = D_e(1 - e^{-\beta(r-r_e)})^2 \tag{F.2}$$

(D_e étant l'énergie de dissociation de la molécule mesurée à partir du minimum de la courbe de potentiel),

le potentiel de *Hulbert-Hirschfelder*

$$U = D_e([1 - e^{-a(r-r_e)}]^2 + ca^3(r - r_e)^3 e^{(-2a(r-r_e))(1+ab(r-r_e))}). \tag{F.3}$$

(plus précis que le potentiel de *Morse*),

le potentiel de *Lippincott*

$$U = D_e\left\{1 - e^{\left[-\frac{-\Delta}{r_e r}(r-r_e)^2\right]}\right\} \times \left\{1 - 1.065a'\sqrt{\frac{-\Delta}{r_e r}}(r - r_e)e^{\left[-1.065\frac{\Delta}{r_e}(r-r_e)\right]}\right\} \tag{F.4}$$

F.1.2 Désignation des états moléculaires

Le moment angulaire L et de spin S des molécules peuvent prendre différentes valeurs.

Les états électroniques dont $L = 0, 1, 2,...$, sont désignés par les états Σ, Π, ou Δ, etc. Ces états sont identifiés avec la valeur de L, et la multiplicité de spin $2S+1$, qui apparait à gauche de L. En indice de L apparaît le signe $+$ ou $-$, indiquant la symétrie de la *fonction d'onde électronique* par rapport à un plan passant par les deux noyaux. En exposant, nous pouvons trouver les lettres g (*gerade*) ou u (*ungerade*), indiquant la symétrie de la fonction d'onde électronique par rapport au centre de symétrie. Les états électroniques exités sont désignés par les lettres A, B, C, et le niveau fondamental par X.

Par exemple, nous pouvons avoir la notation suivante:

$$X^1\Sigma_g^+. \tag{F.5}$$

Lorsque deux atomes s'approchent l'un de l'autre, ils subissent le potentiel attractif, qui les rapproche. A une certaine distance, ils subissent un potentiel répulsif et s'éloignent de nouveau l'un de l'autre pour retourner dans leur état d'origine. Une telle collision ne produit pas de molécule, car l'énergie devant être conservée, seule la présence d'une troisième particule peut permettre de réduire l'énergie cinétique des noyaux, lors de la *recombinaison atomique à trois corps.* Cette particule peut être un atome, une molécule ou encore un électron.

F.1.3 Approximation de Born-Oppenheimer

Il est à rappeler que l'étude quantique des molécules diatomiques est très complexe car nous sommes en présence d'un système composé d'électrons et de noyaux chargés positivement, particules qui interagissent les unes avec les autres. Il est alors possible d'effectuer une approximation, par le fait que les électrons ont une masse beaucoup moins importante que les noyaux, donc un mouvement plus rapide. En première approximation, les mouvements des électrons et des noyaux peuvent être étudiés séparément. Ceci consiste à étudier le mouvement des électrons à une distance internucléaire fixe r, d'où l'obtention d'états propres stationnaires pour le système électronique. r va alors varier avec le mouvement des noyaux, et la fonction d'onde électronique s'adaptera instantanément à ce changement. Le terme électronique viendra se rajouter au terme d'interaction électrostatique des noyaux dans l'équation de Schrödinger.

L'approximation que nous venons de considérer est l'*approximation de Born-Oppenheimer.*

Nous rappelons que l'équation de Schrödinger que vérifie le système s'écrit:

$$\frac{\partial^2\psi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2\psi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2}(E - V)\psi = 0 \ . \tag{F.6}$$

V étant l'énergie potentielle.

Dans le cas général, pour une molécule, l'opérateur Hamiltonien exact s'écrit

$$H = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 - \sum_{i} \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{nn'} + V_{ne} + V_{ee'}. \tag{F.7}$$

L'indice α désigne les atomes, i les électrons. M_α est la masse de l'atome α, et m est la masse de l'électron. $V_{nn'}$, V_{ne}, et $V_{ee'}$, sont les contributions à l'énergie potentielle des interactions noyau-noyau, noyau-électron, et électron-électron.

Si les noyaux sont considérés un instant fixes, l'Hamiltonien associé à l'électron s'écrit

$$H_e = -\sum_{i} \frac{\hbar^2}{2m}\nabla_i^2 + V_{ne} + V_{ee} \tag{F.8}$$

et si

$$H_n = -\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha}\nabla_\alpha^2 + V_{nn'} \tag{F.9}$$

alors

$$H = H_n + H_e. \tag{F.10}$$

La fonction d'onde électronique est définie par

$$H_e\chi_e = E_e\chi_e. \tag{F.11}$$

La fonction d'onde totale de la molécule est alors $\chi = \chi_e \chi_n$.

Sous l'approximation de Born-Oppenheimer, nous obtenons

$$-\sum_{\alpha} \frac{\hbar^2}{2M_\alpha} \nabla_\alpha^2 \chi_n + (E_e + V_{nn} - E)\chi_n = 0. \tag{F.12}$$

Donc, si nous prenons comme courbe de potentiel de la molécule la forme suivante

$$V = f(r - r_e)^2 - g(r - r_e)^3 \tag{F.13}$$

(avec éventuellement des termes d'ordre supérieur), et substituons cette expression dans l'équation d'onde F.6 , nous obtenons les valeurs propres de la fonction d'onde, c'est à dire les valeurs des énergies vibrationnelles de l'oscillateur anharmonique:

$$E_v = hc\left[\omega_e(v + \frac{1}{2}) - \omega_e x_e(v + \frac{1}{2})^2 + \omega_e y_e(v + \frac{1}{2})^3 + \omega_e z_e(v + \frac{1}{2})^4\right] \tag{F.14}$$

à l'ordre quatre.

Nous avons $\omega_e x_e \ll \omega_e$, $\omega_e y_e \ll \omega_e x_e$ et $\omega_e z_e \ll \omega_e y_e$.

Remarque: Expérimentalement, nous pouvons mettre en évidence la vibration des noyaux par l' *effet Raman* des molécules *homopolaires*, c'est à dire composées de deux noyaux identiques. Dans ce cas, le moment dipolaire électrique permanent est nul, et la molécule est *inactive* en infrarouge. Lorsqu'une molécule est soumise à un rayonnement, les électrons vont effectuer un mouvement forcé, et réémettre ce rayonnement dans toutes les directions, avec la même fréquence. C'est la *diffusion Rayleigh.* Or, s'il existe un degré de liberté interne supplémentaire, la vibration, la molécule va pouvoir changer d'état vibrationnel, et l'on observera dans le spectre, en plus de la raie centrale (due à la *diffusion Rayleigh*) de même longueur d'onde que l'onde incidente, deux autres raies déplacées (*raie Raman Stokes* et *raie Raman anti-Stokes*). L'écart avec la raie centrale est égal à la fréquence de vibration de la molécule.

