



Simulations expérimentales et théoriques de la photochimie VUV de Titan

Zhe Peng

► To cite this version:

Zhe Peng. Simulations expérimentales et théoriques de la photochimie VUV de Titan. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2013. Français. NNT : 2013PA112163 . tel-00913442

HAL Id: tel-00913442

<https://theses.hal.science/tel-00913442>

Submitted on 16 Dec 2013

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

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

Synthèse de la thèse

Introduction

Titan

De l'observation à l'ère pré-Cassini

La découverte, par le scientifique néerlandais Christaan Huygens, de Titan, le plus grand satellite de Saturne, remonte au 25 mars 1655. Toutefois, son intérêt scientifique a été ignoré jusqu'au début du 20ème siècle, quand l'astronome espagnol Josep Comas Solá (Solá, 1908) a observé l'assombrissement de Titan et l'a interprété comme la présence d'une atmosphère. En 1944, Gerard Kuiper a confirmé l'existence de l'atmosphère de Titan par des techniques spectroscopiques et a trouvé du méthane dans sa composition pour la première fois (Kuiper, 1944).

Depuis lors, l'atmosphère de Titan suscite de plus en plus de recherches. Les preuves d'une série d'hydrocarbures et des phénomènes climatiques qui leur sont liés ont été détectés spectroscopiquement (Larson, 1980). Cela indique une chimie convertissant le méthane en ces hydrocarbures mineurs. Titan a été visité par les vaisseaux spatiaux *Pioneer 11* et *Voyager* autour de 1980. Ce dernier a mesuré la composition de l'atmosphère, *i.e.* $\sim 98\%$ N_2 and $\sim 2\%$ CH_4 , et ses principales caractéristiques physiques.

Titan présente beaucoup de similitudes avec la Terre (taille, poids, pression atmosphérique, existence d'une chimie de l'atmosphère, *etc*), provoquant des conjectures sur la possibilité de l'existence d'une vie extraterrestre. Bien que sa température atmosphérique ($\sim 100\text{-}150$ K) est vraisemblablement trop faible pour engendrer une forme de vie très semblable à la nôtre, Titan est un "laboratoire" naturel de chimie prébiotique (Sagan et al., 1992), c'est à dire l'évolution chimique avant l'origine de la vie. Dans ce "laboratoire", la chimie complexifie étonnamment la composition de l'atmosphère, et conduit à une croissance moléculaire jusqu'à la formation d'aérosols. Ces aérosols, appelés *tholins* par C. Sagan (Sagan and Khare, 1979), sont à l'origine de la brume orange enveloppant Titan et probablement d'intérêt prébiotique. Cependant, le lien entre les espèces simples, comme N_2 et CH_4 et les tholins, c'est à dire les processus de croissance moléculaire, est très mal connu. La situation n'a pas beaucoup changé jusqu'à l'arrivée de la sonde Cassini-Huygens sur Titan.

Mission Cassini-Huygens

La sonde Cassini-Huygens a été conçue pour l'étude *in situ* du système saturnien, y compris les satellites, dont Titan. Après un voyage de 7 ans, elle a fait le premier survol de Titan le 2 juillet 2004. Depuis lors, elle enrichit les connaissances sur Titan, en particulier, la composition de la haute atmosphère de Titan, où la croissance moléculaire est initiée par les photons solaires VUV, mesurée par l'Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS).

Ion and Neutral Mass Spectrometer : une nouvelle image de la croissance moléculaire dans l'atmosphère de Titan

Le Cassini Ion and Neutral Mass Spectrometer (INMS) mesure à la fois des ions et des neutres dans la haute atmosphère de Titan par spectrométrie de masse (Waite et al., 2004). Pour ce faire, l'appareil utilise deux sources d'ions différentes, une source fermée et une source ouverte :

- la source fermée se compose d'une antichambre avec une ouverture d'entrée, un filament et un tube de transfert entre eux. La conductance élevée à travers l'ouverture d'entrée et la faible conductivité de l'écoulement dans le tube de transfert augmentent la densité des gaz dans l'antichambre. Il en résulte une amélioration de la limite de détection, ainsi que des collisions entre les molécules réunies dans l'antichambre, faisant disparaître les molécules réactives. Par conséquent, la source fermée est utilisée pour la détection d'espèces neutres stables.
- la source ouverte n'a pas d'antichambre pour l'accumulation de gaz. Ainsi, elle permet de détecter à la fois des espèces neutres, des radicaux et des ions. Quatre déflecteurs d'ions, installés juste après l'ouverture d'entrée, réalisent le filtrage ou la concentration d'ions positifs. Cette fonction permet de choisir le type d'espèces à mesurer, entre neutres et ions.

De ces deux sources, le gaz prélevé est finalement mesuré par un analyseur de masse quadripolaire et un système de détection, avec une résolution de masse de 1 u et une limite supérieure de 99 u. Les mesures *in situ* par l'INMS ont conduit à un progrès spectaculaire de nos connaissances sur la composition de la haute atmosphère de Titan.

INMS a fourni la première preuve de l'existence d'une série de composants organiques mineurs de l'atmosphère de Titan, y compris les ions (Waite et al., 2005, 2007). Les spectres de masse ont révélé des composés jusqu'à la limite supérieure de l'instrument, ce qui corrobore de manière directe et exhaustive la complexité de la chimie de la haute atmosphère de Titan et la grande variété de ses composants, qui ne sont pas faciles à confirmer avec des moyens spectroscopiques. En particulier, la richesse de la chimie des ions dans l'atmosphère de Titan a été découverte par le motif de blocs dans le spectre de masse des ions de l'INMS, illustrant une croissance remarquable par des voies ioniques. Waite et al. (2007) ont proposé des corrélations entre les blocs du même nombre d'atome lourd dans les spectres neutres et d'ions, ce qui implique d'importantes productions neutres par la chimie des ions. L'INMS a détecté des composés azotés (Waite et al., 2005; Vuitton et al., 2006, 2007) et oxygénés (Cravens et al., 2006) et certains composants des gaz nobles (Waite et al., 2005). Les rapports isotopiques peuvent être déduits à partir de ces données (Waite et al., 2005; Mandt et al., 2012b). Lorsque de plus en plus de données INMS ont été enregistrées, les chercheurs pourraient même décrire l'évolution de la composition de la haute atmosphère de Titan dans une certaine mesure (Mandt et al., 2012a).

A partir de ces observations, un schéma global de la croissance moléculaire dans la haute atmosphère de Titan a été établi (Waite et al., 2007) : des photons solaires et des particules énergétiques (issues de la magnétosphère de Saturne) qui atteignent l'atmosphère de Titan réagissent avec ses principales composantes, N_2 et CH_4 . Cela entraîne la dissociation ou l'ionisation de l'azote et du méthane, et la production de radicaux neutres réactifs et d'ions positifs. Ces espèces réactives, avec N_2 et CH_4 , réalisent la croissance moléculaire par des voies neutres et ioniques qui forment C_2H_2 , C_2H_4 , $HCN...$ and $C_2H_5^+$, $HCNH^+$, $C_4H_5^+...$ respectivement. La croissance moléculaire conduit également à la formation d'une espèce importante, le benzène, qui est un précurseur essentiel des hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) (Frenklach, 2002), soupçonnés d'être des

composantes essentielles des aérosols de Titan (tholins) et pourrait jouer un rôle important dans l'origine de la vie (Ehrenfreund et al., 2006).

Limitations des données INMS

Cependant, l'INMS est encore loin d'être en mesure de révéler toute la chimie dans la haute atmosphère de Titan. La détection des neutres stables et des ions positifs ne sont pas suffisants pour nous permettre de connaître clairement les mécanismes de la croissance sous-jacente entre les espèces détectées. Pour obtenir des informations sur la cinétique, et le schéma de croissance, les concentrations des espèces sont nécessaires. Les concentrations des ions peuvent être mesurées directement par le mode "ouvert" d'INMS. Mais les ions ne sont pas suffisants pour déduire la totalité de la chimie. Les données INMS sur les espèces neutres ne donnent pas directement de concentrations, mais les signaux cummulés de leurs fragments par impact électronique.

Depuis que le premier spectre INMS neutre a été mesuré, les chercheurs ont essayé de déconvoluer les spectres INMS neutres ou de les comparer avec des concentrations obtenues par les modèles photochimiques, afin de déterminer les concentrations des espèces (Waite et al., 2005, 2007; Vuitton et al., 2006, 2007; Cui et al., 2009; Magee et al., 2009). Néanmoins, il y a plusieurs problèmes qui empêchent ces études de fournir des résultats quantitatifs. L'incertitude de mesure inhérente à l'instrument et la variabilité de l'atmosphère de Titan rendent les signaux INMS toujours incertains. Cela conduit à une difficulté dans le démixage des pics des signaux comprenant à la fois le pic majeur d'une espèce mineures et un pic de fragment d'autres espèces avec des concentrations plus importantes (Magee et al., 2009). En outre, les incertitudes des prédictions du modèle dues aux paramètres cinétiques incertains et à l'incomplétude des modèles, ainsi que les incertitudes d'observation, rendent impossible d'ajuster précisément le spectre INMS neutre par les modèles (Bézar et al., 2013).

En dehors de ces questions d'analyse de données, l'instrument INMS présente plusieurs problèmes techniques introduisant des artefacts dans les SM mesurés :

- les murs de l'antichambre catalysent la recombinaison des radicaux, comme a été mis en évidence par (Vuitton et al., 2008, 2009a) pour la production de benzène. Certaines espèces détectées ne sont donc pas nécessairement présentes dans l'atmosphère ;
- récemment, Jaramillo-Botero et al. (2012) ont démontré par simulation moléculaire que la vitesse relative entre l'orbiteur Cassini et les molécules de gaz dans l'atmosphère de Titan pendant les survols est suffisamment élevée pour provoquer la chimisorption des molécules de gaz sur les parois internes de l'instrument INMS, et peut-être leur fragmentation.

