

THÈSE

présentée à

L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX I

ÉCOLE DOCTORALE DE SCIENCES PHYSIQUES ET DE L'INGÉNIEUR

par **Nicolas PERRON**

POUR OBTENIR LE GRADE DE

DOCTEUR

SPÉCIALITÉ : Mécanique

ÉTUDE MICROPHYSIQUE DES TRANSFERTS D'ÉNERGIE LORS DES PHÉNOMÈNES DE RENTRÉE ATMOSPHERIQUE

Soutenue le : 15 Novembre 2005

Après avis de :

MM. M. Balat-Pichelin, Chargée de Recherche CNRS, PROMES, Perpignan
A. Vardelle, Professeur, SPCTS, Limoges

Rapporteur
Rapporteur

Devant la commission d'examen formée de :

MM. A. Salin, Directeur de Recherche CNRS, LPCM, Université Bordeaux I
M. Balat-Pichelin, Chargée de Recherche CNRS, PROMES, Perpignan
A. Vardelle, Professeur, SPCTS, Limoges
D. Conte, Ingénieur aérospatiale, EADS ST,
E. Arquis, Professeur, Université Bordeaux I
J-C. Rayez, Professeur, LPCM, Université Bordeaux I
C. Canton-Desmeuzes, Ingénieur CEA, CEA
J-L. Vérant, Ingénieur de recherche, ONERA, Toulouse

Président
Examinatrice
Examinatrice
Examineur
Directeur
Directeur
Invitée
Invité

Remerciements

Ce travail de recherche a été effectué au sein de deux laboratoires différents, le laboratoire TREFLE à l'ENSCP de Bordeaux et le LPCM à l'Université de Bordeaux 1.

Je remercie Monsieur Eric Arquis de m'avoir accueilli au TREFLE et de m'avoir accordé sa confiance tout au long de mes trois années de thèse. Ses conseils m'ont permis de ne pas me disperser.

Je remercie également Monsieur Jean-Claude Rayez de m'avoir accepté, moi le néophyte, au sein de son laboratoire de physico-chimie et de m'avoir fait sentir que j'avais une place dans ce domaine totalement inconnu au début de ce projet.

Je tiens à remercier Mesdames Marianne Balat-Pichelin, chargé de recherche au PROMES à Odeillo et Armelle Vardelle Professeur au SPCTS de Limoges qui m'ont fait l'honneur d'être rapporteurs de ce mémoire, et dont les remarques constructives ont beaucoup apporté à ce travail. J'adresse mes sincères remerciements à Monsieur Dominique Conte, de EADS ST, Madame Corinne Canton-Desmeuzes du CEA et Monsieur Jean-Luc Vérant de l'ONERA pour avoir accepté de juger ce travail, et à Monsieur Antoine Salin, Directeur de Recherche du CNRS au LPCM de Bordeaux pour m'avoir fait l'honneur de présider mon jury de thèse.

Si les résultats d'une thèse dépendent de la qualité et de l'envie du chercheur, ils sont aussi directement liés à l'environnement dans lequel ce dernier évolue. Ainsi la qualité des relations, tant d'un point de vue personnel que d'un point de vue scientifique, au sein des laboratoires TREFLE et LPCM a, sans aucun doute grandement influencé ce travail. J'ai eu le plaisir pendant ces trois années d'être entouré de personnes à tout point de vue

remarquables.

Je remercie vivement l'ensemble des permanents des laboratoires MASTER et TREFLE pour leur aide et leur disponibilité. Enfin, une pensée particulière pour les thésards que j'ai pus croiser au cours de ces trois ans, Hadjira et Fred, Damien qui m'a formé au monitorat, Claude le partenaire de badminton, Boris le maitre Yoga, Greg le grimpeur, Pierre le pire cauchemar de Cédric, Cédric l'ISITEMIEN, Delphine bien seule dans ce monde exclusivement masculin jusqu'à l'arrivée d'Aurélie, révolutionnaire dans l'âme et protectrice des droits sociaux et de Stéphanie qui raffine encore et encore. Nirina, adepte des lits (fluidisés) et toujours de bonne humeur, et enfin Sylvain linuxien en herbe, Eric et Cyril les extraterrestres du deuxième étage. Bien sûr, je me dois d'adresser un grand merci aux thésards du site ENSAM, tout en regrettant de ne pas mieux les connaître.

Comme il est de coutûme, le meilleur pour la fin, durant trois ans mon collègue de bureau m'a supporté, j'espère que je ne l'ai pas transformé en ermite et qu'il ne refuse pas désormais tout contact avec la société, mais je lui adresse une pensée particulière car grâce à Christophe "Multibloc" Romé (surtout n'oubliez pas l'accent sur le e sinon le Breton se fâche) j'ai pu réviser l'ensemble des matrices de passage du repère eulerien ainsi que toute la géométrie euclidienne...

Il est vrai que je n'étais pas physiquement présent sur le site du LPCM, toutefois je n'ai pas les mots pour exprimer ma gratitude envers C. Crespos, P. Larregaray, A. Perrier et J.C. Rayez et surtout Nicolas et Antoine, qui ont pris de leur temps (précieux), de leur énergie et de leur patience pour essayer de faire de moi un physico-chimiste passable. Leur gentillesse et leur disponibilité ont fait de cette collaboration une réussite exemplaire en terme de pluridisciplinarité et de rapprochement entre acteurs universitaires.

Cette thèse, résultat de la coopération entre acteurs politiques, universitaires et industriels au sein de l'Association pour la Rentrée Atmosphérique, n'aurait pu aboutir sans le soutien de Dominique Conte, Nicolas Sauvage et Bruno Van Ootegem que je souhaite ici remercier.

Le chemin parcouru durant ces trois ans est passé par des hauts et des bas, et s'il est facile d'accepter les premiers, il est difficile de surmonter les derniers. Cela n'a été possible que grâce à la présence de ma famille. Même si je ne leur ai pas parlé de ces moments, les savoir prêt à me soutenir fût d'un grand réconfort ce qui m'a permis de plier et de repartir à l'assaut de ma tâche plutôt que de rompre .

Enfin un grand merci à ma femme, car peu importe la distance ou mes silences sa présence m'a réconforté et soutenu, merci de me comprendre.

Parce que sans vous ce mémoire ne serait pas: MERCI

Labor improbus omnia vincit.

Sommaire

Remerciements	i
Introduction	1
I Catalycité	5
I.1 Définition	5
I.1.1 Adsorption	7
I.1.2 Recombinaison	8
I.1.2.1 Réaction d'Eley-Rideal	8
I.1.2.2 Réaction de Langmuir-Hinshelwood	9
I.1.2.3 Réaction «hot atom»	9
I.1.3 Désorption	10
I.2 Modèles et moyens d'essais	10
I.2.1 Mesure de Catalycité	10
I.2.1.1 Moyen d'Essai Solaire d'OXYdation: MESOX	11
I.2.1.2 Torches à plasma et modèle basé sur les travaux de Goulard [Goulard 1978]	13
I.2.2 Modèle de Halpern & Rosner	17
I.2.3 Modèle de Willey	19
I.2.4 Modèle de Nasuti	21
I.2.5 Modèle de Canton-Desmeuzes	23
I.2.6 Modèle de Kurotaki	24
I.3 Conclusions	24
II Méthodologie de l'étude théorique de l'adsorption	27
II.1 Principes généraux pour le calcul de la SEP	27

II.1.1	Théorie de la fonctionnelle de densité	27
II.1.2	Les pseudo-potentiels	30
II.2	Description de VASP	33
II.2.1	Base d'Orbitales	33
II.2.2	Intégration dans la zone de Brillouin	34
II.2.3	Détermination de l'état fondamental électronique	35
II.2.4	Optimisation des géométries	37
II.3	Principes de construction du slab en vue de la dynamique moléculaire	37
II.3.1	Le potentiel de surface: V^S	38
II.3.2	Les oscillateurs de Langevin généralisés: GLO	39
II.3.3	Le potentiel d'interaction V^{3D}	39
II.3.3.1	Interpolation et corrugation	40
II.3.3.2	Procédure de Réduction de la Corrugation: CRP	40
II.3.4	Prise en compte de l'excitation de la surface	41
II.3.4.1	Choix du potentiel 1D	41
II.3.4.2	Précision des forces	41
II.4	Dynamique adsorbat/surface: DynaCuO	42
II.4.1	Méthode des trajectoires classiques	42
II.4.2	Le conditionnement du système	42
II.4.2.1	Génération de l'état initial de la surface	43
II.4.2.2	Génération des conditions initiales pour l'atome incident	43
II.5	Conclusion	43
III Adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface		
de cuivre (100)		45
III.1	Introduction	45
III.2	Interaction Oxygène/surface métallique	46
III.3	Construction de la surface d'énergie potentielle pour le système O/Cu(100)	48
III.3.1	Préparation du slab Cu(100)	50
III.3.1.1	Notions de cristallographie	50
III.3.1.2	Calculs préliminaires	50
III.3.1.3	Slab Cu(100)	52
III.3.2	Surface d'Energie Potentielle (SEP)	57
III.3.2.1	Sites d'adsorption	57

III.3.2.2	Précautions Spin polarisé/Spin non polarisé	59
III.3.2.3	Résultats	61
III.4	Dynamique Moléculaire: Etude des échanges d'énergies	68
III.4.1	Introduction	68
III.4.2	Résultats	68
III.4.2.1	Absorption sur une surface gelée	68
III.4.2.2	Etude dynamique des échanges d'énergies	70
III.4.3	Conclusions	81
IV	Interaction d'un jet de "plasma" avec un obstacle en cuivre maintenu à	
	une température de 300K	83
IV.1	Introduction	83
IV.2	Méthodologie numérique du code AQUILON	84
IV.2.1	Principe du code de calcul	85
IV.2.2	Discrétisations	87
IV.2.2.1	Discrétisation spatiale	87
IV.2.2.2	Discrétisation temporelle	88
IV.2.3	Résolution	89
IV.2.3.1	Conditions limites	89
IV.2.3.2	Systèmes linéaires	90
IV.2.4	Méthodes spécifiques à la résolution des équations de Navier-Stokes	91
IV.2.4.1	Méthode du Lagrangien Augmenté	92
IV.2.4.2	Méthode de la projection vectorielle	93
IV.3	Paramètres de Simulation	95
IV.3.1	Système d'équations	96
IV.3.2	Viscosité	98
IV.3.3	Conductivité	99
IV.3.4	C_P et C_V : relation énergie-température	100
IV.3.5	Coefficients de diffusion	101
IV.3.6	Cinétiques chimiques en phase gazeuse	102
IV.4	Résultats	103
IV.4.1	Géométrie du problème	103
IV.4.2	Conditions limites	104
IV.4.3	Paramètres numériques	106

IV.4.4 Résultats numériques	107
IV.5 Conclusion	113
Conclusions	115
Annexes	121
A Fichier de données pour VASP	121
A.1 Fichier de position des atomes du slab et de l'atome d'oxygène: POSCAR .	121
A.2 Fichier des données du calcul: INCAR	122
A.3 Fichier des points spéciaux: KPOINTS	123
A.4 Pseudopotentiel: POTCAR	123
B Fichier de données pour DynaCuO	125
C Fichier de données pour <i>Aquilon</i>	127
D Détermination des profils de concentration	133
E Influence des intégrales de collisions	135
F Définition des constantes	137
F.1 Tables de Balakrishnan	137
F.2 Coefficients pour la loi de Blottner	138
F.3 Constantes pour les cinétiques chimiques	139
Bibliographie	141

Table des figures

I.1	Classification des types de matériaux en fonction de leur comportement catalytique	6
I.2	Schéma réactionnel du processus d'Eley-Rideal	8
I.3	Schéma réactionnel du processus de Langmuir-Hinshelwood	9
I.4	MESOX: Schéma de principe	12
I.5	Schéma d'une torche à plasma de type inductive	14
III.1	Structure cristallographique du cuivre (2 mailles sont représentées). Les plus gros atomes (en rouge) représentent la maille unitaire du Cu(100) . .	49
III.2	Vue de dessus et de coté du Cuivre cfc	50
III.3	Evolution de l'énergie du système Cu cfc en fonction de la variation du paramètre de maille a	51
III.4	Influence du nombre de k-points sur l'énergie totale du système	53
III.5	Représentation schématique du slab de 3 couches d'atomes	54
III.6	Effet de relaxation dans le slab Cu(100)	55
III.7	Variation de l'énergie du système en fonction de la distance d_v	56
III.8	Sites possibles d'adsorption	58
III.9	Calculs DFT spin polarisés et non spin polarisés pour le système O/Cu(100). En noir : les calculs NSP. En bleu avec les cercles: les calculs SP	60
III.10	Courbe de potentiel pour le site Top	62
III.11	Courbe de potentiel pour le site Hole	62
III.12	Courbe de potentiel pour le site Bridge	62
III.13	Courbe de potentiel pour le site intermédiaire Hole-Bridge	62
III.14	Courbe de potentiel pour le site intermédiaire Top-Bridge	63
III.15	Courbe de potentiel pour le site intermédiaire Top-Hole	63
III.16	Récapitulatif des courbes de potentiel obtenues par calcul <i>ab initio</i>	64

III.17 Résultats de la procédure de réduction de la corrugation appliquée aux 6 sites prédéfinis	66
III.18 Evolution des probabilités d'adsorption, de reflexion et de piégeage en fonction de l'énergie initiale de l'atome	69
III.19 Dissipation d'énergie de O pour $E_0^{cin} = 0$ et 1eV	73
III.20 Dissipation d'énergie de O pour $E_0^{cin} = 40, 200$ et 800 meV	74
III.21 Influence du GLO sur l'échange d'énergie pour une surface à 0K	75
III.22 Influence du GLO sur l'échange d'énergie pour une surface à 500K	76
III.23 Influence du GLO sur l'échange d'énergie pour une surface à 1000K	76
III.24 Influence de la masse de l'adsorbat sur les interactions atome/surface	77
III.25 Carré du déplacement des atomes adsorbés: $E_0^{cin}=0$ et 1 eV	78
III.26 Distribution des atomes d'oxygène	79
III.27 Influence de la constante de force harmonique sur la dissipation d'énergie pour $T_{surf} = 0\text{K}$ et $E=0\text{eV}$	80
III.28 Influence de la constante de force harmonique sur le déplacement pour $T_{surf} = 0\text{K}$ et $E=0\text{eV}$	80
IV.1 Représentation des grilles décalées en pression et vitesse	86
IV.2 Comparaison des viscosités des espèces	99
IV.3 Représentation schématique de la géométrie d'un essai au sol de type plasma subsonique	104
IV.4 Comparaison des profils de vitesse issus de α et des interpolations polynomiales	105
IV.5 Comparaison des profils de température issus de α et des interpolations polynomiales	105
IV.6 Profils de concentration des espèces O et O_2 en sortie de tube de décharge	106
IV.7 Lignes de courant autour d'un obstacle situé à 15 cm de la section de sortie	108
IV.8 Champ de température (en K) autour d'un obstacle situé à 15 cm de la section de sortie	108
IV.9 Lignes de courant autour d'un obstacle situé à 8 cm de la section de sortie	109
IV.10 Champ de température (en K) autour d'un obstacle situé à 8 cm de la section de sortie	109
IV.11 Lignes de courant autour d'un obstacle situé à 6 cm de la section de sortie	110

IV.12 Champ de température (en K) autour d'un obstacle situé à 6 cm de la section de sortie	110
IV.13 Evolution des vitesses radiales	111
IV.14 Evolution de la température sur la ligne d'arrêt pour 3 positions de l'obstacle	112
IV.15 Concentration en oxygène atomique autour d'un obstacle placé à 8cm . .	112
IV.16 Concentration en oxygène moléculaire autour d'un obstacle placé à 8cm .	113
E.1 Influence des intégrales de collisions sur le calcul de la viscosité	136

Liste des tableaux

III.1	Energie d'adsorption de O sur des surfaces métalliques	47
III.2	Récapitulatif des paramètres utilisés pour la détermination des courbes de potentiel	61
III.3	Profondeur de puits de potentiel pour chaque site	64
III.4	Comparaison des résultats obtenus par calcul <i>ab initio</i> et par interpolation pour le site test T	67
III.5	Relaxation du système O/Cu(100) et barrière de diffusion	72
IV.1	Coefficients des schémas de discrétisation en temps	88
IV.2	Epaisseur des couches limites thermique et dynamique en fonction de la distance Section de sortie / Obstacle	111
E.1	Coefficients pour $\Omega_{OO}^{2,2}$	136
E.2	Coefficients pour $\Omega_{O_2O_2}^{2,2}$	136
F.1	Coefficients pour des températures comprises entre 300 et 5000K	137
F.2	Coefficients pour des températures comprises entre 5000 et 25000K	138
F.3	Coefficients pour le calcul de la viscosité des espèces	138
F.4	Coefficients pour le calcul de constante d'équilibre	139
F.5	Coefficients pour le calcul des vitesses de réaction directe	139

INTRODUCTION

La Rentrée Atmosphérique

La conquête spatiale, stimulée par des enjeux politiques a connu un essor important durant la Guerre Froide. Bien que cet état de fait soit regrettable, il reste néanmoins vrai que les répercussions au niveau scientifique, elles, furent bien réelles. Le développement et la réalisation de grands projets, tels que la station orbitale et les lanceurs réutilisables connaissent aujourd'hui grâce à la coopération internationale un renouveau. Ce regain d'intérêt pour ces grands projets, entraînant nombre de problèmes scientifiques, crée une émulation dans le domaine scientifique.

Parmi les différentes contraintes qui entrent en jeu dans la construction d'un engin spatial, une des plus importantes est l'échauffement que subit le bouclier protecteur. Différents phénomènes sont responsables de cet échauffement parmi lesquels, les frottements sur la paroi et les effets thermo-chimiques. Les premiers sont parfaitement connus, et les méthodes numériques permettent actuellement de les représenter correctement. En revanche, les effets de la thermo-chimie, bien que pris en compte, ne sont pas encore totalement maîtrisés. Ce sont ces derniers qui nous intéressent dans ce travail. Lors de la rentrée atmosphérique, le véhicule qui pénètre dans l'atmosphère est entouré d'une onde de choc qui a pour conséquence de transformer une partie de l'énergie cinétique en énergie thermique. L'exemple cité dans [Perrel 1991] permet de bien comprendre ce phénomène. Un véhicule rentrant dans l'atmosphère à une vitesse d'environ 7000 m/s subirait au point d'arrêt une température de 25 000K. Bien évidemment à ce niveau de température, nous sortons des hypothèses du gaz idéal. La température atteinte n'est pas en réalité aussi élevée car la dissociation (et l'ionisation) des molécules nécessitent de l'énergie ; cependant les niveaux de températures sont suffisamment hauts pour que cela pose des problèmes concernant le choix des matériaux. Les lois usuelles représentant les propriétés de l'air ne sont pas suffisantes pour représenter ces conditions. De plus, les différentes espèces

composant l'air peuvent réagir à cause de l'énergie générée par cette couche de choc.

Les écoulements hypersoniques qui caractérisent ces rentrées sont complexes à reproduire car il y a de fortes interactions entre plusieurs effets. D'une part, l'écoulement peut être en déséquilibre chimique et/ou thermique. Enfin, la couche de choc est mince et relativement proche de la paroi du véhicule et peut interagir avec la couche limite visqueuse. Pour plus de renseignements, on pourra consulter [Perrel 1991] et [Cousteix 1988].

La complexité de ce problème réside aussi dans la difficulté à obtenir des résultats expérimentaux. Enfin, les tests en vols reviennent chers (et ne souffrent aucune erreur de la connaissance des marges dans la limite des sécurités admises pour la mission) et les mesures sont le plus souvent fortement bruitées à cause de l'ensemble des contraintes existantes. Les essais au sol, eux, ne permettent pas de reproduire l'ensemble des conditions rencontrées si ce n'est pour quelques points choisis des orbites de rentrée.

L'aérothermochimie

Comme son nom l'indique, on se trouve ici à l'interface de plusieurs domaines scientifiques, puisque l'aérothermochimie fait appel à l'aérodynamique, la thermodynamique et la chimie. Pour cette dernière, on distingue deux catégories puisque l'on considère un gaz raréfié qui peut être chimiquement réactif dans sa phase homogène (réaction en phase gazeuse) ou bien encore de manière hétérogène avec la surface : la catalycité. Par ailleurs, dans les conditions de rentrée atmosphérique, on est très proche de la limite de validité des équations servant à reproduire le fluide. L'essor des moyens de calcul permet de reproduire assez fidèlement l'ensemble des paramètres nécessaires pour reproduire une rentrée atmosphérique. Cependant, la modélisation est tributaire des modèles employés et donc des hypothèses émises. Comment vérifier ces modèles ou les alimenter ? En ayant recours à des expériences. Mais les conditions nécessaires sont extrêmes et peu de moyens d'essais sont disponibles et représentatifs des conditions de vols.

Les tunnels balistiques

Le principe consiste à construire une maquette de l'engin et à la faire se déplacer à grande vitesse dans un tunnel équipé de moyens de mesures. Les dimensions de la maquette sont dictées par la méthode des similitudes, en vérifiant que les nombres adimensionnels de l'essai sont aussi proches que possible de ceux du vol.

Les souffleries

On distingue deux types de soufflerie : à arc et à choc. Ces moyens d'essais permettent de reproduire des conditions allant jusqu'à Mach 10, si l'on veut rester dans les hypothèses du gaz idéal. Toutefois, elles ne permettent pas de reproduire les conditions réelles. Pour cela, on utilise des souffleries dites à hautes enthalpies. Cependant les niveaux de puissance nécessaires pour atteindre ce régime ainsi que la résistance des matériaux ne permettent pas de maintenir ces conditions.

La catalycité

Parmi les effets d'échauffement des parois cités précédemment, la catalycité est celui qui est encore aujourd'hui le moins bien connu. Même si on dispose de modèles permettant de prendre en compte ce surplus de chaleur à la paroi, cet effet n'est pas encore complètement maîtrisé. La principale difficulté vient du fait que ce phénomène est multi-échelle. Afin de bien le comprendre, il faut descendre à une échelle microscopique et s'intéresser à chacune des étapes de ce processus. Puis, utiliser les résultats obtenus pour remonter vers une échelle macroscopique correspondant à celle utilisée dans les codes de Navier-Stokes pour la résolution des écoulements hypersoniques ou subsonique lors des tests au sol. L'utilisation des torches à plasma pour l'étude de ce phénomène permet de reproduire les conditions de flux rencontrées lors des conditions réelles.

La catalycité implique deux paramètres : la propension qu'a la surface à favoriser la recombinaison hétérogène (γ) et la part d'énergie, produite par cette réaction, qui est transmise à la paroi (β). Ces paramètres microphysiques ne sont pas mesurables directement. Ils sont déterminés à partir des mesures de flux et d'hypothèses concernant le matériau utilisé et le type d'écoulement considéré. Ces mesures sont réalisées à l'aide de torches à plasma (à arc ou inductive) qui permettent de reproduire des conditions d'énergie proches de celles d'un écoulement réel. La méthode la plus courante, en terme de mesure, consiste à réaliser une mesure de flux qui sert de paramètre d'entrée à une simulation numérique reproduisant le test ; cette dernière fournissant le paramètre γ , en considérant $\beta = 1$.

Dans ce mémoire, nous nous intéresserons particulièrement à ce phénomène de catalycité, aux moyens de le quantifier, de le reproduire et aux méthodes permettant de l'analyser.

Plan du mémoire

Le mémoire est divisé en quatre parties. Dans la première, nous abordons le phénomène de catalycité, les moyens de mesure et les modèles existants qui permettent de le décrire. Puis, nous présentons la méthodologie mise en place pour raffiner l'étude de ce phénomène avant de présenter les résultats obtenus. Pour finir, nous présenterons le début de notre étude numérique d'une simulation d'essai au sol dans le but de prendre en compte la catalycité.

Dans la première partie, nous prendrons le temps de présenter ce qu'on entend par catalycité et de détailler chacune des étapes. Ensuite, nous présenterons deux types de moyens d'essai ainsi que la méthode de détermination de γ . Enfin, nous parcourerons quelques uns des modèles utilisés dans les codes de Navier-Stokes pour prendre en compte ce phénomène.

La partie suivante est consacrée à la description des outils nous permettant de réaliser l'étude microphysique des échanges d'énergie et aux notions nécessaires à cette étude avec quelques éléments sur la théorie de la fonctionnelle de densité.

La troisième partie est dévolue à l'application de ces méthodes et l'utilisation des outils décrits dans la partie précédente. Nous présenterons l'ensemble de la procédure de construction de la surface modèle, puis nos résultats sur la dissipation d'énergie pour le système adsorbat/surface, ainsi que l'influence des paramètres de calculs.

La dernière partie s'attache à montrer les possibilités du code AQUILON à reproduire une situation de test au sol. Nous présenterons quelques éléments sur les méthodes numériques de ce code, ainsi que l'ensemble des lois et paramètres nécessaires à la simulation.

Enfin nous présenterons nos conclusions sur le travail effectué ainsi que les perspectives de recherche.

Chapitre I

Catalycité

L'estimation des flux de chaleur reçus par les boucliers des engins de rentrée spatiale est d'une importance capitale tant pour le dimensionnement de ce dernier que pour l'intégrité de la structure de la navette. L'étude de ces surflux bien que commencée dans les années 50, n'est à ce jour pas terminée du fait de la nécessité d'être de plus en plus précis quant aux prédictions du flux de chaleur. Cependant de nombreux modèles existent afin de représenter et de prendre en compte les phénomènes de catalycité. Ces modèles, qui permettent de suivre l'évolution des concentrations des espèces, donnent par extension des renseignements sur le surplus d'énergie disponible. En effet, le bilan des réactions de recombinaison est exothermique, ainsi plus une paroi favorise ce phénomène, plus elle contribue à son propre échauffement. Dans ce chapitre, nous présenterons une définition des phénomènes de recombinaison, ainsi qu'une liste des principaux modèles et des méthodes de détermination de la catalycité.

I.1 Définition

"*Catalycité*" est, en toute rigueur, un terme impropre pour qualifier les phénomènes de recombinaison, on devrait plutôt parler de catalyse hétérogène. Toujours est-il que les étapes de réaction entre un adsorbat et une surface sont connues. Ainsi, ce que les physiciens appellent *catalycité* regroupe, en fait, plusieurs étapes élémentaires que nous décrirons ci-après. Mais revenons un instant sur la définition même du phénomène, la difficulté ici tenant au fait qu'il est difficile d'estimer macroscopiquement ces phénomènes de réaction de surface: ainsi la définition que l'on retient généralement et qui sert à classer les systèmes, fait appel à un coefficient γ , coefficient de recombinaison, qui traduit

la proportion d'atomes qui se recombinent, à travers la relation :

$$\gamma = N_{rec}/N_{inc} \quad (I.1)$$

où :

N_{rec} est le nombre d'atomes qui se recombinent

N_{inc} est le nombre d'atomes incidents

Cette définition permet alors de répartir en trois catégories distinctes les différents matériaux utilisés dans la construction des boucliers de protection thermique : totalement catalytiques, partiellement catalytiques, non catalytiques.

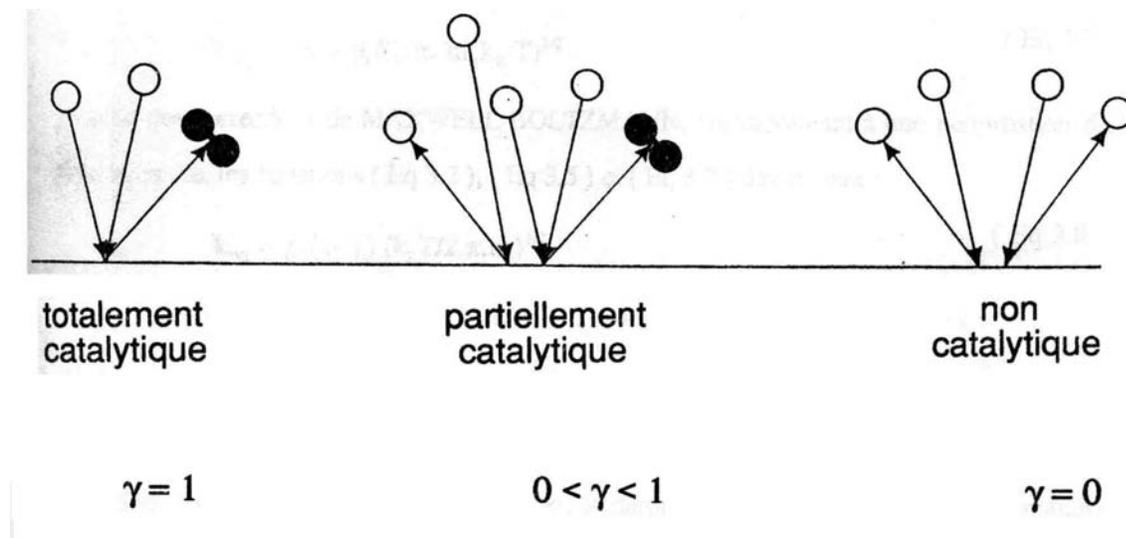


Figure I.1 : *Classification des types de matériaux en fonction de leur comportement catalytique*

$\gamma = 1$: les parois totalement catalytiques : tous les atomes qui atteignent la surface se recombinent.

$0 < \gamma < 1$: les parois partiellement catalytiques : une partie des atomes qui entrent en collision avec la surface se recombinent

$\gamma = 0$: les parois non catalytiques : aucun des atomes qui entrent en collision avec la surface la surface ne se recombine

Le récapitulatif ci-dessus permet de bien comprendre que les cas $\gamma = 0$ et $\gamma = 1$ donnent les flux thermiques minimum et maximum transmis aux surfaces.

L'ensemble du processus de catalycité est exothermique, cependant la totalité de l'énergie ainsi produite n'est pas forcément transmise à la paroi. Cet état de fait se traduit par un coefficient d'accomodation de l'énergie, β , qui représente la fraction d'énergie réellement échangée avec la paroi par rapport à la quantité totale d'énergie disponible. Ce coefficient, extrêmement difficile à déterminer, fait l'objet d'une hypothèse majeure dans le domaine de la catalycité consistant à le prendre égale à 1 et ainsi à considérer que la totalité de l'énergie produite est transférée à la paroi. On assimile alors le coefficient γ à γ' défini par $\gamma' = \gamma \times \beta$. Les interactions entre les espèces du plasma et la surface répondent à une succession d'étapes élémentaires connues que nous allons décrire ci-après. On y distingue les processus de peuplement de la surface (adsorptions) et ceux de dépeuplement de la surface (désorption, processus de recombinaison d'Eley-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood).

I.1.1 Adsorption

On peut différencier deux sortes d'adsorption : l'adsorption atomique et l'adsorption moléculaire (cette dernière pouvant être dissociative ou non).

Au cours de l'adsorption atomique, un atome de la phase gazeuse est attiré par le potentiel de la surface et est adsorbé sur cette dernière en s'enfonçant dans un puits de potentiel jusqu'à atteindre une position stable : on parle alors de chimisorption car une liaison forte se crée entre la surface et l'atome. Un deuxième cas est envisageable, la physisorption : l'atome est alors lié à la surface par l'intermédiaire des forces de Van der Waals. Cependant, ce processus n'a que très peu de chances de se produire à haute température.

Pour l'adsorption moléculaire, on distingue également deux cas : soit la molécule est adsorbée sur la surface, soit elle est dissociée et on parle alors d'adsorption dissociative. Dans la majorité des cas, les molécules se dissocient en s'approchant de la surface en donnant deux atomes chauds, qui ont pour particularité d'avoir une énergie cinétique de diffusion bien supérieure à celle d'une diffusion à l'équilibre thermique.

L'ensemble de ces phénomènes a pour conséquence de peupler la surface avec des adsorbats qui peuvent échanger de l'énergie avec cette dernière. La quantité d'énergie reçue par la surface ainsi que l'élévation de la température de cette dernière dépendent

intrinséquement du potentiel d'interaction atome/surface et de l'énergie initiale des adsorbats.

I.1.2 Recombinaison

Les atomes qui peuplent la surface peuvent alors interagir, soit avec des atomes provenant de la phase gazeuse, soit avec des atomes précédemment adsorbés sur la surface. On distingue deux catégories de réactions.

I.1.2.1 Réaction d'Eley-Rideal

Dans les premiers instants du phénomène de catalycité, on assiste par le biais de l'adsorption au peuplement de la surface. Ainsi, si les premiers atomes ont la possibilité d'interagir avec la surface seule, ce n'est pas le cas des suivants. Ils peuvent soit s'adsorber sur la surface, soit interagir directement avec un atome précédemment adsorbé. On parle alors du processus réactionnel d'*Eley-Rideal* que l'on peut traduire par l'équation réactionnelle suivante :



où :

A_S représente un atome A adsorbé sur un site S de la surface

A^g représente un atome de la phase gazeuse

A_2^g représente une molécule libérée dans la phase gazeuse

(S) est le site d'adsorption libre précédemment occupé par l'atome adsorbé

Ce processus peut être représenté de la manière suivante (cf. Figure I.2).

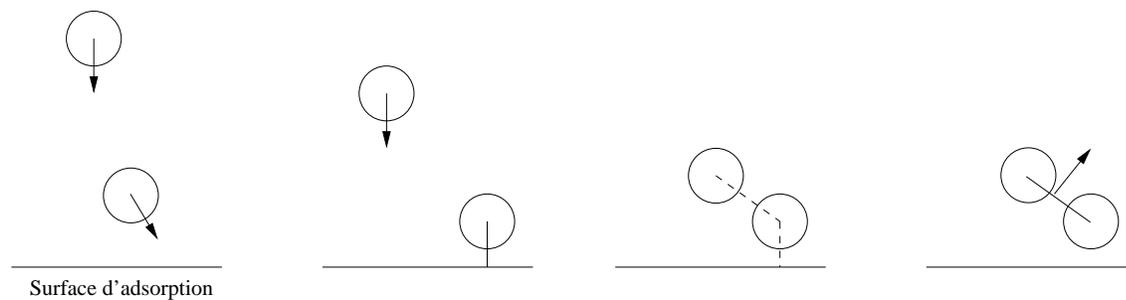
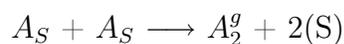


Figure I.2 : Schéma réactionnel du processus d'Eley-Rideal

Les molécules issues de ce phénomène sont dans un état excité et possèdent donc une partie de l'énergie disponible. Le coefficient β ne peut donc être considéré comme égal à 1.

I.1.2.2 Réaction de Langmuir-Hinshelwood

Dès que le peuplement de la surface est suffisant, les atomes peuvent réagir entre eux. Si un atome adsorbé possède suffisamment d'énergie pour franchir les barrières de potentiel, il peut alors entamer un processus de migration sur la surface. Si au cours de son trajet, il rencontre un autre atome, ils peuvent alors interagir pour former une molécule. D'une manière générale, les processus de type *Langmuir-Hinshelwood* sont représentés par l'équation réactionnelle :



Ce type de phénomène est décrit figure I.3. Il est d'usage de considérer les molécules

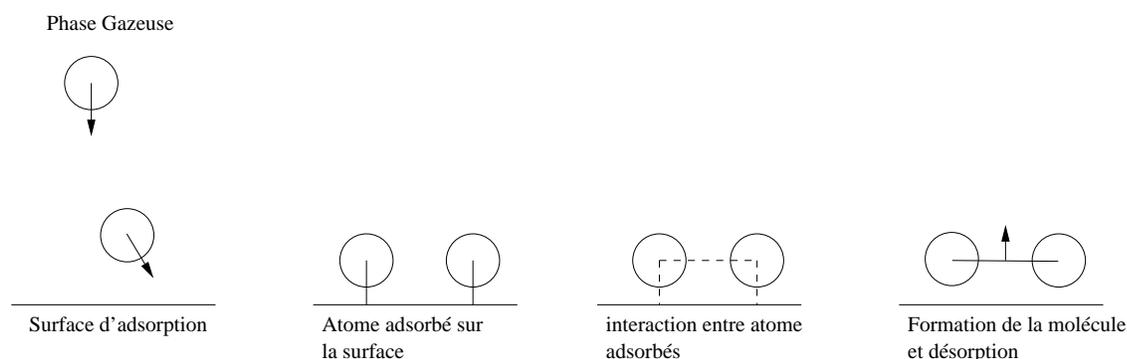


Figure I.3 : *Schéma réactionnel du processus de Langmuir-Hinshelwood*

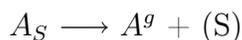
formées lors de ce processus comme non excitées. Ainsi, en présence de la réaction de Langmuir-Hinshelwood, le coefficient β doit tendre vers l'unité. Cependant, quelques précautions doivent être prises, car dans le cas où les puits d'adsorption sont profonds, il n'est pas certain que les atomes aient suffisamment d'énergie cinétique de diffusion pour sortir du puits et migrer le long de la surface.

I.1.2.3 Réaction «hot atom»

Dans le cas de l'adsorption dissociative, il y a production de deux atomes dont l'énergie cinétique de diffusion est plus importante que dans le cas de l'adsorption atomique. Ces atomes peuvent ensuite interagir avec d'autres atomes.

I.1.3 Désorption

La désorption est la dernière étape du processus de catalycité. On distingue plusieurs cas : tout d'abord, de par la nature même des processus d'Eley-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood, ces molécules sont désorbées. Cependant, la désorption est incluse dans l'équation réactionnelle, il n'y a pas lieu d'en tenir compte une deuxième fois. La deuxième catégorie, elle, concerne la désorption atomique thermiquement activée. Un atome de la surface peut quitter librement la surface, si les températures considérées sont assez hautes. L'équation réactionnelle associée s'écrit :



I.2 Modèles et moyens d'essais

La compréhension des phénomènes dits de «catalycité» passe par l'étude de la cinétique des processus élémentaires se produisant à la surface du matériau. Plusieurs approches, destinées à déterminer les probabilités de recombinaisons atomiques sur la surface, ainsi que les coefficients d'accommodation de l'énergie, ont été développées. Les divers modèles développés jusqu'ici diffèrent par le type de processus élémentaire considéré.

En général, l'expression des vitesses de ces réactions dépend de paramètres microphysiques (énergies d'activation, fréquences de collision, couverture de surface) qui, difficilement mesurables, sont déterminés par ajustement de la valeur sur celle mesurée expérimentalement. Il semble cependant qu'un certain nombre de ces grandeurs puissent être estimées par les méthodes de la physico-chimie théorique. Si tel est le cas, les paramètres clés de la catalycité pourront être déterminés *a priori*.

Dans cette partie, nous aborderons dans un premier temps les différents travaux mis en oeuvre pour déterminer la catalycité des matériaux, puis nous nous intéresserons aux différents modèles utilisés pour tenir compte de ce paramètre dans les codes de calculs des écoulements de rentrée atmosphérique.

I.2.1 Mesure de Catalycité

En ce qui concerne la mesure de la catalycité, de nombreuses méthodes ont été utilisées jusqu'à présent. Actuellement, on distingue essentiellement trois types de moyens d'essais permettant de déterminer le paramètre γ . Cependant les conditions de mesure sont très

différentes et rendent délicate l'exploitation des résultats.

1. Les expériences de jet moléculaire permettent d'obtenir des résultats précis et comparables aux calculs réalisés à l'échelle atomique (Density Functionnal Theory, calculs *ab initio*, dynamique moléculaire) mais ils ne peuvent être utilisés pour reproduire les conditions de rentrée atmosphérique.
2. L'appareil de Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation (MESOX) situé à Odeillo (voir paragraphe suivant), permet lui d'atteindre des températures de surface élevées et donc de caractériser le pourcentage de recombinaison dans des cas où les conditions d'entrée en atmosphère sont partiellement simulées.
3. Enfin, les mesures dites "*point d'arrêt*", sont basées sur l'utilisation d'une torche à plasma qui permet de recréer certaines conditions de vol.

Nous nous limiterons à une brève description de ces deux derniers types de mesure.

I.2.1.1 Moyen d'Essai Solaire d'Oxydation : MESOX

Ce moyen de mesure fournit deux types d'expérimentations: d'une part, une mesure du flux effectif de recombinaison, d'autre part, une mesure de γ . Dans le cas de la mesure de flux, MESOX associe un concentrateur de rayonnement solaire et un générateur de micro-ondes. L'ensemble de l'appareillage est placé au foyer du four solaire d'Odeillo ce qui permet d'obtenir des flux incidents de l'ordre de $4,5\text{MW}/\text{m}^2$ (cf. Figure I.4). La détermination du flux de recombinaison se fait par différence entre les mesures réalisées sous atmosphère inerte (plasma d'Argon) et celles réalisées sous atmosphère réactive (plasma d'air) en fonction des températures en face avant et face arrière de l'échantillon à tester. Le flux s'obtient par la formule suivante [Balat 1999]:

$$q_{rec,acc}^{air} = \epsilon\sigma \left[(T_f^{air})^4 - (T_f^{arg})^4 + (T_b^{air})^4 - (T_b^{arg})^4 \right] \quad (\text{I.2})$$

où:

$q_{rec,acc}^{air}$ est le flux de chaleur recombéné pour un plasma d'air

T_f^* est la température en face avant sous plasma d'air ou d'argon

T_b^* est la température en face arrière sous plasma d'air ou d'argon

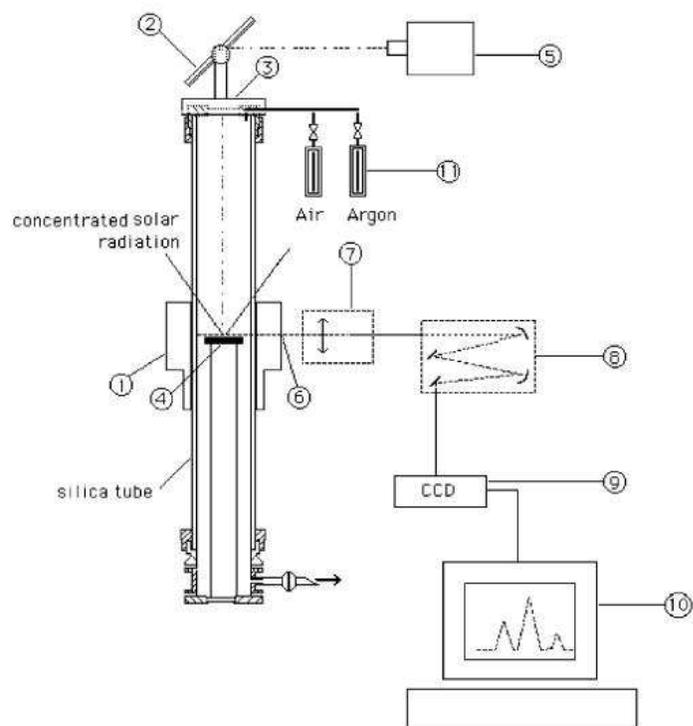


Fig. 1. MESOX set-up for optical emission spectroscopy measurements: 1, waveguide; 2, mirror; 3, viewport; 4, sample; 5, pyrometer; 6, aiming slit; 7, lens; 8, spectrometer; 9, CCD 3000; 10, computer; 11, mass flowmeters.

Figure I.4 : *MESOX: Schéma de principe pour mesures par spectroscopie*[Balat-Pichelin 2003]

Cette équation découle d'un bilan thermique 1-D qui ne prend pas en compte les pertes de chaleurs radiales (un deuxième modèle 2-D a été développé depuis par Balat et coll [Balat 2001]).

L'actinométrie permet de remonter directement au paramètre γ [Balat-Pichelin 2003], en suivant l'évolution de la concentration relative d'oxygène, durant la décharge. Le coefficient de recombinaison peut être déduit des mesures par la relation suivante :

$$\gamma = \left(\frac{R_0 T_S}{R_L T_L} - 1 \right) \cdot \frac{4 \cdot D_{O,air}}{V \cdot L} \quad (I.3)$$

où, R_0 et R_L sont les ratio d'intensité I_O et I_R , respectivement à la surface de l'échantillon et à une distance L en amont de ce dernier $D_{O,air}$ représente le coefficient de diffusion de l'oxygène dans l'air, V est la vitesse moyenne atomique et L l'épaisseur de la couche limite de recombinaison. Cette méthode permet de mesurer la catalycité de matériaux tels que les céramiques [Balat-Pichelin 2003] et autres matériaux à base de silice [Bedra 2005].