Cette structure spectrale *Raman* et *infrarouge* permet, en chimie, d'étudier les différentes liaisons des molécules complexes. De plus, il est possible de créer des sources *LASER* par *effet Raman stimulé*, la fréquence *LASER* étant définie par la substance utilisée dans la cavité résonante.

F.2 Détermination du nombre quantique maximum

Le potentiel dépendant de la rotation s'écrit

$$U = D_e\left[1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right]^2 + \frac{hK(K+1)}{8\pi^2 c\mu R^2} \tag{F.15}$$

avec

$$\begin{cases} \beta = \left(\frac{2\pi^2 c\mu}{D_e h}\right)^{\frac{1}{2}} \omega_e \\ \mu \qquad\qquad \text{est la masse réduite, g.} \end{cases} \tag{F.16}$$

La molécule va se dissocier lorsque la somme de l'énergie vibrationnelle et de l'énergie rotationnelle égale ou dépasse le maximum local du potentiel induit par la rotation. En fait, une prédissociation a lieu par *effet tunnel* à travers la barrière de potentiel, mais son effet est négligeable.

L'équation F.15 peut être utilisée afin de déterminer le maximum local, si la distance internucléaire R ainsi que le nombre quantique rotationnel K à ce point sont connus. La distance internucléaire au maximum local, pour un nombre K donné, peut être définie en prenant la dérivée de l'équation F.15 et en égalant le résultat à zéro, c'est à dire

$$\frac{dU}{dR} = 2D_e\beta\left[1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right]e^{-\beta(R-R_e)} - \frac{2hK(K+1)}{8\pi^2 c\mu R^3} = 0 \qquad \text{(F.17)}$$

que nous pouvons récrire

$$f(R) = R^3\left[1 - e^{-\beta(R-R_e)}\right]e^{-\beta(R-R_e)} = \frac{hK(K+1)}{8\pi^2 c\mu D_e\beta} = g(K). \qquad \text{(F.18)}$$

A partir de là, la valeur R' du maximum local est définie en faisant évoluer R en partant de R_e, position d'équilibre, par pas de $0.1 \times 10^{-8} cm$ jusqu'à ce que $f(R)$ devienne supérieure et de nouveau inférieure à $g(K)$. R' est alors définie en interpolant en $f(R) = g(K)$. La *figure* F.1 donne une représentation des fonctions $f(R)$ et $g(K)$.

Le cas où $f(R)$ passe son maximum avant d'atteindre $g(K)$, nous indique que le

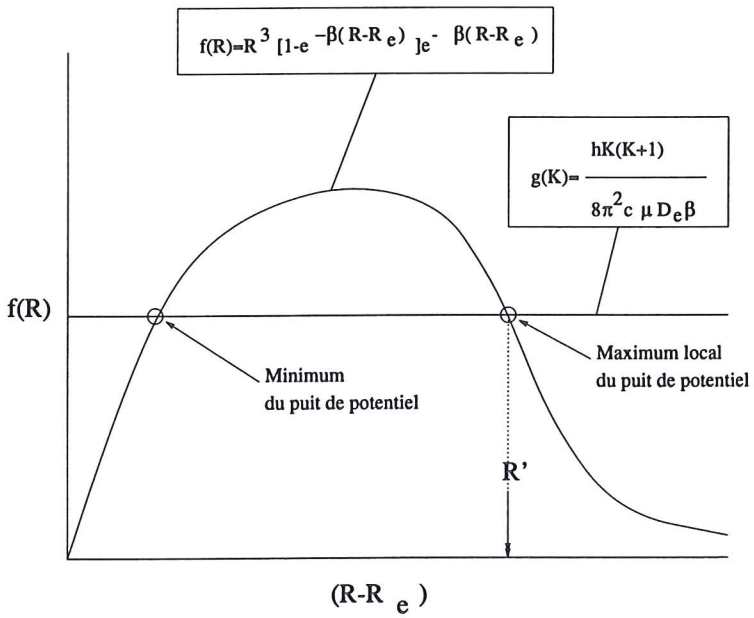

FIG. F.1 – *Représentation des fonctions $f(R)$ et $g(K)$*

nombre quantique rotationnel est trop grand, et que la dissociation rotationnelle a déja eu lieu.

Connaissant la distance internucléaire pour le maximum local au nombre quantique rotationnel spécifié, il est possible de le combiner avec le nombre quantique vibrationnel, afin de determiner, par les équations F.15 et 2.68, les valeurs de U et E. Lorsque l'itération a convergé, nous avons U, très proche de E, de sorte que $U - E$ est un bon critère, afin de guider le processus itératif. Il existe en fait deux valeurs de K, pour lesquelles $U - E$ est proche de zéro. En ce qui nous concerne, il ne faut considérer que la première valeur (voir *figure* F.2).

La première itération est débutée avec $K = 50$. La valeur de R' est définie de la ma-

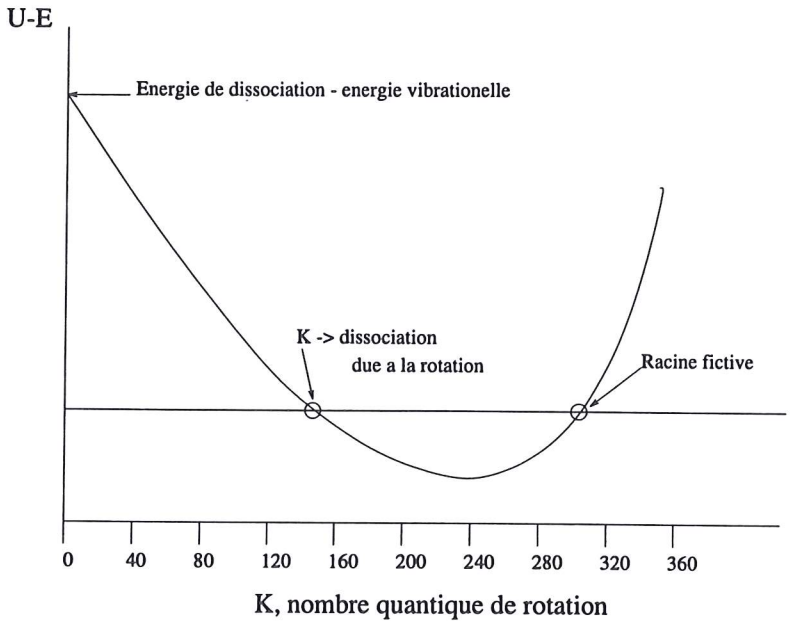

FIG. F.2 – *Détermination de K pour la dissociation*

nière décrite précédemment. K est ensuite incrémentée par pas de 20, avec R fixé, jusqu'à ce que U devienne inférieur à E. Ensuite, l'interpolation en $U - E = 0$ nous permet de trouver une nouvelle valeur K qui permet à son tour de définir de nouvelles valeurs de U et E. Ces nouvelles valeurs, associées aux précédentes, permettent de trouver la prochaine valeur de K. Ce processus continue, jusqu'à ce que la valeur de K reste inchangée pendant une itération.