Il faut donc être prudent dans l'interprétation des données INMS, et la modélisation est un complément nécessaire aux observations de Cassini pour l'étude de la chimie atmosphérique de Titan.

Modélisation de la chimie atmosphérique de Titan

Modèles nominaux

Depuis l'arrivée de *Voyager I* sur Titan, les chercheurs ont mis au point différents types de modèles à comparer avec les observations (Yung et al., 1984; Yung, 1987). Ces études ont induit des progrès sur beaucoup d'aspects: les chimies des polyacétylènes (Yung et al., 1984), des nitriles (Yung,

1987), et des ions (Keller et al., 1998), et la formation de brume (Wilson and Atreya, 2003) *etc.* Récemment, les modèles pour la photochimie couplée avec la formation de brume (Lavvas et al., 2008a,b; Krasnopolsky, 2009) et la circulation 2D/3D (Lebonnois et al., 2001, 2012) ont également été mis en place.

Un inconvénient est que ces modèles utilisent uniquement les valeurs nominales de leurs paramètres physico-chimiques d'entrée. Cependant, il peut y avoir plusieurs mesures irréconciliables pour un paramètre, et de nombreux paramètres sont même estimés, parfois par plusieurs méthodes. Les options correspondantes du choix des paramètres conduisent à différentes prédictions du modèle. L'incomplétude des modèles peut également être une source de divergence : les différentes réactions et d'autres types de processus inclus dans les modèles peuvent entraîner des résultats différents.

Les critères de choix des processus inclus dans les modèles et des données cinétiques de ces processus sont difficiles à justifier, et les données cinétiques sont souvent choisies, parfois même adaptées, pour fournir des résultats qui se comparent mieux aux observations (elles-mêmes peuvent être biaisées). Par exemple, voir l'analyse par Plessis et al. (2010) des scénarios pour les rapports de branchement de recombinaison dissociative des modèles de Titan.

Même si le problème d'un certain arbitraire dans le choix des paramètres physico-chimiques était surmonté, l'incertitude de mesure de ces paramètres empêcherait toujours les modèles nominaux de faveur des prédictions exactes. En fait, sans tenir compte de l'incertitude, les modèles photochimiques ne sont pas capables d'estimer dans quelle mesure ils s'écartent des observations. Cela limite toujours la représentativité des "modèles nominaux".

Modèles incertains

Ces difficultés peuvent en grande partie être évitées grâce à des modèles prenant en compte l'incertitude paramétrique. Hébrard et al. (2006) ont largement étudié les paramètres incertains d'un schéma neutre exhaustif pour des modèles photochimiques de Titan. Ils ont recommandé des valeurs préférées et une incertitude pour tous les paramètres cinétiques dans leur schéma. Hébrard et al. (2007) ont rapporté les premiers résultats du modèle photochimique basé sur ce schéma réactionnel incertain. Avec les paramètres incertains, surtout en raison de leur extrapolation à basse température (Sander et al., 2006), le modèle a donné des prévisions très incertaines, voire des distributions bimodales pour les concentrations de plusieurs espèces (Dobrijevic et al., 2008). Cette étude a révélé la nécessité d'une réévaluation de paramètres cinétiques incertains judicieusement choisis pour améliorer la précision des prédictions du modèle.

Pour trouver les *réactions-clés*, *i.e.* les paramètres qui contribuent le plus aux incertitudes totales du modèle, l'analyse de sensibilité (Saltelli et al., 2005) peut être appliquée. Hébrard et al. (2009) ont montré par exemple qu'une mesure de la constante de vitesse à basse température (pour la réaction $\text{CH} + \text{CH}_4 \longrightarrow \text{C}_2\text{H}_4 + \text{H}$, l'une des réactions-clés), permet de réduire considérablement l'incertitude sur cette constante de vitesse, et en partie l'incertitude sur les prédictions du modèle.

D'autre part, grâce à leur analyse de sensibilité, Hébrard et al. (2009) ont trouvé un rôle important des photolyses dans la liste des réaction-clés. Cela a été confirmé par Peng et al. (2010), dans un modèle photochimique où toutes les constantes de vitesse sont supposées être mesurées avec une incertitude relative optimiste de 10%. Dans cette étude, l'influence des incertitudes d'entrée étant atténuée, l'importance intrinsèque de la photolyse dans le réseau de réaction a été mise en évidence. Ils ont également prouvé et interprété l'importance des étapes d'initiation dans un réseau de réactions par un modèle 0D simplifié et plusieurs schémas réactionnels élémentaires analytiques.

Sachant l'importance des processus de photolyse, une représentation adaptée des paramètres de la photolyse dans le modèle semble une priorité, parce que :

- le modèle d'Hébrard *et al.* a utilisé un traitement simplifié des constantes de vitesse de photolyse incertaines, tels que proposés par Sander *et al.* (2006), et ils ont supposé une incertitude des constantes de vitesse de photolyse indépendante de l'altitude ;
- la photolyse la plus importante pour la chimie des hydrocarbures, celle du méthane, avait des ensembles controversés de rapports de branchement depuis de nombreuses années (Romanzin *et al.*, 2005, 2008), conduisant à des modèles divergents.

Pour poursuivre la modélisation photochimique de l'atmosphère de Titan, ces deux problèmes devaient être résolus en premier.

En plus des modèles neutres, les modèles incertains pour la chimie des ions de la haute atmosphère de Titan ont également été développés. Se basant sur le modèle de Banaszkiewicz *et al.* (2000a,b), Carrasco *et al.* (2007a, 2008a,b) ont effectué une analyse de sensibilité pour les réactions ion-molécule dans l'ionosphère de Titan et ont essayé de réduire le schéma de réaction ion-molécule. Plessis *et al.* (2010) ont développé une nouvelle représentation probabiliste permettant pour la première fois d'intégrer dans un modèle l'ensemble des données disponibles sur les rapports de branchement de la recombinaison dissociative. La recombinaison dissociative est importante dans l'ionosphère de Titan, mais a généralement des canaux de réactions très complexes et peu de mesures de rapports de branchement. Plessis *et al.* (2010, 2012) ont appliqué cette représentation à un modèle photochimique de Titan et ont montré que la chimie des ions contribue de manière significative à la production neutre. Cependant, Plessis *et al.* ont couplé leur modèle de chimie des ions avec le modèle neutre d'Hébrard *et al.* de façon indirecte, soit par itérations entre le modèle neutre donnant les concentrations des espèces et du modèle d'ions donnant la production neutre en raison de la chimie des ions. Ce modèle n'a pas encore été exécuté jusqu'à convergence.

Compte tenu de ces problèmes, il est souhaitable de développer un modèle ion-neutre entièrement couplé avec une représentation cohérente de l'ensemble des paramètres incertains. Grâce aux mesures récentes et fiables des rapports de branchement de la photolyse du méthane à 118,2 nm et Ly- α par Gans *et al.* (2011) et à la représentation de rapport de branchement de Plessis *et al.* (2010), nous avons tous les éléments pour une révision de la représentation des rapports de branchement de la photolyse du méthane. Dans cette thèse, une nouvelle représentation des rapports de branchement de la photolyse du méthane a été développée et étendue à d'autres espèces. Cette représentation a été mise en œuvre dans un modèle entièrement couplé, qui intègre simultanément le schéma neutre d'Hébrard *et al.* (2009) et le schéma des ions de Plessis *et al.* (2010), ainsi que le schéma de photolyse révisé par nous.

Simulations expérimentales de la chimie atmosphérique de Titan

Depuis que les expériences de Miller-Urey (Miller and Urey, 1959) ont montré la possibilité de la synthèse de composés organiques complexes, voire prébiotiques, à partir de substances très simples avec un dépôt d'énergie, les études de simulation en laboratoire se sont révélées des outils puissants pour étudier les atmosphères planétaires. Il n'y a pas d'exception pour Titan. Afin de comprendre les effets importants, mais incertains du dépôt d'énergie (la photolyse et l'impact des particules

énergétiques) sur la croissance moléculaire dans l’atmosphère de Titan, des études de simulation en laboratoire sont complémentaires des études de modélisation.

Deux types d’étude en laboratoire sont réalisés dans des réacteurs en phase gazeuse avec une source d’énergie initiant les processus primaire d’ionisation et de dissociation des mélanges de gaz N_2 - CH_4 . Avec des décharges de plasma, comme dans le réacteur PAMPRE, l’énergie est déposée par impact électronique (Alcouffe et al., 2010; Carrasco et al., 2009; Szopa et al., 2006b), tandis qu’une irradiation VUV monochromatique a été utilisée dans les études photochimiques (Imanaka and Smith, 2007, 2008, 2010).

Les décharges de plasma sont plus efficaces pour la production d’aérosols, mais la chimie de Titan est principalement conduite par les processus photochimiques. La source de photons de l’étude d’irradiation VUV d’Imanaka and Smith (2010) est monochromatique, à la différence du spectre solaire. Dans cette thèse, nous proposons une nouvelle expérience de simulation, nommée APSIS, en utilisant une irradiation VUV-UV continue (60-350 nm).