I.2.1.2 Torches à plasma et modèle basé sur les travaux de Goulard [Goulard 1978]

Les torches à plasma

Les torches à plasma permettent de générer des écoulements à hautes enthalpies, permettant de reproduire partiellement les conditions de rentrées atmosphériques. Leur utilisation est très répandue dans le domaine de la catalycité pour tout ce qui concerne la caractérisation des matériaux et les tests de résistance aux hauts flux thermiques. On distingue deux types de torches, celles inductives et celles à arc. Ces dernières, bien plus puissantes, sont utilisées pour les tests d'ablation. Le mélange gazeux est transformé en plasma à l'aide d'un arc électrique. Ces torches produisent des écoulements supersoniques fortement ionisés et consomment l'anode utilisé pour générer l'arc électrique, d'où une pollution de l'écoulement.

Dans le cadre de cette étude, nous nous sommes intéressés aux torches de type inductives (cf. Figure I.5). L'écoulement produit est moins énergétique, mais il est plus stable et permet de faire des tests non-ablatifs. De plus, le plasma étant généré par un champ électromagnétique, il n'y a pas pollution de l'écoulement. Enfin, l'écoulement produit par ces moyens d'essais (EADS, Institut des Problèmes Mécaniques de Moscou, IVK, ...) est subsonique, ce qui simplifie sa modélisation.

Modèles de type point d'arrêt

Les torches à arc sont donc plus puissantes et peuvent produire des écoulements de

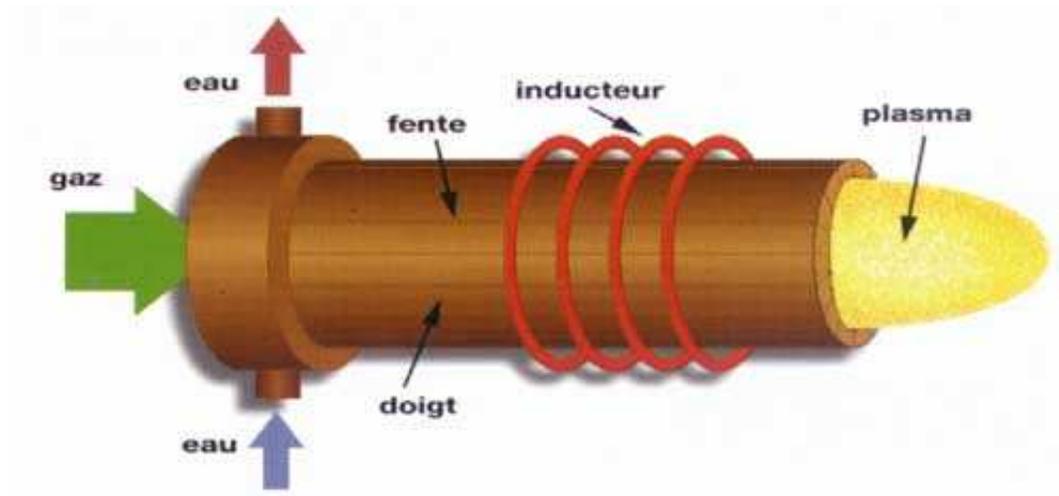


Figure I.5 : Schéma d'une torche à plasma de type inductive

plasma à hautes enthalpies. Elles ont été utilisées par Scott pour déterminer les coefficients de catalycité en utilisant la théorie de Goulard et en supposant β égal à 1 [Scott 1980]. Cela permet d'exprimer le rapport flux reçu sur flux "totalement catalytique" reçu dans lequel intervient le coefficient γ :

$$\frac{q}{q_{FC}} = \frac{1 + \left(Le^{\frac{2}{3}}\Phi_N - 1\right) \frac{h_N\alpha_N}{h_T} + \left(Le^{\frac{2}{3}}\Phi_0 - 1\right) \frac{h_0\alpha_0}{h_T}}{1 + \left(Le^{\frac{2}{3}} - 1\right) \frac{h_N\alpha_N}{h_T} + \left(Le^{\frac{2}{3}} - 1\right) \frac{h_0\alpha_0}{h_T}} \quad (I.4)$$

où :

$$\Phi = \frac{\beta}{1 + \frac{0.47Sc^{-\frac{2}{3}}\sqrt{2\beta'}\mu_s\rho_s}{\rho_w\gamma'}\sqrt{\frac{2\pi m}{kT}}} \quad (I.5)$$

$$\beta' = \frac{V_\infty}{R_{eff}} \left[\frac{\rho_\infty}{\rho_s} \left(2 - \frac{\rho_\infty}{\rho_s} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I.6)$$

Le est le nombre de Lewis, Sc celui de Schmidt. h_T est l'enthalpie totale, h_O est l'enthalpie de dissociation de l'oxygène et h_N celle de l'azote ; α_i est la fraction massique de l'espèce i . β' correspond au paramètre de gradient de vitesse pour le point d'arrêt d'une sphère. γ' est le coefficient de recombinaison atomique, μ est la viscosité, ρ la densité. Cette équation et les paramètres issus des mesures de flux permettent alors de déterminer le paramètre de catalycité γ .

En complément des mesures, Scott a mis au point un modèle de catalycité à un coefficient de recombinaison. Dans un premier temps, il exprime la loi de conservation de masse pour les atomes en considérant qu'il n'y a pas de vitesse de glissement et que le

système est en état stationnaire.

$$\vec{J}_A \vec{n} = M_A \omega_A \quad (\text{I.7})$$

où:

\vec{J}_A est le flux de diffusion massique de l'espèce A

\vec{n} est le vecteur normal à la surface

M_A est la masse molaire de l'espèce A

ω_A est le taux de production de l'espèce A

La recombinaison est représentée par une réaction unique considérant deux atomes identiques :



et il calcule alors le taux de production d'atomes de la manière suivante :

$$M_A \omega_A = \gamma_{A_2} m_{A_2} Z_{A_2} - \gamma_A m_A Z_A \quad (\text{I.8})$$

où

$Z_A = [A] \sqrt{\frac{k_b T_w}{2\pi M_A}}$ Flux incident d'atomes donné par la relation de Hertz-Knudsen
où k_b est la constante de Boltzman, T_w est la température de la paroi.

m_i est la masse moléculaire de l'espèce i

En introduisant le flux incident d'atomes par l'intermédiaire de la relation de Hertz-Knudsen, il arrive à :

$$M_A \omega_A = -k_\omega m_A n_A \quad (\text{I.9})$$

où

$$k_\omega = \gamma_A \sqrt{\frac{RT}{2\pi M_A}} \quad (\text{I.10})$$

k_ω est la vitesse de réaction à la paroi. Ceci est l'approche la plus simple, car la seule nécessité est d'ajuster le coefficient de recombinaison γ' . En conséquence, il existe de nombreuses lois permettant de calculer ce coefficient, qui sont généralement de la forme $\gamma_A = AT^B \exp(-\frac{C}{T})$ [Scott 1980, Kolodziej 1987]. Ce modèle est le plus simple et sa popularité a entraîné une profusion de résultats. Sa popularité est aussi sa faiblesse, car il a été extrapolé et appliqué dans de nombreux cas ne correspondant pas aux hypothèses de départ (mélange multiconstituants par exemple)

Un modèle un peu plus évolué et basé sur un parallèle expérience/numérique a été développé par l'Institut pour les Problèmes Mécaniques (IPM) de Moscou, qui a réalisé de nombreuses études sur la catalycité sous des atmosphères correspondant, soit à une entrée terrestre soit à une entrée martienne [Kolesnikov 2000]. L'utilisation combinée de moyens expérimentaux et de la modélisation numérique de l'essai permettent de remonter à des valeurs de la catalycité pour différents types d'échantillons de matériau de protection thermique. La détermination de la catalycité se fait à travers la mesure du flux de chaleur. L'ensemble de l'expérience suit la méthodologie suivante [Kolesnikov 1998] :

- Test des régimes subsoniques du plasmatron IPG-4
- Mesure du flux de chaleur au niveau du point d'arrêt
- Caractérisation précise des écoulements hautes enthalpies
- Mesures avec des matériaux ayant des propriétés connues (Matériau de référence totalement catalytique : le Cuivre)
- Reconstruction numérique complète de l'écoulement haute enthalpie
- Construction numérique des abaques de flux de chaleur pour les conditions d'essais

Comme pour les résultats de Scott, la catalycité est obtenue à partir de la théorie de Goulard. L'ensemble de la simulation numérique est divisée en trois parties, chacune traitant un point particulier : la génération du plasma, l'écoulement autour de l'échantillon à tester et enfin le transfert de chaleur au point d'arrêt. L'intérêt de la méthode IPM repose sur la possibilité d'extrapoler les résultats obtenus au sol pour certains points des corridors d'entrée en atmosphère. Toutefois, certaines hypothèses importantes sont émises. La première hypothèse concerne le nombre d'espèces considérées : l'air est représenté par un mélange d'oxygène et d'azote. Or il n'y a pas de différenciation entre la probabilité de recombinaison des atomes d'oxygène et celle des atomes d'azote, ni d'une possible recombinaison entre les espèces (formation de NO). Le choix s'est donc porté vers un γ moyen. La deuxième hypothèse importante concerne, comme précédemment dans les travaux de Scott, le choix du paramètre d'accommodation de l'énergie chimique β égale à 1. Enfin, le cuivre a été choisi comme matériau de référence totalement catalytique.

I.2.2 Modèle de Halpern & Rosner

Dans les travaux de Halpern & Rosner [Halpern 1978], seuls sont considérés les processus d'adsorption atomique, moléculaire et les recombinaisons de type Eley-Rideal et Langmuir-Hinshelwood. Ces étapes ne concernent la recombinaison que d'une seule espèce. Les flux des différents processus élémentaires (nombre de processus par unité de temps et de surface) s'écrivent :

Flux atomique :

$$F_a^{ads} = Z_a(1 - \Theta) \quad (\text{I.11})$$

Flux moléculaire :

$$F_m^{ads} = Z_m(1 - \Theta)^2 \quad (\text{I.12})$$

Recombinaison Eley-Rideal :

$$F^{ER} = \gamma^* Z_a \Theta \quad (\text{I.13})$$

Recombinaison Langmuir-Hinshelwood :

$$F^{LH} = \nu n_0 \Theta^2 e^{-\frac{Q_{LH}}{kT}} \quad (\text{I.14})$$

Θ est le taux de couverture de la surface, γ^* est la probabilité de recombinaison selon le processus d'Eley-Rideal, n_0 est la densité de site et ν est le facteur de fréquence. Le fait de formuler ces équations pour chaque étape implique les hypothèses suivantes:

- La température du gaz est égale à la température de surface
- Les coefficients d'adhésion atomique et moléculaire sont supposés égaux à 1.
- Au maximum $\Theta=1$, ce qui conduit à une monocouche d'adsorbats.
- les reconstructions de surface ne sont pas prises en compte
- les probabilités d'adhésion atomique et moléculaire ainsi que la probabilité de réaction Eley-Rideal ne dépendent pas du taux de couverture.
- Il y a équilibre thermique des atomes sur la surface, on ne tient pas compte des réactions «hot-atoms»

En considérant ces hypothèses et en supposant une valeur constante du taux de couverture (état quasi stationnaire), Halpern & Rosner parviennent à une expression analytique du coefficient de recombinaison atomique :

$$\gamma = 1 - (1 - \gamma^*)\Theta \quad (\text{I.15})$$

ainsi qu'à l'expression suivante du coefficient d'accomodation de l'énergie chimique :

$$\beta = \frac{\frac{1}{2}Q_m\mu(1 - \Theta^2) + Q_a(1 - \Theta) - Q_{ER}\gamma^*\Theta - \frac{1}{2}Q_{LH}\sigma\Theta^2}{\frac{[1 - (1 - \gamma^*)\Theta] D}{2}} \quad (\text{I.16})$$

où :

Q_m est l'énergie d'adsorption dissociative

Q_a est l'énergie d'adsorption atomique

Q_{ER} est l'énergie d'activation du processus d'Eley-Rideal

Q_{LH} est l'énergie d'activation du processus de Langmuir-Hinshelwood

D est l'énergie de liaison de la molécule

$$\eta = \frac{Z_m}{Z_a} \quad (\text{I.17})$$

$$\varsigma = \frac{\nu n_0}{Z} e^{-\frac{Q_{LH}}{k_B T}} \quad (\text{I.18})$$

Z_m et Z_A étant respectivement les flux moléculaire et atomique incidents. Le taux de recouvrement de la surface s'écrit alors :

$$\Theta = 1 - \frac{[(1 + \gamma^* + 2\sigma)^2 + 4(\eta - \varsigma)(\gamma^* + \varsigma)]^{\frac{1}{2}} - (1 + \gamma^* + 2\varsigma)}{2(\eta - \varsigma)} \quad (\text{I.19})$$

Ce modèle a été utilisé pour l'exploitation des résultats de mesures expérimentales de γ et β et donne des résultats satisfaisants. Par ailleurs, il permet un calcul analytique des coefficients caractérisant la catalycité à partir de paramètres microphysiques découlant des interactions atomes/surfaces.

I.2.3 Modèle de Willey

Willey [Willey 1993] a développé plusieurs modèles concernant les recombinaisons, selon que les concentrations des atomes sont constantes ou non le long de la surface considérée. Le premier modèle correspond à la seule prise en compte du processus de recombinaison d'Eley-Rideal. Il n'y a que les processus élémentaires suivants qui soient donc pris en compte :

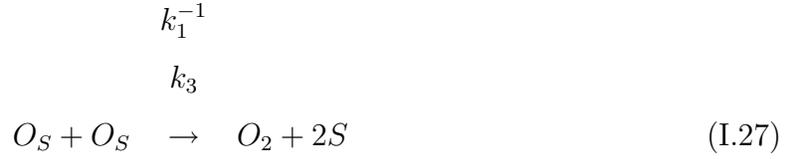
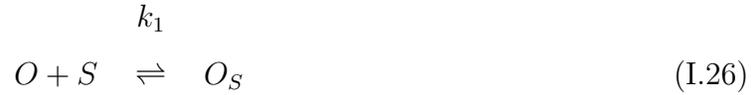


k_i et k_1^{-1} sont les vitesses de réaction directe et indirecte. En partant du principe que les constantes de vitesse des réactions peuvent s'écrire sous la forme d'une loi de type Arrhenius, il est alors possible d'exprimer les coefficients γ_O et γ_N sous les formes suivantes :

$$\gamma_O = \frac{2k_1k_2 [O] [S_0] [2m_O\pi/k_B T]^{\frac{1}{2}}}{k_1[O] + k_1^{-1} + k_2[O]} \quad (\text{I.24})$$

$$\gamma_N = \frac{2k_1'k_2'[N] [S_0] [2m_N\pi/k_B T]^{\frac{1}{2}}}{k_1'[N] + k_1'^{-1} + k_2'[N]} \quad (\text{I.25})$$

De la même manière, en considérant le processus de Langmuir-Hinshelwood :



Il est possible d'exprimer le coefficient γ_O (et réciproquement celui de N) sous la forme suivante :

$$\gamma_O = \frac{2k_3(2m_O\pi/k_B T)^{1/2} K^2 [O]}{(1 + K[O])^2} \quad (\text{I.30})$$

Ce modèle cinétique sert alors de condition limite pour la résolution des équations de l'aérothermochimie à travers la loi de conservation des espèces. En considérant une espèce A, on peut écrire :

$$\vec{J}_A \vec{n} = M_A \omega_A \quad (\text{I.31})$$

où :

$$M_A \omega_A = -k_w n_A m_A$$

$$\text{avec } k_w = \gamma_A \sqrt{\frac{RT}{2\pi m_A}}$$

En utilisant alors une loi d'action de masse pour chaque espèce, ainsi qu'une équation pour l'occupation des sites, le modèle est complet et permet d'accéder aux valeurs de γ explicitées précédemment. Afin de simplifier les calculs, Willey explique alors que la dépendance en concentration peut souvent être négligée et que, pour les faibles températures, l'adsorption est le processus dominant ce qui donne, par exemple, pour le processus d'Eley-Rideal $\gamma_O = 2k_2$. Pour les hautes températures, la catalyse hétérogène est dominée par le processus de désorption et l'expression du coefficient de recombinaison devient $\gamma_O = 2 \frac{k_1}{k_{-1}} k_2$.

Cette méthode, comparée à celle de Scott propose une meilleure description des étapes impliquées dans ces processus. Les avantages de ce modèle résident dans sa simplicité et une meilleure représentativité des différentes étapes de la catalycité. En revanche, les méthodes utilisées dans les deux cas de recombinaison ne sont pas cohérentes entre elles, et les expressions proposées ne sont valables que pour un mélange d'atome et de la molécule associée.

I.2.4 Modèle de Nasuti

La méthode proposée par Nasuti et décrite dans [Reggiani 1996], est basée sur le modèle de Wiley et introduit la notion de couverture de surface.

$$\Theta_A = \frac{n_{A(S)}}{[S]_0} \quad (\text{I.32})$$

$n_{A(S)}$ est le nombre de particules présentes à la surface et $[S]_0$ est la densité total de sites sur la surface. Cette approche consiste, dans un premier temps, à résoudre les équations de couverture de la surface pour chacune des espèces considérées :

$$\frac{dn_{A(S)}}{Sdt} = n_{ads} - n_{des} - n_{ER} - n_{LH} \quad (\text{I.33})$$

où:

n_{ads} est le flux de particules adsorbées

n_{des} est le flux de particules désorbées

n_{ER} est le flux de particules du processus d'Eley-Rideal

n_{LH} est le flux de particules du processus de Langmuir-Hinshelwood

On utilise alors ces résultats pour calculer la production de chaque espèce à la surface :

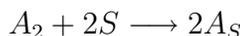
$$\frac{\partial \rho C_i}{\partial t} + \text{div}(\rho C_i \vec{V} + \vec{J}_i) = m_i \dot{\omega}_i \quad (\text{I.34})$$

C_i est la fraction massique de l'espèce i et \vec{V} est le vecteur vitesse. L'intérêt de cette méthode vient du fait que le mélange peut contenir plus d'une sorte d'atomes. Il ne reste plus alors qu'à définir les constantes de réactions pour chacune des étapes ci-dessous.

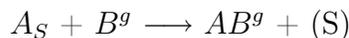
Chimisorption des atomes



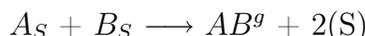
Chimisorption des molécules



Recombinaison d'Eley-Rideal



Recombinaison de Langmuir-Hinshelwood



Désorption thermique



Pour chacune de ces réactions, la constante de vitesse de réaction est exprimée sous une forme modifiée de la loi d'Arrhénius :

$$k_i = B_i e^{-E_i/RT} \quad (\text{I.35})$$

B_i est le facteur pré-exponentiel, E_i est l'énergie d'activation du processus considéré pour l'espèce i . Les paramètres de cette équation dépendent de l'étape considérée, par exemple pour l'adsorption, qui peut être assimilée à un processus non-activé, $E_i = 0$. De même, le facteur pré-exponentiel doit prendre en compte le taux de couverture de la surface et la probabilité d'adsorption des atomes. Cela se fait par l'introduction de coefficients de collage atomique s_A et moléculaire s_M par une loi de la forme :

$$s = s_0 e^{-\alpha(T-T_0)} \quad (\text{I.36})$$

Par ailleurs, les expressions des constantes de recombinaison d'Ely-Rideal et de Langmuir-Hinshelwood peuvent être écrites sous une forme plus générale que précédemment, en prenant en compte que les espèces peuvent réagir avec d'autres espèces. Cela ne change pas la forme de la constante de recombinaison mais nécessite des données appropriées. Toutefois, dans le cas d'une réaction entre composants d'une même espèce, le formalisme du coefficient de recombinaison ressemble à celui observé pour le modèle de Wiley.

$$\gamma_O = \frac{2(-k_2[O_2][S]^2 + k_3[O][O_S] + k_4[O_S]^2)}{Z_O} \quad (\text{I.37})$$

$$\gamma_N = \frac{2(-k_2[N_2][S]^2 + k_3[N][N_S] + k_4[N_S]^2)}{Z_N} \quad (\text{I.38})$$

où :

k_2 représente la constante de vitesse du processus d'adsorption atomique

k_3 représente la constante de vitesse de recombinaison Eley-Rideal

k_4 représente la constante de vitesse de recombinaison Langmuir-Hinshelwood

Z_O, Z_N représentent le nombre d'atomes total entrant en collision avec la surface

Dans cette configuration, le modèle permet de prendre en compte la recombinaison des deux espèces moléculaires les plus présentes dans l'air et ce, de manière simultanée. En revanche, il ne permet pas de considérer la production de NO par le processus de recombinaison hétérogène.

Parmi les modèles rencontrés, ce dernier semble être le plus évolué car non seulement il prend en compte les différentes étapes du phénomène de catalyse hétérogène, mais en plus, il peut prendre en compte des mélanges contenant plusieurs espèces. Cependant, le niveau de détail atteint par ce modèle implique que l'on dispose d'un certain nombre de paramètres d'entrée qui ne sont pas forcément disponibles (énergie d'activation, coefficient de collage atomique et moléculaire, ...). Tout comme le modèle précédent, il fait appel à la relation de Hertz Knudsen pour déterminer le flux d'atomes arrivant à la paroi.

I.2.5 Modèle de Canton-Desmeuzes

Le modèle développé au CEA par C. Canton-Desmeuzes [Desmeuzes 1997b] qui a été utilisé pour les études du lot "CATALYCITE" pour le projet EXPERT, est une adaptation du modèle de Nasuti pour le code Navier-Stokes ARES2D. Il reprend les deux principales étapes :

1. détermination de la couverture de surface de chaque espèce
2. résolution de l'équation de continuité en tenant compte du taux de production des espèces à la paroi

Il reprend presque la totalité des réactions élémentaires à l'exception de l'adsorption moléculaire. Les constantes de réactions sont exprimées de la manière suivante :

Adsorption :

$$N_{ads} = s_A Z_A \theta_f \quad (\text{I.39})$$

Recombinaison d'Eley-Rideal :

$$N_{ER} = e^{P_1 T} e^{[-E_{ER}/(RT)]} Z_A \theta_B \quad (\text{I.40})$$

Recombinaison de Langmuir-Hinshelwood :

$$N_{LH} = N_{sites,tot} \theta_A \theta_B e^{[-E_{LH}/(RT)]} (\nu_A + \nu_B) Z_A \quad (\text{I.41})$$

$$\nu_A = 1/\delta \sqrt{\frac{\pi RT}{2M_A}} \quad (\text{I.42})$$

Désorption :

$$N_{des} = \delta \theta_A \text{avec} \delta = \theta_f N_{sites,tot} (k_B T/h) e^{[-D/(RT)]} \quad (\text{I.43})$$

N_{ads} , N_{ER} , N_{LH} , N_{des} représentent les flux de particules selon chaque processus, s_A est la probabilité de collage, θ_f la proportion de sites libres à la surface, P_1 le facteur stérique, $N_{sites,tot}$ la densité de sites, θ_A la proportion de site occupée par l'atome A (de même pour θ_B), D l'énergie de désorption et h la constante de Planck. Ce modèle, basé sur celui de *Nasuti* permet de prendre en compte des situations où le phénomène est piloté par le taux de couverture de la surface. On constate toutefois qu'il est nécessaire de renseigner celui-ci à l'aide de nombreux paramètres issus soit de la littérature, soit d'études numériques de sensibilité.

I.2.6 Modèle de Kurotaki

Parmi les plus récentes publications sur le sujet, les travaux de Kurotaki [Kurotaki 2000] prennent en compte la possibilité d'une recombinaison entre O et N à la surface. Cette nouvelle orientation implique la prise en compte de deux coefficients de recombinaison supplémentaires : γ_{NO} et γ_{ON} . Les expressions des constantes de réaction sont sensiblement identiques à celles vues en I.2.5 et I.2.4. Toutefois, ce modèle, bien que plus complet en théorie, se révèle être très proche de celui de *Nasuti* de par le manque d'informations concernant les paramètres d'entrée.

I.3 Conclusions

A travers ce chapitre, nous avons défini la catalycité en la ramenant à ses étapes élémentaires. Bien que le terme de catalycité soit impropre et qu'il faudrait parler de catalyse hétérogène sur les surfaces (métalliques ou autres), nous emploierons le terme

consacré dans la communauté de la «rentrée atmosphérique». En tout état de cause, il est évident que l'étude de la catalycité est complexe, d'autant plus lorsque cela se fait dans des conditions extrêmes comme celles nous concernant. La plupart des mesures disponibles à ce jour proviennent d'expériences et de campagnes de tests réalisées sur des moyens d'essai de type torche à plasma, comme cela est répertorié dans [Scott 1980]. Bien que de nombreuses mesures soient disponibles, elles ne sont que partiellement représentatives des conditions de vol lors des rentrées atmosphériques. Elles donnent cependant des points de comparaison pour les modèles développés.

Ces différents modèles permettent d'obtenir des estimations de la catalycité et des flux de chaleurs pariétaux dus à la recombinaison. Le modèle de Scott est le plus simple à mettre en œuvre mais il ne considère aucune des étapes intervenant dans le processus de recombinaison hétérogène. Le modèle de Willey est un peu plus complet et permet une description des étapes élémentaires de la catalycité pour un mélange constitué d'un atome et de sa molécule, il n'est donc pas très bien adapté pour représenter les interactions d'un mélange d'espèce avec la paroi. Le modèle de Nasuti et par extension celui de Canton-Desmeuzes permet cette prise en compte, cependant ils nécessitent un grand nombre de paramètres d'entrée à renseigner.

Des études numériques sur la comparaison des modèles de prise en compte de la catalycité [Godart 1996] ont montré l'importance de ce facteur sur les flux de chaleur calculés et donc la nécessité d'obtenir une évaluation précise de ce phénomène. Récemment, une comparaison entre le modèle détaillé présenté au paragraphe I.2.5 et un modèle du même type que celui présenté par Scott a montré que ce dernier n'était pas performant dès lors que l'on souhaite étudier des surfaces présentant des discontinuités dans le comportement catalytique [Canton-Desmeuzes 2005].

Le résumé qui a été fait des différents modèles permet de souligner les différentes approches menées jusqu'à présent. On peut distinguer deux branches distinctes ; la première concerne les études consacrées à la caractérisation du flux de chaleur reçu par le bouclier thermique et qui a entraîné la conception de modèles de catalycité à intégrer dans des codes numériques résolvant les équations de Navier-Stokes. Au travers des différents modèles que nous avons étudiés (Scott, Willey, Nasuti, ...) une tendance émerge, qui consiste à se rapprocher de la description physique du phénomène de recombinaison. Toutefois, cela implique un nombre croissant de paramètres à déterminer afin d'alimenter ces modèles.

La deuxième école a une vision plus microphysique du phénomène et propose de calculer les paramètres γ et β à partir des outils développés pour l'étude des réactions de

surface. Ces études microphysiques, comme celle de [Halpern 1978], ne sont revenues que récemment sur le devant de la scène, comme celle menée par Cacciatore [Cacciatore 1999], dont les premières conclusions remettent en cause l'hypothèse de $\beta = 1$. Les calculs de dynamiques, de par leur complexité et leur coût en temps, n'ont pu être menés avant l'avènement d'ordinateurs plus puissants. Aujourd'hui ces calculs sont rendus possibles ce qui procure des ouvertures et des perspectives nouvelles pour la catalycité.

Notre démarche consiste donc à mettre en parallèle les modèles de prise en compte de la catalycité dans les codes de type écoulements réactifs et leurs besoins en paramètres avec les études microphysiques qui permettent d'accéder à certains d'entre eux, tels que les coefficients de collage des atomes ou molécules, ou les énergies d'activation. Ces études permettent également d'accéder aux énergies d'adsorption et de s'intéresser aux échanges d'énergie intervenant à chaque étape du processus. Par ailleurs, une description complète du processus de la catalycité, même dans un cas simplifié et idéalisé, pourrait apporter des informations importantes sur ce phénomène. Il s'agit donc de mettre en place une méthodologie permettant de mener à bien cette étude et d'en vérifier la faisabilité à l'aide des outils à notre disposition.

Afin de valider cette méthodologie, et de tester cette approche, il est intéressant de choisir un gaz ne contenant qu'un atome et sa molécule associée, ce qui permettra de réduire le nombre de paramètres dans les deux cas et un matériau dont les propriétés et la structure sont bien définies. Cela implique de définir un système commun permettant d'une part, de réaliser les calculs de dynamique des fluides, et d'autre part de mener une étude fine des étapes élémentaires du processus. L'oxygène, qui est une espèce fortement réactive et présente en grande quantité dans l'air, est un choix intéressant d'autant plus que cette espèce est présente lors des rentrées atmosphériques terrienne et martienne. Pour le matériau, le cuivre, qui est utilisé dans la construction des fluxmètres et qui est considéré comme un matériau totalement catalytique, est tout indiqué, même si on est encore loin des matériaux de protection thermique réelles. Dans la section suivante, nous présentons la méthodologie et les notions nécessaires à l'étude microphysique des échanges d'énergie.

Chapitre II

Méthodologie de l'étude théorique de l'adsorption

Nous avons vu au chapitre précédent que les modèles de prise en compte de la catalycité nécessitent de plus en plus de paramètres et que ces derniers ne sont pas forcément accessibles dans la littérature existante. L'étude microphysique des échanges d'énergie entre un atome et une surface permet de combler ces lacunes et d'améliorer la compréhension du phénomène de catalycité. En considérant un système idéal constitué d'un atome d'oxygène et éventuellement de sa molécule, associé à une surface métallique idéale, le cuivre, il est possible d'étudier à chaque étape du processus la dissipation d'énergie et ainsi obtenir des informations précises. La méthodologie mise en place pour réaliser cette étude comporte deux étapes. La première consiste à déterminer la Surface d'Energie Potentielle (SEP) d'un système atome/surface métallique. La seconde est une étude dynamique qui, à travers l'utilisation d'une procédure permettant de calculer en tout point la valeur du potentiel, a pour objectif d'obtenir des informations sur les échanges d'énergie de ce système. Dans les parties suivantes, nous décrirons les principes et les méthodes utilisés pour mener à bien cette étude, ainsi que les outils utilisés.

II.1 Principes généraux pour le calcul de la SEP

II.1.1 Théorie de la fonctionnelle de densité

La théorie de la fonctionnelle de densité, que nous allons décrire dans cette partie, a pour but de déterminer l'énergie totale d'un système d'électrons en interaction avec

un potentiel externe, constitué par les charges des noyaux atomiques. En considérant l'approximation de Born-Oppenheimer qui se justifie par la très grande différence de masse entre les électrons et les noyaux et selon laquelle les coordonnées électroniques et nucléaires sont découplées, on peut admettre que les électrons réagissent immédiatement au déplacement des noyaux. Dans ce cadre, on doit déterminer une fonction d'onde multi-électronique $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ pour une valeur donnée des coordonnées nucléaires $\{\mathbf{R}_i\}$.

La théorie de la fonctionnelle de densité (DFT pour Density Functional Theory), basée sur le théorème fondamental de Hohenberg et Kohn [Hohenberg 1964], apporte une simplification majeure pour la détermination de l'énergie (et certaines autres propriétés) du système puisque ce théorème permet de remplacer la fonction d'onde multi-électronique $\psi(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_n)$ par la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ qui est une fonction à trois variables seulement donc beaucoup plus simple à utiliser. En effet, d'après le théorème d'Hohenberg et Kohn, "tous les aspects de la structure électronique d'un système d'électrons en interaction, dans un potentiel externe $V(\mathbf{r})$ et dans un état fondamental non-dégénéré sont entièrement déterminés par la densité de charge électronique $\rho(\mathbf{r})$ ". De plus, Hohenberg et Kohn ont montré que pour un potentiel $\mathbf{V}(\mathbf{r})$ donné, l'énergie de l'état fondamental est une fonctionnelle unique de $\rho(\mathbf{r})$ et qu'elle est minimale pour la densité électronique exacte. L'énergie de l'état fondamental peut s'exprimer de la manière suivante :

$$E_{GS}[\rho(\mathbf{r})] = \int V_N \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho(\mathbf{r})\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_S[\rho(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho(\mathbf{r})] \quad (\text{II.1})$$

où : $V_N(r) = \sum_i Z_i/|\mathbf{r} - \mathbf{R}_i|$ est le potentiel dû aux noyaux de charge Z_i .

Dans l'expression de l'énergie, le premier terme tient compte des interactions électron-noyau, le deuxième des interactions électron-électron (énergie de Hartree). Le terme $T_S[\rho(\mathbf{r})]$ représente la fonctionnelle énergie cinétique d'un gaz d'électrons sans interaction. Le terme $E_{XC}[\rho(\mathbf{r})]$, appelé énergie d'échange-corrélation, est lui aussi une fonctionnelle de la densité. Il prend en compte la correction à l'énergie cinétique pour un gaz d'électrons en interaction et la correction à l'énergie de Hartree dans l'interaction électron-électron.

Pour la description de l'état fondamental électronique, Kohn et Sham proposent de remplacer la fonctionnelle d'énergie de Hohenberg et Kohn par un système d'équations auto-cohérentes à un électron. Le problème de N électrons en interaction est alors ramené à la résolution de N équations à un électron. E_{GS} est minimisée par la résolution des

équations auto-cohérentes suivantes (équations de Kohn-Sham) :

$$\begin{cases} (-\frac{1}{2}\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}))\psi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i^{KS}\psi_i(\mathbf{r}) \\ V_{eff}(\mathbf{r}) = V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r}) \\ \rho(\mathbf{r}) = \sum_i n_i |\psi_i(\mathbf{r})|^2 \end{cases}$$

avec V_H : potentiel de Hartree défini par $V_H = \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}'$

$\epsilon_i^{KS}, \psi_i(\mathbf{r})$: valeurs propres et fonctions propres mono-électroniques à partir desquelles on détermine la densité électronique. $V_{XC}(\mathbf{r})$: terme d'échange-corrélation. Une fois les équations de Kohn-Sham résolues de manière auto-cohérente, l'énergie totale s'écrit, en fonction de la densité de charge auto-cohérente $\rho^{SC}(\mathbf{r})$:

$$E^{KS} = \int V_N(\mathbf{r})\rho^{SC}(\mathbf{r})d\mathbf{r} + \frac{1}{2} \int \frac{\rho^{SC}(\mathbf{r})\rho^{SC}(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r}-\mathbf{r}'|} d\mathbf{r}d\mathbf{r}' + T_S[\rho^{SC}(\mathbf{r})] + E_{XC}[\rho^{SC}(\mathbf{r})] \quad (\text{II.2})$$

En pratique, E^{KS} est évalué en utilisant les valeurs propres de Kohn-Sham pour obtenir le terme d'énergie cinétique qui est une fonctionnelle inconnue, soit :

$$\sum_i n_i \epsilon_i = \sum_i \langle \psi_i | -\nabla^2 + V_{eff}(\mathbf{r}) | \psi_i \rangle n_i \quad (\text{II.3})$$

$$\sum_i n_i \epsilon_i = T_S[\rho(\mathbf{r})] + \int [V_N(\mathbf{r}) + V_H(\mathbf{r}) + V_{XC}(\mathbf{r})]\rho^{SC}(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.4})$$

Ainsi, l'énergie de Kohn-Sham prend la forme pratique suivante :

$$E^{KS}[\rho^{SC}(\mathbf{r})] = \sum_i n_i \epsilon_i - \int \rho^{SC}(\mathbf{r}) \left[\frac{V_H(\mathbf{r})}{2} + V_{XC}(\mathbf{r}) \right] + E_{XC}[\rho^{SC}(\mathbf{r})] \quad (\text{II.5})$$

Bien que les équations de Kohn-Sham soient exactes, leur résolution nécessite des approximations car l'expression de l'énergie et celle du potentiel d'échange-corrélation sont inconnues. L'approximation la plus simple pour déterminer ces quantités est l'Approximation de la Densité Locale (LDA, pour Local Density Approximation) dans laquelle l'énergie d'échange-corrélation se définit à partir de $\epsilon_{XC}(\rho)$, énergie d'échange-corrélation par électron dans un gaz uniforme d'électrons de densité ρ et s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\rho(\mathbf{r}))\rho(\mathbf{r})d\mathbf{r} \quad (\text{II.6})$$

Il s'agit là d'une approximation locale car la densité électronique en un point \mathbf{r} est prise en compte indépendamment de ses variations au voisinage de \mathbf{r} . Le terme $\epsilon_{XC}(\rho)$ est évalué

à partir de calculs précis (méthode Monte Carlo quantique). La fonctionnelle d'échange-corrélation est paramétrée par une expression analytique. Les nombreuses fonctionnelles obtenues conduisent à des résultats très similaires. Dans le cas où il est nécessaire de prendre en compte les orientations de spin (cas des systèmes magnétiques), la fonctionnelle d'échange-corrélation prend la forme :

$$E_{XC}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \int \epsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r})) \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} \quad (\text{II.7})$$

où: $\epsilon_{XC}(\rho \uparrow(\mathbf{r}), \rho \downarrow(\mathbf{r}))$ est l'énergie d'échange-corrélation, par particule d'un gaz homogène d'électrons spin-polarisé de densité $\rho \uparrow(\mathbf{r})$ (spin "up") et $\rho \downarrow(\mathbf{r})$ (spin "down").

On parle dans ce cas d'approximation LSDA (Local Spin-Density Approximation). Bien que cette approximation de densité locale soit la plus rudimentaire, elle apporte de bons résultats pour la détermination des propriétés de cristaux ou de surfaces ioniques, covalentes ou métalliques et plus particulièrement pour la détermination des propriétés géométriques de ces systèmes. Cependant, pour les systèmes où l'hétérogénéité de densité électronique est plus forte, comme dans le cas des atomes et des molécules isolés, les résultats sont moins bons. Il en est de même pour l'évaluation des énergies de chimisorption d'atomes ou de molécules sur des surfaces métalliques ainsi que pour les prédictions des barrières de réactions sur ces surfaces. Une amélioration peut donc être apportée sur ce point en utilisant des corrections qui prennent en compte les variations locales de la densité. De nombreuses fonctionnelles existent pour déterminer le terme d'échange-corrélation et incluent parfois, en plus de la densité et de son gradient, sa dérivée au second ordre, $\nabla^2 \rho(\mathbf{r})$. Ces approximations sont regroupées sous le nom d'Approximation du Gradient Généralisé (Generalized Gradient Approximation: GGA). La fonctionnelle non-locale utilisée dans les travaux ci-après est celle de Perdrew-Wang (PW91) [Perdrew 1996].

II.1.2 Les pseudo-potentiels

Dans les molécules et les composés solides, seuls les électrons de valence participent à la formation des liaisons. Les électrons de coeur, dans les couches les plus proche du noyau, sont peu affectés par les potentiels créés par les noyaux environnants. C'est en utilisant cette observation que l'approximation des coeurs gelés a été proposée. Cette approximation consiste à regrouper les électrons de coeur avec leur noyau en un ion de coeur dont les états électroniques resteront inchangés, quel que soit l'environnement dans lequel l'atome sera placé. Ainsi, l'énergie totale du système peut être calculée en résolvant

les équations de Kohn-Sham précédemment décrites pour les seuls électrons de valence. Cette approximation de coeur gelé est à la base des pseudo-potentiels. Un pseudo-potentiel est un potentiel analytique dans lequel sont baignés les électrons de l'atome non inclus dans le coeur. Son rôle est de singer le vrai potentiel engendré par le noyau et les électrons de coeur afin de n'avoir à traiter explicitement que les électrons de valence de l'atome. A l'extérieur de la région de coeur, qui peut se définir par un rayon de coupure (r_c en général une à deux fois plus grand que le rayon ionique), l'orbitale de valence exacte et la pseudo-orbitale doivent coïncider. Si cette identité des deux orbitales ne se limite pas au comportement spatial mais inclut aussi une identité de l'intégrale des carré des amplitudes, le pseudopotentiel est dit construit avec conservation de la norme soit :

$$\int \phi_{v,i}^*(r)\phi_{v,i}(r)r^2dr = \int \psi_{v,i}^*(r)\psi_{v,i}(r)r^2dr \quad (\text{II.8})$$

où ϕ_v désigne la pseudo-orbitale de valence et ψ_v l'orbitale dans un calcul tous électrons. Cette condition nécessaire à la construction des pseudopotentiels a une incidence directe sur la précision des calculs. En effet, dans l'expression de l'énergie de Kohn-Sham, la partie échange-corrélation dépend de la densité électronique. Pour déterminer avec précision ce terme, il est important que la densité de charge issue de la pseudo-orbitale soit identique à la densité de charge réelle. Par ailleurs, la conservation de la norme permet d'avoir une meilleure transférabilité. Les pseudo-potentiels prennent l'expression générale suivante :

$$V_{NL} = \sum_{lm} |Y_{lm}\rangle V_l \langle Y_{lm}| \quad (\text{II.9})$$

où Y_{lm} sont les harmoniques sphériques et V_l est la composante radiale du pseudo-potentiel associé au moment angulaire l . On parlera de pseudo-potentiel local si le même terme V_l est utilisé pour tous les moments angulaires. Le pseudo-potentiel dépend alors seulement de la distance r par rapport au noyau de l'atome. En revanche, on parlera de pseudo-potentiel non local quand la dépendance du moment angulaire est prise en compte. Il est évident que les pseudo-potentiels non locaux sont de meilleurs qualités mais ils présentent l'inconvénient d'augmenter la complexité du calcul numérique. De plus, le rayon de coupure agit sur la transférabilité du pseudo-potentiel : plus r_c est faible, plus il est pertinent d'utiliser l'ion dans des environnements différents. Ainsi, les pseudo-potentiels peuvent en principe être construits pour tous les éléments de la classification périodique. Les caractéristiques nécessaires à la construction de ces pseudo-potentiels peuvent être résumées de la manière suivante :

- les valeurs propres de l'orbitale de valence et de l'orbitale tous électrons doivent être

identiques.

- la pseudo-orbitale ne doit pas présenter de noeuds à l'intérieur de la région de coeur et doit être identique à la fonction de valence dès que $r > r_c$
- les dérivées premières et les dérivées secondes de la pseudo-orbitale et de l'orbitale réelle doivent coïncider en $r = r_c$, ce qui permet d'obtenir une continuité du pseudo-potentiel.
- la pseudo-charge à l'intérieur du coeur doit être égale à la charge réelle dans la sphère de rayon r_c . Cette condition permet d'obtenir des pseudo-potentiels avec conservation de norme.

Il est très difficile de construire des pseudo-potentiels avec conservation de la norme pour les éléments des premières rangées de la classification périodique. Les orbitales de valence de ces éléments sont effectivement souvent très localisées et il est alors impossible dans certains cas de construire des pseudo-orbitales avec des variations plus faibles que celles de l'orbitale réelle. Cela entraîne une perte d'efficacité de ces pseudopotentiels pour les calculs utilisant des bases d'ondes planes. C'est le cas notamment pour les orbitales $2p$ de l'oxygène.

Pour remédier à ce problème, Vanderbilt a développé des pseudo-potentiels dits "ultra-soft" ("ultrasoft") [Vanderbilt 1990]. Ces pseudo-potentiels sont construits sans que soit respectée la règle de conservation de la norme. De cette manière, le rayon de coupure peut être élargi afin de pouvoir optimiser la forme du pseudo-potentiel (partie oscillante moins marquée, ce qui permet une réduction de la taille des bases d'ondes planes). En outre, les pseudo-potentiels ultrasoft sont impliqués dans le processus auto-cohérent et s'adaptent donc aux changements de configuration du potentiel environnant. Ainsi, l'élargissement du rayon de coupure ne nuit pas à la transférabilité de ces pseudo-potentiels. La conservation de la norme n'étant pas respectée, il faut corriger la densité électronique, désormais déficitaire dans la région du coeur. Pour cela, on ajoute au carré de l'amplitude de l'orbitale un terme correctif qui permet de retrouver la densité électronique exacte. Ces pseudopotentiels de Vanderbilt sont présents dans le code VASP que nous allons décrire ci-après. Ils conduisent à de très bons résultats, tant sur le plan de l'efficacité des calculs que sur le plan de la prédiction des propriétés géométriques et énergétiques.

II.2 Description de VASP

Les calculs que nous avons réalisés et dont les résultats sont présentés dans les sections suivantes, ont été menés avec le code *ab initio* VASP (Vienna Ab initio Simulation Package) développé depuis 1991 à l’Institut de Physique Théorique de l’Université Technique de Vienne par Kresse, Furthmüller et Hafner ([Kresse 1993a], [Kresse 1993b], [Kresse 1996a], [Kresse 1996b], [Kresse 1999]). C’est un code basé sur la théorie de la fonctionnelle de densité. Nous décrirons son fonctionnement dans cette partie.