F.3 Couplage spin-rotation

Lorsqu'un électron se déplace dans un atome, il le fait dans un champ de force symétrique, alors que dans le cas d'une molécule diatomique, la symétrie est simplement axiale, l'axe de symétrie étant l'axe internucléaire. Le *moment angulaire orbital* $\vec{L}$ des électrons effectue un mouvement de précession autour de l'axe internucléaire, et sa composante M_L

sur cette axe est une constante du mouvement.

Nous nous trouvons dans la même situation qu'un atome soumis à un champ électrique fort (ici le champ électrostatique des deux noyaux), la composante suivant la direction du champ (axe internucléaire) étant quantifiée et égale à $M_L(\frac{h}{2\pi})$ avec $M_L = L, L-1, ..., -L$.

Au contraire du cas magnétique, l'inversion du mouvement des électrons ne change pas l'énergie du système mais simplement M_L en $-M_L$. Il y a donc dégénérescence des états qui ne diffèrent que par le signe de M_L. Plus la force du champ électrique est importante, plus le mouvement de précession de $\vec{L}$ autour de l'axe est rapide. De cette façon, seule sa composante M_L reste bien définie. Ainsi, les niveaux électroniques des molécules sont classifiés suivant la valeur de $\Lambda = |M_L| = 0, 1, ..., L$. Aux valeurs $\Lambda = 0, 1, 2, 3, ...$ correspondent les états électroniques $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, ...$

Les états Σ ne sont pas dégénérés, alors que les autres le sont doublement.

Nous avons considéré précédemment un couplage entre électrons du même type que le couplage de *Russel-Saunders* (couplage (L, S)) pour les atomes. Le couplage moléculaire est alors souvent appelé couplage (Λ, S). Il faut aussi noter que si le couplage entre $\vec{L}$ et $\vec{S}$ est important, nous pouvons être en présence d'un effet *Paschen-Back* non complet. De ce fait, $\vec{L}$ et $\vec{S}$ ne peuvent pas forcément être quantifiés spacialement indépendamment l'un de l'autre, Λ et Σ n'étant alors plus définis. Il faut alors travailler avec la composante de la résultante de $\vec{L}$ et $\vec{S}$. De plus, tant que le couplage n'est pas trop fort entre le spin et le mouvement orbital, la fonction d'onde électronique peut être écrite comme le produit d'une fonction de coordonnées et d'une fonction de spin.

F.4 Couplage entre rotation et mouvement électronique

Couplages de Hund Dans la molécule, le *spin* des électrons, le *moment angulaire orbital électronique*, et le *moment angulaire de rotation* des noyaux formant la molécule, forment une résultante J (sans tenir compte du spin nucléaire, qui crée une structure hyperfine).

Hund a mis en évidence différents modes de couplage entre les moments angulaires.

Dans le premier cas, **cas de Hund (a)** , l'interaction de la rotation nucléaire avec le mouvement électronique (spin et orbital) est très faible, alors que celui-ci est couplé très fortement à l'axe internucléaire. Malgré la rotation, Ω est toujours défini, et forme avec le moment angulaire de rotation $\vec{N}$, une résultante $\vec{J} = \vec{\Omega} + \vec{N}$. $\vec{\Omega}$ et $\vec{N}$ effectuent une nutation autour de $\vec{J}$, alors que $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont en mouvement de précession autour de l'axe passant par les deux noyaux. $\vec{J}$ reste constant en magnitude et direction.

Comme nous l'avons vu, si $\Lambda = 0$, le spin $\vec{S}$ ne sera pas couplé à l'axe internucléaire par le champ magnétique interne. Or, même si Λ n'est pas nul, $\vec{S}$ peut être faiblement couplé à l'axe. Dans ces deux cas, nous sommes en présence du **cas de Hund (b)** .

$\vec{\Lambda}$ et $\vec{N}$ forment alors une résultante $\vec{K}$, qui correspond au moment angulaire total de la molécule sans le spin. $\vec{K}$ peut avoir les valeurs entières Λ,$\Lambda+1$,$\Lambda+2$,...

$\vec{K}$ et $\vec{S}$ forment alors le vecteur $\vec{J}$, tel que

$$J = (K+S),(K+S-1),(K+S-2),...,|K-S|. \tag{F.19}$$

Ainsi, pour un K donné, il existe $2S+1$ composantes. De plus, la rotation moléculaire crée un léger moment magnétique dans la direction de $\vec{K}$, engendrant, de ce fait un faible couplage magnétique entre $\vec{K}$ et $\vec{S}$, produisant un léger "splitting" des niveaux de K fixé mais de spin différent.

Hund et *Van Vleck* ont montré que pour les *états* $^2\Sigma$, le terme rotationnel pouvait s'écrire (avec les deux composantes de spin $\frac{1}{2}$,$-\frac{1}{2}$)

$$\begin{cases} F_1(K) = B_v K(K+1) + \frac{1}{2}\gamma K \\ F_2(K) = B_v K(K+1) - \frac{1}{2}\gamma(K+1). \end{cases} \tag{F.20}$$

La constante de "splitting" γ est très petite devant B_v et généralement positive. Le "splitting" est donc proportionnel à K. Il correspond au "*ρ-type doubling*". Pour prendre en compte la vibration de la molécule, il faut rajouter le terme $D_v K^2(K+1)^2$ aux expressions précédentes.

Il faut remarquer que pour les états Σ, le moment angulaire orbital électronique n'est pas exactement perpendiculaire à l'axe. C'est la distortion rotationnelle. Ainsi, il se rajoute un léger moment magnétique dans la direction K, augmentant le "splitting".