Cependant, il y a toujours des questions sur la représentativité des expériences de laboratoire simulant la chimie atmosphérique de Titan : par exemple, l’expérience APSIS dans cette étude utilise une source d’irradiation avec un spectre continu, mais plutôt uniforme, qui est encore nettement différent du spectre solaire. A quels effets ces différences spectrales conduisent-elles ? On peut rarement répondre à ce genre de question par des simulations en laboratoire, mais plutôt grâce aux modèles photochimiques. Un modèle des expériences de simulation a donc été développé en utilisant le code couplé mentionné ci-dessus. Cette approche nous permet, entre autres, d’évaluer la représentativité des expériences de laboratoire.

Plan de la thèse

Cette thèse se concentre sur la photochimie de la haute atmosphère de Titan, dans les deux aspects expérimental et théorique. Les objectifs principaux de l’étude théorique sont de développer une représentation propre des processus de photolyse importants mais incertains, et d’évaluer son impact sur le modèle photochimique de Titan. Les rapports de branchement de photolyse, en particulier ceux de CH_4 , sont abordés en premier. Dans l’étude expérimentale, nous présentons une simulation en laboratoire avec une source d’irradiation à spectre continu, que nous comparons avec d’autres simulations en laboratoire et les observations INMS Cassini. Pour répondre à la question de la représentativité de ces expériences, nous développons un modèle, afin d’interpréter les expériences et la photochimie de la haute atmosphère de Titan, ainsi que les relations entre elles.

Méthodes

Ce chapitre présente les modèles photochimiques et les méthodes théoriques qui ont été utilisés au long de cette thèse.

Modèles photochimiques

Plusieurs modèles photochimiques ont été utilisés dans cette étude. La contribution originale de cette thèse est un nouveau modèle 0D-2D ion-neutre couplé pour le réacteur APSIS (Section 2.1.3).

Modèle 1D de transfert radiatif

Le modèle 1D de transfert radiatif, utilisé dans le Chapitre 3, est adapté de Dobrijevic et al. (2003), où le flux actinique à chaque longueur d'onde λ et à tous les niveaux z dans l'atmosphère $I_\lambda(z)$ est calculé en fonction de la moyenne diurne du flux solaire non atténué dans la haute partie de l'atmosphère I_λ^∞ .

L'absorption Beer-Lambert de N_2 , CH_4 et 33 espèces mineures et la diffusion de Rayleigh de N_2 sont considérées dans ces calculs. L'absorption des aérosols et la diffusion multiple ne sont pas incluses à ce stade, ce qui est raisonnable pour la haute atmosphère de Titan. Les profils de densité pour toutes les espèces sont prises à partir d'Hébrard et al. (2009), avec la limite supérieure de l'atmosphère à $z_u = 1300$ km.

Modèle 1D IPSL

Le modèle 1D IPSL05 (Lebonnois, 2005), utilisé dans le Chapitre 3 pour étudier l'impact d'une nouvelle représentation des rapports de branchement de la photolyse de CH_4 , a été d'abord développé par Toubanc et al. (1995). Il a été construit à partir de la surface jusqu'à 1300 km d'altitude. Il calcule les sources et les puits photochimiques d'hydrocarbures et de nitriles. Il comprend la diffusion moléculaire dans N_2 , ainsi que la diffusion turbulente. Les abondances de CH_4 et de N_2 sont fixées à la surface, alors que pour tous les autres composés, aucun échange à la surface n'est autorisé. La condensation est prise en compte. A la limite supérieure, l'échappement de Jeans est calculé pour l'hydrogène atomique et moléculaire. Un flux d'atomes d'azote est également inclus, pour tenir compte de la dissociation de N_2 se produisant au-dessus de la limite supérieure du modèle.

Un nouveau modèle 0D-2D ion-neutre couplé

Ce modèle a été conçu pour interpréter les résultats du montage de simulation expérimentale de la photochimie de Titan, nommé APSIS. Compte tenu du gaz à peu près uniforme dans le réacteur APSIS, un modèle 0D (1-cellule) a été établi pour cette thèse. Il a été conçu pour être facilement

étendu à 1-2D en incluant la diffusion de gaz interne du réacteur, si une étude plus approfondie était nécessaire.

Ce modèle intègre dans un seul code toutes les étapes précédemment traitée dans les codes séparés, *i.e.* le transfert radiatif, la chimie neutre et la chimie des ions. Son système chimique comprend toutes les réactions dans le modèle neutre de Dobrijevic *et al.* (Hébrard, 2006; Hébrard et al., 2007) et le schéma des ions de S. Plessis (Plessis et al., 2010, 2012). Il réalise un couplage direct entre les chimies neutre et des ions.

Représentation probabiliste des paramètres cinétiques incertains de modèles photochimiques

Il y a une grande variété de paramètres cinétiques dans les modèles photochimiques. En outre, nous avons différents niveaux de connaissance des paramètres d'un même type. Par conséquent, il est important d'utiliser une représentation adaptée pour différents paramètres incertains afin d'exprimer correctement toutes les informations disponibles :

- des distributions log-uniforme ou log-normale pour les constantes de vitesse totales des réactions neutres et pour les sections efficaces des photolyses et des réactions ioniques ;
- des distributions uniformes ou normales, ou des variantes tronquées de distribution normale pour les exposants sans unité dans les expressions des constantes de vitesse (par exemple, l'expression de la dépendance de la température des constantes de vitesse de recombinaison dissociative) ;
- des distributions de Dirichlet (eventuellement imbriquées) pour la plupart des rapports de branchement, étendues à la représentation dépendant de la longueur d'onde pour les rapports de branchement de la photolyse du méthane.

Les distributions normale, log-normale, uniforme, log-uniforme et leurs variantes sont des distributions standards (Hébrard et al., 2006; Plessis et al., 2010; Thompson and Stewart, 1991). Donc, seule la représentation pour les rapports de branchement est précisée ci-dessous.

Distributions de Dirichlet imbriquées pour les rapports de branchement

Les rapports de branchement sont des données compositionnelles, dont la somme est égale à 1. Carrasco and Pernot (2007) ont proposé d'utiliser des distributions de Dirichlet (Aitchison, 1986) pour exprimer les rapports de branchement dans des réseaux chimiques. Ces distributions préservent la positivité et la somme à un.

Cependant, l'incertitude relative est uniformément assignée à tous les composants d'une distribution de Dirichlet. Cette distribution n'est pas capable de décrire correctement de grandes différences dans les incertitudes des rapports de branchement mesurés. Nous avons donc implémenté la distributions de Dirichlet généralisée, avec une structure de covariance plus générale, *i.e.* les incertitudes relatives respectives pour toutes les variables. Elle peut être réalisée de manières différentes.

Dirg: Dans l'étude de Plessis et al. (2010), une technique décrite dans Lingwall et al. (2008) a été utilisée pour effectuer numériquement l'échantillonnage de cette distribution. Cette technique n'est pas théoriquement rigoureuse, puisque *Dirg* comprend à la fois les valeurs nominales et les incertitudes associées de tous les variables. A condition que les informations indépendantes ne se contredisent pas évidemment l'une l'autre et que leur somme ne viole pas substantiellement la contrainte à 1, les échantillons générés par cette technique sont suffisamment représentatifs.

Dirw: Au cours de cette thèse, nous introduisons une autre stratégie pour établir une distribution de Dirichlet généralisé (*Dirw*), proposée par Connor and Mosimann (1969); Wong (1998, 2010). Cette méthode est théoriquement rigoureuse, mais peu pratique sauf si un ensemble cohérent de données des variables d'un vecteur aléatoire avec une somme unitaire est disponible pour l'estimation des paramètres. La distribution *Dirw* est donc bien adaptée pour représenter les rapports de branchement à partir des ensembles de données ou d'échantillons cohérents. Elle est cruciale dans le modèle, et a été utilisée pour les rapports de branchement de la photolyse du méthane à 118,2 nm et à 121,6 nm avec les données de mesures fournies par Gans et al. (2011).

Il y a également d'autres variantes de la distribution de Dirichlet utilisées dans cette thèse : des distributions de Dirichlet uniformes (*Diun*), souvent pour la représentation des rapports de branchement d'une seule réaction sans information disponible, des distributions de Dirichlet uniformes tronquée (*Diut*) et des distributions de Dirichlet ordonnée (*Dior*), dont la description et l'échantillonnage ont été introduits dans Plessis et al. (2010).

Arbres probabilistes basés sur les informations disponibles

Pour une réaction avec de nombreux canaux ouverts (par exemple, la recombinaison dissociative des ions lourds), on dispose rarement de mesures cohérentes des rapports de branchement de tous les canaux, mais plutôt d'informations à différents niveaux : celles qui ont déjà été mesurées, celles sur lesquelles nous avons seulement des connaissances qualitatives limitées, et même celles sur lesquelles nous ne savons rien. Afin de préserver toutes ces informations, une imbrication des distributions de type Dirichlet (Null, 2008; Tian et al., 2010) a été introduite par Plessis et al. (2010), pour construire des arbres probabilistes.