II.2.1 Base d’Orbitales

Les orbitales sont développées sur des bases d’ondes planes, particulièrement bien adaptées aux calculs de l’état solide qui nous intéressent pour modéliser les problèmes de la catalyse (surfaces, surfaces avec adsorbats). Pour ces systèmes, il est judicieux d’utiliser une approche périodique sur laquelle sont développées les fonctions d’ondes. Pour chaque point k de l’espace réciproque, les orbitales qui vérifient le théorème de Bloch sont développées sur une base d’ondes planes. En notation de Dirac :

$$|\phi_{n\mathbf{k}}\rangle = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} |\mathbf{k} + \mathbf{G}\rangle \quad (\text{II.10})$$

où :

\mathbf{G} représente les vecteurs du réseau réciproque.

Comme le poids des coefficients $C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}}$ est plus important pour les ondes planes de faible énergie cinétique, la précision des calculs peut être contrôlée en suivant l’évolution de l’énergie totale d’un système au fur et à mesure de l’augmentation du nombre d’ondes planes dans la base. La taille de la base d’ondes planes, qui en principe devrait être infinie, est ajustée par un terme d’énergie, l’énergie de coupure, $E_{cut} = \frac{\hbar^2}{2m} G_{cut}^2$. Toutes les ondes planes telles que $|k + G| < G_{cut}$ sont incluses dans la base d’orbitales.

Outre le fait qu’elles sont bien adaptées aux calculs des propriétés physico-chimiques des métaux, ces bases d’ondes planes ont l’avantage d’être très simples à mettre en oeuvre. Elles rendent notamment plus facile le calcul analytique des forces et également, de manière générale, les calculs où intervient l’hamiltonien (termes $H|\phi\rangle$). Par contre, elles nécessitent l’emploi de pseudo-potentiels pour représenter les interactions électrons-ions. L’utilisation de pseudo-potentiels « ultrasoft » permet de réduire les énergies de coupures pour conserver des tailles de bases raisonnables pour tous les éléments de la classification

périodique. Les orbitales, développées initialement dans l'espace réciproque des points \mathbf{k} , peuvent s'exprimer dans l'espace réel sur une grille de points selon :

$$\langle \mathbf{r} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \sum_{\mathbf{G}} \langle \mathbf{r} | \mathbf{k} + \mathbf{G} \rangle \langle \mathbf{k} + \mathbf{G} | \phi_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i(\mathbf{k}+\mathbf{G})\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.11})$$

où :

Ω est le volume de la cellule élémentaire dans l'espace réel.

La transformation des fonctions d'onde de l'espace réciproque à l'espace réel, opération très souvent réalisée au cours des calculs, fait appel à des transformations de Fourier rapides (Fast-Fourier Transforms, FFT).

Si l'on définit

$$C_{\mathbf{r}n\mathbf{k}} = \sum_{\mathbf{G}} C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.12})$$

$$C_{\mathbf{G}n\mathbf{k}} = \frac{1}{N_{FFT}} \sum_{\mathbf{r}} C_{\mathbf{r}n\mathbf{k}} e^{-i\mathbf{G}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.13})$$

les fonctions d'ondes s'écrivent alors :

$$\langle \mathbf{r} | \psi_{n\mathbf{k}} \rangle = \frac{1}{\Omega^{\frac{1}{2}}} C_{\mathbf{r}n\mathbf{k}} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \quad (\text{II.14})$$

expression dans laquelle N_{FFT} représente le nombre de points sur la grille FFT. La densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ pourra alors être calculée facilement à l'aide de cette nouvelle expression des fonctions d'onde. De plus, cette discrétisation permet de remplacer les intégrales $\int_{\Omega} d\mathbf{r}$ par des sommations sur une grille de points.

II.2.2 Intégration dans la zone de Brillouin

Les orbitales développées dans l'espace réciproque, sont définies en principe sur un nombre infini de points k de la zone de Brillouin. Les états occupés en chacun de ces points contribuent au potentiel électronique, à partir duquel sera calculé l'énergie totale. Pour réaliser ces calculs, il faut donc évaluer des intégrales portant sur les états occupés. Ces intégrations permettent aussi de déterminer, entre autres, les caractéristiques de l'état électronique, les densités d'états et les densités de charge. Les intégrales, qu'il faut déterminer sur l'ensemble des bandes occupées dans la zone de Brillouin de volume Ω_{ZB} , s'écrivent :

$$\sum_n \frac{1}{\Omega_{ZB}} \int_{\Omega_{ZB}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) d\mathbf{k} \quad (\text{II.15})$$

Pour être évaluées numériquement, ces intégrales sont calculées sur une grille de points k de taille finie. L'intégrale est donc remplacée par une somme discrétisée dans laquelle w_k représente le poids associé à chaque point k . On calcule alors :

$$\sum_n \sum_{\mathbf{k}} w_{\mathbf{k}} \epsilon_{n\mathbf{k}} \Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu) \quad (\text{II.16})$$

Deux paramètres doivent être choisis avec attention pour réaliser ce calcul. Le premier est le choix de la grille de points \mathbf{k} : comment doit-elle être construite et combien de points doit-on prendre? Le deuxième est le cas du terme $\Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)$ qui est une fonction de Dirac. Etant donné la forme de cette fonction, les occupations électroniques basculent brutalement entre 0 et 1 au niveau de Fermi, ce qui ralentit considérablement la convergence de calcul. Il n'y a pas de problème dans le cas des isolants et des semi-conducteurs, pour lesquels la bande la plus haute occupée est toujours complètement remplie. Par contre, s'agissant des métaux, l'intégrale se révélera très difficile à évaluer avec précision alors que dans ce cas, il est important de pouvoir décrire avec finesse la surface de Fermi. Pour de tels cas, il sera nécessaire d'utiliser une grille de points particulièrement dense. Pour remédier à ce problème de convergence, la fonction de Dirac est remplacée par une fonction f variant continûment : c'est le concept de remplissage électronique par occupation partielle. Le terme $\Theta(\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu)$ est remplacé par la fonction $f(\frac{\epsilon_{n\mathbf{k}} - \mu}{\sigma})$. Dans ces fonctions (Fermi-Dirac, gaussienne, Methfessel et Paxton), le paramètre σ permet d'adoucir la variation due au niveau de Fermi, ce qui permet de remédier aux problèmes de convergence. Ce paramètre σ peut être ajusté pour améliorer la convergence du calcul. Cependant, du fait de la formulation de la fonction f , l'énergie totale calculée cesse d'être une quantité variationnelle par rapport aux occupations électroniques et nécessite une nouvelle formulation. C'est avec cette nouvelle énergie que sont déterminées les forces agissant sur les atomes. Ainsi plus l'élargissement sera important plus l'erreur introduite sur le calcul des forces sera importante. Un compromis doit donc être réalisé entre vitesse de convergence et précision du calcul. Dans VASP, la méthode de Monkhorst et Pack permet de générer cette grille de point k dans la zone de Brillouin en tenant compte de la symétrie du système. La précision des calculs est facilement vérifiable en augmentant la densité de points sur la grille jusqu'à obtenir convergence sur l'énergie.

II.2.3 Détermination de l'état fondamental électronique

Les performances du code VASP reposent principalement sur les algorithmes utilisés pour déterminer l'état fondamental électronique. Pour ce faire, il existe deux types de

méthodes :

- Les méthodes directes qui comme leur nom l'indique, conduisent directement à l'état fondamental électronique. Ce type de méthode conduit plus rapidement à l'état fondamental, si la minimisation des coordonnées atomiques se fait en même temps que la minimisation de la partie électronique.
- Les méthodes itératives, qui séparent l'étape de diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham pour un potentiel fixé, de l'étape de détermination par processus autocohérent de la densité de charge qui minimise l'énergie de Kohn-Sham. C'est ce type de méthode qui est employé dans VASP.

L'amélioration des performances, tant des méthodes auto-cohérentes que des méthodes de diagonalisation, permet d'accroître l'efficacité de cette approche itérative, en la rendant aussi compétitive que les approches directes. La procédure générale suivie dans VASP pour obtenir l'état fondamental se résume de la manière suivante :

- Une densité de charge initiale permet de construire l'Hamiltonien de Kohn-Sham. A la première itération, cette densité de charge est construite par la superposition de densités de charge atomique.
- Sur la base de cet Hamiltonien, les orbitales, qui au départ, étaient générées de façon aléatoire, peuvent maintenant être déterminées ; c'est ici qu'interviennent les diagonalisations.
- Une fois la convergence obtenue, le nouveau jeu de fonctions d'ondes est utilisé pour construire une nouvelle densité de charge et calculer l'énergie électronique.
- Cette nouvelle densité de charge est alors combinée à la précédente.
- Le processus est répété itérativement jusqu'à ce qu'il y ait égalité entre les densités de charge entre deux itérations

Pour la diagonalisation de l'Hamiltonien de Kohn-Sham, deux techniques sont disponibles dans VASP, la minimisation par gradient conjugué et la méthode de minimisation du résidu (plus adaptée pour les systèmes de grandes dimensions).

II.2.4 Optimisation des géométries

Une fois l'état fondamental déterminé, les forces sont calculées sur chaque atome, ce qui permet par la suite de pouvoir optimiser la géométrie ou de réaliser des calculs de dynamique moléculaire. Les forces sont calculées suivant le théorème d'Hellmann-Feynman.

A l'état fondamental, la force agissant sur l'atome i s'écrit :

$$F_i = -\frac{dE}{dR_i} \quad (\text{II.17})$$

soit

$$F_i = -\sum_n f_n \langle \phi_n | \frac{\partial H}{\partial R_i} | \phi_n \rangle \quad (\text{II.18})$$

Si l'état fondamental est mal déterminé, des termes supplémentaires apparaissent dans l'expression des forces, entraînant alors une erreur sur leur évaluation. Dans VASP, des corrections sont appliquées pour améliorer ce calcul des forces. A partir des forces, la relaxation géométrique, qui consiste à déplacer les atomes dans un minimum local, est réalisée avec une méthode de minimisation standard.

II.3 Principes de construction du slab en vue de la dynamique moléculaire

Afin de mener une étude dynamique complète de l'interaction entre un adsorbat et une surface, il est nécessaire de connaître précisément la surface d'énergie potentielle du système étudié dans ses différentes configurations. Dans cette partie, nous présenterons les principes de fonctionnement du code DynaCuO développé au sein du laboratoire LPCM, dont une description plus complète se trouve dans la thèse de N.Pineau[Pineau 2005a]. L'originalité de la méthode réside dans l'emploi de potentiels interpolés pour représenter ces différents systèmes, sachant que le potentiel total s'écrit sous la forme

$$V(\mathbf{R}_A, \{\mathbf{R}_i\}) = V^S(\mathbf{R}_i) + V^{AS}(\mathbf{R}_A, \{\mathbf{R}_i\}) \quad (\text{II.19})$$

où :

V^S est le potentiel d'interaction entre atomes de surface en l'absence d'adsorbat

V^{AS} est le potentiel d'interaction entre l'adsorbat et la surface

\mathbf{R}_A représente le vecteur position de l'adsorbat

\mathbf{R}_i représente le vecteur position d'un atome de surface

le potentiel V^{AS} , de par la méthode d'interpolation, est découpé de la manière suivante :

$$V^{AS}(\mathbf{R}_A, \{\mathbf{R}_i\}) = V^{3D}(\mathbf{R}_A) + \Delta V^{AS}(\mathbf{R}_A, \{\mathbf{R}_i\}) \quad (\text{II.20})$$

où :

V^{3D} est le potentiel d'interaction de l'adsorbat avec la surface rigide (méthode d'interpolation).

ΔV^{AS} est le potentiel de correction tenant compte du déplacement des atomes de surface dû à leur excitation (soit par la température de surface, soit par échange d'énergie avec les adsorbats).

Les différents termes de ce potentiel font l'objet des parties suivantes.

II.3.1 Le potentiel de surface : V^S

Dès lors que l'on souhaite modéliser des systèmes complexes, le nombre d'atomes qui entrent en jeu augmente rapidement. Cela est d'autant plus vrai lorsque le système considéré est une surface métallique et qu'il devient nécessaire de prendre en compte les interactions électroniques à longue portée. Le problème de la taille du système se résout en utilisant une cellule unité réduite à quelques centaines voire dizaines d'atomes, dont les caractéristiques géométriques respectent les symétries du problème à étudier. Dans notre étude, la surface métallique est représentée par une tranche de métal contenant un certain nombre d'atomes répartis en couches : un *slab* de 5 couches de 16 atomes chacune. On représente le caractère infini de la surface par des conditions périodiques dans les deux dimensions du plan aux limites de la cellule unité. La modélisation du potentiel d'interaction se fait par un modèle harmonique basé sur la décomposition en interactions de paires, ce qui a l'avantage de la simplicité de mise en oeuvre ainsi que de la réduction du temps de calcul. Ainsi, l'interaction entre les atomes de la surface se réduit à une somme de potentiels harmoniques de paires entre premiers voisins, dont la constante de force est déterminée par comparaison des spectres de phonons expérimentaux et théoriques du cuivre.

II.3.2 Les oscillateurs de Langevin généralisés : GLO

Lorsque la taille du système est réduite, il est nécessaire de considérer le problème de la dissipation de l'énergie. En effet, au cours du processus d'adsorption, il n'est pas rare que plusieurs eV soient échangés entre l'adsorbat et la surface. Or, au cours de la dynamique, cette énergie n'est répartie que sur un très petit nombre d'atomes, ce qui peut altérer de manière significative la température de surface. Afin d'éviter cette situation, un système de régulation thermique est mis en oeuvre à travers l'emploi des Oscillateurs de Langevin Généralisés (GLO). Ces oscillateurs ont pour but de dissiper ou d'introduire de l'énergie dans le système auquel ils sont couplés. Ils agissent comme des "atomes fantômes" liés à la couche inférieure du slab par trois potentiels harmoniques de pulsation ω et soumis à des forces aléatoires et à une force de friction suivant l'équation de Langevin :

$$m\ddot{\mathbf{r}}_f(t) = - \sum m\omega^2 \mathbf{r}_f(t) - m\psi \dot{\mathbf{r}}_f(t) + \xi(t) \quad (\text{II.21})$$

avec

m : masse de l'atome fantôme (on la choisit égale à celle des atomes du slab)

\mathbf{r}_f : vecteur position

ω : pulsation des potentiels harmoniques de couplage

ψ : constante de friction

$\xi(t)$: vecteur force aléatoire

Les paramètres β et ω sont calculés à partir de la pulsation de Debye ω_D du métal considéré comme le suggère Tully et coll. [Tully 1979]. Cette pulsation de Debye peut être calculée à partir de la température de Debye, une table de ces dernières est disponible dans [Ashcroft 1976]

II.3.3 Le potentiel d'interaction V^{3D}

Le potentiel d'interaction adsorbat surface rigide V^{3D} sert de point de départ pour le calcul du potentiel d'interaction total V^{AS} . Les atomes de surface sont fixés à leur position d'équilibre et la position de l'adsorbat par rapport à un point fixe de la surface suffit alors pour décrire le système.

II.3.3.1 Interpolation et corrugation

Le potentiel d'interaction de l'adsorbat avec la surface rigide (V^{3D}) est obtenu par interpolation de données *ab initio* calculées pour un ensemble convenable de configurations du système, choisies en fonction des symétries du problème (résultats des calculs réalisés avec VASP). Pour chaque configuration choisie, le potentiel est calculé par la méthode décrite dans le paragraphe II.2. L'interpolation des données ainsi obtenues, combine une méthode de splines cubiques pour la coordonnée Z , et un développement en séries de Fourier pour X et Y . Cependant, les différences importantes de potentiel entre les sites, appelées corrugation de la surface, rendent l'interpolation directe des résultats *ab initio* peu précise. Cette variation d'énergie est d'autant plus importante que l'adsorbat s'approche de la surface. L'utilisation de la "Procédure de Réduction de la Corrugation" permet de pallier ce problème.

II.3.3.2 Procédure de Réduction de la Corrugation : CRP

La CRP développé par A. Salin, F. Busnengo et coll [Busnengo 2000] [Olsen 2002] pour le système $H_2/Pd(111)$ s'appuie sur le fait que la répulsion de la surface d'énergie potentielle est particulièrement forte lorsqu'un adsorbat est proche d'un atome de la surface. Par conséquent, pour de courtes distances atome/surface, ce sont les contributions de paires entre l'adsorbat et les atomes de surface qui déterminent l'interaction globale. En retirant du potentiel total les contributions des interactions 1D $Q(R)$,

$$I^{3D}(\mathbf{R}_A) = V^{3D}(\mathbf{R}_A) - \sum_{i=1}^n Q(|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_i^{\text{eq}}|) \quad (\text{II.22})$$

on obtient alors une fonction I^{3D} pour laquelle la corrugation est beaucoup moins importante. \mathbf{R}_i^{eq} est la position d'équilibre de l'atome de surface i . Le choix de la fonction Q consiste en général à prendre le potentiel *ab initio* V^{3D} calculé pour le site de surface "top" c'est-à-dire pour un adsorbat au-dessus d'un atome de surface. Après interpolation de I^{3D} , la valeur du potentiel au point considéré est obtenue par addition des potentiels 1D correspondants. La précision de cette interpolation se vérifie en comparant les résultats obtenus à ceux issus des calculs *ab initio* pour des configurations n'intervenant pas dans la construction de la fonction d'interpolation. Cette procédure a été testée sur différentes configurations et donne d'excellents résultats pour les systèmes $H_2/Pd(111)$ et $H/Pd(111)$ erreur moyenne $<70\text{meV}$ [Busnengo 2000], $H/Pt(111)$ et $H/Cu(100)$, erreurs moyennes $<30\text{ meV}$ [Olsen 2002].

II.3.4 Prise en compte de l'excitation de la surface

Le potentiel de correction ΔV^{AS} permet d'estimer la modification de la surface d'énergie potentielle due aux déplacements des atomes de la surface. La procédure de réduction de la corrugation permet de simplifier ce problème, car la diminution importante de la corrugation qu'elle génère, met en évidence que les forces agissant sur les atomes découlent principalement des potentiels de paires entre l'adsorbat et chaque atome de la surface. La variation de force sur l'adsorbat, lorsqu'un atome est déplacé de sa position d'équilibre, dérive alors approximativement d'un potentiel 1D. Dans le cas simple où un seul atome de la surface est déplacé de sa position d'équilibre, la variation de potentiel s'écrit :

$$\Delta V_i^{AS} = Q(|\mathbf{R}_i - \mathbf{R}_A|) - Q(|\mathbf{R}_i^{\text{eq}} - \mathbf{R}_A^{\text{eq}}|) \quad (\text{II.23})$$

où :

\mathbf{R}_i^{eq} est le vecteur position d'équilibre

\mathbf{R}_i est le vecteur position instantanée

La variation totale du potentiel due au déplacement de l'ensemble des atomes de la surface s'obtient par une simple sommation des contributions individuelles :

$$\Delta V^{AS} = \sum_{i=1}^N \Delta V_i^{AS} \quad (\text{II.24})$$

II.3.4.1 Choix du potentiel 1D

Pour les contributions dues aux déplacements, contrairement au cas de la CRP, le choix de la fonction Q est crucial puisqu'elle représente les interactions du système adsorbat/surface. Cependant, un test effectué avec deux fonctions différentes Q (potentiel V^{3D} calculé pour le site "top") et Q' une fonction alternative (dont la somme sur l'ensemble des atomes de surface reproduit exactement le potentiel "top"), a montré que les calculs effectués pour le système H/Pd(111) et O/Cu(100) ne montrent pas de différences notables. Ainsi, la suite de l'étude a été réalisée avec le potentiel "top" comme fonction Q .

II.3.4.2 Précision des forces

L'extension de la méthode CRP à la prise en compte des déplacements a été testée en comparant les forces calculées par cette méthode à celles obtenus par calcul *ab initio* pour un système référence H/Pd(111). L'accord obtenu entre les deux méthodes est satisfaisant [Pineau 2005a].

II.4 Dynamique adsorbat/surface : DynaCuO

Nous avons vu dans la section précédente les différentes notions nécessaires à la construction du slab modélisant la surface à étudier. Dans la présente section, nous décrivons la méthode employée pour résoudre la dynamique adsorbat/surface, puis la génération des conditions initiales.

II.4.1 Méthode des trajectoires classiques

Le code de dynamique adsorbat/surface pour le système O/Cu(100), DynaCuO, est basé sur la méthode des trajectoires classiques. A partir d'un ensemble de conditions initiales du système et de la connaissance de la surface d'énergie potentielle du système, on résout les équations du mouvement. Le choix de l'algorithme d'intégration dépend du degré de précision recherché ainsi que de la forme du potentiel. Dans notre cas, l'utilisation d'une force aléatoire (GLO) nous a dirigé vers l'utilisation de l'algorithme de Beeman [Beeman 1976] avec un pas de temps fixe. La conservation de l'énergie a été vérifiée avec une précision de 10^{-4} à 10^{-5} eV. La validité du code a été testée sur un système H/Cu(111) et a donné des résultats très proches de ceux de la littérature tant pour la dissipation de l'énergie de l'adsorbat que pour les distances de diffusion sur la surface et les probabilités de réaction.

II.4.2 Le conditionnement du système

De même que pour les expérimentations, les conditions initiales du système étudié sont essentielles dans la résolution de la méthode des trajectoires. Les paramètres qui nous intéressent dans cette étude sont l'influence de la température de surface et de l'énergie de l'adsorbat sur les processus d'échange d'énergie et la probabilité de réaction. Il est donc nécessaire de bien définir la condition initiale de la surface en fonction de la température de cette dernière, ainsi que les conditions initiales des adsorbats. Bien que le code de résolution de la dynamique adsorbat/surface puisse être utilisé pour plusieurs types d'adsorbat, nous nous intéressons ici uniquement au cas d'atomes incidents isolés. Le calcul est effectué pour un grand nombre de trajectoires puis traité de manière statistique. Pour chaque trajectoire nous utilisons

- un état initial de la surface métallique caractérisé par une température,

- un jeu d’atomes incidents venant du vide avec une énergie cinétique définie correspondant à la température du gaz que l’on souhaite étudier

II.4.2.1 Génération de l’état initial de la surface

L’introduction de la température de surface se fait à travers l’énergie cinétique moyenne du système qui, à l’équilibre, est égale à l’énergie potentielle moyenne du système s’il est composé d’un grand nombre d’atomes (théorème du viriel pour une interaction harmonique entre atomes de la surface). Pour un système de N atomes à la température T , l’énergie totale du système est donc $3Nk_bT$ où k_b est la constante de Boltzmann. Cette condition est réalisée en attribuant aléatoirement une énergie cinétique, correspondant à une distribution gaussienne, à chaque atome du slab préalablement placé à sa position d’équilibre. Le slab est ensuite équilibré dans le vide pendant quelques picosecondes. Après cette phase, quelle que soit la distribution utilisée, on obtient un résultat proche de la loi de Boltzmann.

II.4.2.2 Génération des conditions initiales pour l’atome incident

Une fois l’état de la surface défini, il reste à déterminer les paramètres d’entrée de l’adsorbat. On prépare un jeu d’atomes provenant du vide et à incidence normale, c’est-à-dire, avec une direction perpendiculaire à la surface et avec une énergie cinétique fixe. La distance initiale entre l’adsorbat et la surface doit être suffisamment grande pour que la courbe de potentiel atome/surface ainsi que sa dérivée première soient nulles au début de chaque trajectoire. Les paramètres d’impacts sur la surface sont créés de manière aléatoire afin que le jeu d’atomes couvre de manière uniforme la totalité de la cellule de calcul.

II.5 Conclusion

Le développement des moyens de calcul au cours des dernières années permet aujourd’hui d’employer ces techniques afin d’améliorer tant la précision des résultats que la connaissance des mécanismes élémentaires. Bien que ces méthodes aient été utilisées principalement pour l’étude des réactions impliquant l’atome d’hydrogène, elles sont aujourd’hui employées pour des systèmes plus complexes et plus difficiles à mettre en oeuvre.

Ainsi, dans le cadre des phénomènes de catalycité, nous nous proposons d’étudier un système de référence. Le cuivre est un matériau considéré dans certaines conditions comme totalement catalytique et sert donc de référence pour l’estimation du flux de

chaleur. L'ensemble des propriétés de ce matériau étant bien connues, il paraît être un bon choix pour éprouver la méthodologie présentée tout au long de ce chapitre.

Pour ce faire, nous allons dans un premier temps calculer la surface d'énergie potentielle du système considéré à l'aide du logiciel VASP. Puis, à l'aide de la procédure de réduction de la corrugation [Busnengo 2000], il sera possible de construire une représentation analytique de la surface de cuivre, afin de l'utiliser pour les calculs de dynamique moléculaire concernant l'adsorption d'un atome d'oxygène sur cette même surface.

Ce travail est l'objet du chapitre suivant.

Chapitre III

Adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface de cuivre (100)

III.1 Introduction

Les méthodes et autres éléments nécessaires à la résolution du problème microphysique ont été exposés dans le chapitre II. Dans le paragraphe I, l'étude des différents modèles de catalycité existants a montré que plus la description du phénomène est détaillée, plus le nombre de paramètres à renseigner est important. Or, bien que les outils présentés précédemment permettent des études complexes, ils sont subordonnés à des conditions qui nous poussent à utiliser des systèmes plus simples que ceux rencontrés en conditions réelles. Toutefois, afin de pouvoir mener une étude parallèle entre approche macroscopique et approche microscopique, nous avons tenu à rester proches des cas de test au sol. C'est pourquoi, dans le cadre des surfaces métalliques, nous avons opté pour le cuivre constituant du porte échantillon utilisé lors des tests au sol (et considéré comme totalement catalytique). Cette première étude sur les phénomènes d'interaction a pour but d'obtenir des informations précises sur les paramètres pilotant l'échange d'énergie entre l'atome et la surface, mais aussi de valider une méthodologie permettant à plus long terme d'envisager un transfert d'information sur des paramètres microphysiques nécessaire pour les modèles de catalycité. Dans cette optique de validation, nous avons opté pour un système simplifié et idéalisé : un adsorbat atomique, l'oxygène, interagissant avec une surface propre de Cuivre, chose impossible dans les conditions réelles d'expérimentation puisque le cuivre

s'oxyde très rapidement à l'air libre.

Dans ce texte, nous utiliserons le mot anglais « slab » pour désigner un ensemble de plusieurs plans d'atomes de cuivre correspondant à un agrégat englobant la première zone de brillouin. On écrira un slab, des slabs. Avant de pouvoir mener l'étude dynamique de ce système nous devons déterminer la surface d'énergie potentielle du système Cu/O. Nous présenterons dans les paragraphes suivants tout d'abord la construction du slab de cuivre d'orientation (100) et pourquoi nous avons choisi cette orientation, puis les études de dynamique moléculaire menées pour une surface gelée et pour une surface excitée.

III.2 Interaction Oxygène/surface métallique

Les interactions entre des espèces chimiques réactives et des surfaces métalliques sont encore trop peu étudiées alors qu'elles interviennent dans de nombreuses applications. La plupart des mesures de jets moléculaires effectuées jusqu'à présent l'ont été avec des gaz rares. Dans cette configuration, le potentiel d'interaction est caractérisé par des puits de physisorption peu profonds et un mur répulsif lorsque l'atome s'approche de la surface. Au contraire, lorsqu'on considère une espèce chimique réactive, elle forme de fortes liaisons avec la surface dans des puits de chimisorption importants qui génèrent donc une forte attraction. Lors d'une rentrée atmosphérique, des gaz chauds partiellement dissociés (selon les espèces) interagissent avec la surface du véhicule spatial. En plus de l'échauffement dû aux frottements sur la surface s'ajoutent les sources énergétiques provenant des réactions de surface.

D'un point de vue théorique, les caractéristiques de la dissipation d'énergie des atomes qui entrent en collision avec la surface est peu connue. Les études portant sur les processus d'Eley-Rideal prenant en compte les échanges d'énergie avec les phonons ont jusqu'à présent été menées sur des atomes d'hydrogène. Ce n'est que récemment que des cas considérant l'oxygène ont été étudiés [Wahnström 1996]. Ces études ont montré que la dissipation de l'énergie est assez rapide, et que les déplacements sur la surface sont restreints. Plus récemment, les travaux sur ces sujets ont profité de l'amélioration des connaissances des surfaces d'énergie potentielle grâce aux calculs *ab initio*. Bien qu'il n'existe pas une grande variété de résultats, quelques études menées sur les interactions oxygène - surfaces métalliques sont disponibles et donnent de précieux renseignements sur la surface d'énergie potentielle et les interactions. Le Tableau III.1 met en évidence une disparité des résultats obtenus sur un même matériau. D'autre part, on peut voir

Surface	Méthode	Site	$E_{adsorption}$ eV/at	Référence
Cu(100)	Cluster	FCC	3.9	[Mattsson 1987]
Cu(110)	DFT	Long-Bridge	1.7	[Frechard 1998]
Cu(110)	DFT	Three-fold	1.55	[Frechard 1998]
Cu(110)	DFT	Hollow	1.31	[Frechard 1998]
Cu(110)	DFT	Long-Bridge	4.67	[Liem 1998]
Cu(110)	DFT	Short-Bridge	4.44	[Liem 1998]
Cu(110)	DFT	Fourfold Hollow	4.60	[Liem 1998]
Cu(110)	DFT	Long-Bridge	4.67	[Liem 1998]
Cu(111)	DFT	Threefold hollow	4.2	[Xu 2001]
Pt(111)	DFT	FCC	4.26	[Lynch 2000]
Pd(111)	DFT	FCC	3.75	[Roques 2001]
Pd(111)	DFT	HCP	3.61	[Roques 2001]
Pd(111)	Expérience	HCP	3.77	[Roques 2001]
Al(111)	DFT	FCC	5.0	[Jacobsen 1987]
Ag(111)	Cluster	Hollow	2.3	[Milov 2000]

Tableau III.1 : *Energie d'adsorption de O sur des surface métalliques en fonction du site d'adsorption et de la méthode utilisée*

que la méthode DFT a été utilisée dans un grand nombre de cas ces dernières années. Or, le cuivre(100) dont l'étude remonte à 1987, n'a pas été étudié avec cette méthode. L'utilisation de la méthode DFT décrite dans le chapitre précédent va nous permettre de déterminer une nouvelle valeur de l'énergie d'adsorption par méthode DFT, ce qui va combler le manque existant pour ce matériau.

D'autre part, l'étude de l'interaction O/Cu ne se cantonnera pas à la détermination de la surface, une étude dynamique sera menée pour la surface gelée, inspirée de la procédure utilisée pour N/W(100) dans [Volpilhac 2003]. Cette étude a mis en évidence que la dissipation d'énergie est favorisée par un long temps de collision provoqué par un piégeage dynamique. L'atome rebondit de nombreuses fois sur la surface, ce qui augmente le temps d'interaction et donc l'efficacité de l'échange d'énergie avec les phonons. Une méthode permettant de combiner les échanges d'énergie avec la surface et l'utilisation d'une surface d'énergie potentielle "*ab initio*" a été proposée par [Pineau 2005b] et appliquée à la relaxation d'atomes d'hydrogène sur une surface Pd(111). Cela a mis en évidence une dissipation d'énergie très efficace puisque 75 % de l'énergie disponible est transférée en moins de 0.5 ps.

III.3 Construction de la surface d'énergie potentielle pour le système O/Cu(100)

Dans la première partie de ce chapitre, nous avons évoqué les différentes études qui ont été réalisées avec des adsorbats d'oxygène et des surfaces métalliques, ainsi que deux méthodes récentes permettant d'aller plus loin dans l'étude des échanges d'énergie. L'intérêt de la surface Cu(100) réside non seulement dans sa simplicité géométrique mais aussi dans le fait qu'une seule valeur de l'énergie d'adsorption est disponible [Mattsson 1987], valeur obtenue par une méthode différente de celle que nous utilisons. Dans cette section, nous présentons les différentes étapes de construction de la surface d'énergie potentielle du système O/Cu(100).

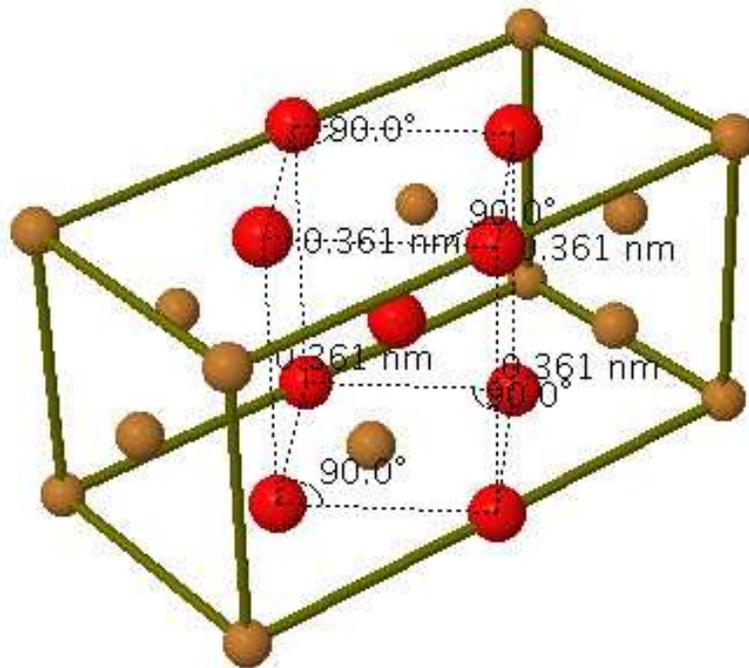


Figure III.1 : *Structure cristallographique du cuivre (2 mailles sont représentées). Les plus gros atomes (en rouge) représentent la maille unitaire du Cu(100)*

III.3.1 Préparation du slab Cu(100)

III.3.1.1 Notions de cristallographie

Le cuivre a un réseau cristallin cubique faces centrées de maille $a = 3.61 \text{ \AA}$ (cf. Figure III.1). Les propriétés géométriques de la maille cubique faces centrées nous permettent d'exprimer facilement les différents paramètres nécessaires à la construction de la représentation du Cu(100). En effet, on peut déterminer très rapidement (cf. Figure III.2) que la distance

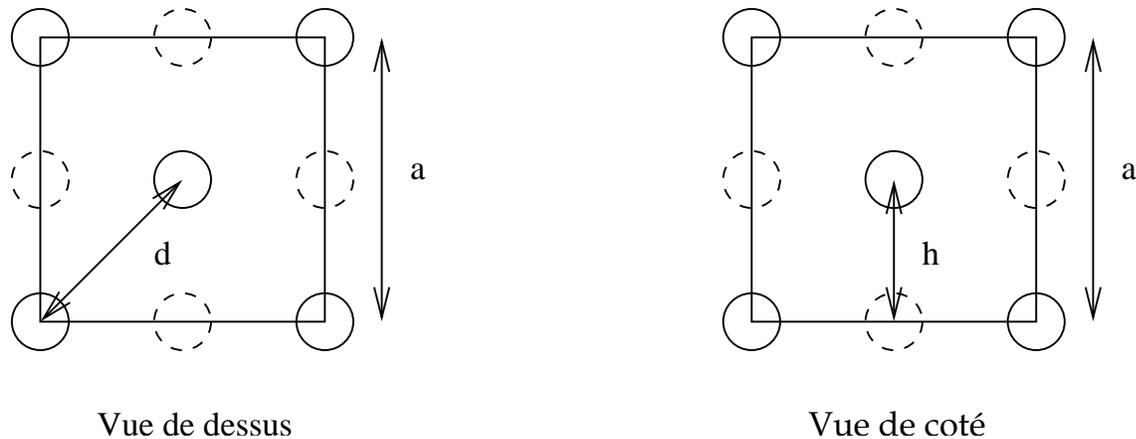


Figure III.2 : *Vue de dessus et de côté du Cuivre cfc*

entre plus proche voisin est :

$$d = \frac{a}{\sqrt{2}}$$

De même, la distance entre deux couches d'atomes est de :

$$h = \frac{a}{2}$$

La structure du Cu(100) s'obtient alors par translation d'un atome de $a/\sqrt{2}$ selon les directions X et Y et de $a/2$ selon Z.

III.3.1.2 Calculs préliminaires

III.3.1.2.1 Maille numérique et constante de réseau

La première étape dans la construction du slab consiste à vérifier que les constantes utilisées donnent bien les minima d'énergie pour le système considéré. Pour ce faire, nous réalisons les calculs pour la maille de cuivre cubique faces centrées afin de déterminer la maille numérique du système et d'en déduire les valeurs qui en découlent. Une procédure de minimisation de l'énergie du système est mise en place.

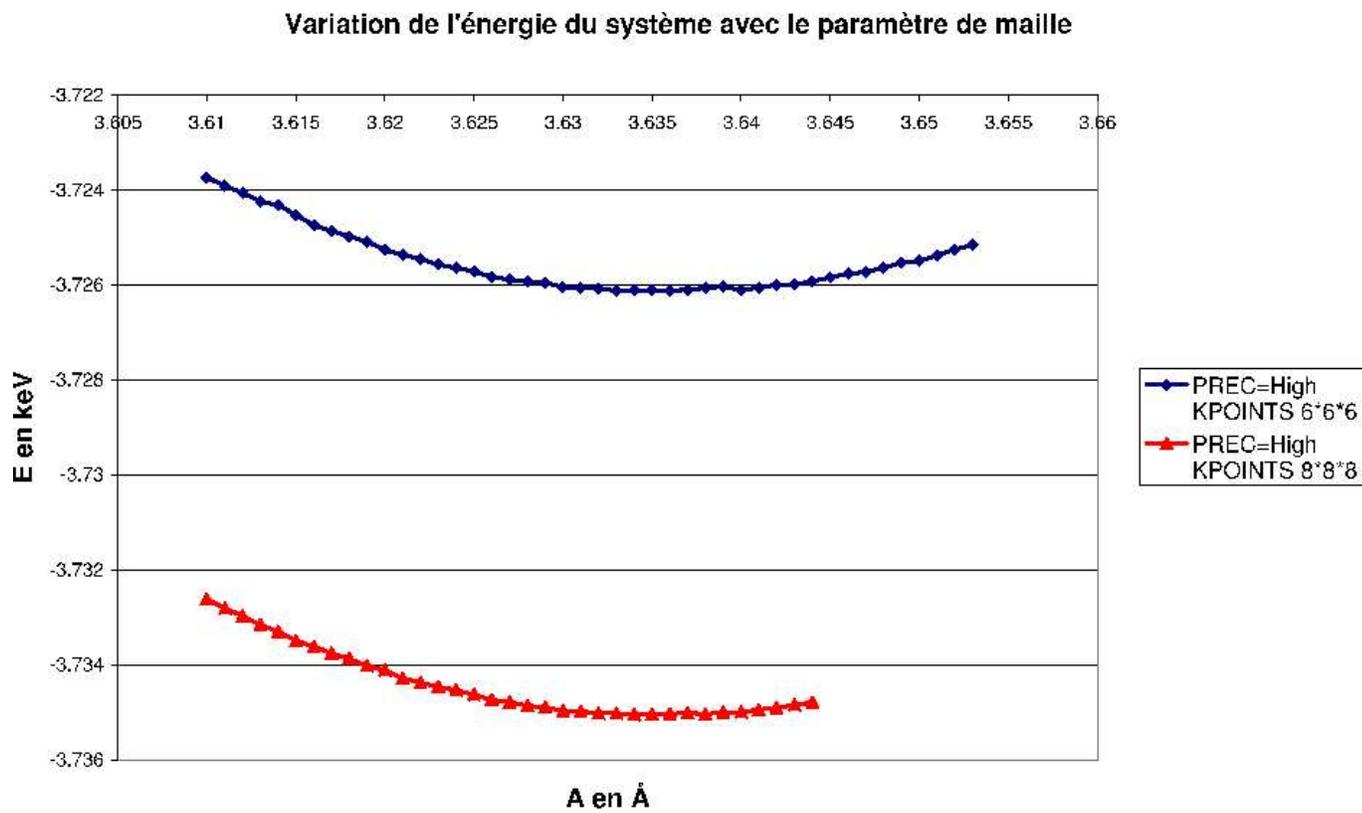


Figure III.3 : Evolution de l'énergie du système Cu cfc en fonction de la variation du paramètre de maille a

La Figure III.3 représente l'évolution de l'énergie du cuivre cfc, en fonction du paramètre de maille. Les calculs ont été menés pour deux maillages différents de la zone de Brillouin : $6 \times 6 \times 6$ et $8 \times 8 \times 8$, avec une précision de calcul dans VASP de type HIGH ce qui correspond à une valeur de l'énergie de coupure plus importante. Les résultats obtenus indiquent que le paramètre a minimisant l'énergie du système est de 3.633 \AA . Nous obtenons alors comme distance de séparation entre les plus proches voisins de la surface Cu(100) : $d = 2.569 \text{ \AA}$. Le choix d'une précision élevée vient du fait que cette valeur conditionne l'ensemble des autres. Il était donc nécessaire d'avoir un résultat précis. Cependant, cela se fait au détriment du temps de calcul. Ce dernier n'était pas un élément déterminant pour ce cas précis. Il faudra toutefois être plus prudent par la suite au niveau des compromis effectués.

III.3.1.2.2 Choix du nombre de k -points

L'importance de ce choix a été mis en évidence pour le calcul de constante de maille. Aussi, une étude de l'influence du nombre de k -points sur l'énergie du système a été entreprise afin de déterminer quelle est l'importance nécessaire du maillage de la zone de Brillouin. L'influence du nombre de k -points est évidente au travers de la Figure III.4 qui montre l'évolution de l'énergie du système en fonction du nombre de k -points utilisés. Pour des valeurs trop faibles, l'énergie du système peut varier fortement. En revanche, à partir de $8 \times 8 \times 8$ k points, l'énergie du système converge pour ne plus subir que de très faibles variations inférieures à 1 meV . Ainsi, nous avons utilisé cette valeur de k pour la suite de cette étude.

III.3.1.3 Slab Cu(100)

Nous utilisons un slab de trois couches de 4 atomes pour modéliser la surface Cu(100). La surface est obtenue en imposant des conditions périodiques selon les 3 directions de l'espace. Afin d'obtenir une surface, il faut introduire une distance de vide ou distance « inter-slab » selon l'une des directions de l'espace en l'occurrence Z (cf. Figure III.5). La cellule unité, dans l'espace direct, a alors une grande longueur selon cet axe, ce qui implique que dans l'espace réciproque cela correspond à une zone de Brillouin écrasée. On pourra donc utiliser beaucoup moins de k -points dans cette direction.