Pour les états $^3\Sigma$,$^4\Sigma$,..., il existe une contribution supplémentaire au "splitting", équivalente à une interaction de $\vec{S}$ avec l'axe de la figure, plutôt qu'avec $\vec{K}$.

Dans ce cas, les termes rotationnels prennent la forme suivante (avec les trois composantes de spin +1,0,−1).

$$\begin{cases} F_1(K) = B_v K(K+1) + (2K+3)B_v - \lambda - \sqrt{(2K+3)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v} + \gamma(K+1) \\ F_2(K) = B_v K(K+1) \\ F_3(K) = B_v K(K+1) - (2K-1)B_v - \lambda + \sqrt{(2K-1)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v} - \gamma K \end{cases} \tag{F.21}$$

Pour donner un ordre de grandeur, dans le cas de l'état fondamental $^3\Sigma_g^-$ de O_2, $\lambda = 1.984$,$\gamma = -0.0084 cm^{-1}$, et $B_0 = 1.43777 cm^{-1}$.

Dans tous les cas, les constantes de "splitting" λ et γ dépendent de v, le nombre quantique vibrationnel, de la même façon que B_v.

Les deux cas qui viennent d'être décrits (**cas de Hund (a)** et **(b)**) sont les plus importants des cinq cas introduits par *Hund*. Nous allons voir brièvement les autres cas.

Le **cas de Hund (c)** se retrouve surtout dans les molécules lourdes, où l'interaction entre $\vec{L}$ et $\vec{S}$ est plus forte que l'interaction avec l'axe internucléaire. Cela se rapproche de ce que l'on rencontre dans les atomes lorsque ceux-ci sont soumis à un champ électrique faible, et qu'aucun *effet Paschen-Back* n'a lieu.

Le **cas de Hund (d)** a lieu lorsque le couplage entre $\vec{L}$ et l'axe internucléaire est très

faible, alors que le couplage entre $\vec{L}$ et l'axe de rotation est fort.
De plus, si $\vec{L}$ et $\vec{S}$ sont fortement couplés, nous avons le **cas de Hund (e)** .

Nous donnons, dans la *figure* F.3, les diagrammes des vecteurs pour les cas de Hund (a) et (b).

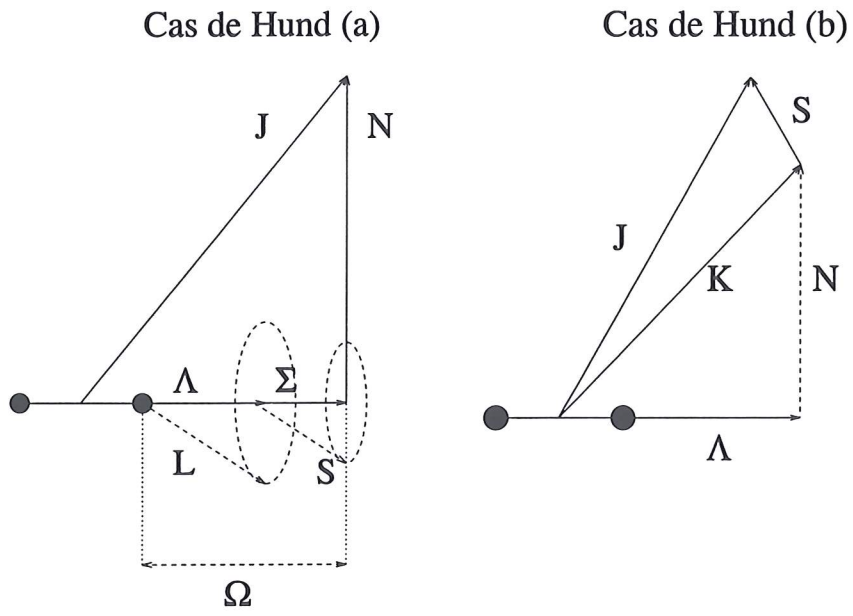

FIG. F.3 – *Diagrammes des vecteurs pour les cas de Hund (a) et (b)*

Découplage Après avoir étudié les différents cas de Hund, il faut savoir que ce sont des cas limites, et que des transitions peuvent avoir lieu.

Il existe un premier phénomène (Λ-type doubling), qui intervient lorsque la rotation devient importante. En effet, dans les deux premiers cas, le couplage entre la rotation de la molécule et le moment angulaire électronique $\vec{L}$ a été négligé. En fait lorsque la rotation augmente, pour les états avec Λ différent de zéro (états doublement dégénérés sans rotation) , il se produit un "splitting" suivant deux composantes pour chaque valeur de J. Il est possible de regarder le dédoublement Λ comme une transition progressive du *cas de Hund (a)* ou *(b)* vers le *cas de Hund (d).*

Tandis que les états Σ appartiennent toujours au *cas de Hund (b)*, les états multiplets Π, Δ,... se situent entre les *cas de Hund (a)* et *(b).* Pour ces états, il est possible de considérer qu'ils se trouvent dans le *cas de Hund (a)* pour les faibles rotations de la molécule ($\vec{S}$ étant fortement couplé à $\vec{\Lambda}$, $\vec{\Omega}$ peut être défini). Cependant, si le "splitting" n'est pas trop fort, lorsque J augmente, la vitesse rotationnelle de la molécule devient comparable à la vitesse de précession de $\vec{S}$ autour de $\vec{\Lambda}$. Ainsi, si J continue de croître, la rotation de la molécule devient dominante. $\vec{S}$ se découple de l'axe internucléaire, et forme

avec $\vec{K}$, le moment angulaire total $\vec{J}$. C'est le **découplage de spin** .

Donc, pour les rotations importantes (*cas de Hund (b)*), et pour un K donné, il y a un faible "splitting", alors que pour les plus faibles rotations, nous sommes dans le *cas de Hund (a)*, avec un "splitting" plus important.

Les termes rotationnels pour les états doublets sont de la forme suivante (avec $J = K \pm \frac{1}{2}$)

$$\begin{cases} F_1(J) = B_v[(J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2}\sqrt{4(J+\frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)\Lambda^2}] - D_v J^4 \\ F_2(J) = B_v[(J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2}\sqrt{4(J+\frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)\Lambda^2}] - D_v(J+1)^4 \end{cases} \quad \text{(F.22)}$$

avec $Y = \frac{A}{B_v}$, A étant la constante de couplage qui mesure la force de couplage entre le spin $\vec{S}$ et le moment angulaire orbital $\vec{\Lambda}$.