La stratégie de l'imbrication est expliquée ici, à l'aide de l'exemple suivant :

$$\text{I}^+ + \text{e}^- \text{ or } \text{R} + h\nu \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{B_1 \pm \Delta B_1} \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{B_{11} \pm \Delta B_{11}} \text{M}_1 \\ \xrightarrow{B_{12} \pm \Delta B_{12}} \text{M}_2 \end{array} \right. \\ \xrightarrow{B_3 \pm \Delta B_3} \text{M}_3 \end{array} \right. \quad (1)$$

où les données des rapports de branchement sont extraites de deux expériences indépendantes. On a mesuré l'efficacité relative des productions de $\text{M}_1 + \text{M}_2$ (B_1) et de M_3 ($B_3 = 1 - B_1$). Une autre expérience a mesuré les rapports de branchement entre M_1 (B_{11}) et M_2 ($B_{12} = 1 - B_{11}$). Chaque expérience est menée avec son propre ensemble d'incertitudes, *i.e.* ($\Delta B_1, \Delta B_3$) et ($\Delta B_{11}, \Delta B_{12}$). Les valeurs nominales (μ_1, μ_2, μ_3) des rapports de branchement finaux pour M_1, M_2 et M_3 (b_1, b_2, b_3)

peuvent être calculées à partir des deux ensembles de données

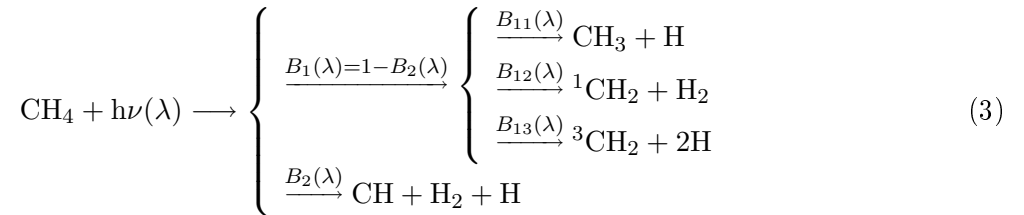
$$\begin{aligned}\mu_1 &= B_1 \times B_{11}, \\ \mu_2 &= B_1 \times B_{12}, \\ \mu_3 &= B_3.\end{aligned}\tag{2}$$

Nous comparons un ensemble d'échantillons de cette représentation avec ceux d'une *Dirg* non-imbriquée avec les mêmes moyennes des rapports de branchement et les incertitudes associées déduites par combinaison des variances. Les deux ensembles sont significativement différents si les incertitudes sont assez grandes. La représentation imbriquée est donc nécessaire dans ce cas pour exprimer correctement les informations.

Représentation dépendant de la longueur d'onde pour les rapports de branchement de la photolyse du méthane

Comme indiqué au Chapitre 1, la photolyse de CH_4 a une importance unique dans les modèles photochimiques de Titan. Toutefois, jusqu'à présent, les rapports de branchement fiables de tous les principaux canaux de la photolyse de CH_4 ont été fournis à seulement deux longueurs d'onde, *i.e.* 118,2 nm et 121,6 nm (Gans et al., 2011). Pour construire la représentation des rapports de branchement de toutes les voies de la photolyse de CH_4 et à toutes les longueurs d'onde où elle se produit, nous commençons par une analyse de la détermination des rapports de branchement de Gans et al. (2011) : seules les productions relatives entre $^1\text{CH}_2$ et $^3\text{CH}_2$ ont été mesurées dans leurs expériences. Une interpolation du rapport de branchement du canal CH mesuré à ~ 106 et à 123,6 nm (Rebbert and Ausloos, 1972/73) a été réalisée pour estimer le rapport de branchement de CH $B_2(\lambda)$. La contribution des autres canaux a été montrée négligeable.

Par analogie avec le schéma d'exemple (Eq. 1), les rapports de branchement de la photolyse du méthane, dont les données proviennent de deux séries de mesures indépendantes, doivent être représentée à deux niveaux, *i.e.*



où $B_i(\lambda)$ et $B_{ii}(\lambda)$ sont des probabilités incertaines dépendant de la longueur d'onde telles que

$$\begin{aligned}B_1(\lambda) \times B_{11}(\lambda) &= \Phi_\lambda(1) \\ B_1(\lambda) \times B_{12}(\lambda) &= \Phi_\lambda(2) + \Phi_\lambda(3) \\ B_1(\lambda) \times B_{13}(\lambda) &= \Phi_\lambda(5) \\ B_2(\lambda) &= \Phi_\lambda(6) \\ B_1(\lambda) + B_2(\lambda) &= 1 \\ B_{11}(\lambda) + B_{12}(\lambda) + B_{13}(\lambda) &= 1\end{aligned}\tag{4}$$

où $\Phi_\lambda(1)$, $\Phi_\lambda(2)$, $\Phi_\lambda(3)$, $\Phi_\lambda(5)$ et $\Phi_\lambda(6)$ sont respectivement les rapports de branchement des voies

$\text{CH}_3(X^2A_2'') + \text{H}$, $\text{CH}_2(a^1A_1) + \text{H}_2$, $\text{CH}_2(a^1A_1) + 2\text{H}$, $\text{CH}_2(X^3B_1) + 2\text{H}$ et $\text{CH}(X^2\Pi) + \text{H} + \text{H}_2$.

Afin d'établir le modèle des rapports de branchement dépendant de la longueur d'onde, nous développons un modèle d'interpolation des rapports de branchement hors les mesures à 118,2 nm et à 121,6 nm, en supposant des variations régulières des rapports de branchement et en intégrant le plus d'autres contraintes que possible :

- les valeurs et les incertitudes pour b_{CH} à ~ 106 and $123,6$ nm sont obtenues de Rebbert and Ausloos (1972/73), qui rapportent $b_{\text{CH}} = 0,059 \pm 0,005$ à $\lambda = 123,6$ nm et $b_{\text{CH}} = 0,23 \pm 0,03$ à $\lambda = 104,8 - 106,7$ nm. Ces données sont exprimées par des distributions normales ;
- le seuil thermodynamique de la voie de CH est 136,9 nm (Mebel et al., 1997), où nous supposons b_{CH} null. De même, le seuil pour $^3\text{CH}_2$ est 135,6 nm, au-delà duquel nous imposons $B_{13} = 0$;
- les distributions pour (B_{11}, B_{12}, B_{13}) à 121,6 and 118,2 nm ont été déduites des données expérimentales de Gans et al. (2011) ;
- pour tenir compte de l'absence de connaissances pour (B_{11}, B_{12}, B_{13}) en dessous de ces deux longueurs d'onde, nous imposons les contraintes aléatoires aux limites des longueurs d'onde d'intérêt par des distributions de Dirichlet uniformes (*Diun*):
 - pour $^1\text{CH}_2$ et CH_3 à 140 nm (au dessous du seuil thermodynamique de $^3\text{CH}_2$): $(B_{11}, B_{12}) \sim \text{Diun}(2)$;
 - pour $^1\text{CH}_2$, $^3\text{CH}_2$ et CH_3 à 100 nm: $(B_{11}, B_{12}, B_{13}) \sim \text{Diun}(3)$.

Afin d'obtenir un modèle continu en respectant les contraintes ci-dessus, nous avons choisi d'utiliser des polynômes, conçus pour respecter la structure/indépendance des ensembles de données. Pour l'arbre probabiliste (Eq. 3), les rapports de branchement aux deux niveaux, (B_i) et (B_{1i}) sont traités séparément et enfin combinés en utilisant l'Eq. 4. Pour chaque niveau, on effectue un processus en cinq étapes :

1. génération d'ensembles de données aléatoires en échantillonnant les contraintes stochastiques ;
2. transformation de ces données en *logratios* (Aitchison, 1986) ;
3. interpolation polynomiale (degré en fonction du nombre de données) ;
4. génération des valeurs de la régression polynomiale sur la grille des longueurs d'onde cibles ;
5. transformation inverse de logratios en rapports de branchement.

Inclusion des voies ioniques de la photolyse

Dans la partie précédente, un modèle neutre pour les rapports de branchement de la photolyse du méthane a été établi. Pour le modèle photochimique des expériences APSIS avec des photons ionisants comme une source d'énergie, la construction de la représentation des rapports de branchement des processus photolytiques doit inclure les voies ioniques. C'est vrai pour toutes les espèces impliquées dans la photolyse, non seulement le méthane.

Afin d'intégrer ces voies ioniques dans le schéma entre 60 et 350 nm, nous intégrons les données disponibles comme suit :

- pour les espèces sans voie de photoionisation, les données nominales dans le modèle neutre de Dobrijevic *et al.* (Hébrard et al., 2007) sont appliquées, alors que les incertitudes correspondantes sont prises à partir d'Hébrard (2006) ;
- pour N₂, H₂, C₂H₂, C₂H₄, C₂H₆ et HCN, les données nominales dans la base de données SWRI (Huebner and Link, 2011) sont utilisées, et les incertitudes pour les voies neutres sont également prises à partir d'Hébrard (2006), car il n'y a pas d'autre recommandation récente et fiable jusqu'à présent. Cependant, les voies ioniques n'ont aucune incertitude recommandée. En considérant qu'il y a généralement une précision beaucoup plus élevée pour les techniques de détection des ions que pour les neutres ou les radicaux, nous utilisons donc un arbre probabiliste pour préserver les informations des incertitudes, autant que possible :

$$A + h\nu \longrightarrow \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{B_{neu}(1 \pm \Delta B_{n/i})} \left\{ \begin{array}{l} \xrightarrow{\frac{B_{n1}(1 \pm \Delta B_{n1})}{B_{n2}(1 \pm \Delta B_{n2})}} \text{Neutral Channel 1} \\ \text{.....} \\ \xrightarrow{\frac{B_{i1}(1 \pm \Delta B_{i1})}{B_{i2}(1 \pm \Delta B_{i2})}} \text{Ionic Channel 1} \\ \text{.....} \end{array} \right. \\ \xrightarrow{B_{ion}(1 \pm \Delta B_{n/i})} \left\{ \begin{array}{l} \text{.....} \end{array} \right. \end{array} \right.$$

où A représente l'espèce, B_{neu} et B_{ion} sont respectivement les contributions totales neutre et ionique et toutes les deux ont une incertitude relative de $\Delta B_{n/i}$. B_{n1} , $B_{n2}...$ et B_{i1} , $B_{i2}...$ sont les rapports de branchement des voies neutres et des voies ioniques, respectivement, et ΔB_{n1} , $\Delta B_{n2}...$ et ΔB_{i1} , $\Delta B_{i2}...$ sont leurs incertitudes relatives correspondantes. Faute de données détaillées, nous supposons que les rapports de branchement de tous les canaux ioniques et leur contribution totale ont une incertitude relative de ΔB_{i1} , $\Delta B_{i2}...$ 20% et $\Delta B_{n/i}$ 3%, respectivement, selon leurs valeurs typiques dans la littérature (Anicich, 1993) ;

- la représentation de CH₄ est basé sur le même schéma. Nous appliquons la représentation décrite dans la sous-section précédente pour sa partie neutre, néanmoins, sous une forme dont la limite de longueur d'onde inférieure est étendue à 80 nm, où les canaux neutres deviennent négligeables selon leur contribution totale dans les données SWRI. La partie restante de cette représentation est la même que dans le cas précédent.