Les couches supérieures et inférieures sont symétriques par rapport à la couche du milieu et situées à une distance z de cette dernière. L'étalonnage du système se fait de la manière

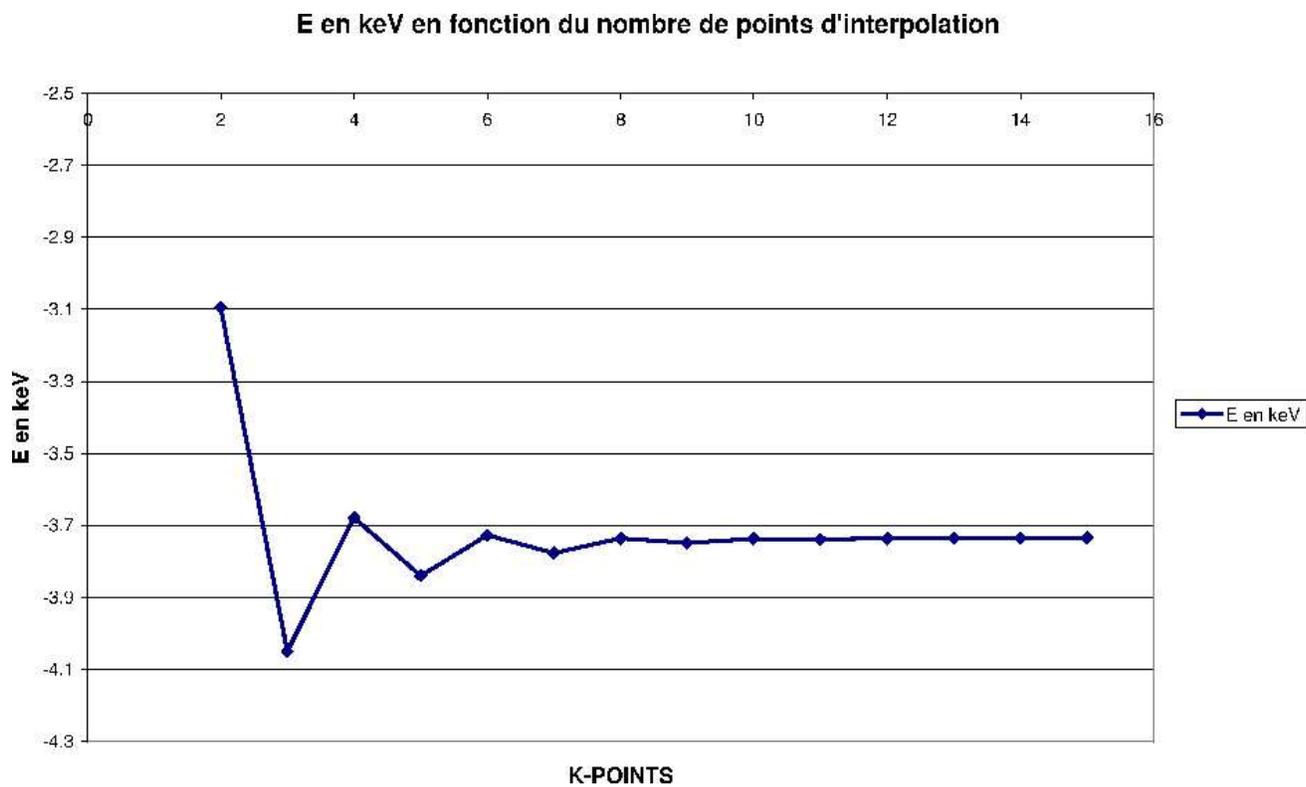


Figure III.4 : Influence du nombre de *k*-points sur l'énergie totale du système

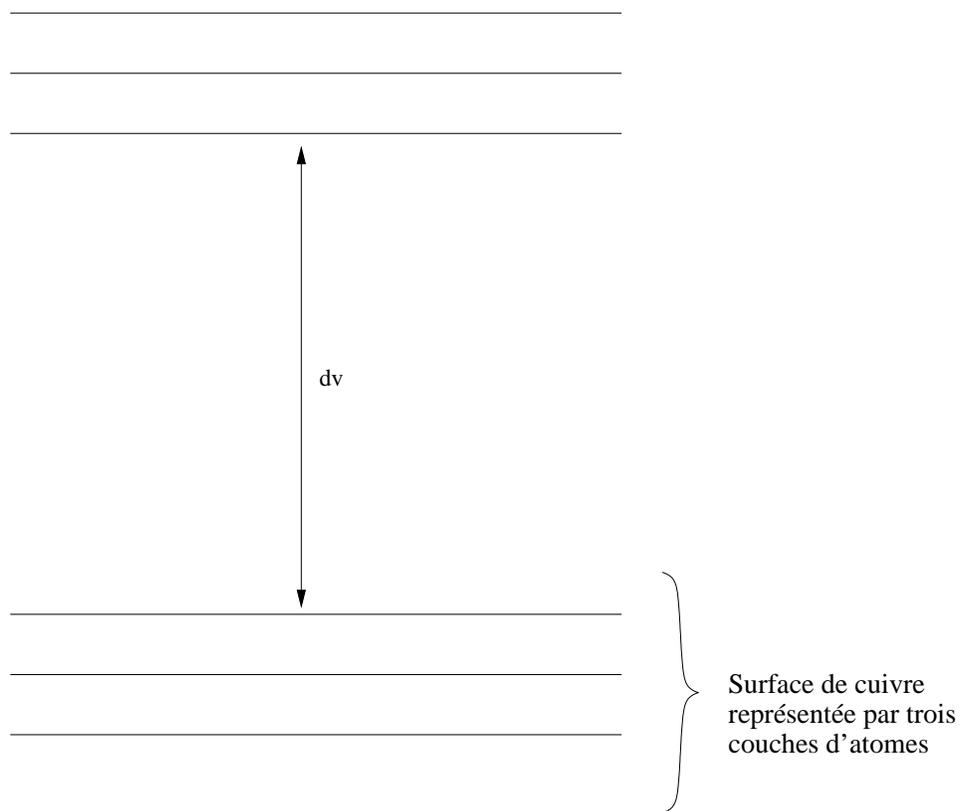


Figure III.5 : *Représentation schématique du slab de 3 couches d'atomes*

suivante :

- Vérification de la relaxation des couches d'atomes en l'absence d'atome d'oxygène.
- Vérification de non-influence entre les slabs successifs selon la direction Z.

III.3.1.3.1 Relaxation des couches d'atomes

De même que pour le calcul de la constante de maille, nous utilisons un processus de minimisation de l'énergie du système lié au déplacement vertical des atomes des couches inférieures et supérieures entre -1 et 1 Å. Nous traçons sur la Figure III.6 l'évolution

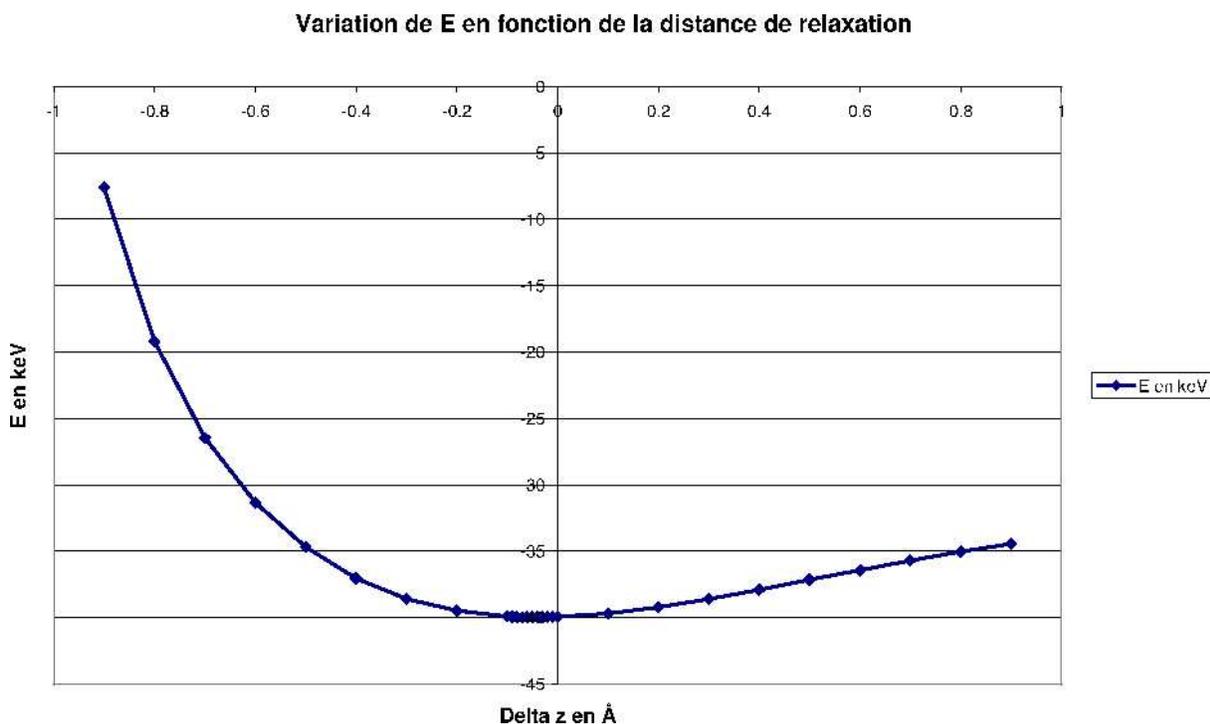


Figure III.6 : *Effet de relaxation dans le slab Cu(100)*

de l'énergie du slab de Cu(100) en fonction du déplacement des couches inférieures et supérieures par rapport à celle du milieu qui reste fixe. Le minimum d'énergie est observé pour un déplacement de 0,06 Å ce qui correspond à une relaxation de 3,3% soit à une distance intercouche de 0,484a au lieu de 0,5a déterminé par les propriétés cristallographiques. Cela correspond aux valeurs habituellement fournies par le calcul, même si cela est un peu élevé en comparaison avec les valeurs expérimentales qui sont de l'ordre de 1 à 2 % [Cohen 1995].

III.3.1.3.2 Distance de vide : d_v

Afin de modéliser une surface, il est nécessaire de ménager un espace où, il est possible de placer un atome d'oxygène pour mener à bien les calculs d'adsorption atomique. Or, la structure du calcul au sein du logiciel *VASP* implique des conditions périodiques selon les trois directions de l'espace X, Y, et Z. Cette zone s'obtient en altérant la périodicité du système : au lieu de donner comme paramètre de répétition, la distance $2 * d$ calculée précédemment selon l'axe Z, nous introduirons la distance d_v qui représentera la distance entre deux slabs successifs selon la direction concernée. Il faut alors vérifier que l'énergie du système ne dépend plus de la distance imposée. En effet, s'il y a dépendance, c'est qu'il y a interaction entre les deux slabs et par conséquent le calcul d'adsorption serait erroné. Les résultats obtenus Figure III.7 montrent, qu'à partir d'une distance d'environ

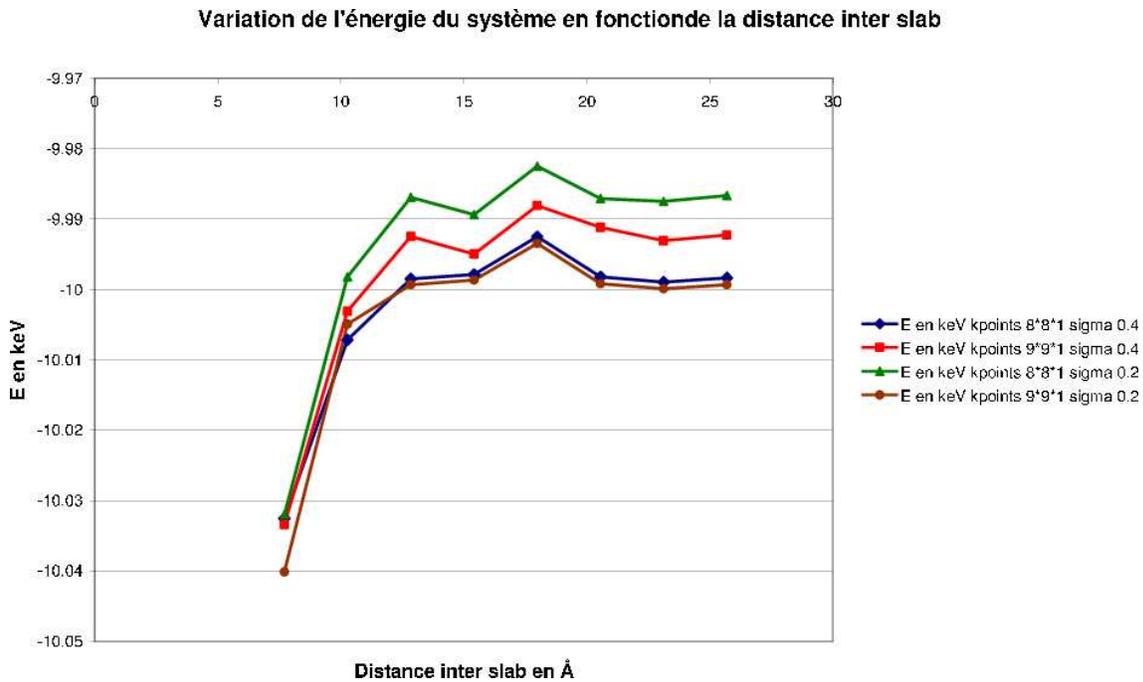


Figure III.7 : *Variation de l'énergie du système en fonction de la distance d_v*

20 Å, l'énergie du système ne varie plus lorsque la distance augmente. Les calculs ont été faits avec différentes valeurs du nombre de *k-points* ainsi que pour deux valeurs du paramètre σ . Ce dernier correspond à la manière dont est décrit le niveau de Fermi de la surface : plus il est faible plus la marche est raide, plus il est grand et plus la marche est douce (cf. II.2.2). Bien entendu, les calculs les plus précis sont ceux avec un σ faible, cependant cela augmente considérablement le temps de calcul. Il est d'usage pour les métaux de prendre $\sigma = 0.2$ [Kresse 2003]. Les variations enregistrées entre les calculs ne

sont pas réellement significatives puisque l'écart maximal entre les cas $8 \times 8 \times 1, \sigma = 0.2$ et $9 \times 9 \times 1, \sigma = 0.2$ est inférieure à 1%. Au final, nous avons choisi pour la distance inter-slab une valeur correspondant à 10 fois le paramètre de réseau d , soit une valeur de 25.892Å. Cela correspond à une séparation entre la couche supérieure du slab 1 et la couche inférieure du slab 2 de 22.17Å.

III.3.2 Surface d'Énergie Potentielle (SEP)

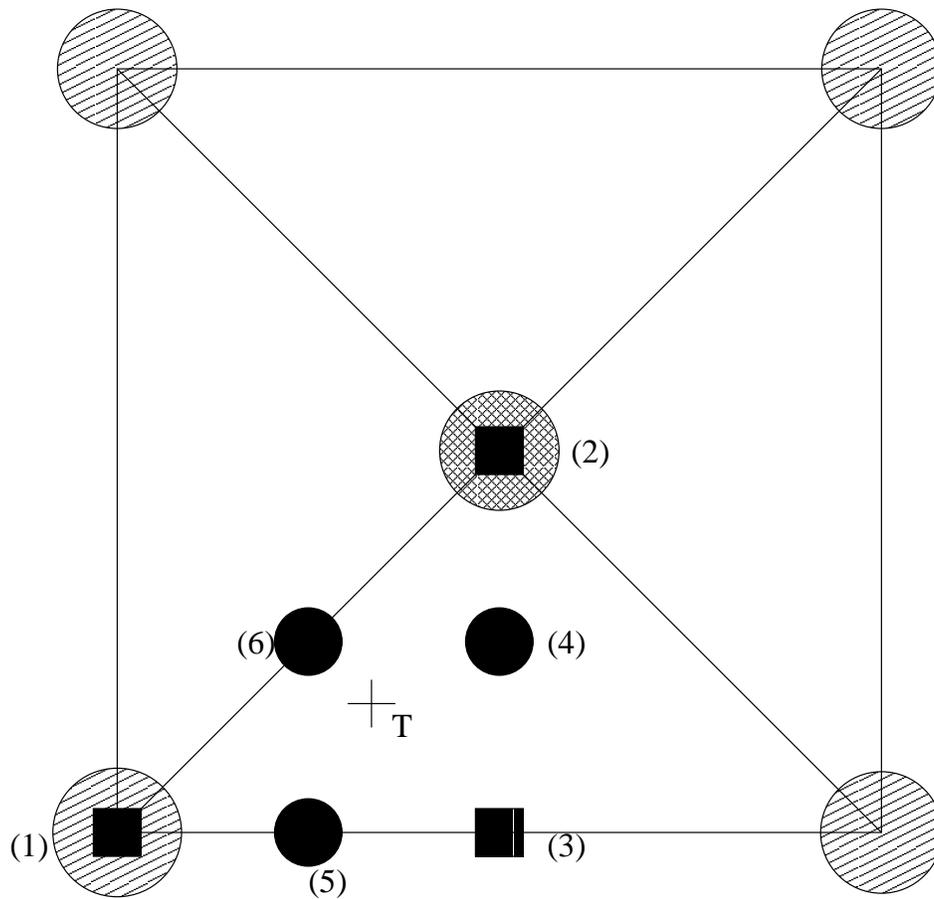
Le slab étant défini, il reste à déterminer le positionnement de l'atome d'oxygène. Multiplier les calculs pour un grand nombre de positions est un processus long. L'utilisation de la procédure de réduction de corrugation (CRP) nous permet de limiter le nombre de calculs nécessaires à la description de la surface. Les positions que nous choisissons sont liées à la géométrie du problème. Une fois ces paramètres déterminés, il reste à fixer la distance atome/surface de départ avant de mener les calculs des courbes d'énergie potentielle.

III.3.2.1 Sites d'adsorption

Le positionnement de l'atome d'oxygène dépend des caractéristiques géométriques de la surface considérée. Les sites de haute symétrie sont immédiatement retenus ainsi que les positions intermédiaires entre ces derniers afin d'avoir une idée du chemin réactionnel que doit emprunter l'atome d'oxygène pour être adsorbé. La Figure III.8 représente une vue de dessus de l'ensemble des positions de l'atome O dans la cellule unitée.

Les sites représentés par un carré sont :

- (1) Le site « top », est l'emplacement au-dessus de l'atome de cuivre de la couche supérieure. C'est généralement un site présentant une forte répulsion et donc défavorable à une adsorption. Cependant le potentiel résultant de ce calcul est souvent employé dans le cadre de la CRP.
- (2) Le site « hole » est au centre de la maille au dessus de l'atome de cuivre situé sur la couche du milieu du slab. L'espace au centre de la cellule est suffisant pour un atome d'oxygène. A première vue, ce site semble favorable à une adsorption.
- (3) Le site « bridge » se situe entre deux atomes de la face supérieure. La distance le séparant des atomes de coin étant plus faible que pour le site hole, il est moins

Figure III.8 : *Sites possibles d'adsorption*

attractif que le site hole pour l'adsorption. Cependant, ceci ne permet pas de l'éliminer a priori.

Quant aux sites d'adsorption représentés par un cercle, ils représentent des positions intermédiaires, et sont donc nommés comme suit :

- (4) Site hole-bridge
- (5) Site top-bridge
- (6) Site top-hole

Ils donneront des informations complémentaires quant au comportement de la surface au voisinage des sites cités plus haut et servent à alimenter la procédure CRP. Sur la Figure III.8, un site T est représenté aux coordonnées $(\frac{d}{3}; \frac{d}{6})$, il ne sera pas utilisé dans la CRP et joue seulement un rôle de comparaison entre les résultats obtenus par le logiciel VASP et ceux de la procédure d'interpolation

III.3.2.2 Précautions Spin polarisé/Spin non polarisé

L'atome d'oxygène, dans son état fondamental, est un triplet. Cela implique de réaliser des calculs DFT de type spin polarisé (SP). Ainsi, lorsqu'on réalise le calcul de l'atome d'oxygène isolé en mode non spin polarisé (NSP), le résultat diffère par -1.864 eV ce qui est tout à fait en accord avec la valeur recommandée (-1.88 eV) dans [Baerends 1997]. La Figure III.9 représente l'évolution de l'énergie potentielle du système en fonction de la distance atome/surface pour les sites Bridge, Hole et Top. La courbe noire en trait plein correspond aux calculs de type NSP et la courbe bleue avec les cercles aux calculs SP. L'échelle de distance est tronquée à 5Å et montre une différence d'énergie entre les deux calculs d'environ 1.5eV, qui tend vers 1.864eV par la suite. Les inserts des graphiques donnent la variation du moment magnétique de l'oxygène en fonction de la distance à la surface. Le raccordement est parfait entre le calcul SP et NSP pour des distances faibles. Le moment magnétique, pour ces mêmes distances tend vers 0. En effet, lorsque l'atome d'oxygène atteint le nuage électronique de la surface, c'est ce dernier qui domine. En revanche loin de la surface, l'atome retrouve sa structure fondamentale et le moment magnétique tend alors vers 2. Il faut noter une certaine instabilité dès lors que l'éloignement est trop important, il faut alors arrêter le calcul SP et extrapoler par une fonction exponentielle le reste de la courbe jusqu'à la valeur asymptotique calculée

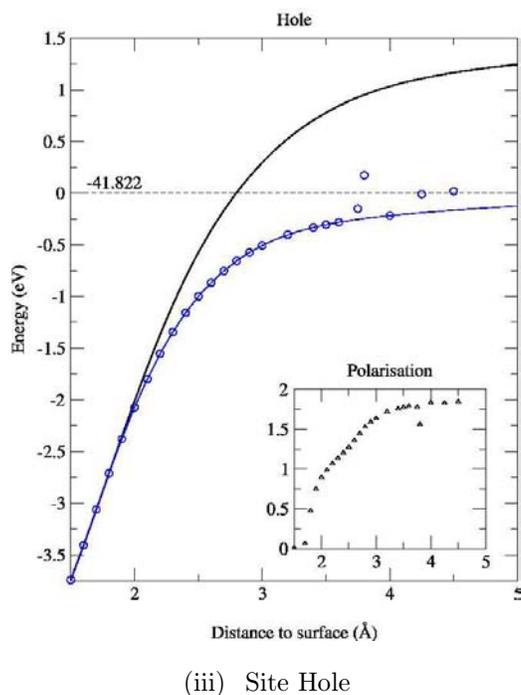
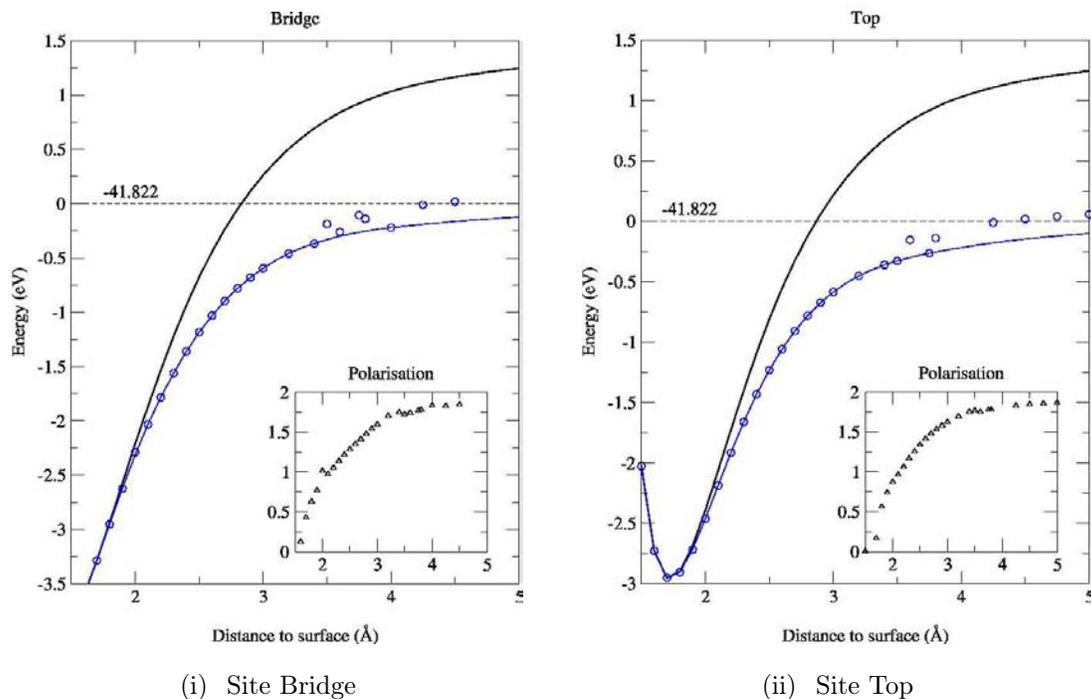


Figure III.9 : *Calculs DFT spin polarisés et non spin polarisés pour le système O/Cu(100). En noir : les calculs NSP. En bleu avec les cercles : les calculs SP*

précédemment. L'utilisation du calcul SP est coûteuse en temps de calcul, or pour les faibles distances atome/surface, la superposition calculs NSP / calculs SP est parfaite. Au final, il est donc intéressant de réaliser un calcul NSP dans le champ proche de la surface, pour les distances moyennes un calcul SP, et un raccordement asymptotique par la fonction exponentielle pour le champ lointain.

III.3.2.3 Résultats

Les calculs ont été conduits avec les paramètres présentés dans le Tableau III.2. Un exemple des fichiers de données nécessaires pour utiliser le logiciel VASP est présenté dans l'annexeA.

Paramètre	
Constante de maille (a)	3.633 Å
Constante du réseau Cu(100) (d)	2.569 Å
Distance intercouche (z)	1.758 Å
Distance inter slab (d_v)	25.69 Å
K-points	$8 \times 8 \times 1$
σ	0.2

Tableau III.2 : *Récapitulatif des paramètres utilisés pour la détermination des courbes de potentiel*

III.3.2.3.1 Courbes d'énergie potentielle

Pour chaque site, nous avons déterminé une courbe d'énergie potentielle correspondant aux interactions entre l'atome d'oxygène en ce point précis et la surface. Le calcul se fait de manière itérative en déplaçant l'atome d'oxygène à chaque étape afin de résoudre l'équation de Schrödinger. Le comportement du système est similaire quelle que soit la position considérée. Dès que l'éloignement de l'atome est suffisant, l'énergie du système tend vers la somme de celle du slab de cuivre seul et celle de l'atome seul. En revanche, lorsque la distance diminue, de fortes interactions apparaissent et diffèrent selon le site considéré. Il y a une forte corrugation dans le champ proche du slab, avec la présence de

Chapitre III Adsorption d'un atome d'oxygène sur la surface

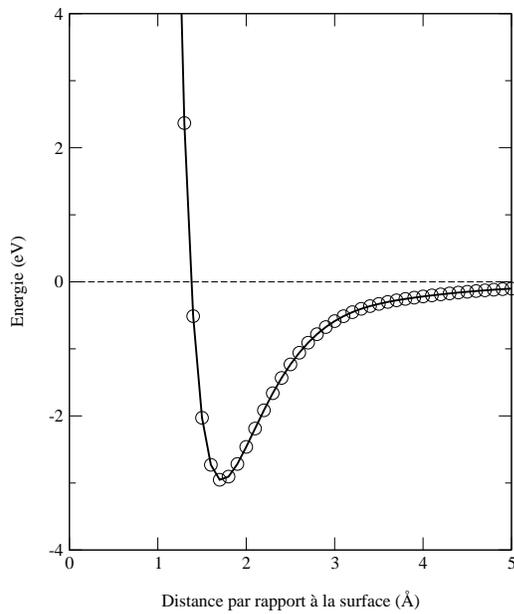


Figure III.10 : *Courbe de potentiel pour le site Top*

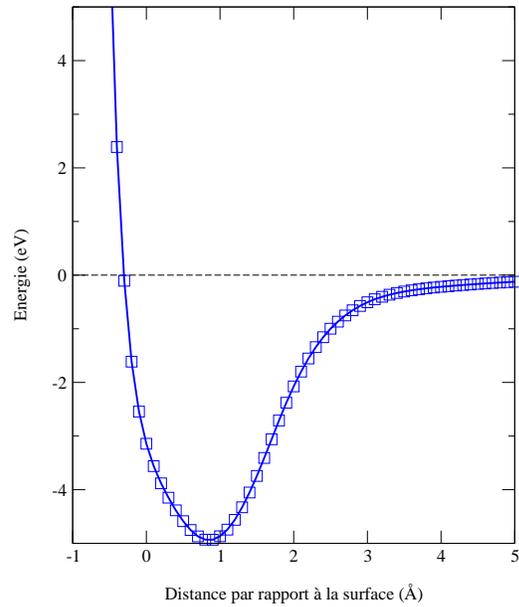


Figure III.11 : *Courbe de potentiel pour le site Hole*

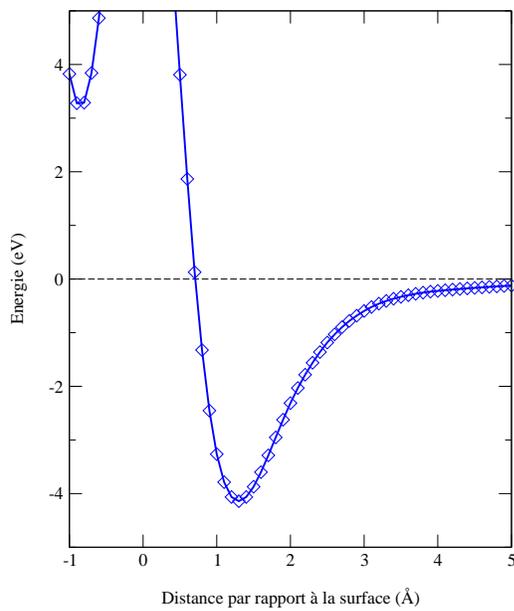


Figure III.12 : *Courbe de potentiel pour le site Bridge*

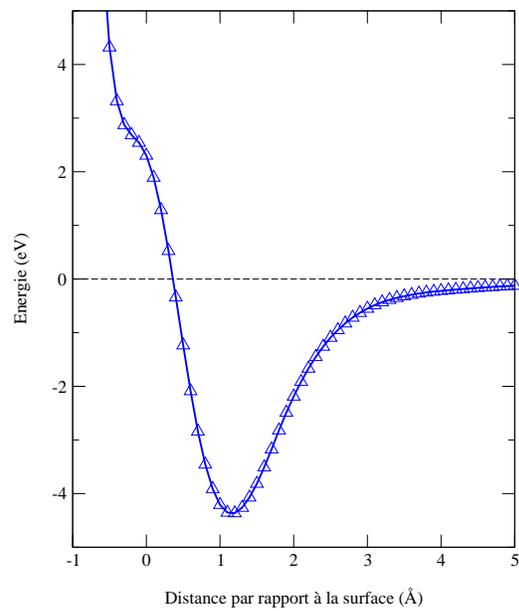


Figure III.13 : *Courbe de potentiel pour le site intermédiaire Hole-Bridge*

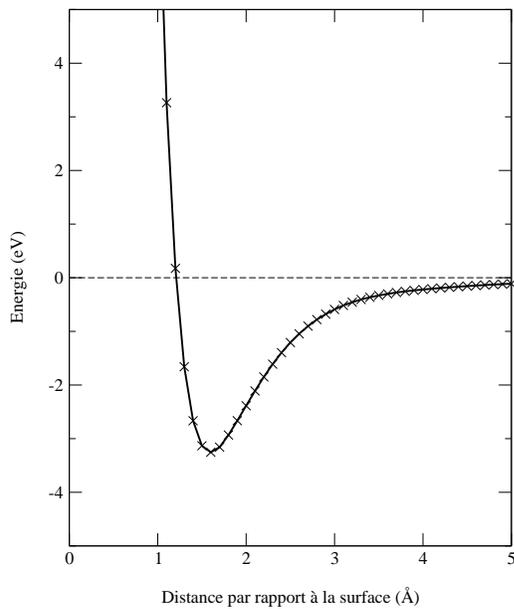


Figure III.14 : *Courbe de potentiel pour le site intermédiaire Top-Bridge*

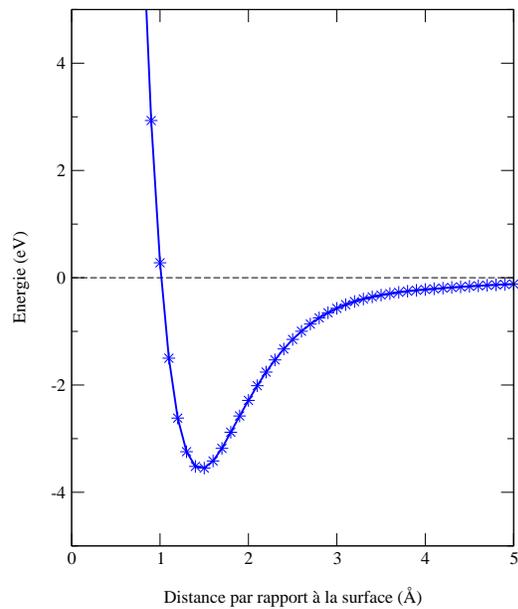


Figure III.15 : *Courbe de potentiel pour le site intermédiaire Top-Hole*

puits de potentiels importants. Les sites intermédiaires donnent des résultats intermédiaires. En effet, prenons par exemple la Figure III.15, elle donne un résultat à "mi-chemin" entre la Figure III.10 et la Figure III.11. Le puits de potentiel y est plus important que pour le site top, et moindre que pour le site hole. A part cette différence dans la profondeur du puits, le comportement reste identique. La notion de profondeur de puits de potentiel est capitale, car plus il est important plus il sera attractif pour l'atome. Sur l'ensemble des courbes (Figure III.10 à Figure III.15) un puits de potentiel est présent ; cependant un seul sera le vrai minimum. Ceci est plus évident sur la Figure III.16 qui souligne l'importance du puits pour la position Hole. Ainsi, tous les autres puits ne sont pas de réels minima dans le cas d'une représentation 3D, comme en attestent les valeurs relevées pour chaque courbe (cf. Tableau III.3). Par ailleurs, l'évolution monotone de l'ensemble des courbes entre 3,5 Å et 2 Å laisse penser qu'aucune barrière de potentiel n'est présente pour empêcher l'atome d'oxygène d'aller se fixer dans le puits de potentiel le plus profond. Ce dernier se trouve à une distance $z = 0.85 \text{ \AA}$ de la surface à la position $(\frac{d}{2}; \frac{d}{2})$. Cette distance est cohérente avec la valeur de 0.8 Å estimé par [Lederer 1993]. Cependant, cela correspond à une estimation pour une surface relaxée et avec une couverture différente. Par ailleurs, en conditions expérimentales, la surface de cuivre subit une large reconstruction lors de l'adsorption d'atomes.

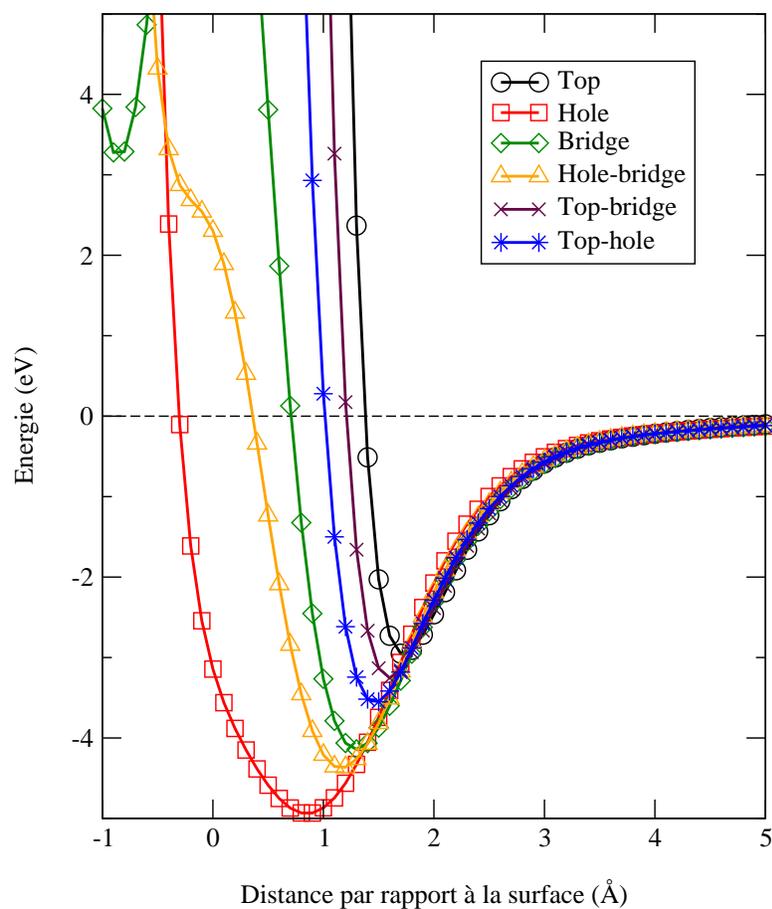


Figure III.16 : *Récapitulatif des courbes de potentiel obtenues par calcul ab initio*

Sites	Energie minimale
Top	-2.939 eV
Top-Hole	-3.555 eV
Top-Bridge	-3.621 eV
Bridge	-4.160 eV
Hole-Bridge	-4.276 eV
Hole	-4.932 eV

Tableau III.3 : *Profondeur de puits de potentiel pour chaque site*

III.3.2.3.2 Fonction d'interpolation : Procédure de Réduction de la Corrugation (CRP)

Afin de pouvoir accéder aux valeurs de la surface d'énergie potentielle en tout point il faudrait multiplier l'ensemble des calculs, ce qui serait coûteux. La CRP, comme décrite dans II.3.3.2, a déjà été utilisée pour interpoler les interactions atomes/surface [Volpilhac 2003]. Dans notre cas, V^{3D} sera le potentiel 3D calculé pour les différentes valeurs de Z sur le jeu de positions prédéfinies. La construction de la fonction d'interpolation passe par la soustraction d'une fonction de référence $\mathbf{R}^{3D}(X, Y, Z)$ afin d'obtenir une fonction $\mathbf{I}^{3D}(X, Y, Z)$ au comportement plus monotone dans le champ proche de la surface :

$$\mathbf{I}^{3D}(X, Y, Z) = V^{3D}(X, Y, Z) - \mathbf{R}^{3D}(X, Y, Z) \quad (\text{III.1})$$

La fonction de référence est définie par :

$$\mathbf{R}^{3D}(X, Y, Z) = \sum_{i=0}^n V^{1D}(R_i) \quad (\text{III.2})$$

où :

R_i est la distance entre l'atome O et l'atome de cuivre i .

Le potentiel est pris comme égal au potentiel calculé pour l'atome d'oxygène en position *Top*, tronqué au delà de $Z=6 \text{ \AA}$, en imposant une valeur nulle ainsi qu'une dérivée nulle.

$$V^{1D}(R_i) = V^{top}(Z = R_i) \quad (\text{III.3})$$

Les résultats de cette méthode appliquée aux sites utilisés pour les calculs *ab initio* montrent son efficacité (cf. Figure III.17). La CRP a permis de réduire de manière considérable la corrugation. De ce fait l'interpolation de l'énergie potentielle de la surface est plus aisée. La comparaison des résultats obtenus par calcul *ab initio* et par la CRP donne d'excellents résultats puisque la plus grande erreur commise est de l'ordre de 1% (cf. Tableau III.4 pour le site test évoqué au III.3.2.1). L'efficacité de cette méthode permet de calculer à moindre coût le potentiel en n'importe quel point de la surface. Ceci est d'une importance capitale pour la dynamique moléculaire, puisque le slab utilisé pour ces calculs est plus important et sans cet outil, il serait très long de calculer l'ensemble des points nécessaires.

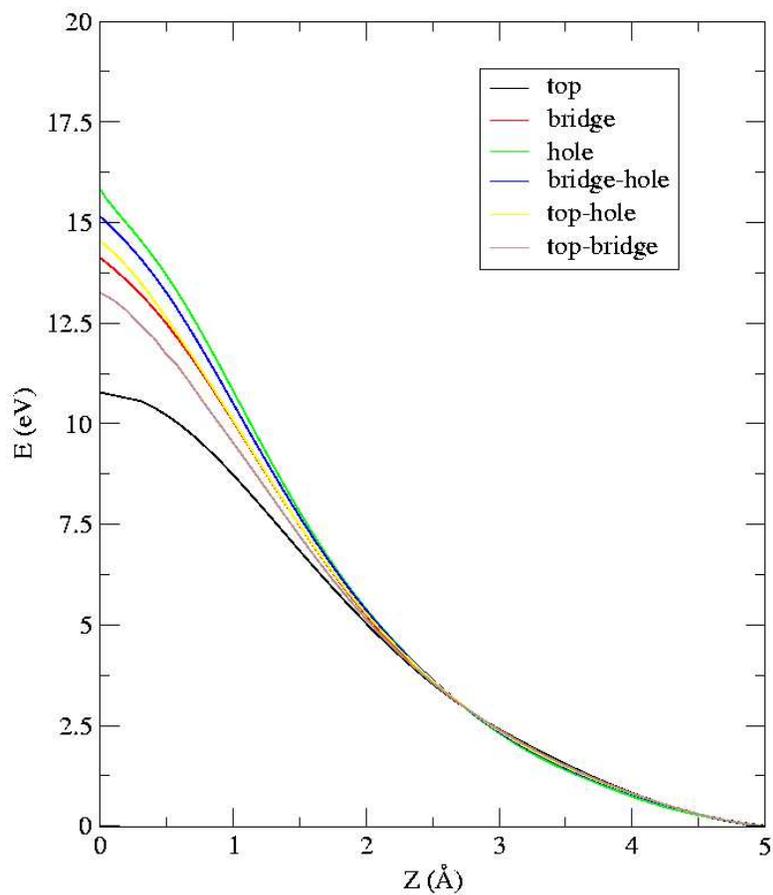


Figure III.17 : Résultats de la procédure de réduction de la corrugation appliquée aux 6 sites prédéfinis

Z	VASP	Interpolation avec CRP	ΔE	Erreur
Å	eV	eV	meV	%
3.04	-1.112	-1.114	-2	0.2
2.64	-1.784	-1.788	-4	0.2
2.24	-2.831	-2.835	-4	0.1
1.84	-4.182	-4.179	3	0.1
1.44	-5.101	-5.097	4	0.1
1.24	-4.681	-4.674	7	0.2
1.04	-2.805	-2.796	9	0.3
0.84	1.614	1.626	-12	1.2
0.64	9.832	9.872	42	0.4

Tableau III.4 : *Comparaison des résultats obtenus par calcul ab initio et par interpolation pour le site test T*

III.4 Dynamique Moléculaire : Etude des échanges d'énergies

III.4.1 Introduction

Nous avons évoqué dans le chapitre II la méthodologie utilisée pour cette partie : la construction du slab, la prise en compte de la température de la surface avec évacuation ou non de l'énergie, ainsi que la génération des conditions initiales. La sensibilité du modèle aux différents paramètres d'entrée est fondamentale, puisque garante de la validité des résultats obtenus. C'est pourquoi l'influence de la masse de l'adsorbat, de l'utilisation ou non du modèle de dissipation d'énergie et celle de la constante de force sont testées tout au long des calculs menés sur ce système avant de s'intéresser aux échanges d'énergie entre une surface excitée et des atomes d'oxygène.

III.4.2 Résultats

La surface d'énergie potentielle a été définie à l'état gelé sans prise en compte d'un état d'excitation correspondant à une température. C'est pourquoi, avant d'aller vers des cas considérant l'excitation de la surface, nous avons étudié la surface gelée issue des calculs précédents.

III.4.2.1 Absorption sur une surface gelée

Nous avons mené une série de calculs pour différentes valeurs de l'énergie initiale des atomes d'oxygène variant entre 10 meV et 1eV (ce qui correspond à l'énergie moyenne pour un gaz dont la température varie entre 10 K et 10000 K). L'atome est considéré comme réfléchi lorsqu'il atteint sa distance initiale avec un vecteur vitesse pointant vers le vide. L'absorption est définie par un vecteur vitesse pointant vers la surface lorsque l'atome atteint cette dernière ($Z = 0$). La dissipation d'énergie n'étant pas prise en compte, il ne peut y avoir adsorption dans les puits de potentiel.

Pour chacune des conditions initiales, une série de 1000 trajectoires est calculée et par traitement statistique, les probabilités d'adsorption et de réflexion sont obtenues. La Figure III.18 montre clairement que lorsque l'énergie initiale de l'atome augmente la probabilité d'adsorption tend à diminuer, et celle de la réflexion à augmenter. Le piégeage dynamique, quant à lui, reste négligeable quelle que soit la valeur de l'énergie considérée. Ceci est cohérent avec les résultats obtenus pour le système N/W(100) [Volpilhac 2003]. Le comportement observé est similaire avec une probabilité d'absorption proche de l'unité

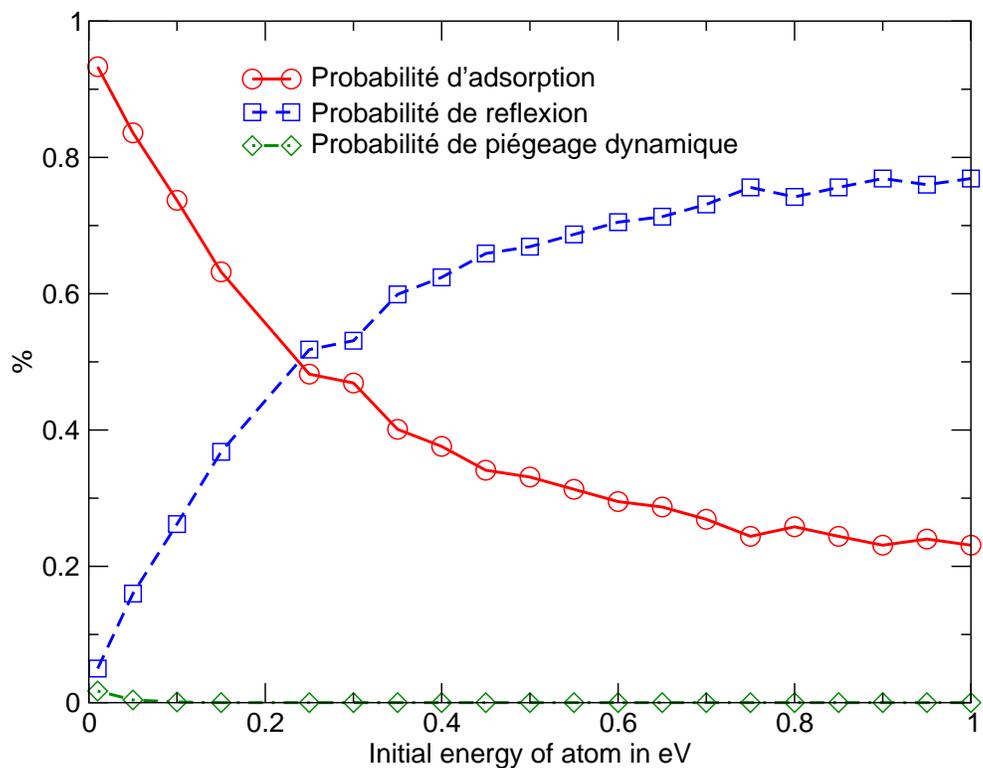


Figure III.18 : Evolution des probabilités d'adsorption, de reflexion et de piégeage en fonction de l'énergie initiale de l'atome

pour une énergie d'impact de 10 meV et qui décroît ensuite avec l'énergie atteignant une valeur de 0.22 pour 1 eV. L'augmentation de la réflexion avec l'énergie provient de l'évolution des échanges d'énergie entre mouvements perpendiculaires à la surface et mouvements parallèles. Lorsque l'énergie initiale est faible, elle ne suffit pas à contrebalancer le changement de direction du mouvement ; en revanche lorsque l'énergie initiale augmente, cela devient de plus en plus probable. L'absorption se produit en moyenne après 15 rebonds hors absorption directe (qui représente 34% du phénomène) sur la surface pour une énergie de 10 meV et après 2 rebonds pour une énergie de 1 eV (avec plus de 60% absorption directe). Ce traitement de l'interaction entre l'atome et la surface est incomplet du fait de l'absence de prise en compte de la dissipation d'énergie. C'est pourquoi nous avons recours au modèle développé par Pineau et coll. [Pineau 2005a].