Si A est grand (faible découplage de spin; *cas de Hund (a)*), les termes rotationnels s'écrivent

$$F(J) = B_{eff}(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \quad \text{(F.23)}$$

avec

$$B_{eff} = B(1 \pm \frac{B}{A\Lambda} + ...). \quad \text{(F.24)}$$

Si A est faible les termes rotationnels deviennent après avoir simplifié la racine carrée:

$$\begin{cases} F_1(K) = B_v[K(K+1) - \Lambda^2 + \frac{Y(4-Y)}{8(K+1)}\Lambda^2 + ...] - D_v(K+\frac{1}{2})^4 \\ F_2(K) = B_v[K(K+1) - \Lambda^2 + \frac{Y(4-Y)}{8K}\Lambda^2 + ...] - D_v(K+\frac{1}{2})^4. \end{cases} \quad \text{(F.25)}$$

Pour les états triplets, les termes rotationnels sont calculés à partir des expressions suivantes (avec $J = K+1, K, K-1$)

$$\begin{cases} F_1(J) = B_v[J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v(J-\frac{1}{2})^4 \\ F_2(J) = B_v[J(J+1) + 4Z_2] - D_v(J+\frac{1}{2})^4 \\ F_3(J) = B_v[J(J+1) + \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v(J-\frac{1}{2})^4 \end{cases} \quad \text{(F.26)}$$

avec

$$\begin{cases} Z_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} + 4J(J+1) \\ Z_2 = \frac{1}{3Z_1}[\Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9} - 2J(J+1)]. \end{cases} \quad \text{(F.27)}$$

$Y = \frac{A}{B_v}$ mesure la force de couplage entre le spin et l'axe internucléaire.

Si le découplage de spin est faible nous avons

$$B_{eff} = B_v(1 \pm \frac{B_v}{A\Lambda} + ...). \quad \text{(F.28)}$$

Dans ces cas, nous avons négligé le phénomène de dédoublement Λ, qui est en fait négligeable devant le "splitting" de spin.

Récapitulatif des termes rotationnels en tenant compte de la vibration

Etat $^2\Sigma$: $\Lambda = 0$, $2S+1 = 2 \Rightarrow S = \frac{1}{2}$, $\Sigma = \pm\frac{1}{2}$
Etat $^3\Sigma$: $\Lambda = 0$, $2S+1 = 3 \Rightarrow S = 1$, $\Sigma = -1, 0, 1$
Etat $^2\Pi$: $\Lambda = 1$, $2S+1 = 2 \Rightarrow S = \frac{1}{2}$, $\Sigma = \pm\frac{1}{2}$
Etat $^3\Pi$: $\Lambda = 1$, $2S+1 = 3 \Rightarrow S = 1$, $\Sigma = -1, 0, 1$
Etat $^2\Sigma$: (cas de Hund (b) $\Rightarrow$ Faible coupl age du spin avec l'axe)

$$\begin{cases} \text{Pour } J = K + \frac{1}{2}: \\ F_1(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + \frac{1}{2}\gamma K \\ \\ \text{Pour } J = K - \frac{1}{2}: \\ F_2(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 - \frac{1}{2}\gamma(K+1) \end{cases} \tag{F.29}$$

Etat $^3\Sigma$: (cas de Hund (b) $\Rightarrow$ Faible coupl age du spin avec l'axe)

$$\begin{cases} \text{Pour } J = K + 1: \\ F_1(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 + (2K+3)B_v - \lambda \\ \qquad -\sqrt{(2K+3)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v} + \gamma(K+1) \\ \\ \text{Pour } J = K: \\ F_2(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 \\ \\ \text{Pour } J = K - 1: \\ F_3(K) = B_v K(K+1) - D_v K^2(K+1)^2 - (2K-1)B_v - \lambda \\ \qquad +\sqrt{(2K-1)^2 B_v^2 + \lambda^2 - 2\lambda B_v} - \gamma K \end{cases} \tag{F.30}$$

Etat $^2\Pi$: (transition **cas de Hund (a)/cas de Hund (b)** quand K augmente)
-Rotation importante: (cas (b))

$$\begin{cases} \text{Pour } J = K + \frac{1}{2}: \\ F_1(J) = B_v[(J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 - \frac{1}{2}\sqrt{4(J+\frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)\Lambda^2}] \\ \qquad -D_v J^4 + \frac{\gamma}{K} \\ \\ \text{Pour } J = K - \frac{1}{2}: \\ F_2(J) = B_v[(J+\frac{1}{2})^2 - \Lambda^2 + \frac{1}{2}\sqrt{4(J+\frac{1}{2})^2 + Y(Y-4)\Lambda^2}] \\ \qquad -D_v(J+1)^4 - \frac{1}{2}\gamma(K+1) \end{cases} \tag{F.31}$$

-Rotation faible: (cas (a))

$$\begin{cases} \text{Pour } J = K \pm \frac{1}{2}: \\ F_(J) = \underbrace{B_v(1 \pm \frac{B_v}{A\Lambda} + ...)}_{B_{eff}} - D_v J^2(J+1)^2 \end{cases} \tag{F.32}$$

Etat $^3\Pi$:
-Rotation importante: (cas (b))

$$\begin{cases} \text{Pour } J = K+1\text{:} \\ F_1(J) = B_v[J(J+1) - \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v(J-\frac{1}{2})^4 \\ \\ \text{Pour } J = K+0\text{:} \\ F_2(J) = B_v[J(J+1) + 4Z_2] - D_v(J-\frac{1}{2})^4 \\ \\ \text{Pour } J = K-\text{:} \\ F_3(J) = B_v[J(J+1) + \sqrt{Z_1} - 2Z_2] - D_v(J-\frac{3}{2})^4 \\ \text{avec} \\ \begin{cases} Z_1 = \Lambda^2 Y(Y-4) + \frac{4}{3} + 4J(J+1) \\ Z_2 = \frac{1}{3Z_1}[\Lambda^2 Y(Y-1) - \frac{4}{9} - 2J(J+1)] \end{cases} \end{cases} \tag{F.33}$$

-Rotation faible: (cas (a))

$$\begin{cases} \text{Pour } J = K \pm 1\text{:} \\ F_1(J) = B_v(1 \pm \frac{2B_v}{A\Lambda} + ...)(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \\ \\ \text{Pour } J = K+0\text{:} \\ F_2(J) = B_v(J+1) - D_v J^2(J+1)^2 \end{cases} \tag{F.34}$$

Annexe G

Transformée de Laplace, fonctions Gamma et Beta

G.1 Transformée de Laplace

Soit une fonction $f(y)$, de variable réelle appartenant à l'intervalle $[0; +\infty]$. La transformée de Laplace $g(z)$ de $f(y)$ est [70]:

$$g(z) = \int_0^{\infty} f(y)e^{-zy}dy \tag{G.1}$$

où z est une variable complexe. Il faut toutefois que l'intégrale converge.