Par ailleurs, la préservation de la corrélation entre les longueurs d'onde dans un échantillon des rapports de branchement est réalisée par une technique *ad hoc* : lors de la génération des valeurs à différentes longueurs d'onde dans le même échantillon, nous retenons toujours la même graine aléatoire, assurant la corrélation totale entre toutes les longueurs d'onde.

Propagation des incertitudes

La propagation des incertitudes permet d'évaluer l'effet de l'incertitude des paramètres d'entrée sur les prédictions d'un modèle. Il a été longtemps utilisé en sciences et en ingénierie et standardisé par le "Bureau International des Poids et Mesures" (BIPM) en 2008 (BIPM et al., 2008; BIPM et al., 2008). Deux catégories de méthodes de la propagation des incertitudes sont définies: la combinaison des variances et la propagation des distributions.

Le BIPM recommande l'utilisation des méthodes Monte Carlo pour la propagation des incertitudes, dans laquelle nous propageons des échantillons représentatifs des distributions d'entrée, plutôt que les distributions analytiques elles-mêmes. Nous générons un ensemble aléatoire des paramètres d'entrée selon leur fonction de densité de probabilité, puis, pour chaque point, évaluons les échantillons de sortie correspondants dans le modèle. Tous les échantillons de sorties évalués forment, dans leur ensemble, une représentation de la distribution des sorties.

Analyse de sensibilité

L'analyse de sensibilité est généralement définie comme *la répartition de la variance des sorties entre les entrées incertaines* (Saltelli et al., 2000, 2004).

Pour l'analyse de sensibilité des modèles très complexes, il est pratique de calculer les coefficients de corrélation entre les entrées et les sorties. Ce calcul recycle les échantillons utilisés pour la propagation des incertitudes par la méthode Monte Carlo. Le coefficient de corrélation de Pearson entre une des entrées, X_i , et la sortie $Y = f(X_1, X_2, \dots, X_n)$ est

$$r_{X_i, Y} = \frac{\text{cov}(X_i, Y)}{\sqrt{\text{Var}(X_i) \text{Var}(Y)}}. \quad (5)$$

Il a été recommandé d'utiliser les coefficients de corrélation de Spearman (corrélation des rangs) au lieu des coefficients de corrélation linéaire de Pearson pour les modèles non-linéaires (Helton et al., 2006). Pour les coefficients de corrélation de Spearman, la formule ci-dessus est ensuite transposée aux rangs des variables.

Dans cette étude, nous effectuons une analyse de sensibilité essentiellement pour l'identification des *réactions-clés*. Wakelam et al. (2010) ont défini les réactions-clés comme les réactions qui contribuent de manière significative à l'incertitude des sorties du modèle.

Génération des spectres de masse théoriques à partir des concentrations des espèces

L'intensité, I_j , d'un pic à m/z j est modélisée par (Puccio and Miller, 2010)

$$I_j = \sum_i \sigma_i c_i f_{ij}, \quad j = 1, 2, \dots, n \quad (6)$$

où σ_i et c_i sont respectivement la section efficace de l'impact électronique et la concentration de l' i ème espèce. f_{ij} est le schéma de fragmentation de l' i ème espèce à m/z j . j peut être une masse de nombre entier quelconque entre 1 et n , la masse maximale, avec la même résolution de masse que les spectres de masse INMS, *i.e.* 1 u. En détail, σ_i est estimée par la formule proposée dans Puccio and Miller (2010)

$$\sigma_i = 2.019w + 0.460x + 1.086y + 1.348z \quad (7)$$

où σ_i est en $\text{\AA}^2$, et x , y , z et w sont respectivement les nombres d'atomes C, H, N et O de l'espèce. Le schéma de fragmentation de l' i ème espèce ($f_{i1}, f_{i2}, \dots, f_{in}$) est extrait de la base de données NIST Chemistry Webbook (<http://webbook.nist.gov/chemistry/>), puis normalisé sous la contrainte

$\sum_{j=1}^n f_{ij} = 1$. Cette base de données ne fournit aucune donnée de la fragmentation de radicaux et il y a très peu de données de ce type dans la littérature. Ainsi, nous avons choisi d'exclure complètement les radicaux du SM.

Impact des paramètres incertains de la photolyse sur la modélisation photochimique de Titan

La photolyse a été démontrée responsable d'une partie importante de l'incertitude sur les densités prédites de nombreux composés dans la haute atmosphère de Titan (Hébrard et al., 2009; Peng et al., 2010). Le calcul de la vitesse de photolyse d'un composé i se base sur la section efficace d'absorption $\sigma_i^a(\lambda)$ et le flux incident de lumière à tous les niveaux dans l'atmosphère, $I_\lambda(z)$. Pour un angle zénithal solaire de 0° , la constante de vitesse de photolyse $J_i(z)$ d'un absorbeur est modélisé dans l'approximation des plans parallèles

$$J_i(z) = \int_0^\infty d\lambda I_\lambda(z) \sigma_i^a(\lambda) \quad (8)$$

$$I_\lambda(z) = I_\lambda^\infty \exp[-\tau(\lambda, z)] \quad (9)$$

$$\tau(\lambda, z) = \sum_i \sigma_i^a(\lambda) \int_z^{z_{top}} dz' c_i(z') \quad (10)$$

où $c_i(z)$ est le profil de densité de l'espèce i , $\tau(\lambda, z)$ est la profondeur optique, et I_λ^∞ est le flux de photon à la limite supérieure de l'atmosphère (altitude z_{top}).

Dans les études précédentes (Hébrard et al., 2007; Dobrijevic et al., 2008; Hébrard et al., 2009; Peng et al., 2010), l'incertitude sur les constantes de vitesse de la photolyse a été traitée de manière approximative : un facteur d'incertitude constant a été attribué à chaque voie de photolyse, correspondant à l'incertitude en haut de l'atmosphère. Ce traitement suppose que le facteur d'incertitude ne dépend pas de l'altitude et que tous les canaux sont indépendants. Cependant, les voies de la photolyse de la même espèce doivent être corrélées et ont des rapports de branchement dont la somme est égale à 1 (Carrasco and Pernot, 2007).

Dans ce chapitre, nous revenons sur cette approximation à travers une représentation séparée des sections efficaces et des rapports de branchement incertains de la photolyse. Ces deux types de paramètres sont étudiés successivement.

Sections efficaces d'absorption

Incertitudes sur les sections efficaces

Pour les espèces considérées ici, l'incertitude sur les sections efficaces à une longueur d'onde donnée provient principalement de l'écart entre différents ensembles de mesures et des effets de la température (Chen and Wu, 2004; Hébrard, 2006). En comparaison, les erreurs aléatoires dans chaque

ensemble de données sont marginales. Ainsi, pour une espèce donnée, seules les incertitudes fortement corrélées (systématique) de la section efficace à différentes longueurs d’onde sont prises en compte. Elles sont représentées par un facteur multiplicatif généré à partir du facteur d’incertitude et indépendant de la longueur d’onde pour une espèce.

Les sections efficaces sont respectivement extraites de la base de données SWRI (Huebner and Link, 2011) et des mises à jour d’Hébrard (2006), en utilisant les références Clark (1952); Huffman et al. (1963); Huffman (1969); Cook and Metzger (1964); Samson and Cairns (1964); Huber et al. (1993); Chan et al. (1993). L’interpolation et l’intégration sont effectuées pour adapter les données à la résolution spectrale d’1 nm.

Pour toutes les sections efficaces, nous avons utilisé les facteurs d’incertitude ($F_x \simeq 1 + \frac{\Delta x}{x}$) recommandés par Hébrard (2006), notamment $F_{\sigma_{N_2}} = 1.2$ and $F_{\sigma_{CH_4}} = 1.15$.

Variation du facteur d’incertitude de la constante de vitesse de photolyse en fonction de l’altitude

En utilisant la propagation des incertitudes par la méthode Monte Carlo, nous avons généré un échantillon de 1000 constantes de vitesse de photolyse $J_i(z)$ pour toutes les espèces absorbant dans le modèle, à partir duquel nous avons évalué les $F_{J_i}(z)$ correspondants. Nous nous concentrons ci-dessous sur $F_{J_{N_2}}(z)$ et $F_{J_{CH_4}}(z)$, qui présentent des structures remarquables (voir Fig. 3.2).