III.4.2.2 Etude dynamique des échanges d'énergies

Cette partie de l'étude est consacrée aux résultats obtenus par le code de dynamique moléculaire DynaCuO qui permet d'étudier les interactions atome/surface ainsi que les phénomènes de dissipation d'énergie.

III.4.2.2.1 Paramètres de calculs

Dans le chapitre Méthodologie, la construction du modèle a été explicitée ainsi que les différents outils utilisés (CRP, GLO, ...). Cependant pour utiliser ces derniers il est nécessaire de disposer de certaines données à l'aide d'un fichier de départ (cf. annexe B). Le slab dans ce cas est constitué de 5 couches de (4×4) atomes de cuivre. La distance d'équilibre est celle calculée précédemment dans le cas de la surface d'énergie potentielle $d = 2.569 \text{ \AA}$. Les conditions périodiques en X et Y permettent de reproduire la surface. Les interactions entre les atomes de Cu sont représentées par des potentiels harmoniques d'ordre 1 et une constante de force de 30.51 N.m^{-1} . Cette valeur s'obtient à partir d'un calcul du spectre de phonons du cuivre en accord avec l'expérience. La fréquence d'oscillation du GLO s'obtient d'après la température de Debye de la surface soit 315 K pour le cuivre [Ashcroft 1976]. Pour chaque calcul, un jeu de données est créé indépendamment pour l'adsorbat et le slab de Cu(100). Les positions initiales (en X et Y) des atomes d'oxygène sont déterminées par une distribution aléatoire uniforme. La distance initiale entre l'atome et la surface est fixée à 5 \AA , ce qui assure des interactions négligeables au début du calcul. Pour chaque ensemble généré, chaque atome possède la même énergie cinétique. Pour chaque température considérée, il faut générer une surface

dont la position des atomes est obtenue en équilibrant le slab Cu(100) possédant une énergie correspondant à la température souhaitée. L'évolution du système est visualisée à travers l'évolution du potentiel d'interaction entre l'atome O et la surface de cuivre. Ce potentiel s'obtient en exprimant le potentiel total sous la forme suivante :

$$V(R_O, R_i) = V^S(R_i) + V^{OS}(R_O, R_i) \quad (\text{III.4})$$

R_O représente le vecteur position de l'atome d'oxygène et R_i celui de l'atome de cuivre i . V^S est le potentiel de la surface en absence de l'adsorbat, et donc V^{OS} est la quantité que nous évaluons tout comme dans l'article référencé par [Pineau 2005b].

III.4.2.2.2 Energétique du système

Le fait d'introduire l'excitation de la surface implique une modification de la surface d'énergie potentielle, notamment en ce qui concerne les puits d'adsorption et la possibilité d'une présence de barrière. Par ailleurs, lors de l'interaction atome/surface, il peut y avoir relaxation de la surface. Afin d'évaluer les changements que cela implique, nous considérons le cas de la surface maintenue à 0 K. La valeur initiale (obtenue pour une distance de 5 Å) correspond à l'énergie cinétique initiale de l'atome d'oxygène, E_0^{kin} étant donné que l'interaction atome/surface est négligeable. Après thermalisation, nous obtenons la valeur V_{min}^{OS} pour la position de tous les atomes qui minimise $V(R_O, R_i)$. Cette valeur est alors bien inférieure à celle obtenue pour le puits de potentiel du site *Hole* (-4.94 eV) dans le cas de la surface gelée puisqu'il y a relaxation de la position des atomes de cuivre. Nous obtenons $V_{min}^{OS} = -8.5$ eV, ce qui correspond à une énergie totale de -7.1 eV (cf. Tableau III.5). Les sites *holes* étant les plus attractifs, il est intéressant d'observer les barrières d'énergies qui séparent deux de ces sites voisins. Dans le cas de la surface gelée, cette barrière se situe sur le site *bridge* (puisque'il faut passer par ce dernier pour atteindre une position *hole* dans une autre cellule unité cf. Figure III.8). La différence de potentiel entre le *hole* et le *bridge* est de 0.80 eV. Pour savoir ce qu'il en est dans le cas de la surface relaxée, on réalise une procédure de minimisation de la SEP avec l'atome d'oxygène fixé suivant les directions X et Y. La barrière de diffusion obtenue est nettement plus importante que dans le cas de la surface gelée et vaut 2.4 eV, ce qui implique un piégeage de l'atome dans la cellule unité.

III.4.2.2.3 dissipation d'énergie

Plusieurs calculs de trajectoires ont été réalisés, pour différentes énergies initiales de

	Energie O/surface	Energie totale	Surface gelée
	eV	eV	ev
$k_{Cu-Cu} = 30.51N.m^{-1}$			
Hole	-8.5	-7.1	-4.94
Bridge	-5.1	-4.7	-4.14
ΔE	3.4	2.4	0.80
$k_{Cu-Cu} = 65.98N.m^{-1}$			
Hole	-7.1	-6.1	-4.94
Bridge	-4.7	-4.5	-4.14
ΔE	2.4	-1.6	0.80

Tableau III.5 : *Energie de relaxation pour les sites Hole et Bridge pour deux valeurs de la contante de force. Comparaison avec les valeurs correspondantes de la surface gelée.*

ΔE donne les barrières de diffusion

l'atome d'oxygène, ainsi que pour différentes température de surface du slab Cu(100). L'atome d'oxygène s'est vu imposer des énergies cinétiques variant de 0 eV à 1 eV, tandis que la surface a été maintenue à 0, 500 puis 1000 K. Pour chacun des jeux de conditions initiales, un ensemble de 1000 trajectoires a été calculé. Le temps limite d'intégration est fixé à 5 ps. La réflexion se traduit par une position après rebond de 5 Å ou plus ; quant à l'adsorption, elle est effective dès que l'atome d'oxygène atteint une distance de 0.5 Å sous la surface. L'origine des points est prise dès que le transfert d'énergie atteint la

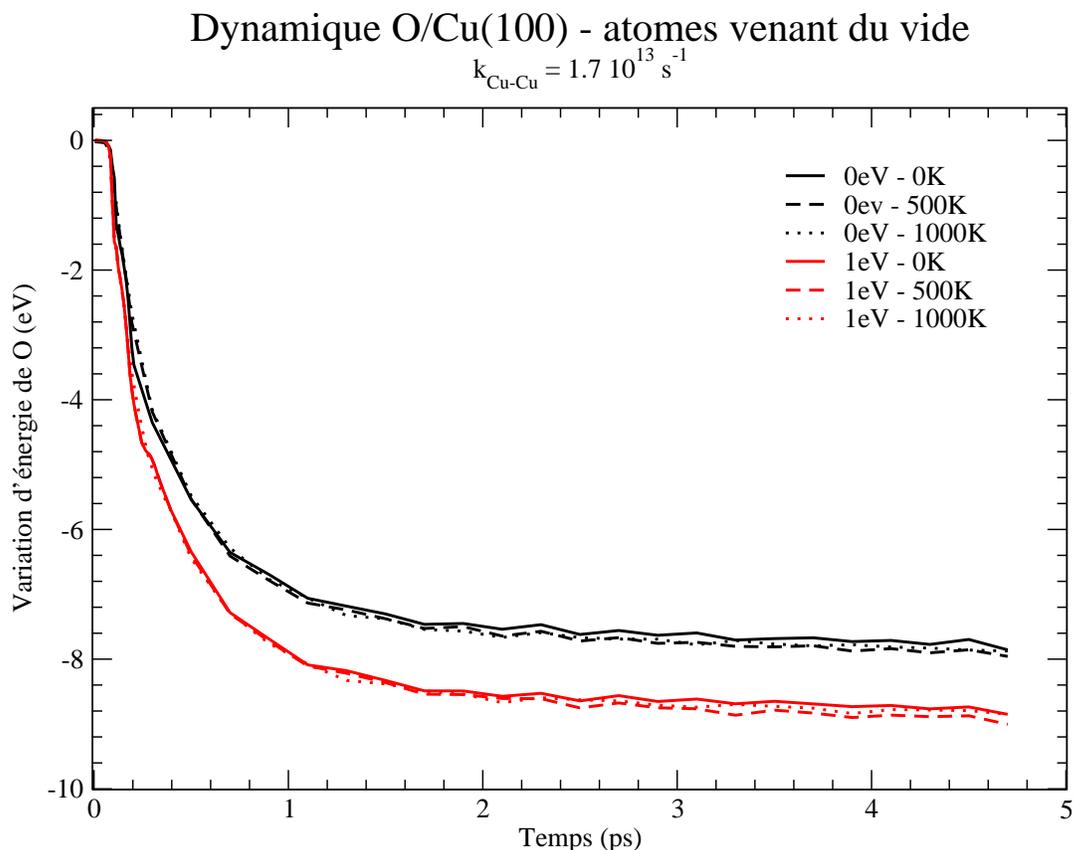


Figure III.19 : Variation de l'énergie de l'atome d'oxygène en fonction du temps, de l'énergie initiale ainsi que de la température de surface

valeur de 0.01eV. Tant sur la Figure III.19 que sur la Figure III.20, les atomes ont dissipé leur énergie rapidement. Pour les atomes dont l'énergie cinétique initiale est nulle, ils ont dissipé environ 8 eV après 1 ps sur les 8,5 disponibles. Pour ceux possédant une énergie de 1 eV, la perte est aussi élevée avec près de 8,8 eV de dissipés sur les 9,5 eV disponibles. La totalité de l'énergie n'étant pas transférée, il n'y a pas encore thermalisation de l'atome sur la surface. Cependant, les processus d'échanges lors de l'adsorption sont extrêmement

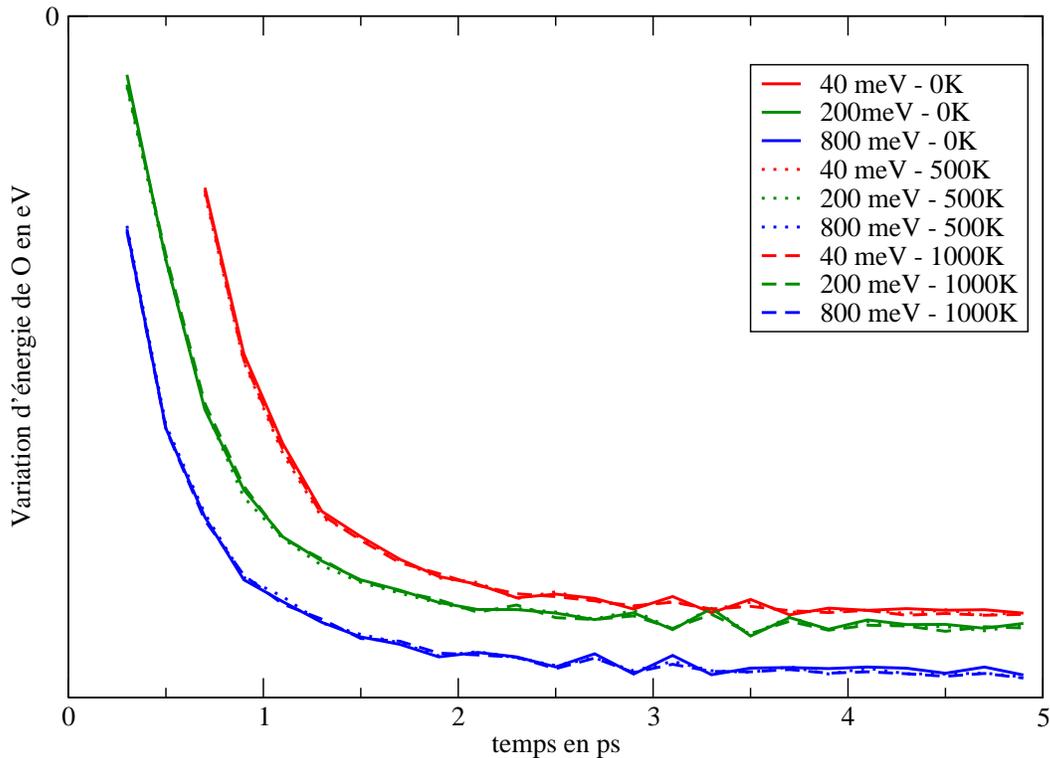


Figure III.20 : Variation de l'énergie de l'atome d'oxygène en fonction du temps, de l'énergie initiale ainsi que de la température de surface

extrêmes, a été confirmée par les résultats obtenus pour des valeurs intermédiaires de l'énergie initiale (40, 200 et 800 meV) comme le montre la Figure III.20. La différence dans l'échelle de temps entre les deux graphiques provient de la distance initiale où est positionné l'atome. Dans les cas où E_0^{cin} est de 0 ou 1 eV, la distance atome/surface initiale était de 5 Å, alors qu'elle était de 9.5 Å pour les trois autres valeurs ce qui explique le léger retard observé sur la Figure III.20. Si l'on fait abstraction du temps nécessaire à l'atome pour couvrir la distance le séparant de la surface, les résultats obtenus sont bornés par ceux des valeurs extrêmes. La température de surface a une influence négligeable comme cela peut se voir sur la Figure III.20. Ce qui n'est pas surprenant, vu que l'énergie associée à cette température est négligeable devant l'énergie totale échangée.

III.4.2.2.4 Influence du GLO et de la masse de l'adsorbat

Le GLO permet de prendre en compte une dissipation énergétique vers les couches

inférieures du slab, ainsi le surplus d'énergie est évacué. Il est alors intéressant de voir si cette fonction a une influence quelconque sur les échanges d'énergie. Un premier élément de réponse apparaît dans l'étude de l'influence de la température de surface, qui étant négligeable, tend à nous indiquer que l'effet du GLO devrait être négligeable lui aussi.

Température de surface: 0K

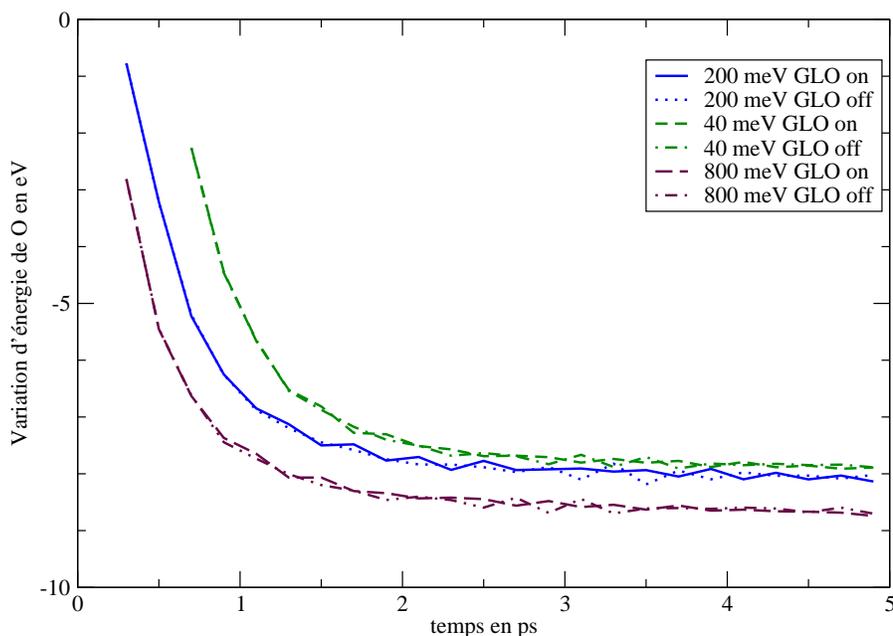


Figure III.21 : Influence du GLO sur l'échange d'énergie pour une surface à 0K

Nous avons étudié l'influence du GLO pour les trois conditions initiales 40, 200 et 800 meV et les trois températures de surface 0 (Figure III.21), 500 (Figure III.22) et 1000K (Figure III.23). Ces trois graphiques mettent en relief l'influence négligeable qu'a l'utilisation du GLO. Même si une toute petite différence dans les courbes peut être observée pour une température de surface de 1000K, cela reste négligeable en comparaison de l'énergie échangée au bout de 5 ps.

Parmi les paramètres à vérifier, nous avons inclus l'effet de masse, à travers l'utilisation des isotopes ^{17}O et ^{18}O . Nous avons gardé l'ensemble des paramètres identiques à ceux utilisés pour le calcul de dissipation d'énergie initiale avec pour seul changement une masse molaire de 17 g/mol ou 18 g/mol suivant l'isotope considéré. La Figure III.24 montre les résultats obtenus pour les différents calculs, pour une surface à 300K et des atomes possédant une énergie initiale de 25meV. Il n'y a pas de différence notable de comportement, et l'effet de masse est négligeable. Il convient de noter que le rapport de

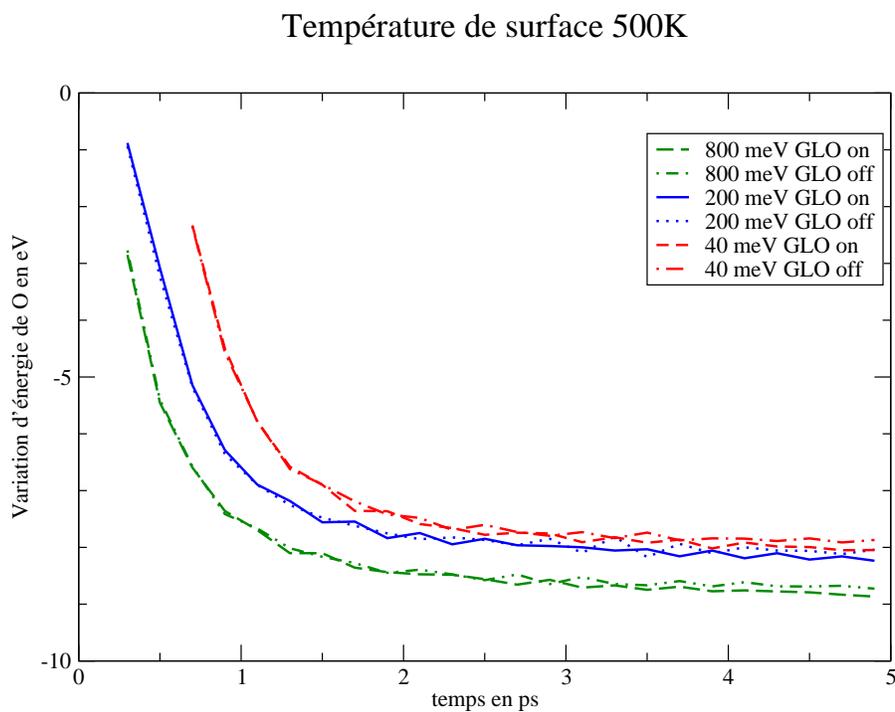


Figure III.22 : Influence du GLO sur l'échange d'énergie pour une surface à 500K

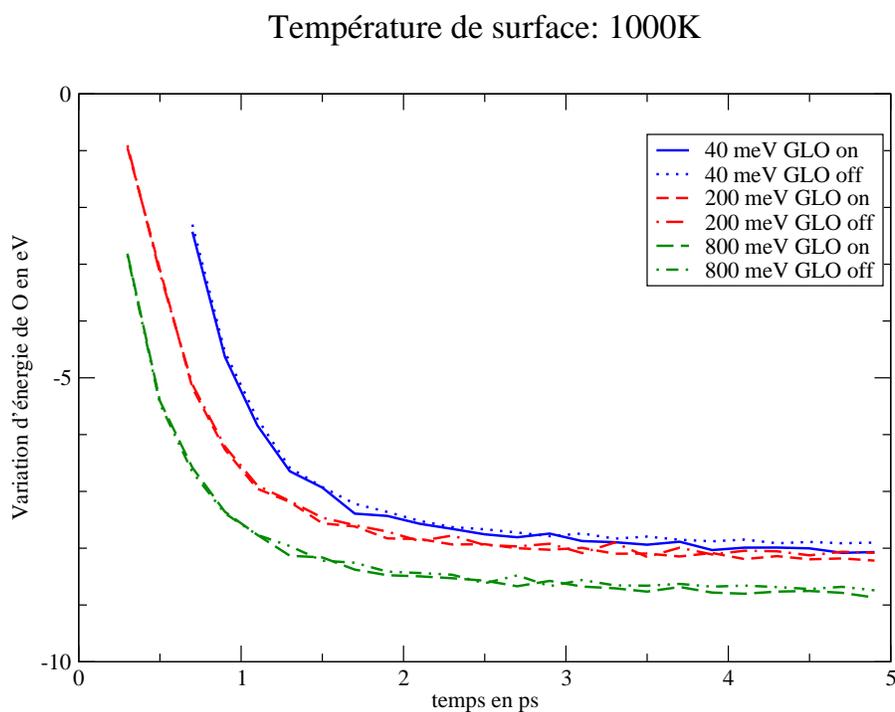


Figure III.23 : Influence du GLO sur l'échange d'énergie pour une surface à 1000K

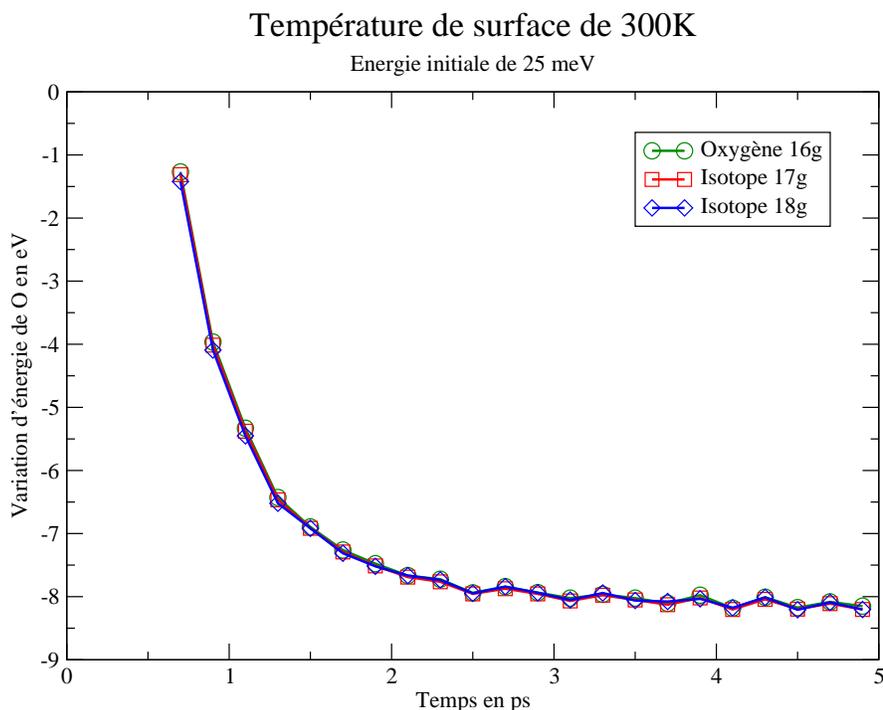


Figure III.24 : Influence de la masse de l'adsorbat sur les interactions atome/surface

masse ne change pas énormément d'un calcul à l'autre $\frac{16}{63}$, $\frac{17}{63}$ et $\frac{18}{63}$, ce qui explique en partie ce résultat.

III.4.2.2.5 Déplacement des atomes sur la surface

Nous avons vu dans les précédents paragraphes comment l'adsorbat et la surface interagissent et le transfert d'énergie qui en résulte. Parmi les points suscitant notre curiosité, il en est un qu'il reste à aborder : le déplacement. En effet, dans le chapitre I nous avons présenté un certains nombres de modèles de catalycité mettant en cause des réactions de surface où deux atomes peuvent se déplacer sur cette dernière. Ainsi, le déplacement probable des atomes est d'une importance capitale. Nous avons donc suivi l'évolution de ce dernier en fonction de la température de surface et de l'énergie initiale. La Figure III.25 représente le carré du déplacement parallèle à la surface en Å au cours du temps d'interaction. Sur la Figure III.25, les déplacements obtenus pour les valeurs extrêmes de l'énergie cinétique initiale (0 et 1 eV) sont presque identiques. L'influence de la température de surface est négligeable. La variation de l'énergie initiale de l'atome entraîne une légère variation du déplacement. L'évolution de ce déplacement peut se décomposer en trois étapes. Pour un intervalle de temps compris entre 0 et 0.1 ps,

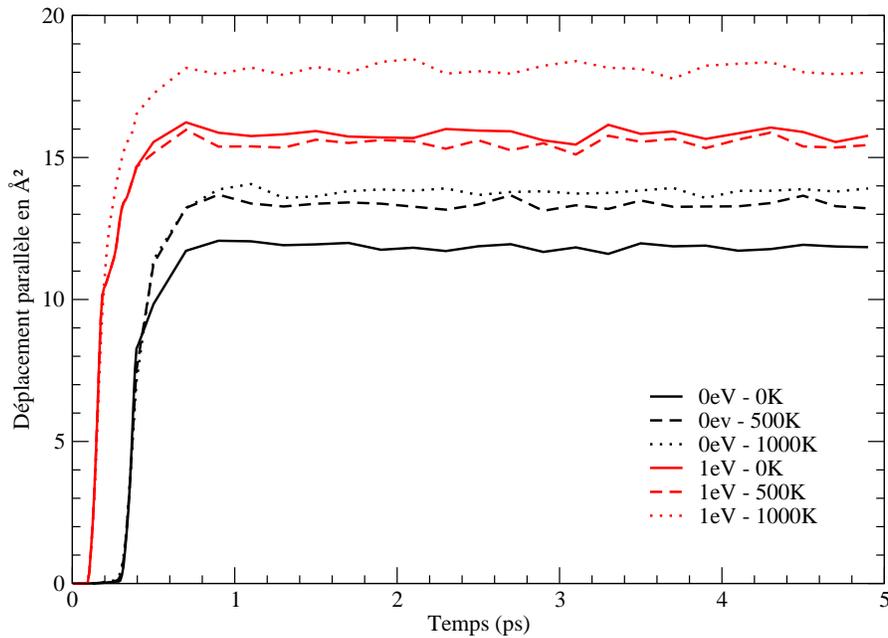


Figure III.25 : Carré du déplacement des atomes adsorbés : $E_0^{cin}=0$ et 1 eV

l'adsorbat s'approche de la surface suivant une trajectoire perpendiculaire, ce qui implique un déplacement latéral nul. Cette phase, due à l'incidence normale, est rapidement suivie par une augmentation linéaire du déplacement (en fait, ce n'est pas le déplacement mais la surface dans laquelle l'atome peut se déplacer) pour $0.1 < t < 0.2$ ps. Ceci traduit un processus de pseudo-diffusion qui s'explique par la forte corrugation de la surface. Cette phase est très rapide à cause de l'importance de la dissipation de l'énergie dans cet intervalle de temps. Pour $t > 0.2$ ps, les atomes d'oxygène sont piégés dans un puits de potentiel de la surface et par conséquent il n'y a plus de variation et le déplacement tend vers une valeur constante pour $t > 0.5$ ps. Ce comportement se retrouve pour l'ensemble des jeux utilisés de conditions initiales.

La distance parcourue après impact est assez faible, puisque le déplacement se situe dans un disque de surface allant de environ 12 \AA^2 à 18 \AA^2 . Cela correspond à un déplacement de 3 \AA à 4 \AA , c'est-à-dire une distance comparable à celle qui sépare les plus proches voisins (2.57 \AA). Il est intéressant de remarquer que dans le temps nécessaire à stabiliser la position de l'atome $t=0.5$ ps, seulement 5.5 eV ont été dissipés (cf. Figure III.19) laissant 3 eV ce qui serait suffisant pour surmonter une barrière de diffusion de 0.8 eV correspondant au cas de la surface rigide. Cependant cette quantité n'est pas suffisante pour surmonter celle calculée lors de la relaxation de la surface (Tableau III.5).

Le piégeage des atomes d'oxygène autour du site *Hole* peut être illustré en traçant leur répartition sur la cellule unité et en comparant leurs positions initiales (cf. III.26.(a) distribution aléatoire uniforme) à leurs positions finales (III.26.(b) concentration autour du site *Hole*).

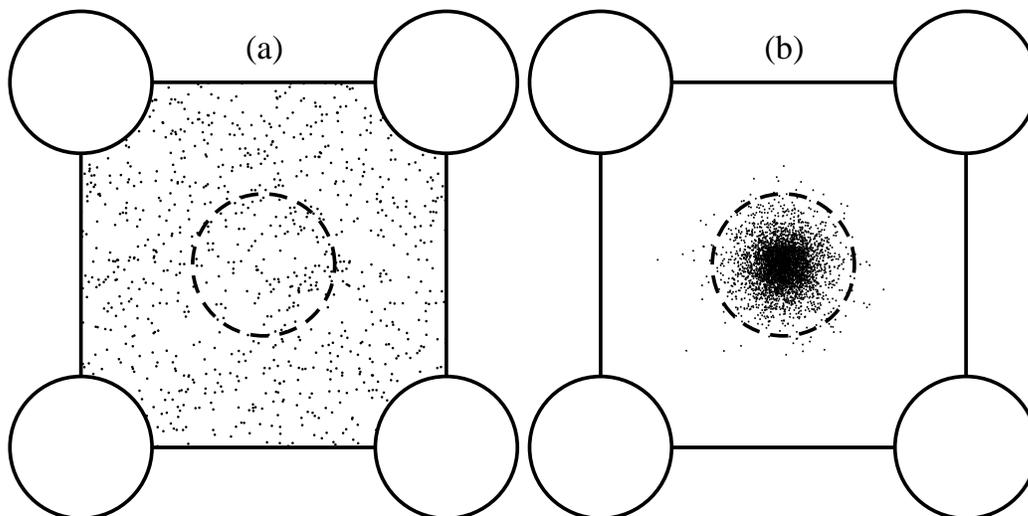


Figure III.26 : *Distribution des atomes d'oxygène*

III.4.2.2.6 Influence de la constante de force

Nous avons pu voir dans le Tableau III.5 l'influence de la constante de force harmonique sur la relaxation du système ainsi que sur les barrières de diffusion. Nous allons nous intéresser maintenant à l'influence qu'elle peut avoir sur la dissipation d'énergie ainsi que sur le mouvement des atomes à la surface. Pour ce faire, nous avons repris les deux valeurs de la constante de force du Tableau III.5 et nous avons mené les calculs pour une énergie cinétique initiale de 0 eV et une température de surface de 0 K.

Les deux constantes de force utilisées correspondent à une augmentation d'environ 50% de la pulsation harmonique associée. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure III.27 et la Figure III.28. Le comportement, tant pour la dissipation d'énergie que pour le déplacement, est strictement identique à celui observé précédemment. La différence observée pour les valeurs limites vient uniquement du fait que, pour une constante de force plus élevée, la relaxation est moindre, ainsi l'énergie totale disponible est plus faible. Il est surprenant de constater que la dissipation d'énergie se produit à la même échelle de temps quelle que soit la constante considérée. Cela s'explique par l'importance de l'interaction O-Cu, qui masque les interactions Cu-Cu.

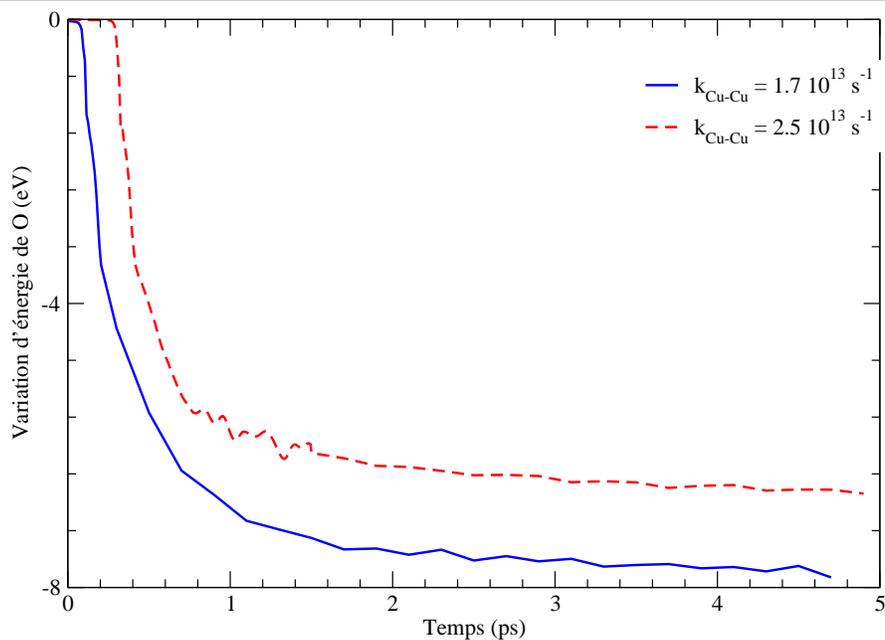


Figure III.27 : Influence de la constante de force harmonique sur la dissipation d'énergie pour $T_{surf} = 0K$ et $E=0eV$.

Un autre fait est la diminution du déplacement sur la surface lors de l'augmentation

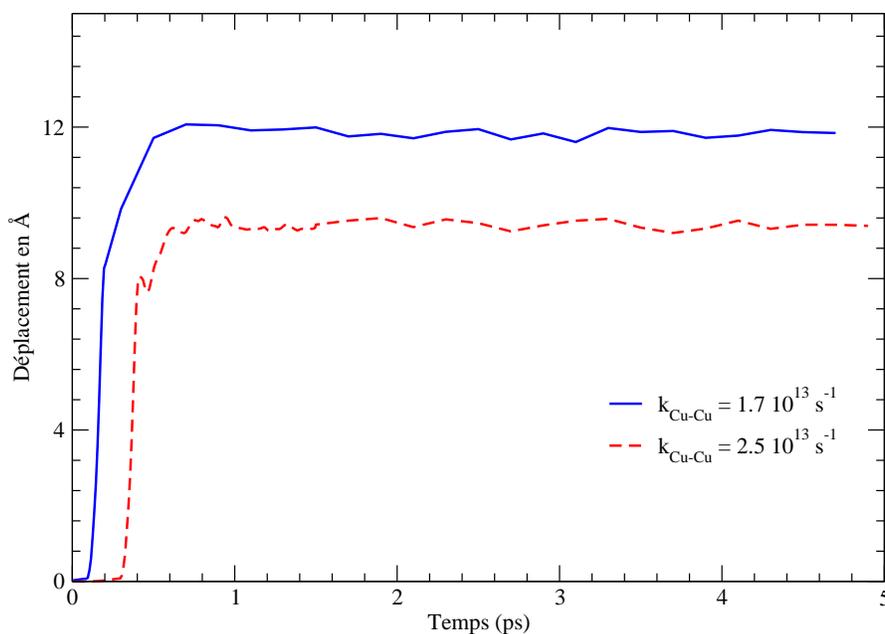


Figure III.28 : Influence de la constante de force harmonique sur le déplacement pour $T_{surf} = 0K$ et $E=0eV$. Température de surface 300K

de k_{Cu-Cu} . Il tend vers une valeur asymptotique moyenne plus faible pour $k_{Cu-Cu} = 65.98 N.m^{-1}$ que celle obtenue pour $k_{Cu-Cu} = 30.51 N.m^{-1}$. En première approche, ce résultat semble contradictoire avec ceux obtenus avec le même code sur le système H/Pd(111) [Pineau 2005b], c'est à dire un transfert d'énergie plus lent et un déplacement parallèle plus grand lorsque la constante de force augmente. L'explication de cette différence pour notre système réside dans la modification de la barrière de diffusion. L'énergie de la barrière existant sur le site *Bridge* augmente avec la constante de force ; par conséquent, l'atome se fixe plus rapidement lorsque la pulsation harmonique augmente.

III.4.3 Conclusions

Le point principal qui ressort de cette étude est l'efficacité de la dissipation d'énergie, ainsi que le déplacement parallèle à la surface limité des adsorbats. Environ 75 % de l'énergie disponible est transférée durant la première picoseconde d'interaction, ce qui est beaucoup plus rapide que pour des collisions binaires O-Cu. Cette tendance est conforme aux observations de Pineau et coll. [Pineau 2005b] pour le système H/Pd(111) et de Wahnström et coll. [Wahnström 1996] pour O/Al(111), bien que le rapport de masse entre adsorbat et atome de la surface soit complètement différent : de 0.009 pour H/Pd à 0.59 pour O/Al. Dans l'échelle de temps étudiée, les atomes ne sont pas thermalisés puisque environ 10% de l'énergie totale disponible n'a pas été transférée au bout de 5 ps. Le déplacement des atomes sur la surface est très court, puisque la distance maximale parcourue est atteinte en moins d'une picoseconde. Ceci est dû d'une part, aux fortes barrières de diffusion qui se trouvent notamment sur le site *Bridge* et d'autre part, à la forte corrugation de la SEP. Les fortes interactions O-Cu provoquent de forts déplacements des atomes de surface, ce qui modifie significativement la topologie de la PES et donc le mouvement des atomes.

L'influence de la température de surface ou même de la dissipation de l'énergie vers les couches internes du slab est négligeable car masquée par la grande quantité d'énergie impliquée dans le processus de dissipation. Pareillement, l'effet isotopique est négligeable. Un des rares paramètres ayant une influence significative est la constante de force qui affecte non pas le comportement de la dissipation ni celui du déplacement, mais les valeurs limites de ces derniers.

Chapitre IV

Interaction d'un jet de "plasma" avec un obstacle en cuivre maintenu à une température de 300K

Dans le chapitre précédent, une étude fine des phénomènes de surface a été réalisée, constituant une première étape dans l'identification des phénomènes générateurs d'énergie au voisinage des boucliers thermiques. Ainsi que cela a été évoqué précédemment, les matériaux de protection thermique sont testés sur des installations au sol afin d'évaluer leur tenue aux contraintes. Pour reproduire les conditions de vol, les expérimentateurs ont recours aux torches à plasma afin de générer des écoulements à hautes enthalpies. Dans ce chapitre, nous nous intéresserons à la simulation numérique d'un écoulement haute enthalpie, généré par une torche à plasma inductive "COMETE", basée sur le site de EADS Space Transportation à Saint Médard en Jalles.

IV.1 Introduction

Afin de pouvoir reproduire les conditions de vol et les températures de plusieurs milliers de degrés, dans lesquelles évoluent les navettes lors de leur rentrée dans l'atmosphère terrestre, on a recours aux moyens hautement énergétiques que sont les torches à plasma. Cette partie est consacrée aux écoulements issus de ce type de torches, très utilisées pour la caractérisation des matériaux et de leur niveau de catalycité.

Comme décrit dans le chapitre I, la détermination de la catalycité pose encore de nombreux problèmes; cependant des outils existent déjà avec leurs avantages et leurs

inconvenients. Afin de posséder une chaîne complète de détermination de ce problème, EADS ST a fait l'acquisition il y a quelques années de la suite de codes "Alpha, Beta, Gamma", résultat des travaux de l'IPM (Institut pour les Problèmes Mécaniques de Moscou) qui permet, à partir d'une mesure expérimentale du flux de chaleur en point d'arrêt, de remonter à la valeur du paramètre γ de catalycité en reconstruisant numériquement l'écoulement subsonique (si l'on considère une vitesse de 100m/s et une température de 6000K, et une de $0,33 \cdot 10^{-2} Ma \simeq 0.4 < 1$). Ce couplage entre expérience et outil numérique peut se faire en respectant les hypothèses d'utilisation des équations à savoir que nous avons un milieu continu (nombre de Knudsen $Kn = \frac{l}{L} \ll 1$ c'est à dire que le libre parcours moyen des molécules, l , est petit devant la longueur caractéristique du problème, L). Cependant de nombreuses zones d'ombres subsistent dans la détermination de ce paramètre de catalycité, notamment en ce qui concerne le modèle macroscopique de la détermination du γ et des hypothèses considérées. De plus, la détermination de ce paramètre n'est valable que pour la configuration au point d'arrêt, ce qui limite son intérêt. L'utilisation du code AQUILON adapté à ce genre d'essai permettrait d'obtenir une cartographie de la température le long de la surface de l'obstacle.

Afin de faire le lien entre les échelles macroscopique et microscopique, une continuité a été conservée dans cette partie à travers le choix d'un plasma d'oxygène pur (atomique et moléculaire mais non ionisé) entrant en collision avec un obstacle en cuivre (matériau utilisé pour la conception des fluxmètres et considéré comme totalement catalytique). Bien que cette configuration soit encore très éloignée des configurations réelles d'essai, elle permet toutefois de simplifier le problème de telle sorte que l'on peut espérer réaliser le lien entre Chimie des surfaces et simulation des écoulements réactifs en minimisant le nombre de paramètres nécessaires, car la résolution complète du problème présente une grande complexité: Aérodynamique, transferts thermiques, chimie atmosphérique et chimie des surfaces.

IV.2 Méthodologie numérique du code AQUILON

Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le transfert d'énergie lors de l'adsorption d'un atome d'oxygène sur une surface de cuivre. Afin de garder une continuité, nous avons choisi un système équivalent d'un point de vue macroscopique, c'est-à-dire que nous prenons comme système d'étude un plasma d'oxygène dans lequel baigne un obstacle en cuivre. Nous nous intéressons ici à l'écoulement de plasma autour de l'échantillon de

matériau de protection thermique et aux flux de chaleur que ce dernier peut recevoir. Les caractéristiques de l'écoulement découlent des situations expérimentales. Ces dernières ont montré que le régime de l'écoulement était subsonique (Nombre de Mach faible). Ainsi, pour la simulation numérique, nous avons considéré que nous avions un fluide incompressible pour lequel la dépendance en pression des différents paramètres sera faible comparée à l'influence de la température. Notre deuxième hypothèse concerne le degré d'ionisation qui représente le rapport entre la quantité d'espèces ionisées et la quantité totale d'espèces. Lors de la génération du plasma, les températures atteintes peuvent, suivant la puissance initiale, générer des espèces dissociées ou même ionisées. Dans les cas de test au sol que nous considérons, les températures générées permettent une dissociation quasi complète des molécules d'oxygène, et partielle de celles de l'azote mais ne sont pas suffisantes pour produire une quantité d'espèces ionisées importante, c'est pourquoi nous considérerons un nombre d'espèces réduit lors des réactions chimiques. Dans cette partie, nous présenterons dans un premier temps la méthodologie du code de calcul *AQUILON*. Puis nous poserons le cadre de notre étude de dynamique des fluides, ainsi que nos choix en terme de représentation des paramètres physico-chimiques et de cinétiques chimiques. Enfin, nous présenterons les résultats obtenus dans cette configuration simplifiée.

IV.2.1 Principe du code de calcul

Le code de calcul *AQUILON* est un code multiphysique développé au sein du laboratoire TREFLE, validé pour de nombreux problèmes (cf. <http://www.trefle.u-bordeaux1.fr/index.html?/aquilon/>). Ce code utilisé par de nombreux partenaires industriels (ARCELOR, SME, ...) a été utilisé récemment avec succès sur une étude jet pour le processus de zinguage des toles [Lacanette 2004]. L'originalité de ce code repose sur la discrétisation en volumes finis, effectuée sur des maillages structurés et orthogonaux de type "Marker And Cells" (MAC) à deux grilles décalées (vitesse-pression) où les équations de Navier-Stokes et de l'énergie sont découplées (cf. Figure IV.1). Chaque volume de contrôle est centré sur le noeud de pression et les vitesses sur les faces du volume de contrôle. Les bilans de flux s'écrivent alors d'une manière naturelle.