Nous notons

$$g(z) = L[f(y)],\ f(y) = L^{-1}[g(z)]$$

De plus, lorsque les conditions sont vérifiées par $f(y)$ pour l'intégrale converge, l'image $g(z)$ existe et est unique [70].

Il y a unicité de la fonction $f(y)$ associée à une image $g(z)$ donnée.

G.2 Fonctions Gamma et Beta

La fonction Gamma est définie sur IC par [71]:

$$\Gamma[z] = \int_0^{+\infty} e^{-t}t^{z-1}dt \tag{G.2}$$

pour toute variable z dont la partie réelle est strictement positive.

La fonction gamma satisfait à quelques relations:

$$\Gamma[z+1] = z\Gamma[z]$$

$$\Gamma[z]\Gamma[z-1] = \frac{\pi}{sin\pi z}$$

$$2^{2z-1}\Gamma[z]\Gamma[z+\frac{1}{2}] = \sqrt{\pi}\Gamma[2z]$$

Pour un argument n entier:

$$\Gamma[n] = (n-1)!$$

$$\Gamma[z+\frac{1}{3}] = \frac{(3n-2)!}{3^n}\Gamma[\frac{1}{3}]$$

$$\Gamma[z+\frac{2}{3}] = \frac{(3n-1)!}{3^n}\Gamma[\frac{2}{3}]$$

La fonction Gamma incomplète utilisée dans le calcul du taux de recombinaison radiative est définie par la relation suivante:

$$\Gamma[\alpha, x] = \int_x^\infty t^{\alpha-1}e^{-t}dt \ , \ \Gamma[\alpha] = \Gamma[\alpha, 0].$$

La fonction Beta est définie sur IC par [71]:

$$\beta[x,y] = \int_0^1 t^{x-1}(1-t)^{y-1}dt \tag{G.3}$$

$$= \int_0^{+\infty} \frac{u^{x-1}}{(1+u)^{x+y}}du \tag{G.4}$$

$$= \frac{\Gamma[x]\Gamma[y]}{\Gamma[x+y]} \tag{G.5}$$

Bibliographie

[1] Lafon J.-P. J., Berruyer N., "Mass loss mechanisms in evolved stars ", *Astronomy and Astrophysics Review*, Volume 2, 1991, p. 249.

[2] Gillet D., Lafon J.-P. J., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar atmospheres; I. Dominant physical phenomena", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 128, 1983, p. 53.

[3] Gillet D., Lafon J.-P. J., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar atmospheres; II. The precursor structure", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 139, 1984, p. 401.

[4] Gillet D., Lafon J.-P. J., David P., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar atmospheres; III. The shock wave velocity problem in Mira stars", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 220, 1989, p. 185.

[5] Gillet D., Lafon J.-P. J., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar atmospheres; IV. Effects of hydrogen recombinations in the precursor", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 235, 1990, p. 255.

[6] Huguet E., Gillet D., Lafon J.-P. J., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar-like atmospheres; V. Influence of the excited level of the hydrogen atom: the precursor structure", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 255, 1992, p.233.

[7] Huguet E., Lafon J.-P. J., Gillet D., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar-like atmospheres; VI. Influence of the Lyman-α flux on the precursor structure", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 290, 1994, p. 510.

[8] Huguet E., Lafon J.-P. J., Gillet D., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar-like atmospheres; VII. Influence of the excited level of the hydrogen atom: the wake structure", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 290, 1994, p. 518.

[9] Huguet E., Lafon J.-P. J., "Radiative shocks in atomic and molecular stellar-like atmospheres; VIII. A self-consistent comprehensive model", *Astronomy and Astrophysics*, Volume 324(3), 1997, p. 1046.

[10] Park C., "Calculation of Nonequilibrium Radiation in the Flight Regimes of Aeroassisted Orbital Transfer Vehicules", *AIAA Paper* 84 – 0306, 1984.

[11] Gilmore F. R., Baner E., and McGowan J. W., "A review of Atomic and Molecular Excitation Mechanisms in Nonequilibrium Gases Up to 20000K", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 9, No. 1, 1969, p. 157.

[12] Huo W. M., McKoy V., "The Production of Excited Molecular Species by Electron Impact in High Temperature Nonequilibrium Air", *AIAA* 87 – 1634, 1987.

[13] Unsöld A., Z Astrophys., vol. 24, 1948.

[14] Griem H. R., "Plasma Spectroscopy", Mac Graw Hill, 1964.

[15] Stone E. J., Zipf E. C., "Excitation of Atomic Nitrogen by Electron Impact", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 58, No. 10, 1973, p. 4278.

[16] Gallis M. A., Harvey J. K., "Atomic Species Radiation from Air Modeled with Direct Simulation Monte Carlo Method", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 9, No. 3, 1995, p. 456.

[17] Stone E. J., Zipf E. C., "Excitation of the $O(^3S)$ and $N(^4P)$ Resonance States by Electron Impact on O and N", *Physical Review A*, vol. 4, No. 2, 1971, p. 610.

[18] Cartwright D. C., Chutjian A., Trajmar S., and Williams W., "Electron impact excitation of the electronic states of N_2. I. Differential cross sections at incident energies from 10 to 50 eV", *Physical Review*, vol. 16, 1977, p. 1013.

[19] Cartwright D. C., Chutjian A., Trajmar S., and Williams W., "Electron impact excitation of the electronic states of N_2. II. Differential cross sections at incident energies from 10 to 50 eV", *Physical Review*, vol. 16, 1977, p. 1041.

[20] Chutjian A., Cartwright D. C., and Trajmar S.,"Electron impact excitation of the electronic states of N_2. III. Transitions in the 12.5 – 14.2 eV energy-loss region at incident energies of 40 and 60 eV", *Physical Review*, vol. 16, 1977, p. 1052.

[21] Shemanski D. E., Broadfoot A. L., *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 11, 1971, p. 1401.

[22] Borst W. L., Chang S. L., *The Journal of Chemical Physics*, vol. 59, 1973, p. 5830.

[23] Grizinski M., "Two Particule Collisions II. Coulomb Collisions in the Laboratory System of Coordinates", *Physical Review A*, vol. 138, 1965, p. 322.

[24] Communication privée avec Madame Hochard, Laboratoire de Physique des Gaz et des Plasmas (L.P.G.P.), Université de Paris XI, Orsay.