Pour N_2 , en commençant par le haut de l’atmosphère, le facteur d’incertitude diminue de sa valeur asymptotique $F_{J_{N_2}}(z_u) = 1.2$, à une valeur très faible $F_{J_{N_2}}(1070) \simeq 1.02$ (Point caractéristique [3]), puis augmente à une valeur extrême $F_{J_{N_2}}(930) \simeq 1.44$, et diminue à nouveau jusqu’à une valeur légèrement inférieure à celle de l’incertitude asymptotique $F_{J_{N_2}}(825) \simeq 1.16$ (Point caractéristique [4]). A des altitudes plus basses, le facteur d’incertitude diverge en raison de l’épuisement du flux de photons aux longueurs d’onde absorbées par N_2 . Un scénario similaire, bien que déplacé vers les plus basses altitudes, est observé pour CH_4 (points caractéristiques [1] et [2]).

Les origines des altitudes de variance nulle/basse

Pour comprendre l’origine des points caractéristiques observés pour $F_{J_{N_2}}$ et $F_{J_{CH_4}}$, nous construisons des modèles analytiques avec l’hypothèse que les espèces principales, N_2 et CH_4 , sont distribuées barométriquement.

Cas d’une seule espèce/monochromatique

Nous avons démontré que le facteur d’incertitude de la constante de vitesse de photolyse $F_J(z)$ dû à une section efficace d’absorption incertaine σ peut être estimé par

$$F_J(z) = F_\sigma^{|1-\tau(z;\bar{\sigma})|}. \quad (11)$$

où $\bar{\sigma}$ est la moyenne de la section efficace et F_σ son facteur d’incertitude. Nous voyons que l’incertitude/variance de la constante de vitesse de photolyse peut être nulle, *i.e.* $F_J(z) = 1$, à une altitude z_0 où $\tau(z_0; \bar{\sigma}) = 1$. Cette altitude est appelé Null Variance Altitude (NVA) dans le texte. La NVA est aussi l’altitude où la vitesse de photolyse atteint son maximum. Nous pouvons donc prévoir qu’elle contribue de manière significative à une réduction de l’incertitude dans les prédictions du modèle photochimique.

Le présent modèle s'applique aussi directement au cas de *l'irradiation polychromatique d'une espèce avec une section efficace indépendant de la longueur d'onde*, la seule différence étant que I^∞ devient le flux de photons intégré dans la partie supérieure de l'atmosphère, *i.e.* $I^\infty = \int_0^\infty I_\lambda^\infty d\lambda$. Cette approximation représente bien CH_4 , qui a une bande d'absorption plutôt plate dans la région autour de Ly- α , expliquant le point caractéristique [1] dans Fig. 3.2 à $z \simeq 800$ km. Les valeurs de $F_{J_{\text{CH}_4}}(z)$ obtenus par le modèle analytique (Eq. 11) sont présentées dans Fig. 3.2 (courbe et triangles verts) et comparées aux résultats de la simulation.

Cas d'une seule espèce/polychromatique

Nous avons déduit le facteur d'incertitude de la constante de vitesse de photolyse

$$F_J(z) = F_\sigma \left| 1 - \int_0^\infty [J_\lambda(z; \bar{\sigma}) / \bar{J}(z)] \tau(z; \bar{\sigma}(\lambda)) d\lambda \right|, \quad (12)$$

où $J_\lambda(z; \bar{\sigma}(\lambda))$ est la constante de vitesse de photolyse à la longueur d'onde λ . Le terme de l'intégrale peut être considéré comme une profondeur optique moyenne pondérée avec des poids étant la constante de vitesse relative de la photolyse. Pour les espèces considérées, la profondeur optique à toutes les longueurs d'onde inférieures à 140 nm va de 0 à des valeurs supérieures à 1 lorsque l'altitude descend à 500 km. L'intégrale dans l'Eq. 12 doit donc être égale à 1 quelque part dans cette gamme. Les NVAs devraient donc également être observées dans le cas polychromatique. Cela peut expliquer les points caractéristiques [2] et [3] (voir les courbes pointillées noires dans Fig. 3.2).

Cas de multiples espèces/monochromatique

A l'altitude de variance minimale plus profonde pour N_2 (point caractéristique [4]), le facteur d'incertitude de la constante de vitesse de photolyse est significativement supérieur à 1, en contradiction avec les modèles monospécifiques. En effet, N_2 , dont la section efficace diminue rapidement autour de 100 nm, perd sa prédominance comme absorbeur dans cette gamme de longueur d'onde. Les espèces mineures absorbent aussi de manière significative. Afin de trouver la source d'incertitude à cet endroit, il est nécessaire d'introduire un système à n espèces, dans lequel le facteur d'incertitude d'une constante de vitesse de la photolyse d'une espèce est calculé comme

$$F_{J_i}(z) \simeq 1 + \sqrt{(1 - \tau(z; \sigma_i))^2 (F_{\sigma_i} - 1)^2 + \sum_{j=1, j \neq i}^n \tau(z; \sigma_j)^2 (F_{\sigma_j} - 1)^2}. \quad (13)$$

Notez que sous le signe racine, seul le premier terme (également présent dans les modèles monospécifiques) pourrait s'annuler. Par contre, le deuxième terme augmente toujours avec la profondeur optique. Nous pouvons donc prévoir que la concurrence des absorbeurs dans une gamme de longueur d'onde empêche l'existence d'un NVA "parfait", *e.g.* NVA [4].

Les résultats de cette section ont été publiés dans Peng et al. (2012).

Rapports de branchement de la photolyse du méthane

Le but de cette section est de quantifier l'impact des nouvelles mesures des rapports de branchement de la photolyse du méthane (Gans et al., 2011) sur les prédictions d'un modèle photochimique de l'atmosphère de Titan, et sur leur précision. Nous mettons en place une représentation dépendant

de la longueur d'onde des rapports de branchement de la photolyse du méthane (Section 2.2.3) dans le modèle photochimique IPSL 1D de l'atmosphère de Titan. Ce modèle est utilisé pour une comparaison des densités prédites des produits chimiques mineurs avec celles produites par la représentation dichotomique standard "Ly- α /non-Ly- α ".

Scénarios des rapports de branchement

Trois scénarios ont été considérés afin d'estimer les effets des rapports de branchement hors Ly- α sur les prédictions du modèle photochimique :

- Le Scénario 1 implémente le modèle dichotomique couramment utilisé dans les modèles photochimiques de Titan, *i.e.* les valeurs des rapports de branchement à Ly- α sont prises à partir de notre échantillon de référence, et les valeurs des rapports de branchement pour les autres longueurs d'ondes sont fixés à $(b_{\text{CH}_3}, b_{\text{CH}_2}, b_{\text{CH}}, b_{\text{C}_2\text{H}_2})_{\lambda \neq 121.6} = (1, 0, 0, 0)$;
- Le Scénario 2 utilise les courbes des rapports de branchement complets dépendant de la longueur d'onde ;
- Le Scénario 3 se base sur le Scénario 2, mais agrège les deux états électroniques de CH_2 et ne considère que la production de l'état excité, *i.e.* $b_{\text{CH}_2}(\text{Scénario 3}) = b_{\text{CH}_2}(\text{Scénario 2}) + b_{\text{CH}_2}(\text{Scénario 2})$.

Si l'on considère le Scénario 1, la plupart des espèces présentent une sensibilité très faible à l'incertitude sur les rapports de branchement à Ly- α . Lorsque l'assouplissement de la contrainte forte sur les rapports de branchement hors Ly- α , du Scénario 1 au Scénario 2, les facteurs d'incertitude deviennent plus grands pour la plupart des espèces, avec une augmentation notable pour CH_3 et C_2N . Plus particulièrement, les valeurs moyennes de certaines espèces ont été sensiblement modifiées, c'est-à-dire que les intervalles de confiance issues de deux scénarios ne se superposent pas : CH_2 , CH_3 , C_2H_6 , C_3H_8 , C_4H_8 , C_4H_{10} , HCN , HC_2N_2 , C_2N ...

Discussion

Nous observons pour chaque scénario que l'incertitude dans les rapports de branchement représentée par notre modèle entraîne de très petites incertitudes de prédiction pour la plupart des hydrocarbures stables (environ 1 à 4%). Par conséquent, en accord avec Wilson and Atreya (2000), on constate seulement des effets faibles des rapports de branchement sur les petits hydrocarbures, mais aussi sur les plus lourds. En revanche, les incertitudes les plus notables sont obtenues pour les espèces azotées. Cette sensibilité peut s'expliquer par l'incomplétude actuelle du schéma chimique de ces espèces.

Effet de la partition CH_2 singlet/triplet

Une différence notable entre les rapports de branchement à Ly- α de Romani (1996), retenu dans Wilson and Atreya (2000) selon leur analyse, et Gans et al. (2011) est la proportion entre les états électroniques de CH_2 . Compte tenu de la petite différence entre le Scénario 2 ($^1\text{CH}_2: ^3\text{CH}_2 = 0.48:0.03$) et le Scénario 3 ($0.51:0.00$), les variations observées pour plusieurs espèces, telles que C_3H_8 ou C_4H_8 , révèlent une sensibilité marquée de ces espèces. Néanmoins, cela reste un effet secondaire par rapport à la partition $\text{CH}_2:\text{CH}_3$.

Effet de la partition $\text{CH}_2:\text{CH}_3$

Pour évaluer l'importance des photofragments de CH_4 pour la chimie ultérieure, nous avons calculé les coefficients de corrélation linéaire entre les entrées (rapports de branchement) et les sorties (fractions molaires) pour deux altitudes : 960 km et une plus basse altitude (600 km) où $\text{Ly-}\alpha$ a été entièrement absorbé. Aux deux altitudes, les rapports de branchement pour $^1\text{CH}_2$ et CH_3 ont de grands coefficients de corrélation avec la plupart des espèces. Ce n'est pas le cas pour les autres rapports de branchement. Comme indiqué plus haut, la partition entre états électroniques de CH_2 est secondaire.