Les fichiers de données contiennent :

- Le type de calculs : 2D ou 3D, avec aussi le type de système de coordonnées.
- Le type de maillage : dimension du domaine, nombre de mailles, type de grille ...

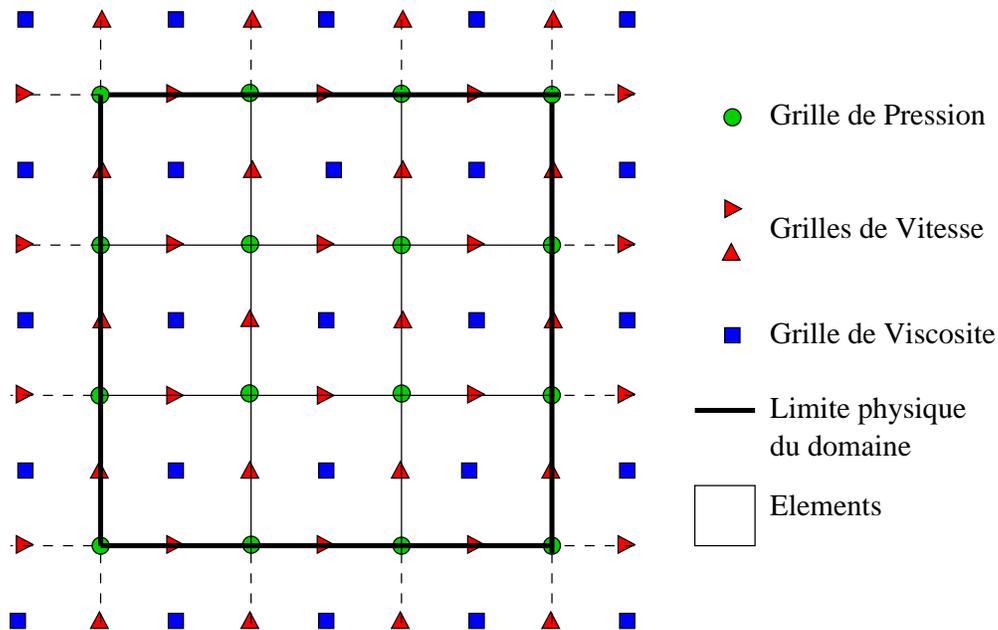


Figure IV.1 : Représentation des grilles décalées en pression et vitesse

- Les fluides en présence : fluide principal et secondaire (pour le multiphasique), choix des espèces transportées ...
- Le positionnement des obstacles et aussi leurs natures.
- Le choix des équations à résoudre : Navier-Stokes, Énergie, Chimie ... et les options appropriées suivant le type de problèmes (turbulent, compressible, changement de phase...).
- La description des conditions aux limites, initiales et des impositions.
- Les paramètres numériques : pas de temps, nombre d'itérations ...
- Les tests d'arrêts : critères de convergence, condition de reprise du calcul ...
- Les impressions : définition de la forme des résultats pour permettre la visualisation et l'exploitation de ceux-ci, critères de visualisation.

Un exemple de fichier de données types est fourni en Annexe C.

IV.2.2 Discrétisations

IV.2.2.1 Discrétisation spatiale

La discrétisation, dont une description des méthodes les plus usuelles se trouve dans [Patankar 1980], s'appuie sur la méthode des volumes finis. Il s'agit d'intégrer les équations de conservation sur chaque volume de contrôle. Ces volumes dépendent du type de grilles utilisées.

Dans le cadre de notre étude, la structure des maillages est orthogonale et décalée en vitesse-pression (cf. Figure IV.1). Le principal avantage de l'utilisation de grilles décalées est la facilité de calcul du gradient de pression et de la divergence de la vitesse. Les oscillations observées pour des maillages non décalés sont ainsi évitées.

Plusieurs méthodes d'interpolation peuvent être envisagées pour l'évaluation d'une variable scalaire de résolution ϕ au centre des volumes de contrôle. Ce qui conduit à différents types de schémas numériques :

- **le schéma centré** La variable $\phi_{i+\frac{1}{2}}$ à l'interface du volume de contrôle est évaluée linéairement à partir d'une formule de Taylor tronquée à l'ordre 1. Cela revient à faire une moyenne pondérée entre les noeuds amont et aval :

$$\phi_{i+\frac{1}{2}} = \frac{\Delta x_{\phi_{i+1}} \phi_i + \Delta x_{\phi_i} \phi_{i+1}}{\Delta x_{\phi_i} + \Delta x_{\phi_{i+1}}} \quad (\text{IV.1})$$

- **le schéma *upwind* ou simple amont.** La valeur de $\phi_{i+\frac{1}{2}}$ est remplacée par celle en amont de l'interface et dépend donc du sens de l'écoulement.

$$\phi_{i+\frac{1}{2}} = \begin{cases} \phi_i \\ \phi_{i+1} \end{cases} \quad (\text{IV.2})$$

- **le schéma hybride** piloté par la valeur du nombre de Péclet. Celui-ci exprime le rapport entre les forces convectives et les forces diffusives.

$$Pe = \frac{F}{D} = \frac{\rho u \Delta x}{\Gamma_\phi} \quad (\text{IV.3})$$

- Si $Pe \leq 2$, ce schéma est équivalent à un schéma centré.
- Si $Pe \gg 2$, il se rapproche de celui du schéma simple-amont.

– le schéma *quick* La variable $\phi_{i+\frac{1}{2}}$ est évaluée par une interpolation quadratique basée sur deux noeuds en amont et sur un noeud en aval de l'interface ([Leonard 1979]) :

$$\begin{aligned} \phi_{i+\frac{1}{2}} = & \frac{\Delta x_{\phi_{i+1}}(2\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_{i+2}})}{(\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_i})(\Delta x_{\phi_i} + 2\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_{i+2}})}\phi_i \\ & + \frac{\Delta x_{\phi_i}(2\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_{i+2}})}{(\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_i})(\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_{i+2}})}\phi_{i+1} \\ & - \frac{\Delta x_{\phi_{i+1}}\Delta x_{\phi_i}}{(\Delta x_{\phi_i} + 2\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_{i+2}})(\Delta x_{\phi_{i+1}} + \Delta x_{\phi_{i+2}})}\phi_{i+2} \end{aligned} \quad (IV.4)$$

Ces schémas numériques sont utilisés dans la discrétisation des équations de conservation traitées par Aquilon, à savoir : l'équation de l'énergie, l'équation de Navier Stokes, l'équation de transport d'espèces ou d'interface et les équations de la turbulence.

IV.2.2.2 Discrétisation temporelle

Les équations de conservation sont discrétisées en temps sur un nombre fini d'intervalles $[t_n, t_{n+1}]$, de longueurs éventuellement variables appelés "pas de temps" ($\Delta t = t_{n+1} - t_n$). A chaque itération en temps, le terme $\frac{\partial \phi}{\partial t}$ est évalué par un développement en série de Taylor tronqué à l'ordre N, à l'aide des approximations des variables ϕ aux instants n.

$$\frac{\partial \phi^{n+1}}{\partial t} = \frac{\alpha \phi^{n+1} + \beta \phi^n + \gamma \phi^{n-1}}{\Delta t} \quad (IV.5)$$

Les coefficients α, β et γ sont des coefficients constants qui dépendent du schéma en temps.

Schéma	α	β	γ
Euler	1	-1	0
Gear 2	3/2	-2	1/2

Tableau IV.1 : *Coefficients des schémas de discrétisation en temps*

A l'instant n+1, les variables ϕ sont traitées implicitement et forment le système d'équations de résolution. Les variables ϕ^n issues de l'itération précédente font apparaître une non-linéarité dans le système.

Dans l'équation de Navier Stokes en milieu monophasique, la principale source de non-linéarité provient de la présence du terme $U^{n+1} \cdot \nabla U^{n+1}$, qui est linéarisé sous la forme $U^n \cdot \nabla U^{n+1}$. En milieu diphasique, la présence de l'interface entre deux fluides fait apparaître une difficulté pour l'évaluation de la masse volumique et de la viscosité. On évalue ces termes par leurs valeurs à l'itération précédente.

La méthode implicite nécessite des solveurs performants car les systèmes linéaires à résoudre peuvent être de grande taille, notamment dans le cas de calculs tridimensionnels.

IV.2.3 Résolution

IV.2.3.1 Conditions limites

Pour la mise en place des conditions limites, une technique particulière a été développée au laboratoire TREFLE par [Angot 1989] et [Khadra 1994].

Soient les systèmes suivants :

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} - \Delta \phi = f & \text{dans } \Omega \\ -\frac{\partial \phi}{\partial n} = \alpha(\phi - \phi_\infty) & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (\text{IV.6})$$

$$\begin{cases} \frac{\partial \phi}{\partial t} - \Delta \phi + \alpha(\phi - \phi_\infty) = f & \text{dans } \Omega \\ -\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0 & \text{sur } \partial\Omega \end{cases} \quad (\text{IV.7})$$

La solution de ces systèmes étant identique lorsque $\alpha = 0$ ou $\alpha \rightarrow \infty$, on peut exprimer toute condition limite sous forme de flux surfacique :

$$-\left(\frac{\partial \phi}{\partial n}\right)_s = Bi * (\phi_s - \phi_\infty) \quad (\text{IV.8})$$

L'intégration de ce terme dans les équations de conservation permet d'imposer différents types de conditions limites suivant la valeur de Bi :

- $Bi = 0$ exprime une condition de Neuman homogène ($\frac{\partial \phi}{\partial n} = 0$);
- $Bi \rightarrow \infty$ exprime une condition de Dirichlet ($\phi_s = \phi_\infty$);

– un choix particulier du couple (Bi, ϕ_s) exprime une condition de type Fourier.

La condition $-\left(\frac{\partial\phi}{\partial n}\right)_s = 0$ imposée sur les limites du domaine, est alors introduite directement dans la discrétisation des équations de conservation.

Dans le cadre de l'équation de Navier Stokes, l'équation IV.8 est vectorielle et possède trois composantes. La valeur de Bi (0 ou ∞) est différente suivant chacune des équations scalaires. L'utilisation du terme de pénalisation $Bi * (\phi_s - \phi_\infty)$ permet alors l'imposition d'une vitesse sur la limite ou dans le domaine, en disposant d'une unique équation qui s'écrit :

$$\begin{cases} \nabla \cdot U = 0 \\ \rho\left(\frac{\partial U}{\partial t} + U \cdot \nabla U\right) + Bi(U - U_\infty) = \rho g - \nabla p + \nabla \cdot [\mu(\nabla U + \nabla^t U)] \end{cases} \quad (IV.9)$$

où $\nabla \cdot U = 0$ est l'expression de la conservation de masse pour un écoulement incompressible, ρ est la masse volumique du fluide, U est le vecteur vitesse, g la pesanteur, ∇p le gradient de pression et μ la viscosité du mélange.

IV.2.3.2 Systèmes linéaires

Les systèmes linéaires provenant de la discrétisation des équations sont extrêmement creux. Seul un nombre restreint de diagonales non nulles intervient dans la résolution. Les méthodes itératives classiques (Jacobi, Gauss-Seidel, relaxation...) présentent un taux de convergence extrêmement lent, du fait de la détérioration de leur conditionnement avec l'augmentation de la dimension de la matrice. Elles ne sont donc pas forcément les plus adaptées à la résolution de nos systèmes linéaires. Nous utilisons un solveur itératif de type bi-gradient conjugué stabilisé (Bi-CGStab). Cet algorithme, employé pour résoudre des systèmes composés de matrices régulières quelconques, a démontré des performances plus élevées en terme de convergence que la plupart des méthodes itératives[Vandervorst 1992].

La vitesse de convergence de l'algorithme dépend essentiellement du conditionnement de la matrice du système. Ainsi, il est possible d'augmenter cette dernière en lui associant un préconditionnement. Cela permet d'éviter d'éventuelles instabilités numériques. Cette opération consiste à appliquer l'algorithme du gradient conjugué à la résolution d'un système linéaire algébriquement équivalent au système initial, mais possédant un meilleur conditionnement.

IV.2.4 Méthodes spécifiques à la résolution des équations de Navier-Stokes

La résolution des équations de Navier-Stokes sous la contrainte d'incompressibilité de l'écoulement nécessite l'obtention, à chaque instant, d'un champ de pression et d'un champ de vitesse cohérents, satisfaisant aux équations du mouvement et à l'équation de conservation de la masse. Ce couplage vitesse-pression est délicat à traiter en incompressible, car la pression n'apparaît pas explicitement dans la conservation de la masse. Plusieurs techniques sont utilisées pour aborder ce problème et correspondent à des classes de méthodes différentes :

- Les algorithmes de prédiction-corrrection sont basés sur une étape de correction de la pression. Les algorithmes de type SIMPLE (Semi Implicit Method for Pressure Linked Equations) sont basés sur la construction d'une équation de correction de la pression, en négligeant pour cela la contribution des voisins sur le point central ; la pseudo-équation de Poisson conduit à l'obtention de la correction de pression qui est aussi utilisée pour corriger les vitesses. Dans l'algorithme SIMPLER (SIMPLE Revised), la correction de pression ne sert qu'à corriger les vitesses. Plusieurs étapes de correction sont utilisées pour obtenir un champ de vitesse à divergence nulle.
- Les méthodes de projection introduites par Chorin [Chorin 1967, Chorin 1968] et leurs diverses variantes permettent de garder un formalisme mathématique plus rigoureux. L'algorithme se décompose en deux suites d'approximation de la vitesse; la seconde consistant à projeter le champ de vitesse issu de la première approximation sur un espace fonctionnel adéquat (à divergence nulle).
- Les méthodes de pénalisation ou de compressibilité artificielle décrites par R. Peyret et T. Taylor [Peyret 1983].

D'autres techniques existent, comme celles utilisant la dégénérescence à petit nombre de Mach des algorithmes compressibles et qui permettent de résoudre les équations du mouvement sous la condition d'incompressibilité.

Dans le programme, la résolution numérique des équations de Navier-Stokes pour les écoulements incompressibles est effectuée par la méthode du Lagrangien Augmenté. Cette

étape nous permet d'obtenir une prédiction du champ de vitesse. On peut y adjoindre une correction du champ de vitesse par une projection de celui-ci sur un champ à divergence nulle. Cet algorithme nous permet de vérifier à chaque itération le système :

$$\begin{cases} \nabla \cdot U = 0 \\ \rho \left(\frac{\partial U}{\partial t} + U \cdot \nabla U \right) = \rho g - \nabla p + \nabla \cdot [\mu (\nabla U + \nabla^t U)] \end{cases} \quad (\text{IV.10})$$

La discrétisation des équations par une méthode implicite permet de reformuler le problème linéarisé. Les quantités U^n , U^{n-1} et p^n étant supposées connues, nous déterminons alors U^{n+1} et p^{n+1} en résolvant les équations suivantes :

$$\begin{aligned} \nabla \cdot U^{n+1} &= 0 \\ \rho^n \left(\frac{U^{n+1}}{\Delta t} + U^n \cdot \nabla U^{n+1} \right) + Bi(U^{n+1} - U_\infty) &= \rho^n g \\ -\nabla p^{n+1} + \nabla \cdot [\mu^n (\nabla U^{n+1} + \nabla^t U^{n+1})] + \rho^n \left(\frac{U^n}{\Delta t} \right) & \end{aligned} \quad (\text{IV.11})$$

IV.2.4.1 Méthode du Lagrangien Augmenté

Un des problèmes rencontrés, lorsque l'on résout les équations de Navier-Stokes exprimées en variables primitives vitesse-pression, concerne le traitement du couplage entre ces deux quantités. En effet, en regardant les équations IV.11, il apparaît clairement qu'il n'existe aucune équation explicite permettant le calcul de la pression. Toute la difficulté réside donc dans sa détermination sous la contrainte de continuité exprimée par la relation $\nabla \cdot U^{n+1} = 0$.

Dans le cadre de cette étude, nous utilisons la méthode du "Lagrangien Augmenté" ([Khadra 1994], [Glockner 2000], [Nicolas 1997], [Vincent 1999]), apparue il y a quelques années et élaborée dans le but de résoudre le couplage vitesse-pression induit par les équations de Navier-Stokes écrites pour un écoulement incompressible. Il s'agit d'une méthode de minimisation sous la contrainte de l'équation de continuité, où la pression, qui est découplée par rapport à la vitesse, apparaît comme un multiplicateur de Lagrange ([Fortin 1982]). Ce problème d'optimisation, exprimé sous une formulation faible est transformé en un problème de recherche de point-selle (le couple vitesse-pression) écrit

sous une formulation forte, sans contrainte. Notons que la contrainte est en fait directement introduite dans l'équation du mouvement sous la forme du terme de pénalisation $-dr\nabla(\nabla.U)$ qui couple les différentes composantes de la vitesse. Le calcul du couple vitesse-pression est effectué par l'algorithme itératif d'Uzawa. Cet algorithme permet de s'affranchir de conditions aux limites sur la pression.

Les itérations du Lagrangien Augmenté (notées k) sont répétées jusqu'à ce que la valeur moyenne de la divergence de la vitesse dans l'ensemble du domaine soit suffisamment petite. En notant K le nombre maximal d'itérations nécessaires pour satisfaire au précédent critère, l'algorithme itératif du Lagrangien Augmenté est représenté par :

– Initialisation : $U^{k=0} = U^n$ et $p^{k=0} = p^n$

– Itérations : Pour $k = 0$ à $K - 1$:

– Calcul de U^{k+1} , solution de :

$$\begin{aligned} \rho^n \left(\frac{U^{k+1}}{\Delta t} + U^k \cdot \nabla U^{k+1} \right) + Bi(U^{k+1} - U_\infty) &= \rho^n g \\ -\nabla p^k + \nabla \cdot [\mu^n (\nabla U^{k+1} + \nabla^t U^{k+1})] + \rho^n \left(\frac{U^n}{\Delta t} \right) + dr \nabla(\nabla \cdot U^{k+1}) \end{aligned} \quad (\text{IV.12})$$

– Calcul de p^{k+1} à partir de l'équation :

$$p^{k+1} = p^k - dp \nabla \cdot U^{k+1} \quad (\text{IV.13})$$

– Solutions : $U^{n+1} = U^{k=K}$ et $p^{n+1} = p^{k=K}$

Les paramètres dp et dr , strictement positifs, sont évalués selon les critères de convergence ([Fortin 1982]). Lorsque les équations sont préalablement adimensionnées, c'est-à-dire lorsque les grandeurs physiques associées aux champs U et p sont de l'ordre de 1, les deux paramètres sont également choisis de l'ordre de 1. Cependant, notre code de calcul n'est pas développé en variables adimensionnées mais en variables réelles. Le choix de ces deux valeurs est donc un peu délicat.

IV.2.4.2 Méthode de la projection vectorielle

Comme nous l'avons expliqué précédemment, la réalisation de la contrainte d'incompressibilité de l'écoulement dans les équations de Navier-Stokes est assurée de manière implicite par

l'introduction d'un paramètre de Lagrange, en l'occurrence la pression, en transformant le problème en une recherche de point-selle.

Le paramètre dr de la première équation est un terme de couplage des contraintes sur le champ de vitesse, qui doit satisfaire à la fois à l'équation de Navier-Stokes et à l'équation de continuité. Si $dr = 0$, on retrouve alors une méthode de prédiction classique où les composantes de cette équation sont résolues séparément. Pour $dr \rightarrow \infty$, le champ est bien à divergence nulle, mais ne satisfait pas aux équations de Navier-Stokes. La satisfaction aux deux contraintes n'est possible qu'associée à un processus itératif interne au lagrangien augmenté. Telle quelle, cette méthode est robuste et efficace mais conduit à une convergence faible sur l'incompressibilité et à des temps de calculs importants pour des approximations élevées.

La technique proposée consiste à garder la formulation implicite du lagrangien augmenté comme étape de prédiction. Le champ de vitesse U^* , qui correspond à la solution de l'algorithme du lagrangien augmenté, est alors une approximation de la solution à divergence non-nulle. Il correspond à une prédiction du champ de vitesse. Les champs U^n et p^n correspondent à l'instant qui précède la résolution de l'algorithme du Lagrangien Augmenté.

Suivant la raideur du problème physique posé, l'augmentation du paramètre dr permettra de converger vers la solution avec des pas de temps raisonnables. Dans notre méthode, à la différence des méthodes de projection classiques, seule la correction de la vitesse U' sera prise en compte pour calculer le champ à divergence nulle U^{n+1} et sera calculée directement par :

$$U^{n+1} = U^* + U' \tag{IV.14}$$

U^{n+1} vérifie :

$$\begin{aligned} \rho^n \left(\frac{U^{n+1} - U^n}{\Delta t} + U^n \cdot \nabla U^{n+1} \right) &= \rho^n g \\ -\nabla p^n + \nabla \cdot [\mu^n (\nabla U^{n+1} + \nabla^t U^{n+1})] &+ dr \nabla (\nabla \cdot U^{n+1}) \end{aligned} \tag{IV.15}$$

En remplaçant U^{n+1} par $U^* + U'$ dans IV.15, et en prenant $dr \rightarrow \infty$ nous obtenons la forme finale de l'équation correspondant à l'étape de correction qui nous permet de déterminer la correction de vitesse U' :

$$\nabla(\nabla.U') = -\nabla(\nabla.U^*) \quad (\text{IV.16})$$

Les champs de vitesses U^{n+1} et U^* satisfont tous deux aux conditions aux limites physiques du problème. Nous pouvons en déduire les conditions aux limites sur U' qui sont des conditions aux limites homogènes.

IV.3 Paramètres de Simulation

Lors des rentrées atmosphériques, les écoulements autour des navettes sont complexes et leur particularité les rend très délicats à représenter. Il en va de même pour les tests au sol, et si les conditions ne sont pas strictement identiques, leur degré de complexité n'est pas moindre. Alors que ce travail est le premier de ce genre entrepris au sein du laboratoire, nous ne prétendons pas arriver à la hauteur des codes pré-existants au sein d'équipes réputées dans ce domaine (CORIA, IVK, CEA, ONERA, ...). Toutefois, nous souhaitons mettre en place notre méthodologie sur un cas simple, afin de disposer d'un outil sur lequel nous pourrions ultérieurement implémenter des modèles de catalycité. Les conditions de "l'expérience numérique" sont calqués sur celle des essais au sol, nous considérons un plasma dont les caractéristiques au centre du tunnel de décharge sont:

vitesse de l'ordre de 100 m/s

température de l'ordre de 6000 K

masse volumique de $0,33 \cdot 10^{-2} \text{ kg/m}^3$

Pression 0,1 atm

Nous présentons dans les parties suivantes nos choix en matière de modélisation. Le code *AQUILON*, dont nous avons exposé la méthodologie auparavant permet à l'utilisateur de modifier la plupart des paramètres physico-chimiques de manière à s'adapter à un grand nombre de cas d'études, d'autre part, étant développé au sein du Laboratoire, il jouit d'une grande réactivité. Nous présenterons dans les parties suivantes le système d'équations ainsi que les différents paramètres physico-chimiques nécessaires à la bonne résolution de l'écoulement. Nous en profiterons pour présenter les cinétiques chimiques en phase homogène les plus usitées et qui devront être considérées. En guise de conclusion, nous ferons part des résultats obtenus.

IV.3.1 Système d'équations

Dans les parties précédentes, nous avons présenté la méthodologie numérique du code dans le cadre des équations de Naviers-Stokes, puisque ces dernières font l'objet d'un traitement spécifique. Toutefois, les méthodes de discrétisation présentées sont, bien entendu, utilisées pour la résolution des équations de l'énergie et de transport. Voici le système complet d'équations que nous considérons

$$\nabla \cdot U = 0 \quad (\text{IV.17})$$

$$\rho \left(\frac{\partial U}{\partial t} + U \cdot \nabla U \right) = -\nabla p + \rho g + \nabla \cdot (\mu [\nabla U + \nabla^T U]) \quad (\text{IV.18})$$

Le choix ici de considérer l'écoulement comme incompressible provient du faible nombre de Mach de ce dernier, et de la plus forte dépendance des paramètres vis à vis de la température que de la pression dans la gamme considérée (Nous prenons une pression de 0,1 atm). Bien évidemment, cela n'est qu'une étape dans la construction du problème réel. Afin d'obtenir des réponses pour toutes les gammes de température et de pression il faudra prendre en compte la compressibilité de l'écoulement.

$$\rho C_P \left(\frac{\partial T}{\partial t} + \nabla(VT) - T\nabla(V) \right) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + \Phi + S + Bi(T - T_0) \quad (\text{IV.19})$$

où C_P est la capacité calorifique à pression constante, T la température et λ la conductivité thermique. Et avec

$$\begin{aligned} \phi &= 2\mu D_{ij} \frac{\partial V_i}{\partial x_j} \\ D_{ij} &= \frac{1}{2} \left(\frac{\partial V_i}{\partial x_j} - \frac{\partial V_j}{\partial x_i} \right) \end{aligned} \quad (\text{IV.20})$$

Le terme S est un terme source permettant à l'utilisateur de modifier localement l'équation en question. Dans notre cas, il semble tout indiqué pour prendre en compte le dégagement d'énergie dû aux réactions de surface.

En ce qui concerne l'équation de transport intégrée dans le code, il est possible de résoudre n_e équations de transport (advection+diffusion), couplées ou non par une cinétique chimique. L'équation de transport associée à la i^{eme} espèce s'écrit :

$$\frac{\partial c_i}{\partial t} + \nabla(V_{c_i}) - c_i \nabla(V_{c_i}) + \alpha c_i = \nabla \cdot (D_i \nabla c_i) + R_i + S_i \quad (\text{IV.21})$$

Le terme αc_i est un terme linéaire laissé à la disposition de l'utilisateur ainsi que le terme source S_i . R_i est le terme de production/destruction par réaction chimique. c_i est

la fraction massique de l'espèce i , V_{c_i} est le vecteur vitesse associé au constituant i et D_i le coefficient de diffusion de l'espèce i dans le mélange.

Considérons un système de n_r réactions chimiques faisant intervenir n_e espèces chimiques. Soit la réaction r suivante, écrite sous une forme générale :

$$\sum_{i=1}^{n_e} \nu_{ir} A_i = \sum_{i=1}^{n_e} \nu'_{ir} A_i \quad (\text{IV.22})$$

ν_{ir} est le coefficient stoechiométrique de la i^{me} espèce dans la réaction r . Le taux de production/destruction de l'espèce i pour la réaction r est :

$$R_{ir} = (\nu'_{ir} - \nu_{ir}) k_r \prod_{j=1}^{n_e} c_j^{\nu_{jr}} \quad (\text{IV.23})$$

Le taux total de production/destruction de l'espèce i produit des n_r réactions chimiques est :

$$R_i = \sum_{r=1}^{n_r} R_{ir} \quad (\text{IV.24})$$

Pour qu'une réaction chimique se produise, il faut d'abord que les molécules de réactifs entrent en contact. Pour qu'un choc soit efficace, il faut qu'il ait lieu entre des molécules ayant atteint un certain niveau d'énergie, provenant de l'énergie cinétique de translation relative des particules et de leur énergie interne. Si tous les chocs étaient efficaces, la réaction serait instantanée. Arrhenius a exprimé ce facteur restrictif en donnant à la constante de vitesse k la forme :

$$k = F e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (\text{IV.25})$$

où F est une constante appelée facteur de fréquence, T la température absolue, R la constante des gaz parfaits et E_a l'énergie d'activation.

Il est courant de scinder R_i en la somme d'un terme de production et d'un terme de destruction. Puisque le terme de destruction de l'espèce i contient obligatoirement la concentration en i , on peut écrire R_i , en notant P le terme de production et L celui de destruction (matrice diagonale) de la façon suivante :

$$R_i = \sum_{r=1}^{n_r} P_{ir} - c_i \sum_{r=1}^{n_r} L_{ir} \quad (\text{IV.26})$$

Cette séparation est implémenté dans le modèle **Twostep**, du code AQUILON (cf. [Glockner 2000]).

IV.3.2 Viscosité

De nombreuses lois peuvent être utilisées pour prendre en compte la viscosité de ce mélange gazeux, des plus simples aux plus complexes, que ce soit sous forme analytique comme c'est le cas des lois de Sutherland, Wilke, Yos ou Armally Sutton (cf. [Perrel 1991]) ou sous forme de tableaux de données comme c'est le cas des tables JANAF.

En ce qui concerne la loi de Sutherland (cf. éq. IV.27), il convient de rappeler qu'elle conduit à de fortes erreurs pour des températures élevées.

$$\mu = \mu_0 \sqrt{\frac{T}{T_0}} \frac{1 + S/T_0}{1 + S/T} \quad (\text{IV.27})$$

où :

$$\mu_0 = 1.711 \cdot 10^{-5} \text{Pl}, S = 110.4\text{K}, T_0 = 273.15\text{K}.$$

Cependant elle n'en reste pas moins efficace dans le cas d'un gaz parfait. L'utilisation d'une loi de type Yos semble plus judicieuse. Toutefois les gammes de températures n'étant pas très élevées (au sens de ce problème), l'utilisation du modèle de Wilke [Wilke 1950] semble suffisante puisque ce dernier reste en accord avec le modèle de Yos pour des températures allant jusqu'à 7500K. La viscosité du mélange se calcule à l'aide de celle des espèces et d'une relation ne dépendant que des fractions massiques et des masses molaires des constituants (cf. IV.28).

$$\mu = \sum_{I=1}^{ns} \mu_I \frac{C_I}{M_I} \times \frac{1}{\sum_{K=1}^{ns} \frac{C_K}{M_K} \left(1 + \sqrt{\frac{\mu_I}{\mu_K}} \left(\frac{M_K}{M_I} \right)^{1/4} \right)^2} \sqrt{8 \left(1 + \frac{M_I}{M_K} \right)} \quad (\text{IV.28})$$

μ_I est la viscosité de l'espèce I , ns est le nombre d'espèce totale, M_I la masse molaire de l'espèce I , C_I la fraction massique de l'espèce I . Il faut donc déterminer la viscosité de chaque espèce. Cela se fait à l'aide du modèle de Blottner :

$$\mu_I = 0.1 * \exp [(A_I \times \log T + B_I) \times \log T + C_I] \quad (\text{IV.29})$$

où :

A_I , B_I et C_I sont les coefficients de Blottner.

Les résultats obtenus à l'aide de cette relation, pour des températures allant jusqu'à 7000K sont en accord avec ceux issus de lois plus complexes telles que celles de Sokolova et coll. [Sokolova 1998] ou de Capitelli et coll [Capitelli 1998] :

$$\mu = \frac{5}{16} \sqrt{\frac{\pi k_B T}{N_A}} \sqrt{M_i} (\Omega_{ii}^{(2,2)} F_{ii})^{-1} \quad (\text{IV.30})$$

$$\mu_{ij} = 266.93 \cdot 10^{-7} \sqrt{\frac{2TM_iM_j}{M_i + M_j}} / \Omega_{ij}^{(2,2)} \quad (\text{IV.31})$$

où $\Omega_{ii}^{(2,2)}$ et $\Omega_{ij}^{(2,2)}$ représentent les intégrales de collision et N_A est le nombre d'Avogadro.

Dans l'équation IV.30 les F_{ii} sont des coefficients à adapter selon les espèces considérées, par exemple pour O, $F=0.9$ et pour O_2 , $F=1$. Le problème du calcul des intégrales de collision représente tout un pan de la recherche, ainsi nous utilisons celles données par les auteurs cités (cf. annexe E). Nous présentons en Figure IV.2 les résultats obtenus pour la viscosité de O et O_2 à l'aide des relations de Blottner, Sokolova, Capitelli. L'utilisation de la loi de Blottner sous estime un peu ce paramètre. Cependant la simplicité de mise en oeuvre plaide pour l'utilisation de ce modèle, qui présente un comportement similaire aux lois plus complexes.

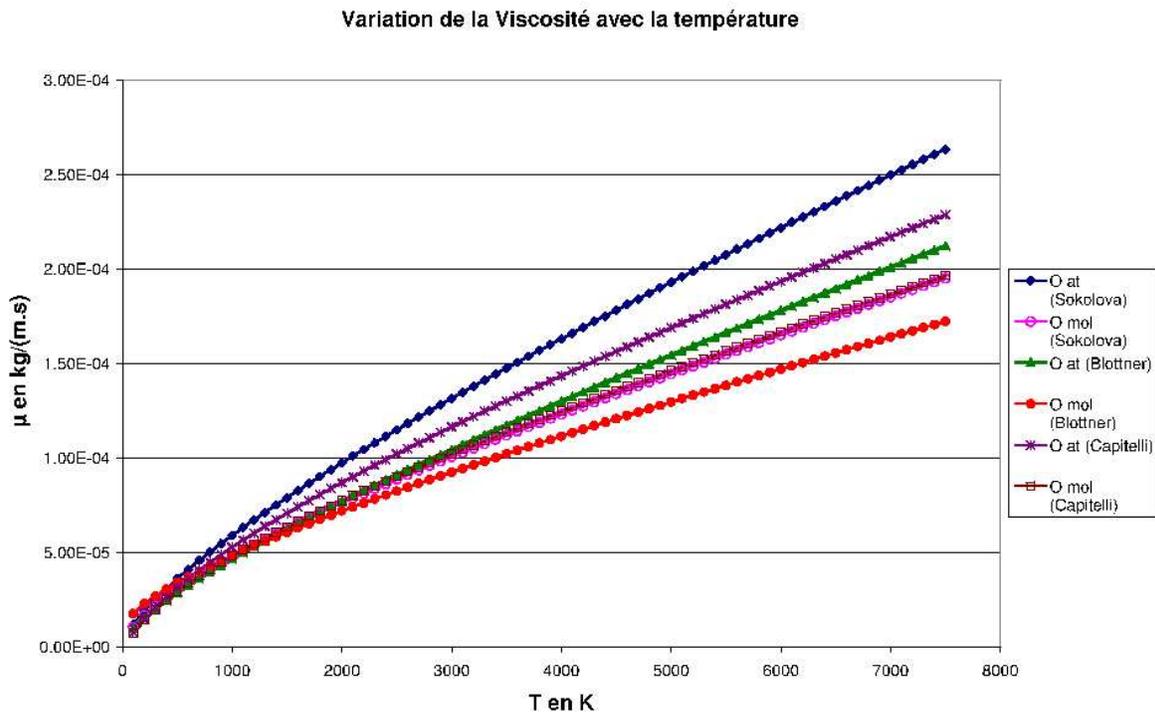


Figure IV.2 : *Comparaison des viscosités des espèces*

IV.3.3 Conductivité

Le cas de la conductivité thermique du mélange se rapproche fortement de celui de la viscosité, si ce n'est qu'une attention plus particulière est nécessaire à la différence du

traitement entre le cas atomique et le cas moléculaire.

En ce qui concerne la conductivité thermique d'un gaz monoatomique, elle suit en première approximation :

$$\lambda_I = \frac{15}{4} \mu_I R_I \quad (IV.32)$$

avec R_I constante de l'espèce I : $R_I = \frac{R}{M_I}$.

En revanche, dans le cas du gaz diatomique, cela n'est plus valable. L'utilisation du formalisme d'Eucken permet de remédier à ce problème en séparant l'énergie moléculaire en deux termes ; l'un prenant en compte l'énergie du mouvement de translation comme pour le gaz monoatomique et l'autre tenant compte de la structure de la molécule. Cela donne l'expression suivante :

$$\lambda_I = \mu_I (C_{V_I} + \frac{9}{4} R_I) \quad (IV.33)$$

où C_{V_I} est la capacité calorifique à volume constant de l'espèce I Une fois la conductivité des espèces obtenue, celle du mélange s'obtient grâce à la loi de Wilke adaptée à ce cas :

$$\lambda = \sum_{I=1}^{ns} \lambda_i \frac{C_I}{M_I} \times \frac{1}{\sum_{K=1}^{ns} \frac{C_K}{M_K} \left(1 + \sqrt{\frac{\mu_I}{\mu_K}} \left(\frac{M_K}{M_I} \right)^{1/4} \right)^2} / \sqrt{8 \left(1 + \frac{M_I}{M_K} \right)} \quad (IV.34)$$

IV.3.4 C_P et C_V : relation énergie-température

Les expressions de C_P et de C_V peuvent se déterminer à partir de la Thermodynamique et de la Mécanique Statistique, ce qui peut donner en première approximation pour l'énergie interne de l'espèce I et C_V [Perrel 1991] :

pour les atomes :

$$e_I = 3/2 R_I T + e_I^0 \quad (IV.35)$$

$$C_{V_I} = 3/2 R_I \quad (IV.36)$$

pour les molécules

$$e_I = 5/2 R_I T + \frac{R_I \theta_{V_I}}{\exp(\theta_{V_I}/T) - 1} + e_I^0 \quad (IV.37)$$

$$C_{V_I} = 5/2 R_I + \frac{R_I \theta_{V_I}^2 \exp(\theta_{V_I}/T)}{T^2 [\exp(\theta_{V_I}/T) - 1]^2} \quad (IV.38)$$

Les valeurs de C_P et de C_V peuvent aussi se déterminer par interpolation à l'aide des tables de Balakrishnan.

$$C_{P_I} = R_I (a_{1I} + a_{2I} T + a_{3I} T^2 + a_{4I} T^3 + a_{5I} T^4) \quad (IV.39)$$

Cela permet d'éviter le calcul des exponentielles et de simplifier les calculs. Par ailleurs, cette formulation permet d'obtenir rapidement l'enthalpie du composant I puisque :

$$h = \int_{T_0}^T C_P dT \quad (\text{IV.40})$$

D'où en intégrant IV.39 :

$$h_I = R_I (a_{1I}T + a_{2I}T^2 + a_{3I}T^3 + a_{4I}T^4 + a_{5I}T^5 + a_{6I}) \quad (\text{IV.41})$$

Les valeurs des coefficients a_I sont données pour deux gammes de température (supérieure ou inférieure à 5000K) en annexe F. Les expressions de C_V et de l'énergie interne sont rapidement obtenues par :

$$C_{V_I} = C_{P_I} - R_I \quad (\text{IV.42})$$

$$e_I = h_I - R_I T \quad (\text{IV.43})$$

IV.3.5 Coefficients de diffusion

L'équation de conservation de la masse incluant le flux de diffusion J_i s'écrit :

$$\frac{\partial(\rho C_i)}{\partial t} + \nabla(\rho C_i V + J_i) = \dot{\omega}_i \quad (\text{IV.44})$$

L'enjeu concerne la détermination du coefficient de diffusion. De nombreux modèles existent pour prendre en compte ce paramètre, des plus simples aux plus complexes, un certain nombre d'entre eux ont fait l'objet d'une étude comparative [Desmeuzes 1997a]. Dans le cadre de cette étude, nous ne mettons en présence que deux espèces, l'oxygène atomique et l'oxygène moléculaire. Nous utiliserons donc un coefficient de diffusion binaire permettant de distinguer les molécules des atomes. Cette approximation s'emploie aussi pour des mélanges plus complexes comme celui de l'air à 5 espèces, en considérant un mélange constitué de molécules qui ont à peu près la même masse et le même diamètre, et d'atomes à peu près identiques.

Dans ce travail, nous utilisons un coefficient de diffusion binaire comme décrit par Perrel [Perrel 1991]:

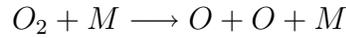
$$D_{AM} = \frac{3}{16} \sqrt{\frac{2k_B^3 N_A}{\pi} \frac{M_A + M_M}{M_A M_M} \frac{T^{3/2}}{P < \Omega_{AM} >^{(1,1)}}} \quad (\text{IV.45})$$

avec P la pression et :

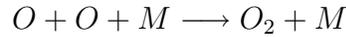
$$< \Omega_{AM} >^{(1,1)} = 8.510^{-20} \left(\frac{T}{1000} \right)^{-0.26} \quad (\text{IV.46})$$

IV.3.6 Cinétiques chimiques en phase gazeuse

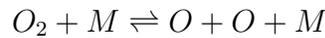
Nous prenons en compte les réactions de dissociation de type :



ainsi que la réaction inverse :



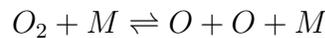
Le composant M joue le rôle de catalyseur, absorbant ou donnant de l'énergie mais n'étant pas modifié dans sa composition chimique. Par soucis de simplicité, on utilisera le même formalisme que pour les modèles de catalycité, une réaction pouvant se produire dans les deux sens se traduisant par :



La vitesse de réaction directe sera notée k_f , celle de la réaction inverse k_r et enfin la constante d'équilibre k_{eq} définie par :

$$\frac{k_f}{k_r} = k_{eq} \tag{IV.47}$$

Le modèle chimique le plus courant pour l'air est celui qui ne considère que deux éléments O et N sous leurs différentes formes (N_2 , O_2 , NO, N et O). Dans ce travail, nous ne prenons en compte que l'oxygène; le système se réduit à :



Parmi les modèles de cinétiques chimiques en phase gazeuse, pour les problèmes liés aux rentrées en atmosphère, celui de Park [Park 1985] sous sa forme modifiée prenant en compte la température de vibration est le plus utilisé. Celui de Gardiner comme cité dans [Perrel 1991] est très proche de ce dernier toutefois il est pris comme processus réactionnel le plus lent. Ils donnent les paramètres empiriques nécessaires pour calculer les constantes de vitesses de réactions directes, celles des réactions inverses s'obtiennent par l'équation IV.47.

Modèle de Park

Nous avons choisi de travailler avec le modèle de Park à une température, par souci de simplicité de mise en oeuvre et pour de futures comparaisons. Les vitesses de réactions directes s'obtiennent par :

$$k_f = A_c T^{B_c} e^{-D/kT} \quad (\text{IV.48})$$

où A_C , B_C et T_C sont les constantes du modèle d'Arrhénius avec les données de Park à une température. La vitesse de réaction inverse se déduit donc de la formule polynomiale, expression de la constante d'équilibre, suivante :

$$k_{eq} = \exp(A_1 + A_2 Z + A_3 Z^2 + A_4 Z^3 + A_5 Z^4) \quad (\text{IV.49})$$

avec $Z = 10000/T$, les coefficients A_i ainsi que ceux de la formule IV.48 pour ce modèle sont donnés en annexe F.3.

IV.4 Résultats

Nous avons présenté précédemment l'ensemble des paramètres nécessaires à la résolution de l'écoulement et de la thermique du problème. Cependant, dans les résultats que nous présentons, nous n'avons pas pris en compte la chimie gazeuse ni la chimie des surfaces. Nous considérons une géométrie simple, semblable à celle utilisée dans les codes α , β et γ ([Kolesnikov 2000], [Yakushin 2001]).

IV.4.1 Géométrie du problème

Contrairement à la chaine de codes russe, seul l'écoulement autour de l'échantillon et dans la chambre d'essai est considéré. La génération du plasma n'est donc pas résolue par nos outils : on prendra en condition d'entrée celles issus du code α de l'IPM traitant la génération du plasma (cf. paragraphe IV.4.2). Une représentation schématique de la géométrie d'essai est présentée en Figure IV.3 dans laquelle le rectangle en pointillé représente la géométrie utilisée dans la simulation numérique. La sonde de mesure, placée au centre de la cavité d'essai, a un diamètre de 50mm ; elle peut être placée à différentes distances de la section de sortie du tube de décharge (en l'occurrence 60 mm sur le schéma). Ce tube, qui représente la section d'entrée du plasma dans la cavité numérique, a un diamètre de 80 mm dans notre cas. Le tout se traduit, dans une représentation 2D axisymétrique par une cavité rectangulaire de dimension 0.2m \times 0.3m, dont le côté gauche

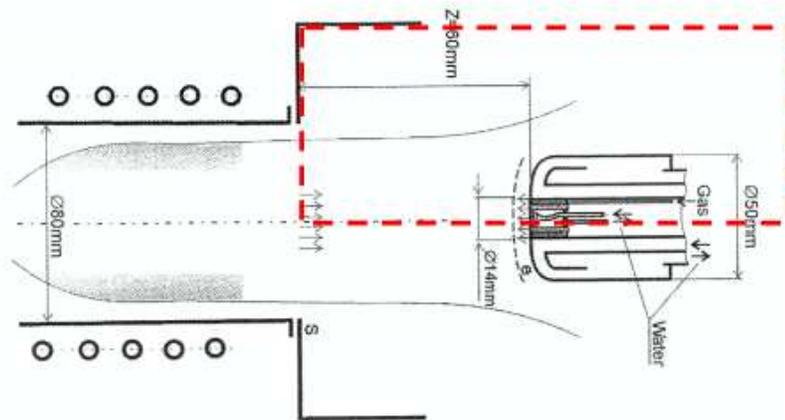


Figure IV.3 : Représentation schématique de la géométrie d'un essai au sol de type plasma subsonique

présente une ouverture de 40 mm correspondant au rayon du tube de décharge ; et le coté droit n'est pas fermé. La sonde est représentée par un obstacle de 25 mm de haut et d'une longueur équivalente à celle de la cavité (bras porte échantillon). Le coin supérieur gauche de cet obstacle est chanfreiné.