[25] Miller T. M., Aubrey B. B., Eisner P. N., and Bederson B., *Bull. Am. Phys. Soc.*, vol. 15, 1970 p. 416.

[26] Seaton M. J., dans "The Airglow and the Aurorae", édité par Armstrong E. B. et Dalgarno A. (Pergamon, London, 1956), p. 289.

[27] Smith K., Henry R. J. W., and Burke P. G., *Physical Review*, vol. 147, 1966, p. 21.

[28] Henry R. J. W., Burke P. G., Sinfailam A.-L., "Scattering of Electrons by C, N, O, N^+, O^+, and O^{++}, *Physical Review*, vol. 178, No 1, 1969, p. 218.

[29] Ali A. W., and Anderson A. D., "Low Energy Electron Impact Rate Coefficients for Some Atmospheric Species", *Naval Research Laboratory* Report 7432, 1972.

[30] Bates D. R., and Dalgarno A., dans "Atomic and Molecular Processes", édité par D. R. Bates (Academic, New-York), 1962.

[31] Bates D. R., and Kingston A. E., *Proc. Roy. Soc.*, *A*279, 1964.

[32] Slinker S., and Ali A. W., "Electron Excitation and Ionization Rate Coefficients for N_2, O_2, NO, N and O", *Naval Research Laboratory* Report 4756, 1982.

[33] Taylor R. D., and Ali A. W., "Recombination and Ionization in Nitrogen Plasma", *Naval Research Laboratory* Report 5594, 1985.

[34] Park C., "Electron Impact Excitation Rate Coefficients for Hydrogen, Helium, and Alkali Atoms", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 11, 1971, p. 7.

[35] Park C., "Nonequilibrium Hypersonic Aerothermodynamics", *Wiley and Sons, Newyork*, 1990.

[36] Berrigton K. A., Burke P. G., Rob W. D., "The Scattering of Electrons by Atomic Nitrogen", *J. Phys. B.: Atom. Molec. Phys.*, vol. 8, No. 15, 1975.

[37] Ramsbottom C. A., and Bell K. L., "Low-Energy Electron Scattering by Atomic Nitrogen", *Physica Scripta*, vol. 50, 1994, p. 666.

[38] Park C., "Comparaison of Electron and Electronic Temperatures in Recombining Nozzle Flow of Ionized Nitrogen-hydrogen Mixture, Part 1 Theory, Part2 Experiment", *Journal of Plasma Physics*, vol. 9, Part 2, 1973, p. 187.

[39] Kunc J. A., and Soon W. H., "Collisional-radiative nonequilibrium in partially ionized atomic nitrogen", *Physical Review A*, vol. 40, No. 10, 1989, p. 5822.

[40] Soon W. H., Kunc J. A., "Thermal nonequilibrium in partially ionized atomic oxygen", *Physical Review A*, vol. 41, No. 2, 1990, p. 825.

[41] Sobelman I. I., Vainshtein L. A., Yukov E. A., "Excitation of Atoms and Broadening of Spectral Lines", *Spinger Series in Chemical Physics*, vol. 7, 1981.

[42] Ormonde S., Smith K., Torres H. W., Davies A. R., *Physical Review A*, vol. 8, 1973, p. 282.

[43] Gryzinski M., and Kunc J. A., "Collisional Ionization and the Atomic Model", *J. Phys. B: Atom. Molec. Phys.*, vol. 19, 1986, p. 2479.

[44] Gally T. A., Carlson L. A., Green D., "Flowfield Coupled Excitation and Radiation Model for Nonequilibrium Reacting Flows", *Journal of Thermophysics and Heat Transfer*, vol. 7, No. 2, 1993, p. 285.

[45] Nussbaumer H., Storey P. J., *Astronomy and Astrophysics Suppl.*, Ser. 56, 1984, p. 293.

[46] Choquet I., "Modélisation des déséquilibres thermiques dans les écoulements de gaz raréfiés", *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris VI*, 1993.

[47] Bird G. A., "Nonequilibrium Radiation During Re-Entry at 10 km/s", *AIAA* 87 – 1543, 1987.

[48] Bernstein R. B., "Atom-Molecule Collision Theory", *Plenum, New-York*, 1979.

[49] Nahorny J., "Étude de la cinétique d'une décharge électrique dans les mélanges Azote-Oxygène", *Thèse de Doctorat de l'Université de Paris XI*, 1994.

[50] Freysinger W., Khan F. A., Armentrout P. B., Tosi P., Dmitriev O., and Bassi D., "Charge-Transfer Reaction $^{14,15}N^{+}(^{3}P_j) + N_2(^{1}\Sigma_g^{+})$ from Thermal to 100 eV. Crossed Beam and Scattering-Cell Guided Ion Beam Experiments", *Journal of Chemical Physics*, vol. 101, No. 5, 1994, p. 3688.

[51] Huo W. M., Thumel H. T., "Electron-Air Molecule Collisions in Hypersonic flows", *NATO Advanced Research Institute on Molecular Physics and Hypersonic Flows; Italy*, 1995.

[52] Shemanski D. E., "$A^3\Sigma_u^{+}$ Molecules in the N_2 afterglow", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 64, No. 2, 1976, p. 565.

[53] Cartwright D. C., "Rate Coefficients and Inelastic Momentum Transfer Cross Sections for Electronic Excitation of N_2 by Electrons", *Journal of Applied Physics*, vol. 49, No. 7, 1978, p. 3855.

[54] Piper L. G., Cowles L. M., and Rawlins W. T., "State-to-state Excitation of $NO(A^2\Sigma^{+},\ v' = 0,1,2)$ by $N_2(A^3\Sigma_u^{+},\ v' = 0,1,2)$", *J. Chem. Phys.*, vol. 6, 1986, p. 3369.

[55] Levin D., Loda R., Candler G., Park C., "Theory of radiation from low velocity heated air", *AIAA* 90 – 0133, 1990.

[56] Young R. A., *Can. J. Chem.*, vol. 44, 1966, p. 1171.

[57] Young R. A., and St. John G. A., *Journal of Chemical Physics*, vol. 48, 1968, p. 895.

[58] Wray K. L., *Journal of Chemical Physics*, vol. 44, 1966, p. 623.

[59] Piper L. G., "The Excitation of $N(^2P)$ by $N_2(A^3\Sigma_u^+, v' = 0,1)$", *The Journal of Chemical Physics*, vol. 90, No. 12, 1989, p. 7087.