Comparaison avec l'incertitude chimique globale

Dans les simulations précédentes, nous avons fixé tous les autres paramètres chimiques à leurs valeurs nominales. Il est important de refondre cette étude dans le contexte plus global, où l'incertitude de tous les paramètres chimiques est considérée. Pour le faire, nous avons comparé les intervalles de confiance à 95% obtenus dans l'étude actuelle à ceux prédits par Hébrard et al. (2009). L'effet est suffisamment grand pour justifier cette évaluation approximative : pour toutes les espèces, la différence inter-scénarios est beaucoup plus petite que l'incertitude globale. Même pour CH_3 , le niveau actuel de la précision sur les rapports de branchement suffit pour conclure que d'autres paramètres chimiques sont responsables de l'incertitude sur sa fraction molaire dans l'atmosphère de Titan.

Les résultats de cette section ont été publiés dans Gans et al. (2013).

Expériences APSIS (Atmospheric Photochemistry SIMulated by Synchrotron)

Afin de répondre à la question de la sensibilité de la chimie globale d'un plasma N_2/CH_4 à la source d'énergie, un nouveau réacteur photochimique, APSIS - Atmospheric Photochemistry SIMulated by Synchrotron - a été conçu pour être couplé avec une source de photons VUV. L'expérience a été montée sur DISCO, une ligne de faisceau VUV de spectre continu (60 - 350 nm) du Synchrotron SOLEIL.

L'activation de N_2 exige les longueurs d'onde inférieures à 100 nm. Des fenêtres typiques faites de LiF , CaF_2 ou MgF_2 , sont opaques en dessous de ~ 110 nm. Cela empêche l'activation de l'azote moléculaire. Par conséquent, la chambre APSIS est couplée sans fenêtre à la ligne DISCO, en utilisant un système de pompage différentiel. Un gaz vecteur non réactif, de l'hélium, est injecté en continu entre la ligne de faisceau et la chambre d'APIS afin d'empêcher le mélange réactif d'être pompé vers la ligne DISCO.

Cette expérience (température ambiante et pression dans la gamme mbar) diffère significativement de l'unique étude synchrotron de l'atmosphère de Titan (Imanaka and Smith, 2007, 2010), travaillant à 0,066 ou 0,13 mbar et utilisant une source de rayonnement synchrotron à bande étroite. Les expériences présentées ici ont été réalisées dans les mêmes conditions expérimentales que dans le réacteur à plasma PAMPRE afin de comparer les chimies générées par des photons et des électrons.

Le montage expérimental

Le réacteur, présenté dans la Fig. 4.2, a été conçu par J.-J. Correia au LATMOS. Il est fait d'acier inoxydable, pour des raisons de sécurité pour son couplage avec la ligne DISCO.

Un mélange de gaz de $\text{N}_2/\text{CH}_4 = 90/10$ est injecté à différents débits. Cela entraîne des pressions partielles différentes du mélange réactif dans le réacteur.

Techniques analytiques

Spectrometrie de masse *in situ*

La mesure *in situ* de la composition de la phase gazeuse est réalisée en utilisant un spectromètre de masse (SM) Pfeiffer QME 200, décrit en détail précédemment (Carrasco et al., 2012). L'échantillonnage de gaz se fait à travers un tube capillaire (diamètre $< 0,8$ mm), mobile le long de la longueur du

réacteur et localisé radialement à proximité de la colonne irradiée (Fig. 4.2). Le capillaire est suffisamment long pour réduire la conductance entre la chambre du réacteur et le SM. En conséquence, seules les molécules stables peuvent être mesurées avec ce montage.

Piège cryogénique et analyse GC-MS

Afin de détecter et d'identifier des produits à faible concentration, nous avons installé un piège cryogénique à la sortie du réacteur APSIS, en amont de la pompe à vide. Le piège plongé dans l'azote liquide, est une bobine cylindrique en verre, décrite dans Gautier et al. (2011). Le mélange de gaz est pompé à partir du réacteur à travers le piège cryogénique par la pompe primaire (Fig. 4.2). Les produits issus des réactions à l'intérieur du réacteur se condensent dans le piège en fonction de leurs diagrammes de phase. Il a été vérifié que ni azote ni méthane ne condensent dans le piège.

Le piège est monté sur l'expérience pendant 8 heures, après quoi il est isolé et chauffé jusqu'à température ambiante. Une fois évaporés, les produits piégés sont injectés dans un chromatographe en phase gazeuse couplé à un spectromètre de masse (GC-MS).

Résultats

Mesures SM dépendant du temps

La consommation relative de méthane peut être calculée par :

$$\frac{\Delta [\text{CH}_4]}{[\text{CH}_4]_0} = \frac{(I_{15}/I_{28})_0 - (I_{15}/I_{28})_{SS}}{(I_{15}/I_{28})_0} \quad (14)$$

où I_{15} et I_{28} sont respectivement les intensités mesurées simultanément des pics de masse à m/z 15 et 28. L'indice 0 se réfère aux conditions initiales (avant l'irradiation par le rayonnement synchrotron) et l'indice SS se réfère aux conditions de l'état stationnaire lorsque le signal SM atteint une valeur asymptotique. La consommation relative du méthane à l'état stationnaire augmente légèrement lorsque le débit de gaz diminue, à partir de quelques 10^{-3} pour 10 sccm jusqu'à 1% pour 0,6 sccm.

La constant de temps τ des expériences est déduite à partir de la dépendance temporelle de l'abondance des ions. Les signaux suivent une loi exponentielle simple :

$$I(t) = I_{SS} - (I_{SS} - I_0) \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (15)$$

où I_{SS} est l'intensité stationnaire, I_0 l'intensité initiale (avant l'irradiation). La constante de temps du pic à m/z 26 est d'environ 5-8 minutes dans toutes les conditions d'écoulement du gaz étudiées : de 320 s à 0,6 sccm et jusqu'à 500 s à 10 sccm, comparables au temps de résidence du gaz dans le réacteur (de quelques minutes). A 10 sccm, une augmentation légère de la constante du temps est observée avec la taille des produits : d'environ 500 s pour les composés C2, jusqu'à 600-700 s pour C3, et jusqu'à 1000 s pour composés en C4, en accord avec un processus de croissance séquentielle.

Identification des produits avec l'analyse Piège Cryogénique - GC-MS

L'analyse par GC-MS des produits accumulés pendant 8 heures de fonctionnement d'une expérience à 7 sccm est effectuée. Le résultat confirme la détection des composés C2, C3 et C4 par l'analyse SM *in situ*. Si nous supposons que la réponse GC-MS est la même pour tous les composés C2 à C4 nous

pouvons aussi trouver que la concentration des composés C2 est supérieure à celle des composés C3 et C4. En outre, l'analyse GC-MS permet l'identification sans équivoque des principales espèces C2, telles que l'éthane (C_2H_6), l'éthylène (C_2H_4) et l'acétylène (C_2H_2), les principaux composés C3 (l'acétonitrile CH_3CN , le propane C_3H_8 et le propène C_3H_6), et les composés C4 (2-butène C_4H_8 et l'éthane dinitrile C_2N_2 (cyanogène)). Le cyanure d'hydrogène, HCN , n'est pas clairement détecté dans le piège froid. Il pourrait être co-élué avec de l'eau, conduisant au grand pic à 17 - 18 min dans le chromatogramme.

Détection des produits par spectrométrie de masse

Les spectres de différence sont calculés à tous les débits de gaz : 0,6, 2, 7 et 10 sccm. Nous observons que les produits photochimiques apparaissent à tous les débits dans les régions C2 (m/z 25 – 30), C3 (m/z 38 – 44) et C4 (m/z 49 – 57). Toutefois, seule la production des composés C2 est non-ambigue dans toutes les conditions. Les productions des espèces C3 et C4 deviennent significatives seulement à des débits plus élevés (7 sccm et 10 sccm), sauf pour C_3H_8 à m/z 44.

En raison du débit faible, la pression dans le réacteur est faible, il en est ainsi dans le SM : P_{SM} augmente de $2,7 \times 10^{-5}$ mbar pour l'expérience à 0,6 sccm jusqu'à $2,0 \times 10^{-4}$ mbar pour les expériences à 10 sccm. Travailler à basse pression élève le niveau de la ligne de base et mène à une gamme dynamique plus faible du spectre. Les signaux des produits ne semblent pas suffisamment élevés pour être détectés de façon significative, compte tenu du faible rapport signal sur bruit dans ces conditions.

A 0,6 et 2 sccm, les signaux expérimentaux ne s'écartent pas des limites du bruit pur. Il est donc illusoire de détecter n'importe quel produit dans cette gamme de masse. A 7 sccm, les deux expériences s'élèvent au-dessus du bruit pur à masses inférieures à m/z 56, révélant la présence des composés C4, quoique à des densités à peine détectables. La situation est améliorée à 10 sccm, où le groupe C4 sort nettement au-dessus du bruit pur.

Nous nous concentrons donc sur les conditions des flux de gaz élevés, 7 et 10 sccm. Lorsque le débit augmente de 7 sccm à 10 sccm, les intensités relatives sont globalement conservées. Les concentrations relatives C2, C3 et C4 sont : C2 sont autour de 10^{-5} , C3 environ 10^{-6} et C4 légèrement supérieure à 10^{-7} . Cette évolution attendue des concentrations relatives décroissantes avec le nombre d'atomes lourds est prévue dans Dobrijevic and Dutour (2006), et observé par Gautier et al. (2011); Thejaswini et al. (2011).