IV.4.2 Conditions limites

Conditions d'entrée

Les conditions limites utilisées dans AQUILON pour simuler l'entrée de plasma sont donc issues du code α et nous ont été fournies par EADS ST. Cependant, les maillages utilisés étant différents, il est nécessaire d'interpoler les valeurs de la vitesse et de la température pour les faire correspondre avec les points de notre grille. L'utilisation de représentations polynomiales du second et du troisième ordre suffit à donner une précision acceptable (cf. Figure IV.4 et Figure IV.5). En revanche, en ce qui concerne les concentrations des espèces, le code α ne fournit pas ces données. Cependant, il est possible à partir du profil de température de déterminer le profil des concentrations en supposant qu'il y a équilibre chimique et thermique (cf. Annexe D).

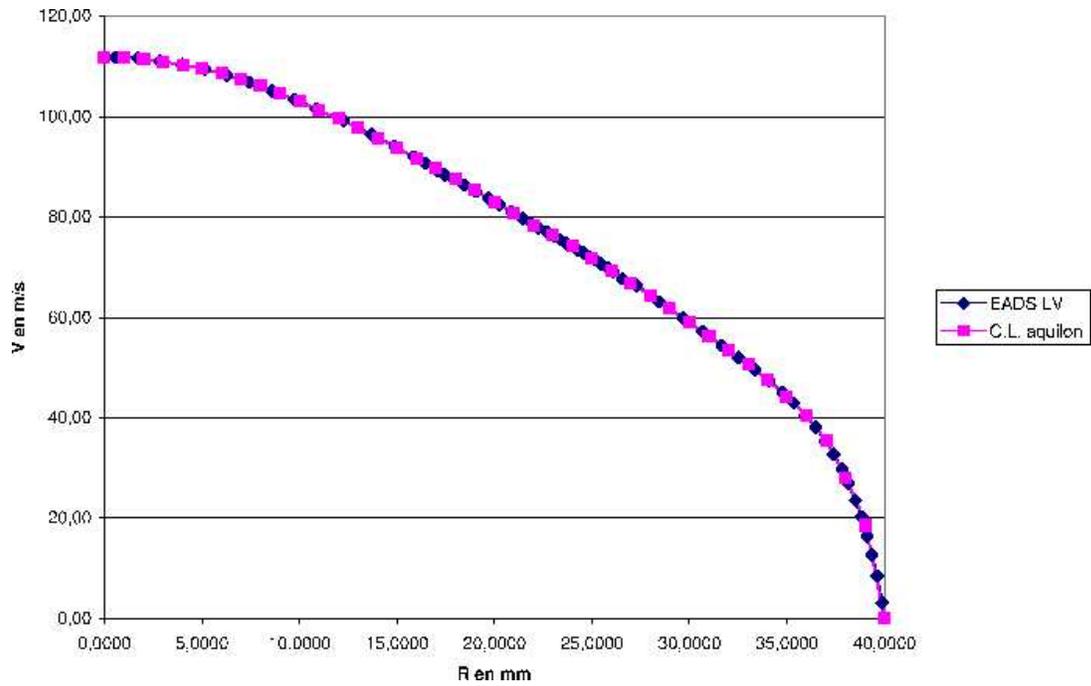


Figure IV.4 : Comparaison des profils de vitesse issus de α et des interpolations polynomiales

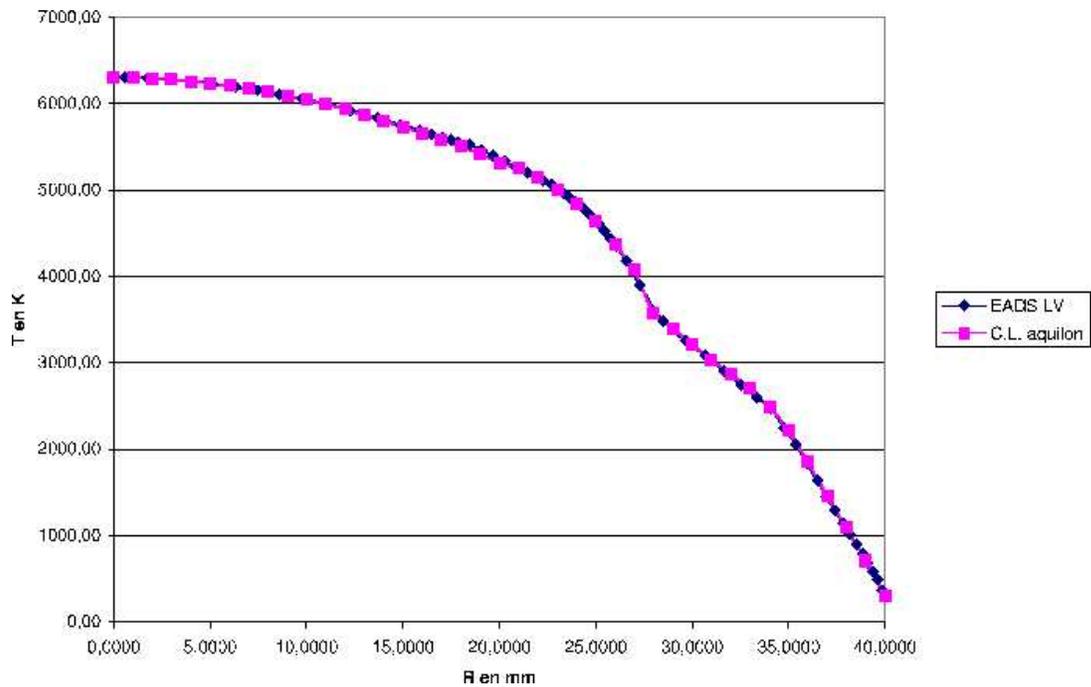


Figure IV.5 : Comparaison des profils de température issus de α et des interpolations polynomiales

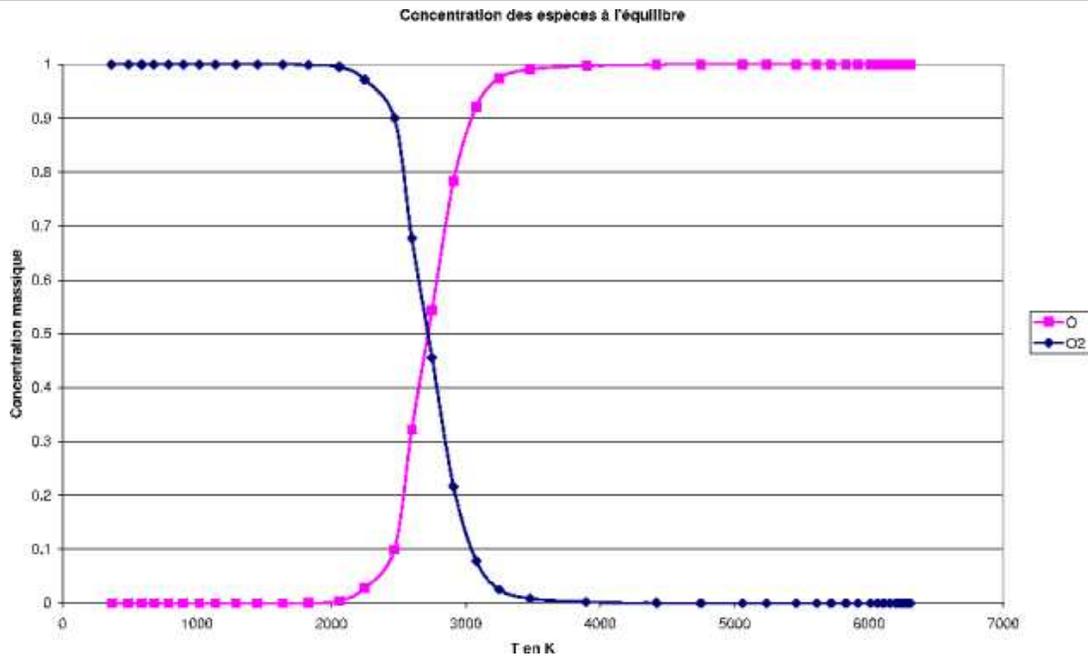


Figure IV.6 : Profils de concentration des espèces O et O₂ en sortie de tube de décharge

Conditions sur le reste du domaine

En ce qui concerne le reste du domaine, la section de sortie est assimilée à une condition de Neumann pour l'ensemble des équations, c'est-à-dire un flux nul sur la section de sortie. Pour la paroi supérieure, une condition de type mur est appliquée pour la vitesse (valeur nulle) et de type constante pour la température. Pour la limite gauche du domaine, dès que $z > 0.04\text{m}$, la même condition que précédemment est appliquée. L'obstacle ne fait pas l'objet d'un traitement particulier, si ce n'est qu'il n'y a pas de vitesse de glissement et que la température de l'obstacle est maintenue à 300K.

IV.4.3 Paramètres numériques

Dans les parties précédentes, nous avons évoqué la méthodologie numérique disponible pour le code AQUILON et présenté un exemple de fichier de données. Ce dernier est un fichier-type des simulations menées (cf. Annexe C). Nous utilisons un schéma centré pour résoudre les équations de Navier-Stokes et celle de l'énergie. Pour l'équation de transport nous utilisons le schéma TVD. Nous utilisons un maillage de 70×70 (nous avons testé des maillages de 140×140 ainsi que 280×280) raffiné le long de l'obstacle afin de mieux décrire les couches limites. Les critères d'arrêt du calcul concernent la vitesse, la température, les concentrations et la divergence, et sont fixés à une erreur relative de

1.10^{-8} sur ces différents champs. Nous utilisons une résolution découplée de l'équation de Navier-Stokes et de l'énergie, ce qui permet d'utiliser des pas de temps différents pour leur résolution respective. Nous prenons un dt de 1.10^{-4} seconde pour Navier-Stokes et le transport ; un pas de temps de 1.10^{-2} pour l'équation de l'énergie.

IV.4.4 Résultats numériques

Nous avons testé plusieurs configurations, qui se résument à une variation de la distance obstacle/entrée du fluide. Cette distance a été fixée à 6, 8 et 15 cm. Pour ces tests, seules les équations de l'énergie et de Navier-Stokes sont résolues. Nous avons comparé les champs de vitesse et de température obtenus avec ceux issus des calculs de α β et γ [Kolesnikov 1998]. Bien que ce ne soit pas la même composition et que notre modèle ne soit pas aussi complet que celui utilisé dans ces codes, la topologie de l'écoulement et du champ de température est strictement identique. Le développement de la couche limite autour de l'obstacle apparaît bien; le point d'arrêt est bien décrit. L'augmentation du nombre de maille dans le champ proche de l'obstacle permet de mieux décrire les phénomènes de la couche limite mais demande un temps de calcul plus important. Les maillages plus fins permettent aussi de mieux décrire les phénomènes se produisant le long de la partie rectangulaire de l'obstacle représentant le porte échantillon, cependant cette zone ne présente que peu d'intérêt pour cette étude qui se focalise sur l'interaction jet/obstacle. C'est pourquoi, après avoir testé les trois configurations, nous avons décidé de garder le maillage de 70×70 pour le reste de l'étude. En ce qui concerne les phénomènes énergétiques, la couche limite thermique se développe de la même manière, si ce n'est qu'elle est plus importante à cause des conditions rencontrées : un jet à haute température et un obstacle maintenu à une température de 300K. Quelle que soit la distance séparant l'entrée du jet de l'obstacle, le même schéma se retrouve, reproduisant ainsi la stabilité des jets de plasma subsoniques lors des tests.

Sur l'axe de symétrie, le point d'arrêt est clairement visible. En considérant un point juste au dessus de la ligne de point d'arrêt, l'évolution de la vitesse normale et de la vitesse tangentielle nous renseigne sur la formation des couches limites. Une estimation de l'épaisseur des couches limites peut alors être faite, dans chacun des cas, en observant l'évolution de la vitesse radiale (cf. Figure IV.13). Elle augmente jusqu'à ce que la couche limite intervienne et les forces visqueuses entraînent alors une diminution de l'amplitude de la vitesse tangentielle jusqu'à atteindre une valeur nulle à la paroi, traduisant une

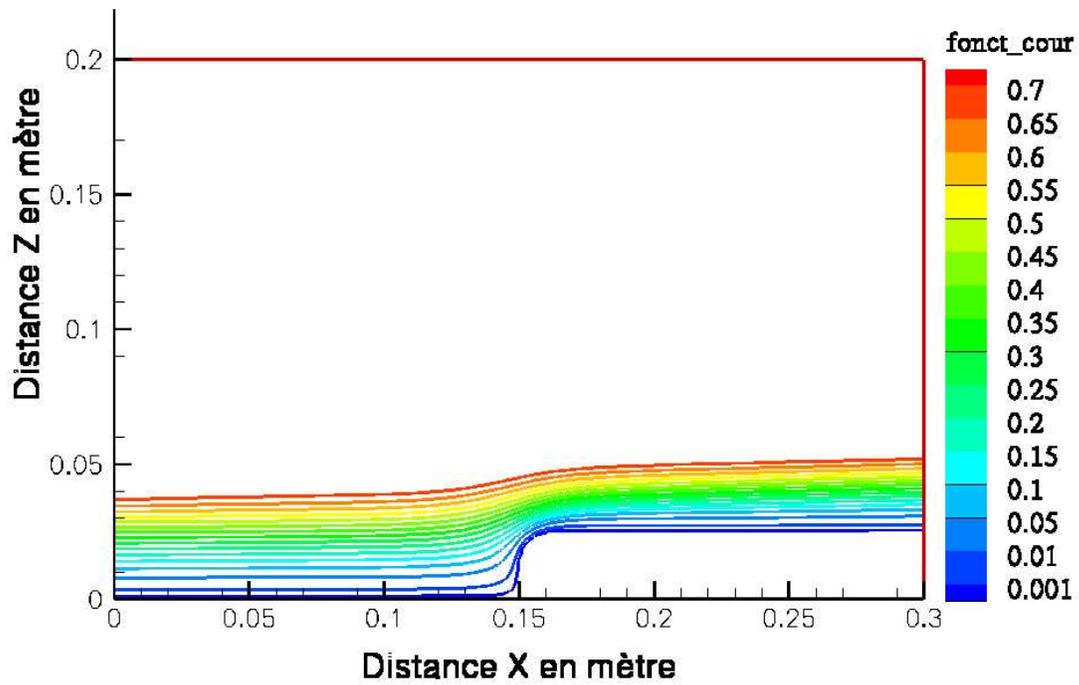


Figure IV.7 : Lignes de courant autour d'un obstacle situé à 15 cm de la section de sortie

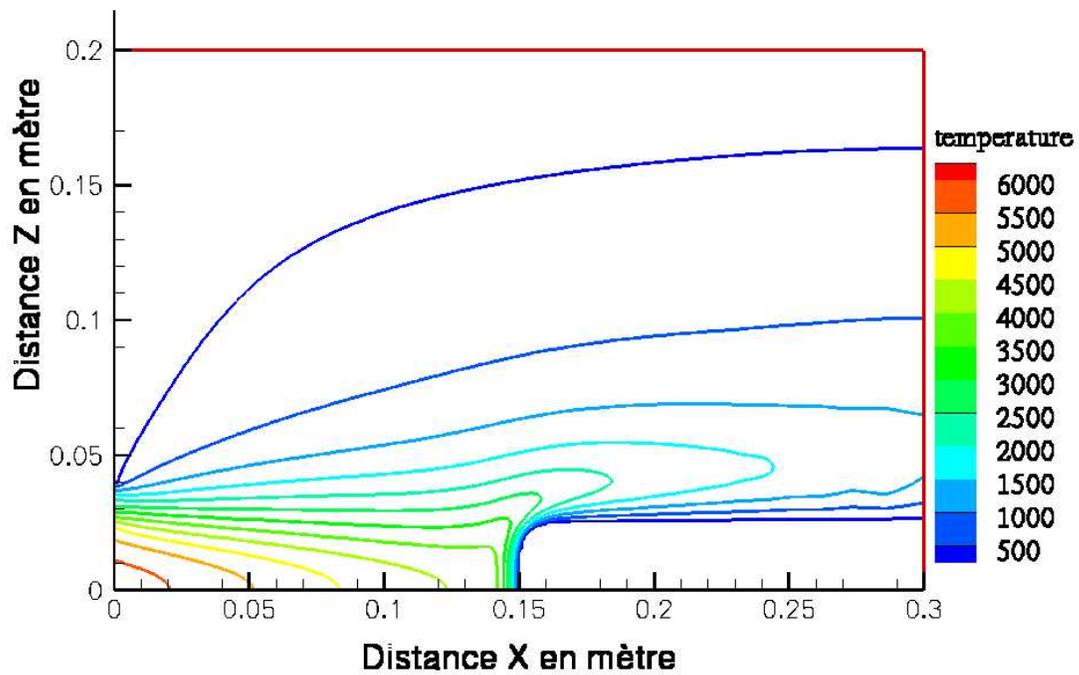


Figure IV.8 : Champ de température (en K) autour d'un obstacle situé à 15 cm de la section de sortie

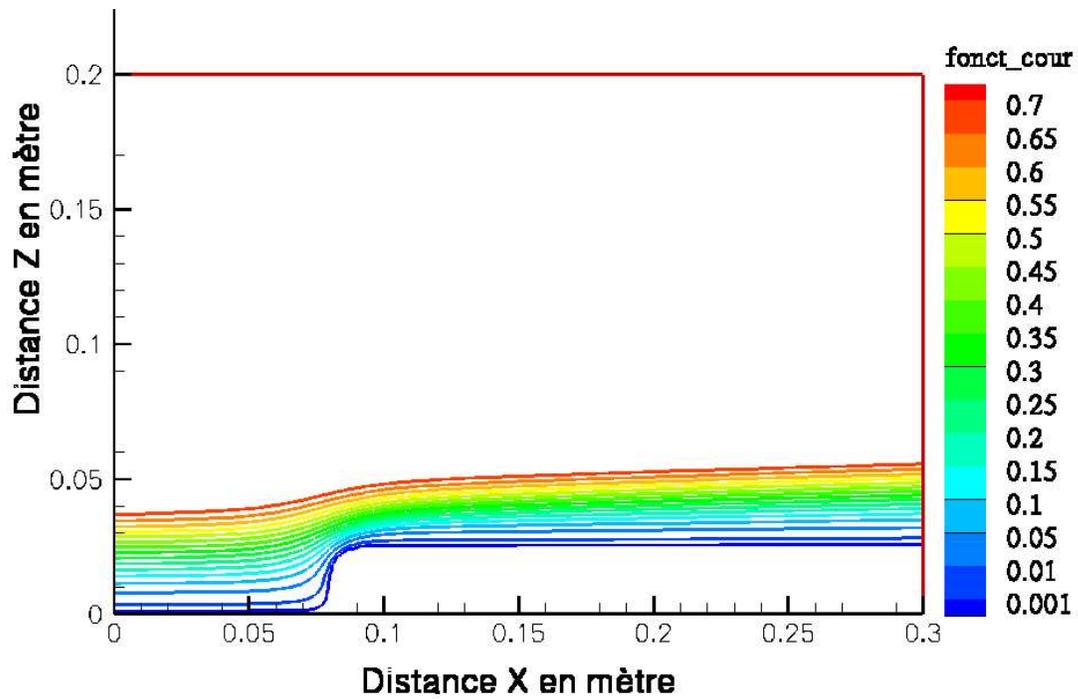


Figure IV.9 : Lignes de courant autour d'un obstacle situé à 8 cm de la section de sortie

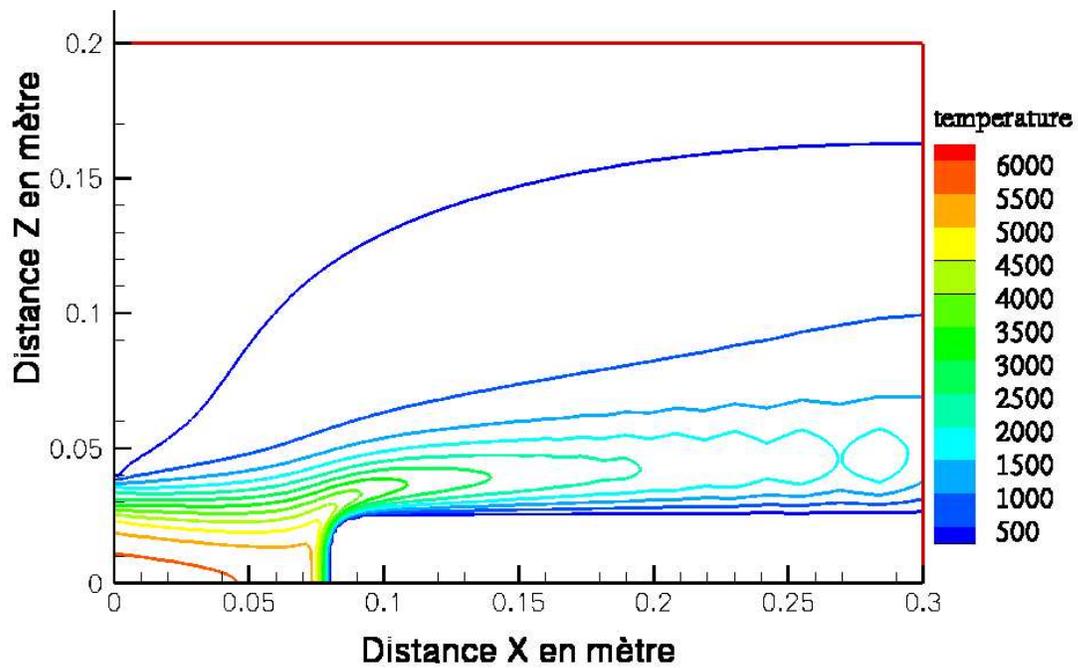


Figure IV.10 : Champ de température (en K) autour d'un obstacle situé à 8 cm de la section de sortie

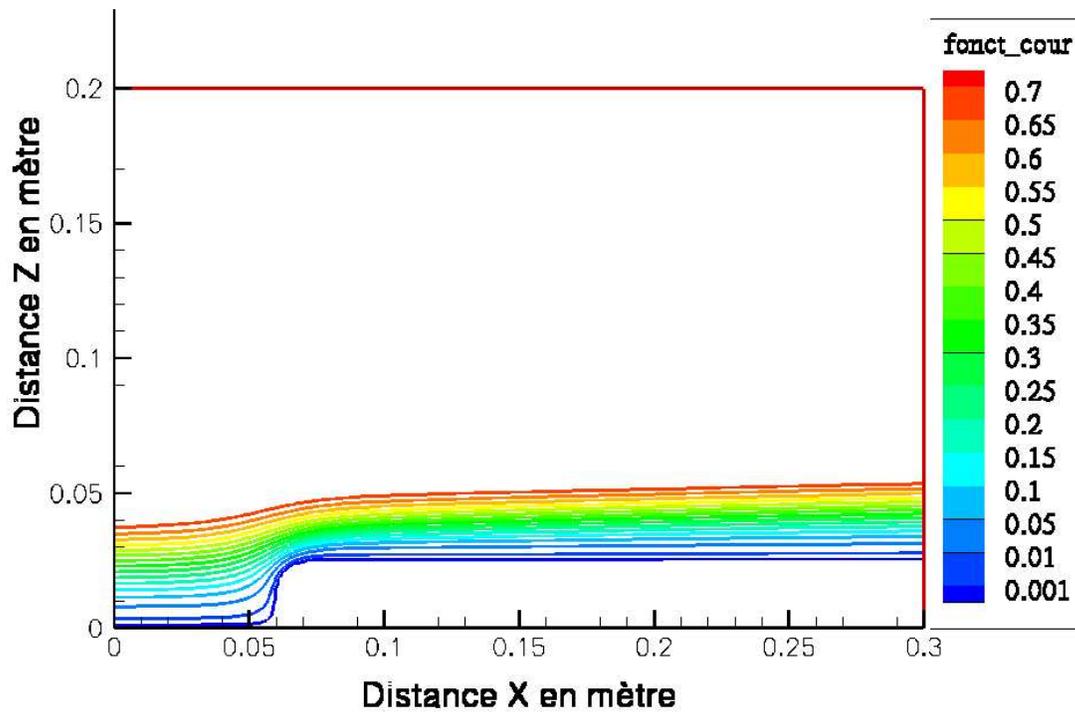


Figure IV.11 : Lignes de courant autour d'un obstacle situé à 6 cm de la section de sortie

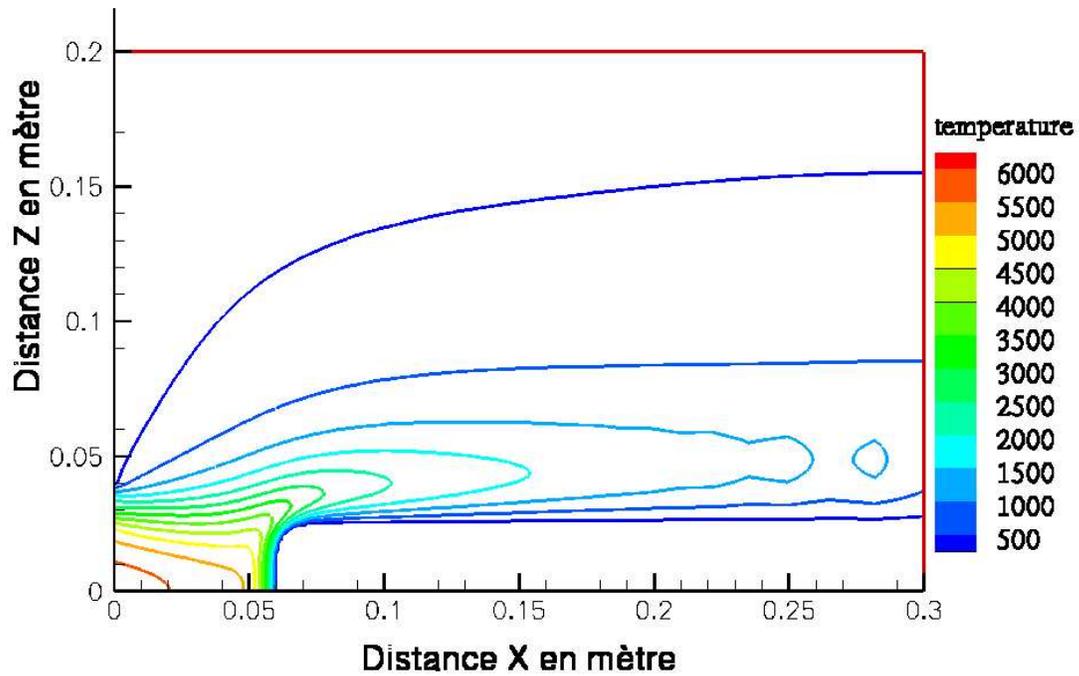


Figure IV.12 : Champ de température (en K) autour d'un obstacle situé à 6 cm de la section de sortie

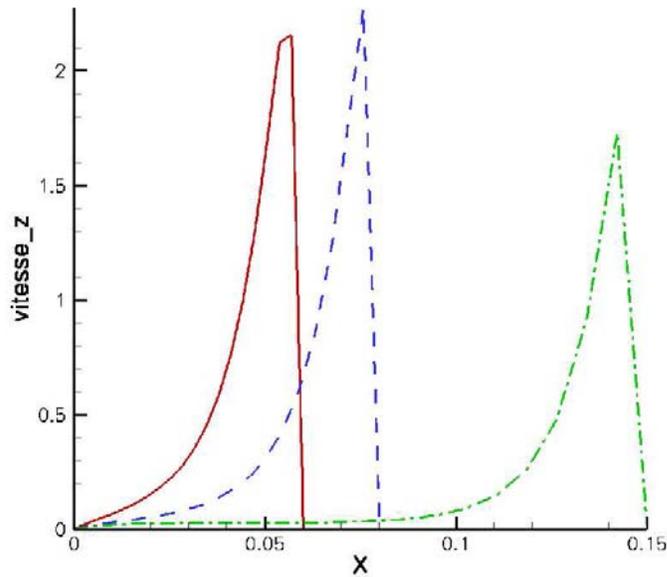


Figure IV.13 : *Evolution de la vitesse radiale pour un point situé juste au dessus de la ligne d'arrêt*

condition d'adhérence. De même, l'observation de l'évolution de la température sur la ligne de point d'arrêt montre une forte décroissance de cette dernière dans un champ proche de l'obstacle, traduisant la présence de la couche limite thermique et l'influence de la température de l'obstacle maintenue à 300K (cf. Figure IV.14). La faible diffusivité du schéma numérique choisi, les faibles coefficients de diffusion concernant notre cas ainsi que la non prise en compte des réactions hétérogènes ont pour résultats des concentrations constantes le long des lignes de courant comme on peut le voir sur les figures IV.15 et IV.16.

Position	60 mm	80 mm	150 mm
δ_V	3.2 mm	4.3 mm	7.9 mm
δ_T	6.4 mm	8.4 mm	8 mm

Tableau IV.2 : *Epaisseur des couches limites thermique et dynamique en fonction de la distance Section de sortie / Obstacle*

La non prise en compte des réactions hétérogènes citées précédemment ainsi que la

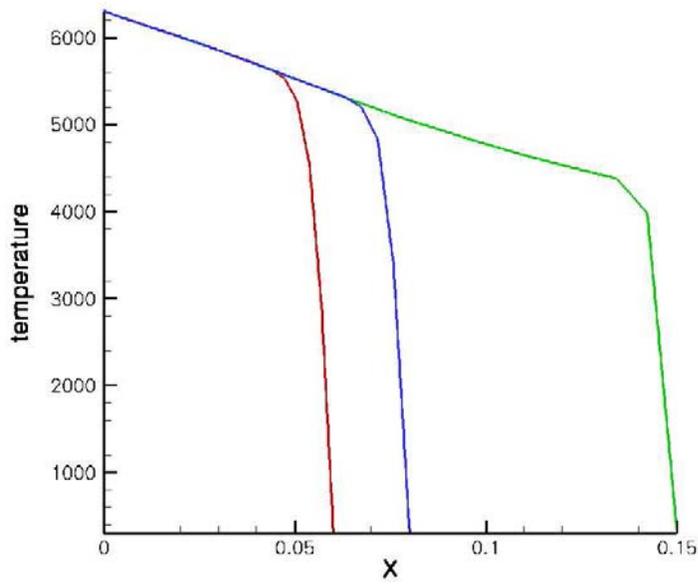


Figure IV.14 : Evolution de la température sur la ligne d'arrêt pour 3 positions de l'obstacle

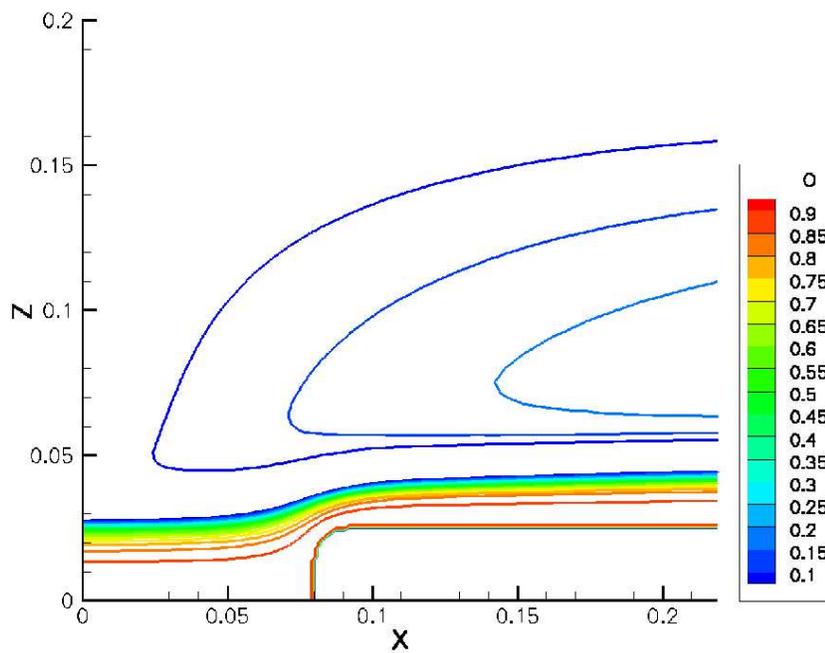


Figure IV.15 : Concentration en oxygène atomique autour d'un obstacle placé à 8cm

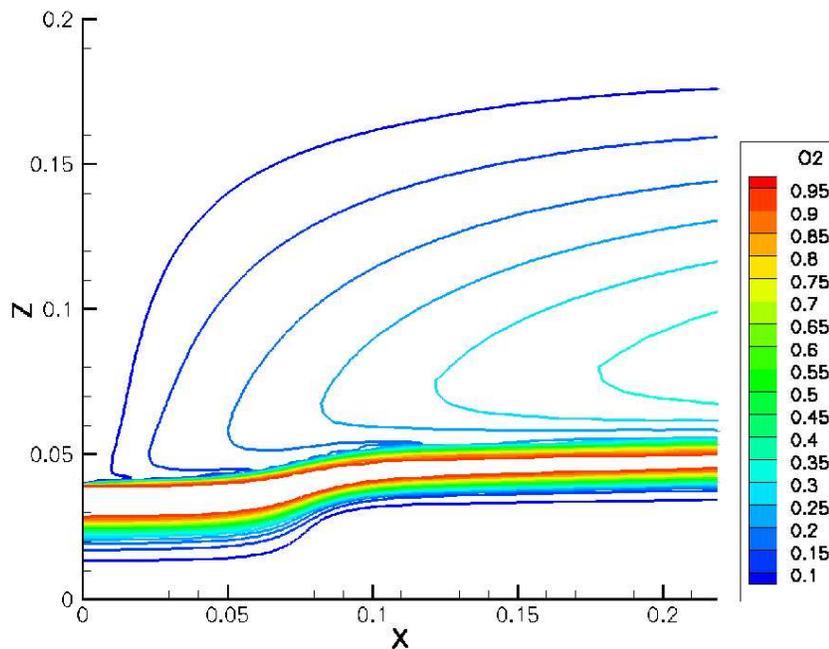


Figure IV.16 : *Concentration en oxygène moléculaire autour d'un obstacle placé à 8cm*

non-réactivité de la paroi participant à cet effet. Nul doute que la prise en compte de ces étapes, qui jouent un rôle important dans la production et la destruction des espèces chimiques introduirait des variations importantes notamment dans la couche limite où existent de forts gradients de température.

IV.5 Conclusion

Bien qu'en l'état, la simulation complète d'un test au sol, avec une prise en compte du non équilibre chimique et des réactions de surface, soit loin d'être atteinte dans cette thèse, les résultats obtenus ont montré la possibilité du code Navier-Stokes AQUILON pour servir de base à l'implémentation de modèle macroscopique de prise en compte de la catalycité et ce afin de s'intéresser au problème que pose la gestion des termes sources associés à ce phénomène.. Les champs de température et de vitesse présentent les mêmes caractéristiques que ceux obtenus par des outils tels que le code de l'IPM ou celui du VKI. Les épaisseurs de couches limites correspondent aux ordres de grandeur que l'on peut trouver dans la littérature. Toutefois une comparaison quantitative est inutile à cause de

l'absence de prise en compte de phénomènes chimiques. Par ailleurs, l'introduction des réactions chimiques dans la phase gazeuse est facilitée par la présence du solveur TWO STEP (bien que cela n'ait pu être réalisé dans le temps imparti de cette thèse), déjà présent dans le code. Enfin, en ce qui concerne les réactions de surface, les différents modèles étudiés dans I peuvent s'adapter au code AQUILON. Il est clair à travers ce chapitre que le code Aquilon permet de représenter l'écoulement lors d'un test au sol en vue de la qualification d'un matériau. Cependant, en l'état actuel des travaux, nous sommes pleinement conscient du chemin qu'il reste à parcourir. L'introduction dans le code de la cinétique chimique de Park en vue d'une future loi pariétale de conservation des espèces semble être la suite logique du travail entrepris. L'introduction d'un modèle de catalycité du type Scott ne semble pas approprié du fait de la non description des étapes de catalyse. En revanche une comparaison entre le modèle de Willey, tout à fait adapté au cas d'un mélange d'atome et de sa molécule associée, et celui de Nasuti serait intéressante d'autant plus si l'ensemble des paramètres microphysiques nécessaire à ce derniers sont disponibles.

Conclusions & Perspectives

Conclusions

La rentrée atmosphérique est un problème complexe mettant en jeu de nombreux domaines scientifiques et qui, à travers les différentes contraintes techniques, a engendré une grande émulation dans le domaine des écoulements hypersoniques et des phénomènes thermo-chimiques.

Comme nous l'avons présenté dans ce mémoire, un seul des aspects de ce problème, la catalycité, représente un problème majeur dont l'intérêt est crucial pour le bon comportement des navettes soumises à des flux de chaleur importants. La difficulté ne réside pas seulement dans la complexité des domaines mis en jeu, mais également dans la difficulté à obtenir des données expérimentales. Les essais en vol sont extrêmement chers et présentent des contraintes techniques importantes, alors que les essais au sol ne permettent que très rarement de reproduire les conditions de vols et la complexité des mesures n'en est pas moindre.

Malgré cela, des moyens d'essais tels que les torches à plasma ou le MESOX, permettent de mener des campagnes expérimentales d'investigation de la catalycité. Ces mesures servent alors à renseigner ou à valider des modèles cinétiques de prise en compte des phénomènes de recombinaisons à la paroi.

L'orientation de notre travail a été résolument de privilégier une meilleure connaissance des phénomènes à l'échelle atomique et moléculaire, les modèles macroscopiques arrivant à un point de blocage.

Dans le premier chapitre, qui présente une brève définition de la catalycité (on pourra se reporter à [Czerniak 1996] pour plus de renseignements), nous nous sommes attardés sur les différents modèles cinétiques qui permettent de prendre en compte ce phénomène et donc de représenter les sources d'énergies supplémentaires. En effet, le phénomène de recombinaison est associé à un dégagement de chaleur, le plus souvent pris comme étant

égal à l'énergie de dissociation de la molécule, A_2 dont on tient compte à travers le taux de disparition des atomes ainsi que le paramètre β , qui traduit la proportion d'énergie allant à la surface. Ces modèles cinétiques sont d'autant plus proches de la réalité, qu'ils reproduisent les processus élémentaires. Cependant, un tel niveau de détails dans la description nécessite un grand nombre de paramètres qui sont autant de potentiomètres à régler. Une autre approche [Halpern 1978] propose de considérer une approche microphysique de ce phénomène et de calculer directement les coefficients γ et β en considérant chacune des étapes du processus. Cela passe par des calculs de dynamique moléculaire afin de déterminer les paramètres nécessaires. Cette approche, reprise par Cacciatore et coll. [Cacciatore 1999], profite de l'explosion des moyens de calculs ainsi que des nouvelles approches théoriques pour offrir un nouveau point de vue. Nous proposons de concilier ces différentes approches, en utilisant les résultats issus de l'étude microphysique, dans un premier temps pour calculer les données nécessaires aux modèles macroscopiques de catalycité puis si possible de calculer directement les paramètres γ et β .

Le développement de nouvelles techniques numériques combiné aux puissances grandissantes des calculateurs permet aujourd'hui d'utiliser des outils d'une grande précision pour l'étude des réactions chimiques. La méthode DFT, dont nous avons rappelé quelques éléments, rend aujourd'hui possible des études microphysiques *ab initio* à l'aide d'outils numériques tel que le logiciel VASP par exemple. L'exploitation de ces résultats et l'utilisation d'une méthode d'interpolation éprouvée (CRP) nous a permis de mener une étude complète des phénomènes de réactions de surface. L'idéal étant de décrire l'ensemble des processus de recombinaisons hétérogènes, il était naturel de commencer par l'étape de peuplement de la surface : l'adsorption. En effet, toute recombinaison passe par cette étape, il est donc nécessaire de comprendre exactement l'évolution du processus, la dissipation de l'énergie, le mouvement des atomes à la surface, avant de s'intéresser à la recombinaison elle-même. D'autre part, de nombreux modèles ont besoin des probabilités d'adsorption des atomes, quantités que l'on peut estimer par ces outils.

La troisième partie de ce mémoire présente l'ensemble des résultats obtenus à travers l'étude microphysique de l'adsorption. Le point le plus important concerne la rapidité de l'échange d'énergie entre l'adsorbat et la surface et soulève des questions quant à la possibilité d'obtenir des réactions de type Langmuir-Hinshelwood sur le système considéré. De plus, cette étude a permis de valider la méthodologie employée et fourni les premiers paramètres nécessaires à l'utilisation du modèle de Halpern et Rosner. La finalité étant de pouvoir fournir les paramètres nécessaires aux modèles macroscopiques de catalycité et si

possible de calculer de manière analytique les coefficients γ et β pour le système considéré. Toutefois avant d'arriver à ce résultat, il est nécessaire de déterminer les interactions entre la surface et la molécule formée ; nous reviendrons sur ce point dans les perspectives de recherche. En ce qui concerne les modèles cinétiques de la catalycité, les résultats obtenus nous permettent de renseigner certains des paramètres nécessaires à leur fonctionnement (énergie d'adsorption, probabilité de collage, nombre de sites disponibles). Bien que le cas d'une surface de cuivre dans un plasma d'oxygène ne soit pas représentatif d'une rentrée réelle, la comparaison des résultats obtenus par l'étude microphysique et ceux donnés par les modèles de prédictions de catalycité peut se révéler intéressante en ce qui concerne la précision de ces derniers et la validation des hypothèses employées.

La dernière partie de ce mémoire contient les travaux effectués afin d'adapter le code AQUILON au problème de catalycité. L'objectif que sous-tend ce travail est d'avoir une meilleure compréhension du phénomène d'échauffement et d'être capable de l'évaluer. Il était donc nécessaire d'intégrer l'ensemble des lois de comportement du fluide au sein d'une simulation qui permet de quantifier les flux de chaleur engendrés. L'adaptation du code AQUILON, pour assurer ce point était un passage obligé afin de servir de base pour une future implémentation d'un modèle de catalycité. S'il faut admettre que nous sommes loin de pouvoir comparer notre simulation avec celles des codes existants, nous avons toutefois montré la possibilité du code à reproduire ces phénomènes complexes. Par ailleurs, il convient aussi de rappeler que la présence d'un module de chimie au sein de ce code devrait faciliter les futurs travaux sur ce sujet. Le choix du modèle cinétique de prise en compte de la catalycité dépend du but recherché. L'obtention de résultats peut être rapide en prenant un modèle relativement simple qui permettrait d'obtenir quelques points de comparaison. En revanche, pour utiliser l'ensemble des paramètres et avoir une description plus détaillée du phénomène, il faudra s'orienter vers un modèle de type Nasuti.

Enfin s'il faut reconnaître que l'introduction d'un modèle de catalycité dans le code Aquilon qui était un des objectifs du travail, n'est pas atteinte, c'est en grande partie car la priorité a clairement été donnée, en totale concertation entre les partenaires industriels et académiques, à la compréhension du phénomène à l'échelle atomique et à l'étude du transfert d'énergie microscopique car cela est apparu comme l'étape incontournable et la plus originale.

Perspectives

Cette thèse de Mécanique, dont l'orientation physico-chimique est évidente sera poursuivie par un autre travail dont l'approche est encore plus axée sur la chimie des surfaces et les aspects de dynamique moléculaire. Cette partie de l'étude de la catalycité étant peu développée, quelques possibilités nous semblent intéressantes à étudier. Les calculs réalisés ouvrent la voie à la construction d'une surface d'énergie potentielle O₂/Cu. Cette surface permettra d'analyser sur le plan microphysique les différentes réactions ayant lieu sur la surface. L'objectif de cette analyse microphysique, étant bien sûr, de fournir les paramètres microphysiques qui alimentent les modèles cinétiques macro-physiques. Par ailleurs, cette perspective permettrait d'obtenir les derniers paramètres nécessaires au calcul des paramètres γ et β selon le modèle de Halpern & Rosner.