[60] Laux C. O., Kruger C. H., "Arrays of radiative transition probabilities for the N_2 First and Second Positive, NO β and γ, N_2^+ First Negative, and O_2 Schumann-Runge band systems", *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, vol. 48, No. 1, 1992, p. 9.

[61] Whiting E. E., Arnold J. O., Lyle G. C., "A computer program for a line-by-line calculation of spectra for diatomic molecules and atoms assuming a Voigt line profile", *NASA TND* 5088, 1969.

[62] Coquel F., Marmignon C., "Simulation numérique d'écoulements faiblement ionisés en déséquilibre thermochimique", Rapport ONERA *RSF* $n°$ 6/1929AY, Septembre 1993.

[63] Coquel F., Marmignon C., "Simulation numérique d'écoulements faiblement ionisés en déséquilibre thermochimique", Rapport ONERA *RTS* $n°$ 12/1929AY 024A, Novembre 1995.

[64] Coquel F., Flament C., Joly V., Marmignon C., "Viscous Nonequilibrium Flow Calculations", Computing Hypersonic Flows, Volume 3, *Ed. Bertin J. J., Périaux J., Ballman J., Birkhäuser, Boston*, 1993.

[65] Coquel F., Marmignon C., "Simulation numérique d'écoulements en déséquilibre thermochimique et faiblement ionisés", Rapport ONERA *RTS* $n°$ 11/1929 AY, Décembre 1995.

[66] Anderson D., Tannehill J., Pletcher R., "Computational Fluid Mechanics and Heat Transfer", *series in computational methods in mechanics and thermal sciences*, 1984.

[67] Park C., Howe J., Jaffe R., Candler G., "Chemical-Kinetic Problems of Future NASA Missions", *AIAA* 91 – 0464, 1991.

[68] Henline W. D., Tauber M. E., "Trajectory-Based Heating Analysis for the ESA/Rosetta Earth Return Vehicule", *AIAA* 93 – 0269, 1993.

[69] Thivet F., "Modélisation et calcul d'écoulements hypersoniques en déséquilibre chimique et thermodynamique", *Thèse de Doctorat de l'Ecole Centrale de Paris*, 1992.

[70] Hadlik J., "La transformation de Laplace à plusieurs variables", *Masson and Cie*, 1969.

[71] Lebedev N. N., "Special Functions and Their Applications", *Clarendon Press, Oxford, New-York*, 1972.

[72] "Écoulements hypersoniques radiatifs hors équilibre", International School held in Mont Sainte-Odile (France), Lafon J.-P. J., Acker A., Moffat A. eds, Kluwer, *Astrophysics and Space Science*, 1998 (to appear).

Prise en compte du rayonnement dans les écoulements hyperenthalpiques

L'astrophysique des écoulements hypersoniques fortement hors équilibres, telle qu'on la trouve comme mécanisme générateur de perte de masse dans les enveloppes circumstellaires d'étoiles évoluées, ou dans les enveloppes circumstellaires de binaires chaudes ou froides en interaction, trouve une contrepartie dans la physique très appliquée et proche des problèmes de l'industrie des écoulements dits "hyperenthalpiques" soit de plasmas collisionnels dans des tubes à chocs, soit autour de corps naturels ou artificiels pénétrant à très grande vitesse dans des atmosphères planétaires. Lors des rentrées atmosphériques, un choc détaché se forme à l'avant du véhicule spatial. Le plasma de la couche de choc ainsi formée est fortement collisionnel, et les flux de chaleur incidents à la paroi du véhicule sont dominés par les flux radiatifs provenant principalement du continuum. Il est alors nécessaire de prendre en compte le couplage entre l'écoulement et le rayonnement.
Pour des nombres de Mach élevés, le plasma de la couche de choc est en déséquilibre thermochimique et radiatif. Les processus collisionnels (collisions entre particules lourdes et collisions électroniques) et radiatifs (émission et absorption de rayonnement) doivent être traités de façon complètement couplée. Contrairement aux hypothèses les plus fréquemment utilisées jusqu'ici, chaque niveau électronique de l'atome est considéré comme une espèce différente. Les processus collisionnels et radiatifs sont présents dans les équations de conservation de la masse des espèces sous forme de termes sources. Un terme de divergence du flux radiatif intervient dans l'équation sur l'énergie totale du mélange de gaz. Une méthode des volumes finis implicite est utilisée pour le traitement du système d'équations. Cela nécessite le calcul des Jacobiens numériques pour la linéarisation des termes sources chimiques. Un calcul de rentrée atmosphérique à 15 km/s a été effectué et met bien en évidence le déséquilibre thermochimique du plasma. Une diminution de la distance choc/paroi montre l'importance du rayonnement sur la structure de la couche de choc.

Mots-clés : PLASMA ; HORS-EQUILIBRE ; HYPERSONIQUE ; ASTROPHYSIQUE

Radiation in hypersonic flows

Astrophysics of highly non equilibrium hypersonic flows, as mass loss generator mechanism in circumstellar envelopes of evolved stars, or in circumstellar envelopes of hot or cold binary stars in interaction, find a counterpart in the applied physics and close to industrial problems related to the
physics of hyperenthalpic flows of collisional plasma in shock tubes or around natural or man-made bodies entering at very high speeds in the planetary atmospheres. During atmospheric reentries, a bow shock is created at the front of the space vehicule. The plasma in the shock layer is highly collisional, and the wall heat fluxes are dominated by the radiative heat fluxes coming mainly from the continuum. It is necessary to take into account the coupling between the flow and radiation. For high Mach numbers, the plasma in the shock layer is in thermochemical and radiative nonequilibrium. Collisional (collisions between heavy particules and electronic collisions) and radiative (emission and absorption of radiation) processes have to be completely coupled.
Counter to the most frequently used hypothesis, each atomic electronic level is considered as a distinct species. Collisional and radiative processes are present in the equations of species mass conservation as source terms. A radiative flux divergence term is present in the equation of total energy conservation of the gas mixing. An implicit finite volume method is used for the system of equations treatment. The calculation of numerical jacobian is necessary for the chemical source terms linearization. An atmospheric reentry calculation for a speed of 15 km/s has been performed, and shows up the plasma thermochemical nonequilibrium. A decrease of the distance between the shock and the body shows the importance of radiation on the shock layer structure.

Keywords : PLASMA ; NON-EQUILIBRIUM ; HYPERSONIC ; ASTROPHYSICS

Office National d'Études et de Recherches Aérospatiales
BP 72 - 29 avenue de la Division Leclerc
92322 CHATILLON CEDEX
Tél. : +33 1 46 73 40 40 - Fax : +33 1 46 73 41 41
http://www.onera.fr