Cette étude complexe a déjà débuté au sein du LPCM. Cependant une description complète des interactions molécule/surface (problème 6D) nécessiterait beaucoup de temps d'où l'idée d'utiliser une surface construite à partir des résultats obtenus par ces travaux et de quelques calculs supplémentaires concernant O₂/Cu. Cette surface LEPS (du nom des auteurs London Eyring Polanyi et Sato) permet de rendre compte d'une interaction à 3 corps (2 atomes d'O et la surface) à partir d'ingrédients de paire c'est-à-dire les potentiels d'interaction O/Cu et le potentiel de la molécule diatomique O₂. La LEPS est une forme analytique de potentiel qui comprend des paramètres ajustables (paramètres de Sato) qui permettent d'ajuster la hauteur et la position de la barrière de dissociation de O₂ près de la surface. Ainsi, à partir des calculs réalisés dans cette étude et de quelques calculs moléculaires (calculs le long du chemin de dissociation de O₂ lorsque la molécule est en position top, bridge et hole), on peut obtenir une surface complète 6D à moindre frais! L'idée sera ensuite de tester si cette version « simple » du potentiel est suffisante pour le calcul des paramètres dynamiques. Parallèlement à cela, il existe des expérimentations permettant de projeter un jet atomique sur des surfaces parfaitement propres. L'intérêt des comparaisons expérimentation/calcul n'étant plus à démontrer, une collaboration avec une équipe réalisant de telles expériences serait bénéfique. Le système O₂/Cu n'étant pas encore totalement défini, ce travail pourrait se faire en utilisant la surface N₂/W déjà étudié au sein du LPCM. Dans un futur plus lointain, l'étude de la surface de cuivre oxydée (bien plus probable et plus proche des conditions réelles de test) pourrait être la première étape conduisant à l'étude de matériaux réels de protection thermique. L'utilisation des paramètres obtenus par les études microphysiques, permettrait alors de

renseigner les modèles cinétiques de recombinaisons hétérogènes utilisés comme condition limite dans les codes de dynamique des fluides. De plus, ces études permettraient de calculer les coefficients γ et β à l'aide des relations établies par Halpern et Rosner, faisant de ces coefficients les données d'un problème et non plus les inconnues. D'autre part, une description complète des processus permettrait d'évaluer les quantités d'énergie échangées avec la surface et ce, à chaque étape de la recombinaison. Enfin, la description complète des réactions de recombinaison permettrait d'apporter un oeil critique sur les hypothèses régissant la construction des modèles cinétiques.

L'introduction d'un de ces modèles dans le code de calcul de dynamique des fluides, est bien sûr l'étape clef qu'il reste à accomplir. Evidemment, il faut coupler cette cinétique de surface à celle existant dans le gaz et dont les paramètres ont été présentés dans ce mémoire. L'évolution de la concentration des espèces est un point crucial dans l'évaluation du surplus de chaleur généré dans le champ proche du bouclier ; les taux de production et de destruction des espèces permettant de construire le terme source énergétique supplémentaire à introduire dans la résolution de l'équation de l'énergie. La préparation des outils de simulation macroscopique effectuée dans cette thèse, est une base pour l'implémentation et le développement de nouveaux modèles macroscopiques.

Annexe A

Fichier de données pour VASP

A.1 Fichier de position des atomes du slab et de l'atome d'oxygène: POSCAR

```
Cu(Slab) [100]
2.56892          <- Paramètre d
  2.0  0.0  0.0    <- Facteur de translation suivant X
  0.0  2.0  0.0    <- Facteur de translation suivant Y
  0.0  0.0 10.0    <- Facteur de translation suivant Z
12 1            <- Nombre d'atomes dans le slab, Nombre d'adsorbats
cartesian
0.0  0.0  0.6837505 <- Positions des atomes du slab
1.0  0.0  0.6837505
1.0  1.0  0.6837505
0.0  1.0  0.6837505
0.5  0.5  0.0
1.5  0.5  0.0
1.5  1.5  0.0
0.5  1.5  0.0
0.0  0.0 -0.6837505
1.0  0.0 -0.6837505
1.0  1.0 -0.6837505
0.0  1.0 -0.6837505
0.5  0.5 1.08901795 <- Position de l'adsorbat
```

```
cartesian
0.0 0.0 0.0      <- Variation de position des atomes du slab
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 0.0
0.0 0.0 -0.1    <- Variation de position de l'adsorbat
```

A.2 Fichier des données du calcul: INCAR

```
SYSTEM =Cu(100) slab + 0 NSP

LREAL = Auto

Electronic minimization
IALGO = 48
GGA = 91

DOS related values
ISMEAR = 1; SIGMA= 0.2
PREC = High
IBRION = 0
POTIM = 1
SMASS = -2

NSW=21
```

A.3 Fichier des points spéciaux: KPOINTS

```
Monkhorst Pack
```

```
0
```

```
Monkhorst Pack
```

```
8 8 1
```

```
0 0 0
```

A.4 Pseudopotentiel: POTCAR

Ces fichiers sont volumineux, par conséquent ils ne sont pas reproduits ici. Toutefois il faut intégrer les deux pseudopotentiels du Cu et de O dans un fichier POTCAR. Ci-dessous, nous présentons le début du fichier de pseudopotentiel pour le Cuivre.

```
PAW_GGA Cu 05Jan2001
```

```
11.0000000000000000
```

```
parameters from PSCTR are:
```

```
VRHFIN =Cu: d10 p1
```

```
LEXCH = 91
```

```
EATOM = 1393.0707 eV, 102.3878 Ry
```

```
TITEL = PAW_GGA Cu 05Jan2001
```

```
LULTRA = F use ultrasoft PP ?
```

```
IUNSCR = 1 unscreen: 0-lin 1-nonlin 2-no
```

```
RPACOR = 2.000 partial core radius
```

```
POMASS = 63.546; ZVAL = 11.000 mass and valenz
```

```
RCORE = 2.300 outmost cutoff radius
```

```
RWIGS = 2.480; RWIGS = 1.312 wigner-seitz radius (au A)
```

```
ENMAX = 273.246; ENMIN = 204.934 eV
```

```
RCLOC = 1.712 cutoff for local pot
```

```
LCOR = T correct aug charges
```

```
LPAW = T paw PP
```

```
EAUG = 516.456
```

```
DEXC = -.002
```

```
RMAX = 2.789 core radius for proj-oper
```

```
RAUG = 1.300 factor for augmentation sphere
```

```
RDEP = 2.302 core radius for depl-charge
```

QCUT = -4.481; QGAM = 8.963 optimization parameters

Annexe B

Fichier de données pour DynaCuO

Le fichier de données de DynaCuO récapitule l'ensemble des données précalculées ainsi que les paramètres numériques de résolution.

```
2.56892d0    <-- distance d'équilibre entre atomes de surface 1ers voisins
90.0         <-- angle forme par vecteurs de reseau de la surface
4           <-- taille de supercellule en X
4           <-- taille de supercellule en Y
4           <-- nombre de couches atomiques de surface
+300.d0      <-- temperature de surface (si <0, surface gel?)
16.d0       <-- masse de l'adsorbat (g/mol)
63.55d0     <-- masse atomique / atome de surface (g/mol)
1.6d13      <-- constante de force de la surface (s-1)
0           <-- iGLO=0 -> GLO off / iGLO=1 -> GLO on
315.d0      <-- temperature de Debye de surf (cf Ashcroft & Mermin, ch23)
1.d-3       <-- pas de temps (ps) d'équilibration de la surface
10000       <-- nbe de pas d'équilibration de la surface
1000000     <-- nbe max de points par traj
1.d-4       <-- pas de temps de la dynamique de traj (ps)
5.d0        <-- temps max par traj (ps)
2           <-- Ioutput (=0 pour les stats seules, =1 pour Etot, =2 pour deltaE et Tsurf)
```


Annexe C

Fichier de données pour *Aquilon*

```

*****
*****

*           Jet 2D axisymetrique

*****
*****

=====
===== GEOMETRIE =====
=====

-----
-           DEFINITION DU TYPE DE MAILLAGE
-----

CALCUL 2D  AXISYM

-----
-           DIMENSIONS DU DOMAINE PHYSIQUE
-----

DIM_MIN    0.0D0    0.0D0
DIM_MAX    0.3D0    0.2D0

-----
-           GRILLE
-----

MAILLAGE   70  70

```

GRILLE EXPO2 NB_DOMX 2 NB_DOMZ 2
XDEB 0.0 XFIN 0.08 NB_MAIL 30 TYPE 1 TAILLE_MAIL 1.D-3
XDEB 0.08 XFIN 0.3 NB_MAIL 40 TYPE 4 TAILLE_MAIL 1.D-3
ZDEB 0.0 ZFIN 0.04 NB_MAIL 40 TYPE 0 TAILLE_MAIL 1.D-3
ZDEB 0.04 ZFIN 0.2 NB_MAIL 30 TYPE 4 TAILLE_MAIL 1.D-3

=====
===== EQUATIONS =====
=====

- EQUATIONS RESOLUES

NAVIER OUI
ENERGIE OUI
TRANSPORT OUI

ESPECE 0
ESPECE 02

COEFF_DIFFUSION 0 PLASMA 1.D-4
COEFF_DIFFUSION 02 PLASMA 1.D-4

- TERMES DES EQUATIONS

GRAVITE STANDARD 0.000

- FLUIDE

FLUIDE PLASMA

- LOI d'ETAT

LOI_ETAT GAZ_PARFAIT

- CONDITIONS AUX LIMITES

LIMITE VITESSE GAUCHE PAROI

LIMITE VITESSE DROITE NEUMAN
LIMITE VITESSE SUP PAROI
-LIMITE VITESSE SUP LIBRE2 MIN 0.18D0 MAX 0.2D0
LIMITE VITESSE INF SYMETRIE

LIMITE TEMPERATURE GAUCHE CONSTANTE 300.D0
LIMITE TEMPERATURE DROITE NEUMAN
LIMITE TEMPERATURE SUP CONSTANTE 300.D0
LIMITE TEMPERATURE INF NEUMAN

LIMITE O GAUCHE CONSTANTE 0.D0
LIMITE O DROITE NEUMAN
LIMITE O INF NEUMAN
LIMITE O SUP PAROI

LIMITE O2 GAUCHE CONSTANTE 0.D0
LIMITE O2 DROITE NEUMAN
LIMITE O2 INF NEUMAN
LIMITE O2 SUP PAROI

- IMPOSITION

INITIALISE PRESSION DOMAINE VAL 10132.5D0
INITIALISE TEMPERATURE DOMAINE VAL 300.D0

- OBSTACLE

OBSTACLE PLEXI RECTANGLE PT1 0.08D0 0.D0 PT2 0.091D0 0.014D0
OBSTACLE PLEXI CERCLE CENTRE 0.091 0.014 RAYON 0.011
OBSTACLE PLEXI RECTANGLE PT1 0.091D0 0.D0 PT2 0.3D0 0.025D0

IMPOSITION TEMPERATURE RECTANGLE PT1 0.08D0 0.D0 PT2 0.091D0 0.014D0 VAL 300.D0
IMPOSITION TEMPERATURE RECTANGLE PT1 0.091D0 0.D0 PT2 0.3D0 0.025D0 VAL 300.D0
IMPOSITION TEMPERATURE CERCLE CENTRE 0.091 0.014 RAYON 0.011 VAL 300.D0

=====
===== PARAMETRES NUMERIQUES =====
=====

```
-                                     PARAMETRES TEMPORELS
-----
ITERATION  TEMPS      20000
-----

-                                     PARAMETRES NAVIER-STOKES
-----
PAS_DE_TEMPS  NAVIER    1.D-4

METHODE  NAVIER      LAGRANGIEN
ITERATION LAGRANGIEN  2
SCHEMA  NAVIER      CENTRE
ITERATION  BICG  NAVIER      200

RESIDU          NAVIER      1.D-16
-----

-                                     PARAMETRES ENERGIE
-----
PAS_DE_TEMPS  ENERGIE    1.D-2

SCHEMA          ENERGIE      CENTRE
SOLVEUR         ENERGIE      MASTER
PRECONDITIONNEMENT  ENERGIE      MILU
ITERATION  BICG  ENERGIE      200
RESIDU          ENERGIE      1.D-16
-----

-                                     PARAMETRES TRANSPORT
-----

PAS_DE_TEMPS  TRANSPORT  1.D-4

SOLVEUR  TRANSPORT  MASTER
SCHEMA   TRANSPORT  TVD

=====
===== UTILITAIRES =====
=====
-----
```

- TESTS D'ARRETS

TEST_ARRET OUI FREQUENCE 10
ARRET_PREC_VAR 9
ARRET VITESSE
ARRET TRANSPORT
ARRET DIVERGENCE
ARRET TEMPERATURE

- IMPRESSIONS

IMPRESSION TECPLOT
IMPRESSION AQUILON
IMPRESSION INITIALE
IMPRIME VITESSE 50
IMPRIME PRESSION 50
IMPRIME DIVERGENCE 50
IMPRIME TEMPERATURE 50
IMPRIME MASSE 50
IMPRIME CAPACITE 50
IMPRIME MASSE_DYN 50
IMPRIME VISCOSITE 50
IMPRIME PERMEABILITE 50
IMPRIME FCT_COUR 50
IMPRIME CONDUCTIVITE 50
IMPRIME TRANSPORT 50

Annexe D

Détermination des profils de concentration

Soit la réaction:



avec $A = O$ ou O_2 qui peut se mettre sous la forme:

$$\sum_i \nu'_i A_i \rightleftharpoons \sum_i \nu''_i A_i \quad (D.2)$$

On peut alors écrire:

$$\frac{dn_i}{dt} = (\nu''_i - \nu'_i) \times \left[k_{fj} \prod_j n_j^{\nu'_j} - k_{rj} \prod_j n_j^{\nu''_j} \right] \quad (D.3)$$

Si cette équation est écrite pour notre cas, en considérant l'espèce O_2 , on obtient:

$$\frac{dn_{O_2}}{dt} = -(k_{f_{O_2}} n_{O_2} n_A - k_{r_{O_2}} n_O^2 n_A^2) \quad (D.4)$$

En transformant cette expression, en considérant des fractions molaires, elle s'écrit alors:

$$\frac{dX_{O_2}}{dt} = -X_A (k_{f_{O_2}} X_{O_2} N_A - k_{r_{O_2}} X_O^2 N_A^2) \quad (D.5)$$

où: $X_i = n_i/N_A$.

Attention: jusqu'à présent les constantes de vitesse étaient exprimées en $[\frac{cm^3}{s}]$ pour les

réactions directes. Pour les exprimer en moles, il faut utiliser la relation: $K_{f_{O_2}} = k_{f_{O_2}} \cdot N_A$. En utilisant cette notation, il vient:

$$\frac{dX_{O_2}}{dt} = -K_{r_{O_2}} X_A \left(\frac{K_{f_{O_2}}}{K_{r_{O_2}}} X_{O_2} - X_O^2 \right) \quad (D.6)$$

On pose alors: $\frac{K_{f_{O_2}}}{K_{r_{O_2}}} = K_{e_{O_2}}$.

Passons maintenant en concentration massique: $X_i = \frac{C_i \cdot \rho}{m_i}$. L'équation D.6 devient:

$$\rho \frac{dC_{O_2}}{dt} = -K_{r_{O_2}} \frac{C_A m_{O_2}}{m_A} \frac{\rho^3}{m_O^2} \left(K_{e_{O_2}} \frac{m_O^2}{m_{O_2} \rho} C_{O_2} - C_O^2 \right) \quad (D.7)$$

Dans notre étude, A peut être soit O, soit O_2 , il vient alors:

$$\rho \frac{dC_{O_2}}{dt} = \frac{m_{O_2}}{m_O^2} \rho^3 \left(K_{e_{O_2}} \frac{m_O^2}{m_{O_2} \rho} C_{O_2} - C_O^2 \right) \left(K_{R_{O_2 O_2}} \frac{C_{O_2}}{m_{O_2}} + K_{R_{O_2 O}} \frac{C_O}{m_O} \right) \quad (D.8)$$

Puisque nous considérons un mélange binaire, nous pouvons écrire: $C_{O_2} + C_O = 1$ L'équation d'état peut alors s'écrire sous la forme:

$$P = \frac{R}{2m_O} (1 + C_O) \rho T \quad (D.9)$$

Si on se place à l'équilibre, il n'y a pas de variation de concentration. Par conséquent $\frac{dC_{O_2}}{dt} = 0$. En remplaçant ρ dans D.7, il vient:

$$K_e \frac{m_O}{2\rho} C_{O_2} - C_O^2 = K_e \frac{m_O}{2} \frac{R}{2m_O} (1 + C_O) \frac{T}{P} C_{O_2} - C_O^2 \quad (D.10)$$

Et donc à l'équilibre, on peut écrire:

$$C_O^2 = \frac{1}{\frac{4P}{K_e R T} + 1} \quad (D.11)$$

avec $K_e = 1200 \cdot T^{0.5} e^{-59400/T}$

Annexe E

Influence des intégrales de collisions

Les formules de calculs de propriétés de transport de Sokolova [Sokolova 1998] et Capitelli [Capitelli 1998] font appel aux intégrales de collisions. Nous avons comparés les résultats obtenus pour la formule de Sokolova en utilisant deux jeux d'intégrales de collision, celle fournie dans [Sokolova 1998] et celle de [Fertig 1998].

Approximation de l'intégrale de collision pour O (Sokolova):

$$\Omega_{OO}^{2,2} = (3.065/\alpha^2)\xi^{2.0502}e^{-0.00542\xi} \quad (\text{E.1})$$

avec

$$\xi = \ln\left(11604\frac{A}{T}\right) \quad (\text{E.2})$$

où $A = 1004.7$, et $\alpha = 3.79$.

Approximation de l'intégrale de collision pour O_2 (Sokolova):

$$\Omega_{O_2O_2}^{2,2} = 31.65x^{-0.145}e^{-0.01557x} \quad (\text{E.3})$$

avec $x = \frac{T}{1000}$

Intégrale de collisions d'après Fertig [Fertig 1998]:

$$\Omega_{ij}^{l,s} = 10^{-20}e^{A_{\Omega_{ij}^{l,s}}(\ln T)^4 + B_{\Omega_{ij}^{l,s}}(\ln T)^3 + C_{\Omega_{ij}^{l,s}}(\ln T)^2 + D_{\Omega_{ij}^{l,s}}(\ln T) + E_{\Omega_{ij}^{l,s}}} \quad (\text{E.4})$$

avec

$\Omega_{OO}^{2,2}$	A	B	C	D	E
	-0.000024	-0.003568	0.08813	-0.9405	6.576

Tableau E.1 : Coefficients pour $\Omega_{OO}^{2,2}$

$\Omega_{O_2O_2}^{2,2}$	A	B	C	D	E
	0.003417	-0.1248	1.648	-9.521	23.91

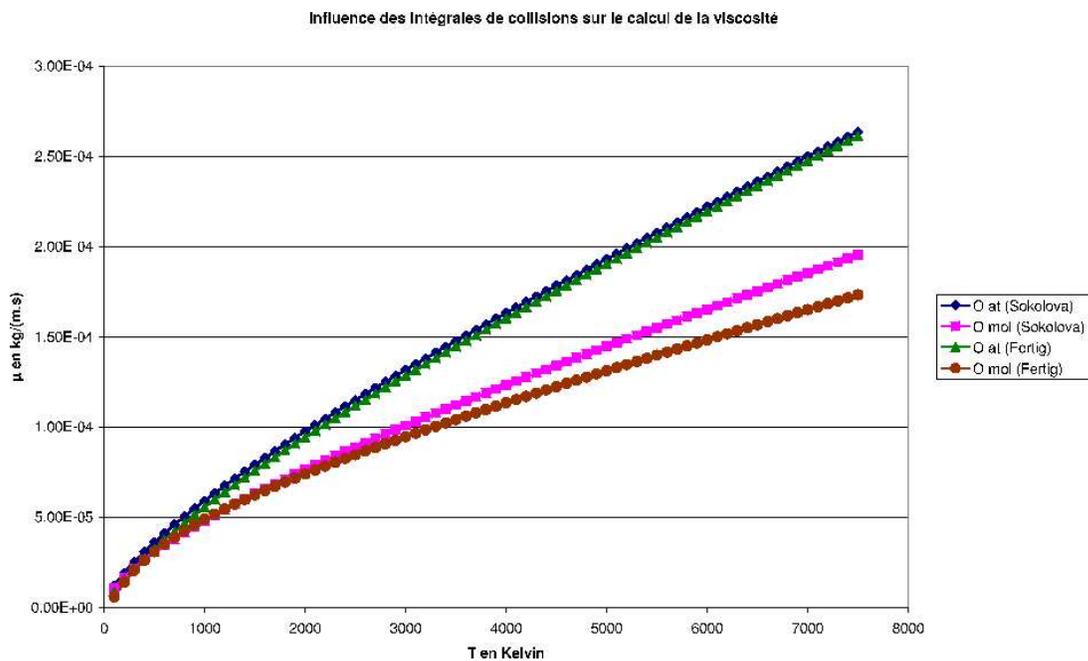
Tableau E.2 : Coefficients pour $\Omega_{O_2O_2}^{2,2}$ 

Figure E.1 : Influence des intégrales de collisions sur le calcul de la viscosité

Annexe F

Définition des constantes

F.1 Tables de Balakrishnan

Ces tables donnent les coefficients polynomiaux de chaque espèce nécessaire pour le calcul du C_P et de l'enthalpie.

	O_2	O	N_2	N	NO
a_1	3.267	2.6428	3.1537	2.4957	3.2374
a_2	$1.1324 \cdot 10^{-03}$	$-1.7596 \cdot 10^{-04}$	$9.9452 \cdot 10^{-04}$	$2.3583 \cdot 10^{-05}$	$1.0949 \cdot 10^{-03}$
a_3	$-2.7934 \cdot 10^{-07}$	$6.0750 \cdot 10^{-08}$	$-2.4649 \cdot 10^{-07}$	$-2.3125 \cdot 10^{-08}$	$-3.0406 \cdot 10^{-07}$
a_4	$2.5253 \cdot 10^{-11}$	$5.2372 \cdot 10^{-12}$	$2.0863 \cdot 10^{-11}$	$6.3101 \cdot 10^{-12}$	$2.7880 \cdot 10^{11}$
a_5	$2.0093 \cdot 10^{-17}$	$-5.0993 \cdot 10^{-18}$	$-3.2876 \cdot 10^{-18}$	$1.7852 \cdot 10^{-19}$	$5.8089 \cdot 10^{-18}$
a_6	$-1.0243 \cdot 10^{03}$	$2.9215 \cdot 10^{04}$	$-9.8236 \cdot 10^{02}$	$5.6165 \cdot 10^{04}$	$9.8555 \cdot 10^{03}$

Tableau F.1 : Coefficients pour des températures comprises entre 300 et 5000K

	O_2	O	N_2	N	NO
a_1	2.2893	2.3584	7.7777	1.3388	5.7368
a_2	$6.7967 \cdot 10^{-04}$	$8.8833 \cdot 10^{-05}$	$-1.1912 \cdot 10^{-03}$	$4.2074 \cdot 10^{-04}$	$-4.6021 \cdot 10^{-04}$
a_3	$-2.3506 \cdot 10^{-08}$	$-9.4390 \cdot 10^{-09}$	$1.2541 \cdot 10^{-07}$	$-2.9324 \cdot 10^{-08}$	$5.2992 \cdot 10^{-08}$
a_4	$1.1871 \cdot 10^{-13}$	$4.5843 \cdot 10^{-13}$	$-3.0949 \cdot 10^{-12}$	$9.1878 \cdot 10^{-13}$	$-1.2892 \cdot 10^{12}$
a_5	$-5.3044 \cdot 10^{-20}$	$1.7023 \cdot 10^{-20}$	$-2.1690 \cdot 10^{-20}$	$4.3496 \cdot 10^{-20}$	$-1.3044 \cdot 10^{-20}$
a_6	$2.8033 \cdot 10^{03}$	$2.9356 \cdot 10^{04}$	$-8.5376 \cdot 10^{03}$	$5.8083 \cdot 10^{04}$	$6.4811 \cdot 10^{03}$

Tableau F.2 : Coefficients pour des températures comprises entre 5000 et 25000K

F.2 Coefficients pour la loi de Blottner

Esp $i_{\frac{1}{2}}$ es	A_I	B_I	C_I
O_2	0.0449290	-0.0826158	-9.2019475
O	0.0203144	0.4294404	-11.6031403
N_2	0.0268142	0.3177838	-11.3155513
N	0.0115572	0.6031679	-12.4327495
NO	0.0436378	-0.0335511	-9.5767430

Tableau F.3 : Coefficients pour le calcul de la viscosité des espèces

F.3 Constantes pour les cinétiques chimiques

Coefficients intervenant dans le calcul de la constante d'équilibre

réaction	A_1	A_2	A_3	A_4	A_5
$O_2 \rightleftharpoons O + O$	1.335	-4.127	-0.616	0.093	-0.005

Tableau F.4 : *Coefficients pour le calcul de constante d'équilibre*

Constantes pour les réactions directes pour le modèle de Park:

réaction	M	A	B	Θ
$O_2 \rightleftharpoons O + O$	O	$8.250 \cdot 10^{13}$	-1.000	59500
	O_2	$2.750 \cdot 10^{13}$	-1.000	59500

Tableau F.5 : *Coefficients pour le calcul des vitesses de réaction directe*

Bibliographie

- [Angot 1989] P. ANGOT. *Contribution à l'étude des transferts thermiques dans les systèmes complexes. Application aux composants électroniques*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 1989.
- [Ashcroft 1976] N.W ASHCROFT & N.D. MERMIN. *Solid State Physics*. International Edition, 1976.
- [Baerends 1997] E. BAERENDS, V. BRANCHADELL & M. SODUPE. *Atomic Reference Energies for DFT calculations*. Chem. Phys. Lett., vol. 265, 1997.
- [Balat-Pichelin 2001] M. BALAT-PICHELIN, J-M. BADIE & R. BERJOAN. *Determination of the recombination coefficient γ_0 at High temperature with surface characterization by S.E.M and X.P.S*. Arcachon, 26-29 March 2001. 2nd International Symposium on Atmospheric Reentry Vehicles and Systems.
- [Balat-Pichelin 2003] M. BALAT-PICHELIN, J.M. BADIE, R. BERJOAN & P. BOUBERT. *Recombination coefficient of atomic oxygen on ceramic materials under earth re-entry conditions by optical emission spectroscopy*. Chemical Physics, vol. 291, p. 181–194, 2003.
- [Balat 1999] M.J.H. BALAT, M. CZERNIAK & J.M. BADIE. *Ceramics catalysis evaluation at High Temperature using thermal and chemical approaches*. Journal of Spacecraft and Rockets, vol. 36, n° 2, p. 273–279, 1999.

- [Balat 2001] M. BALAT & F. DUQUEROIE. *Heat transfer modeling at high temperature for the evaluation of atomic oxygen recombination energy on ceramic materials*. International Journal of Thermal Sciences, vol. 40, p. 279–287, 2001.
- [Bedra 2005] L. BEDRA & M. BALAT. *Comparative modeling study and experimental results of atomic oxygen recombination on silica-based surfaces at high temperature*. Aerospace Science and Technology, vol. 9, p. 318–328, 2005.
- [Beeman 1976] D. BEEMAN. *Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations*. J. Comput. Phys., vol. 20, page 130, 1976.
- [Blottner 1970] F.G. BLOTTNER, M. JOHNSON & M. ELLIS. *Chemically reacting viscous flow program for multicomponent gas mixture*. Technical report Sc-RR-70-754 Sandia Laboratories, 1970.
- [Busnengo 2000] H.F. BUSNENGO, A. SALIN & W. DONG. *Representation of the 6D potential energy surface for a diatomic molecule near a solid surface*. J. Chem. Phys., vol. 112, p. 7641–7651, 2000.
- [Cacciatore 1999] M. CACCIATORE, M. RUTIGLIANO & G.D. BILLING. *Eley-Rideal and Langmuir Hinshelwood Recombination Coefficients for Oxygen on Silica Surface*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, vol. 13, n° 2, 1999.
- [Canton-Desmeuzes 2005] C. CANTON-DESMEUZES, J. COUZI, O. FRAYSSINET & S. GOYHENECHÉ. *Behavior of two catalycity models on surfaces presenting material discontinuities*. Arcachon, 21-23 March 2005. 4th International Symposium on Atmospheric Reentry Vehicles and Systems.
- [Capitelli 1998] M. CAPITELLI, C. GORSE, S. LONGO & D. GIORDANO. *Transport properties of high temperature air species*. Numeéro 98-2936 in AIAA paper, Albuquerque, NM, 15-18 June 1998. 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics & Heat Transfer Conference.

- [Chorin 1967] A.J. CHORIN. *A numerical method for solving incompressible viscous flow problems*. J. Comput. Phys., vol. 2, p. 12–26, 1967.
- [Chorin 1968] A.J. CHORIN. *Numerical simulation of the Navier-Stokes equations*. Math. Comp., vol. 22, p. 745–762, 1968.
- [Cohen 1995] C. COHEN, A. L’HOIR, J. MOULIN, D. SCHMAUS, J.-L.D.M. SOTTO & J.C. BOUILLARD. *Study of atomic relaxations on clean and oxygen covered (100), (410) and (510) copper surfaces by channeling*. Surface Sciences, vol. 339, p. 41–56, 1995.
- [Cousteix 1988] J. COUSTEIX. *Couche Limite Laminaire*. ed. Cepadues, 1988.
- [Czerniak 1996] M. CZERNIAK. *Oxydation et recombinaison catalytique à la surface de matériaux céramiques soumis à des conditions de rentrée atmosphérique terrestre*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 1996.
- [Desmeuzes 1997a] C. DESMEUZES, G. DUFFA & B. DUBROCA. *Different Levels of Modeling for Diffusion Phenomena in Neutral and Ionized Mixtures*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, vol. 11, n° 1, 1997.
- [Desmeuzes 1997b] C. DESMEUZES, S. LIMASSET, G. DUFFA & B. DUBROCA. *Modelling of wall catalycity in hypersonic flows in chemical nonequilibrium*. Great Keppel Island, 1997. ISSWZI.
- [Fertig 1998] M. FERTIG, A. DOHR & H.-H. FRÜHAUF. *Transport Coefficient for High Temperature Nonequilibrium Air Flows*. Numéro 98-2937 in AIAA paper, Albuquerque, NM, 15-18 June 1998. 7th AIAA/ASME Joint Thermophysics & Heat Transfer Conference.
- [Fortin 1982] M. FORTIN & R. GLOWINSKI. *Méthodes de Lagrangien Augmenté, Application à la résolution numérique de problèmes aux limites*. Méthodes Mathématiques de l’Informatique. Dunod, 1982.

- [Frechard 1998] F. FRECHARD & R.A. VAN SANTEN. *Theoretical study of the adsorption of the atomic oxygen on the Cu(110) surface*. Surface Sciences, vol. 407, p. 200–211, 1998.
- [Glockner 2000] S. GLOCKNER. *Contribution à la modélisation de la pollution atmosphérique dans les villes*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2000.
- [Godart 1996] C. GODART, M.V. SALVETTI & J.A. DÉSIDÉRI. *Numerical Comparison of Wall Catalysis Models for Hypersonic Reactive Air Flows*. Heidelberg, 24-26 July 1996. 3rd Workshop on Modelling of Chemical Reactions Systems.
- [Goulard 1978] R. GOULARD. *On Catalytic Recombination Rates in Hypersonic Stagnation Heat Transfer*. Jet Propulsion, vol. 28, p. 737–745, 1978.
- [Halpern 1978] B. HALPERN & D.E. ROSNER. *Chemical energy accommodation at catalyst surfaces*. Journal of the Chemical Society: Faraday transactions I, 1978.
- [Hohenberg 1964] P. HOHENBERG & W. KOHN. *Inhomogeneous Electron Gas*. Physical Review, vol. 136, p. B864–B871, 1964.
- [Jacobsen 1987] J. JACOBSEN, B. HAMMER, K.W. JACOBSEN & J.K. NØRSKOV. *Electronic structure, total energies and STM images of clean and oxygen covered Al(111)*. Physical Review B, vol. 52, n° 20, p. 14954–14962, 1987.
- [Khadra 1994] K. KHADRA. *Méthodes adaptative de raffinement local multigrille, application aux équations de Navier-Stokes et de l'énergie*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 1994.
- [Kolesnikov 1998] A. KOLESNIKOV, M. YAKUSHIN, S. VASIL'EVSKI, I. PERSHIN & A. GORDEEV. *Catalysis heat effects on quartz surfaces in high-enthalpy subsonic oxygen & carbon dioxide flows*. Noordwijk, 24-26 November 1998. 3rd European Symposium on Aerothermodynamics for space vehicles.

- [Kolesnikov 1999] A. KOLESNIKOV, M. YAKUSHIN, I. PERSHIN & S. VASIL'EVSKI. *Heat transfer simulation and surface catalycity prediction at the martian atmosphere entry condition*. AIAA paper, Norfolk, Virginia, 1-5 November 1999. AIAA 9th International Space Planes and Hypersonic Systems and Technologies Conference.
- [Kolesnikov 2000] A.F. KOLESNIKOV, I.S PERSHIN, S.A. VASIL'EVSKI & M.I. YAKUSHIN. *Study of quartz surface catalycity in dissociated carbon dioxide subsonic flows*. Journal of spacecraft and rockets, vol. 37, n° 5, p. 573–579, 2000.
- [Kolodziej 1987] P. KOLODZIEJ & D.A. STEWART. *Nitrogen Recombination on High Temperature Reusable Surface Insulation and the Analysis of its effect on Surface Catalysis*. AIAA paper, Honolulu, Hawaiï, 8-10 June 1987. AIAA 22nd Thermophysics Conference.
- [Kresse 1993a] G. KRESSE & J. HAFNER. *Ab initio molecular dynamics for liquid metals*. Phys. Rev. B, vol. 47, p. 558–561, 1993.
- [Kresse 1993b] G. KRESSE & J. HAFNER. *Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals*. Phys. Rev. B, vol. 48, p. 13115–13118, 1993.
- [Kresse 1996a] G. KRESSE & J. FURTHMÜLLER. *Efficiency of ab initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set*. Comput. Mater. Sci., vol. 6, p. 15–50, 1996.
- [Kresse 1996b] G. KRESSE & J. FURTHMÜLLER. *Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set*. Phys. Rev. B, vol. 54, p. 11169–11186, 1996.
- [Kresse 1999] G. KRESSE & J. JOUBERT. *From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method*. Phys. Rev. B, vol. 59, p. 1758–1775, 1999.

- [Kresse 2003] G. KRESSE & J. FURTHMÜLLER. VASP the GUIDE. Université de Vienne, 2003.
- [Kurotaki 2000] T. KUROTAKI. *Construction of catalytic model on SiO₂ based surface and application to real trajectory*. Numeéro 2000-2366 in AIAA paper, Denver, 19-22 June 2000. 34th AIAA Thermophysics Conference.
- [Lacanette 2004] D. LACANETTE. *Simulation numérique de l'essorage et du refroidissement d'un film liquide en mouvement par un jet plan turbulent*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2004.
- [Lederer 1993] T. LEDERER, D. ARVANITIS, G. COMELLI, L. TRÖGER & K. BABERSCHKE. *The adsorption of oxygen on Cu(100), I: local structure and dynamics for two atomic chemisorption states*. Phys. Rev. B, vol. 48, page 15390, 1993.
- [Leonard 1979] B.P. LEONARD. *A stable and accurate convective modelling procedure based on quadratic upstream interpolation*. Comp. Meth. Appl. Mech. Eng., vol. 19, p. 59–98, 1979.
- [Liem 1998] S.Y. LIEM, G. KRESSE & J.H.R. CLARKE. *First principles calculation of oxygen adsorption and reconstruction of Cu(110) surface*. Surface Sciences, vol. 415, p. 194–211, 1998.
- [Lynch 2000] M. LYNCH & P. HU. *A density functional theory study of CO and atomic oxygen chemisorption on Pt(111)*. Surface Sciences, vol. 458, p. 1–14, 2000.
- [Mattsson 1987] A. MATTSSON, I. PANAS, P. SIEGBAHN, U. WAHLGREN & H. AKEBY. *Model of the chemisorption of hydrogen and oxygen on Cu(100)*. Physical Review B, vol. 36, n° 14, p. 7389–7401, 1987.
- [Mavrikakis 1998] M. MAVRIKAKIS, B. HAMMER & J.K. NØRSKOV. *Effect of strain on the reactivity of metal surfaces*. Physical Review Letters, vol. 81, n° 13, p. 2819–2822, 1998.

- [Milov 2000] M.A. MILOV, I.L. ZILBERBERG, S.PH. RUZANKIN & G.M. ZHIDOMIROV. *Oxygen adsorption on the Ag(111) surface: a quantum chemical study by the NDDOC/MC method*. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, vol. 158, p. 309–312, 2000.
- [Nicolas 1997] X. NICOLAS, P. TRAORE, A. MOJTABI & J.P. CALTAGIRONE. *Augmented Lagrangian method and open boundary conditions in 2D simulation of Poiseuille-Bénard channel flow*. Int. J. Numer. Methods Fluids, vol. 25, n° 2, p. 265–283, 1997.
- [Olsen 2002] R.A. OLSEN, H.F. BUSNENGO, A. SALIN, M.F. SOMERS, G.J. KROES & E.J. BAERENDS. *Constructing accurate potential energy surfaces for a diatomic molecule interacting with a solid surface: $H_2 + Pt(111)$ and $H_2 + Cu(100)$* . J. Chem. Phys., vol. 116, p. 3841–3855, 2002.
- [Park 1985] C. PARK. *On Convergence of Computation of Chemically Reacting Flows*. AIAA paper, Reno, Nevada, 14-17 January 1985. AIAA 23rd Aerospace Sciences Meeting.
- [Patankar 1980] S.V. PATANKAR. Numerical heat transfer and fluid flow. Hemisphere Publishing Corporation, 1980.
- [Perdrew 1996] J.P. PERDREW, K. BURKE & M. ERNZERHOF. *Generalized Gradient Approximation Made Simple*. Phys. Rev. Letters, vol. 77, n° 18, p. 3865–3868, 1996.
- [Perrel 1991] F. PERREL. *Simulation numérique d'écoulement hypersoniques visqueux en déséquilibre chimique*. Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure de l'Aéronautique et de l'Espace, 1991.
- [Peyret 1983] R. PEYRET & T. TAYLOR. Computational Methods for Fluid Flow. Springer, 1983.
- [Pineau 2005a] N. PINEAU. *Etude théorique du rôle des phonons dans les processus d'interaction atome/surface*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 2005.

- [Pineau 2005b] N. PINEAU, H.F. BUSNENGO, J-C. RAYEZ & A. SALIN. *Relaxation of hot atoms following H_2 dissociation on a Pd(111) surface*. J. Chem. Phys., vol. 122, page 214705, 2005.
- [Reggiani 1996] S. REGGIANI, M. BARBATO, C. BRUNO & J. MUYLEAERT. *Model for heterogeneous catalysis on metal surfaces with applications to hypersonic flows*. Numeéro 96-1902 in AIAA paper, New Orleans, LA, 17-20 June 1996. 31th AIAA Thermophysics Conference.
- [Roques 2001] J. ROQUES, C. LACAZE-DUFAURE & C. MIJOLE. *Comparison between some properties of small clusters and the (111) surface of Palladium: a density functional approach*. Surface Sciences, vol. 479, p. 231–240, 2001.
- [Salin 2004] A. SALIN. A course on Density Functional Theory and its application to surface physics. Université de Bordeaux 1, 2004.
- [Scott 1980] C.D. SCOTT. *catalytic recombination of nitrogen and oxygen on high-temperature reusable surface insulation*. Numeéro 80-1477 in AIAA paper, Snowmass, Colorado, 14-16 July 1980. 15th AIAA Thermophysics Conference.
- [Seward 1991] W.A. SEWARD & E.J. JUMPER. *Model for oxygen recombination on silicon dioxide surfaces*. vol. 5, n° 3, p. 284–291, 1991.
- [Sokolova 1998] I.A. SOKOLOVA. *Transport properties in gases and plasma mixture of rarefied gasdynamic flows*. Numeéro 2000-2366, Marseille, 26-31 July 1998. 21ST International Symposium on Rarefied Gas Dynamics.
- [Tully 1979] J.C. TULLY, G.H. GILMER & M. SHUGARD. *The motion of adatoms and clusters*. J. Chem. Phys., vol. 71, page 1630, 1979.
- [Vanderbilt 1990] D. VANDERBILT. *Soft self-consistent pseudopotentials in a generalized eigenvalue formalism*. Phys. Rev. B, vol. 41, n° 11, p. 7892–7895, 1990.

- [Vandervorst 1992] H. A. VANDERVORST. *A fast and smoothly converging variant of the BI-CG for the solution of nonsymmetric linear systems*. SIAM J. Sci. Stat. Comp., vol. 13, p. 631–644, 1992.
- [Vincent 1999] S. VINCENT & J.P. CALTAGIRONE. *Efficient solving method for unsteady incompressible interfacial flow problems*. Int. J. Numer. Methods Fluids, vol. 30, p. 795–811, 1999.
- [Volpilhac 2003] G. VOLPILHAC, H.F. BUSNENGO, W. DONG & A. SALIN. *Scattering of atomic nitrogen on W(100)*. Surface Sciences, vol. 544, p. 329–338, 2003.
- [Wahnström 1996] G. WAHNSTRÖM, A.B. LEE & J. STRÖMQUIST. *Motion of "hot" oxygen adatoms on corrugated metal surfaces*. J. Chem. Phys., vol. 105, p. 326–336, 1996.
- [Wilke 1950] C.R. WILKE. *A viscosity equations for gas mixture*. Technical report Sc-RR-70-754 Sandia Laboratories, vol. 18, n° 4, 1950.
- [Willey 1993] R.J. WILLEY. *Comparison of Kinetic Models for Atom Recombination on High-Temperature Reusable Surface Insulation*. Journal of Thermophysics and Heat Transfer, vol. 7, n° 1, 1993.
- [Xu 2001] Y. XU & M. MAVRIKAKIS. *Adsorption and dissociation of O₂ on Cu(111): thermochemistry, recombination barrier and the effect of strain*. Surface Sciences, vol. 494, p. 131–144, 2001.
- [Yakushin 2001] M. YAKUSHIN, I. PERSHIN & A. KOLESNIKOV. *An Experimental Study of Stagnation Point Heat Transfer from High-Enthalpy Reacting Gas Flow to Surface with Catalysis and Gas Injection*. Capua, Italy, 15-18 October 2001. 4th European Symposium on Aerothermodynamics for Space Application.

ETUDE MICROPHYSIQUE DES TRANSFERTS D'ENERGIE LORS DES PHENOMENES DE RENTREE ATMOSPHERIQUE

Résumé :

Cette thèse a pour objet l'étude précise du phénomène de recombinaison hétérogène qui génère un surplus de chaleur au voisinage des boucliers de protection thermique lors des rentrées atmosphériques. Outre la complexité du problème aérothermique, il est nécessaire de prendre en compte les déséquilibres chimiques induits par la couche de chocs précédant le nez des engins spatiaux. En prenant en compte la particularité des essais de caractérisation au sol des matériaux, à savoir des jets de plasma afin de reproduire les écoulements à haute enthalpies, nous avons mené une étude sur les différents modèles de catalycité, qui a souligné le manque crucial de données quant aux paramètres utilisés. En nous basant sur un cas un peu plus académique, un obstacle en cuivre placé dans un « plasma » d'oxygène dissocié, une étude parallèle de l'échelle macroscopique et microscopique a été mise en place afin d'obtenir une compréhension fine des phénomènes. L'outil numérique AQUILON a été validé pour la simulation du jet de plasma sur l'obstacle en cuivre. Une étude théorique de l'adsorption d'un atome d'oxygène sur une surface de cuivre a été réalisée permettant d'aboutir à des résultats de dynamique moléculaire permettant d'obtenir des informations sur les échanges d'énergies, le déplacement des atomes à la surface et l'énergie d'adsorption.

Mots-clés : Transfert d'énergie, catalycité, ab initio, recombinaison, plasma, laminaire, interaction gaz/surface

A MICROPHYSIC STUDY OF THE ENERGY EXCHANGE DURING ATMOSPHERIC RE-ENTRY PHENOMENA

Abstract:

We made a fine study of the heterogeneous recombination, phenomena that involves a thermal overload in the vicinity of thermal protection system during atmospheric re entry. Considering the ground test configuration of inductive plasma torch, a study of catalytic models showed a lack of information concerning the microphysic parameters. We choose a simple case, a copper probe in an oxygen plasma jet, in order to investigate both macroscopic and microscopic scale. The goal was to obtain a better knowledge of this phenomena. The numerical tool AQUILON was used to perform the simulation of the plasma jet over the copper probe. A study of the adsorption of atomic oxygen on a copper surface Cu(100) was made using VASP and molecular dynamic to obtain informations on the energy exchange, the movement of atom on the surface.

Key words: energy exchange, Catalytic, ab initio, recombination, plasma, laminar, gas/surface interaction