Discussion

Nous avons comparé sur la Fig. 4.12 le spectre de masse neutre obtenu à 10 sccm sur l'expérience APSIS avec d'autres compositions neutres observées dans plusieurs cas d'intérêt pour l'étude atmosphérique de Titan : (a) le spectre de masse neutre obtenu avec la décharge de plasma PAMPRE (Carrasco et al., 2012) ; (b) le spectre de masse neutre obtenu avec une expérience de rayonnement synchrotron avec des photons à 60 nm (Imanaka and Smith, 2010) ; et (c) une mesure du spectromètre de masse INMS (Waite et al., 2007). Nous avons choisi la gamme de m/z 20 à 60 pour se concentrer sur les productions significatives observées avec l'expérience APSIS, correspondant aux composés C2, C3 et C4. Dans les simulations expérimentales, les pics à m/z 40 et 44 sont souvent perturbés par un apport de l'argon et du dioxyde de carbone, respectivement, en raison de la signature de l'air résiduel dans le système. Les productions à ces masses ne doivent donc pas être

examinées.

Les fractions molaires des produits dans l'expérience synchrotron à 60 nm (Imanaka and Smith, 2010) et dans la décharge de plasma PAMPRE (Carrasco et al., 2012) sont un ordre de grandeur supérieures à celles des spectres INMS de Titan et environ deux ordres de grandeur plus élevées que dans l'expérience APSIS.

Les productions plus élevées dans PAMPRE et dans le réacteur d'Imanaka & Smith peuvent résulter de leur dépôt d'énergie plus élevé. Dans APSIS, la production est plus faible que dans l'atmosphère de Titan, malgré un flux de photons plus élevé. Cela pourrait être dû à un temps de résidence plus court du gaz : quelques centaines de secondes dans le réacteur APSIS, comparativement à 10^7 - 10^8 s dans la stratosphère de Titan (Lebonnois et al. (2001)).

Un facteur plus important dans la comparaison est la répartition entre les produits, en particulier le rapport entre les intensités à m/z 26 et 27, correspondant à une première approche des fractions molaires de C_2H_2 et HCN. L'étude de rayonnement synchrotron à 60 nm et les expériences de plasma PAMPRE mesurent une intensité significativement plus élevée à m/z 27, en opposition aux spectres de masse INMS et d'APIS.

D'autres espèces azotées, CH_3CN m/z 41, et C_2N_2 m/z 52, sont détectées dans Titan et dans les réacteurs APSIS et PAMPRE, mais pas significativement dans l'expérience synchrotron d'Imanaka et Smith (seule une limite supérieure pour CH_3CN est fournie par leur déconvolution du SM) (Imanaka and Smith, 2010). CH_3CN et C_2N_2 sont tous produits par des réactions impliquant l'azote atomique comme un réactif : $N(^2D) + C_2H_4 \longrightarrow CH_3CN + H$ et $CHCN + N \longrightarrow C_2N_2 + H$ respectivement.

Les atomes d'azote sont aussi efficacement adsorbés sur les parois du réacteur. Par conséquent, nous pouvons suspecter dans le cas d'Imanaka et Smith qu'une pression plus faible diminue la vitesse de réaction bimoléculaire en profitant à l'adsorption d'azotes atomiques sur les parois (M. Smith, communication personnelle).

Globalement, malgré des vitesses de production systématiquement plus basses, le réacteur APSIS fournit un nouvel outil complémentaire pour simuler la réactivité atmosphérique de Titan. Dans l'avenir, la faible efficacité de production pourrait être améliorée soit en diminuant la pression dans le réacteur soit en prolongeant le temps de résidence du gaz réactif.

Modélisation photochimique des expériences APSIS

Pour comprendre le mécanisme de la croissance moléculaire dans les expériences APSIS, nous avons développé un modèle à partir des outils déjà utilisés pour la photochimie atmosphérique de Titan. Ce modèle est entièrement couplé, intégrant simultanément le transfert radiatif et la photolyse, la chimie neutre et la chimie des ions. Les voies de photolyse, à la fois neutres et ioniques, dont les rapports de branchement sont exprimés par notre nouvelle représentation probabiliste, sont pris en compte dans le modèle.

Parce que l'échantillonnage SM dans le capillaire à différentes positions entraîne les spectres similaire avec seulement une légère variation de la pression dans les expériences APSIS, nous supposons une distribution uniforme du gaz dans le réacteur, et développons un modèle avec 1 cellule.

Description du modèle

Nous supposons la vitesse advective du gaz v_{ad} constante dans le réacteur pour la modélisation des expériences. v_{ad} est calculée à partir du débit de gaz réactif q_{re} et de la pression partielle des réactifs P_{re} dans les conditions de balance de matière.

Le schéma chimique comprend la chimie neutre, *i.e.* les réactions thermiques bimoléculaires et les recombinaisons thermiques trimoléculaires, du modèle neutre complet d'Hébrard (2006); Hébrard et al. (2009), et la chimie des ions, *i.e.* les réactions ion-molécule et les recombinaisons dissociatives de la base de données établie par Carrasco et al. (2007a); Plessis et al. (2010), avec nos adaptations pour la photolyse comme décrit précédemment. Au total, il y a 244 espèces (125 neutres et 119 ions) réagissant les uns avec les autres à travers 1708 réactions.

Il existe un schéma couramment utilisé pour la recombinaison dissociative, appelé "perte de H", dans lequel on ne considère que le schéma de fragmentation avec une perte d'un seul atome de H, *i.e.*



pour tous les ions MH^+ (Plessis et al., 2012). Nous étudions aussi l'effet d'un schéma «perte de H», composé de 114 réactions, dans le modèle actuel, pour une comparaison avec le schéma complet de recombinaison dissociative.

Nous supposons un transfert radiatif de type Beer-Lambert. Il n'y a qu'une seule grande cellule dans le modèle actuel. La constante de vitesse de la photolyse au centre de la cellule, couramment choisie comme celle de la cellule entière dans les modélisations atmosphériques (Hébrard et al., 2007), n'est pas appropriée pour le modèle actuel. Ici, nous calculons la moyenne de la constante de vitesse de la photolyse le long du parcours optique, *i.e.* la longueur du réacteur.

Résultats du modèle APSIS de référence

Le cas de référence du modèle APSIS correspond aux expériences à 7 sccm. Nous intégrons ce modèle jusqu'à l'état stationnaire.

Abondance relative des espèces

Les fractions molaires à l'état stationnaire (normalisée par rapport à N_2) sont calculées. A partir du bloc C2, les concentrations des neutres stables diminuent, en général, avec leur masse molaire, comme prévu, de 10^{-5} pour C2 à $10^{-10} - 10^{-15}$ pour C7 et C8. Il y a aussi des produits stables dans les blocs C0 et C1, *i.e.* H_2 et NH_3 , respectivement.

Les concentrations stationnaires des produits sont aussi globalement en bon accord avec les mesures du SM dans les expériences APSIS, à l'exception des concentrations C2, probablement dues aux grandes incertitudes de mesure sur les intensités sur l'épaule du pic de N_2 . Les fractions molaires de tous les produits détectés dans l'expérience du piège cryogénique sont significativement élevées dans le modèle.

Incertitude sur les concentrations des espèces

Dans cette étude, les facteurs d'incertitude augmentent avec la masse moléculaire, ce qui peut être plus ou moins interprété comme l'accumulation des incertitudes sur les paramètres cinétiques des réactions que la croissance moléculaire implique (sauf pour certains cas particuliers, par exemple ceux décrits dans Peng et al. (2010)). Les concentrations des ions sont généralement plus précises que celles des neutres de masse molaire comparable, puisque les mesures pour les processus ioniques sont généralement obtenues avec des incertitudes plus faibles.

Sensibilité aux types de réactions

Pour analyser la dépendance de l'incertitude relative des concentrations des espèces en fonction des types de réactions, nous calculons les ratios entre les variances relatives des concentrations dans le cas où un seul type de réactions est incertain et celles dans le cas de référence avec tous les types de réactions incertains : la photolyse, les réactions bi- et trimoléculaires (neutre et ionique), ou la recombinaison dissociative.

La contribution prédominante des réactions bi- et trimoléculaires aux incertitudes sur les concentrations peut être identifiée, ainsi que la faible contribution de la photolyse et des recombinaisons dissociatives aux incertitudes sur les concentrations, sauf pour une petite partie des espèces, directement formées ou consommées par ces 2 types de réactions (*e.g.* HNC , CH_3N et $CH_3NH_3^+$).

Importance du schéma ion-neutre couplé

Impact de la chimie des ions sur la croissance moléculaire

Les ratios de fractions molaires entre le modèle avec un schéma chimique neutre et le modèle de référence, ainsi que les incertitudes associées, sont calculés. Nous observons une différence spectaculaire entre les concentrations stationnaires dans les deux cas. A des masses plus élevées, les concentrations des espèces diminuent, jusqu'à 10^{-15} de celles du cas de référence. Les réactions neutres ne sont évidemment pas aussi efficaces que les réactions ioniques pour atteindre la croissance des espèces lourdes. Cela souligne l'importance de la chimie des ions et son couplage avec la

chimie neutre dans le schéma réactionnel, en accord avec Waite et al. (2005); Vuitton et al. (2006, 2007); Plessis et al. (2012).

Comparaison avec le modèle “perte de H” pour la recombinaison dissociative

Les déviations des concentrations stationnaires du modèle avec seulement les voies “perte de H” pour la recombinaison dissociative à partir de celles du modèle de référence sont également remarquables. Les concentrations neutres dans le cas “perte de H” diminuent remarquablement avec la masse molaire, atteignant $\sim 10^{-10}$ de celles du cas de référence. De plus, dans chaque bloc Cx, plus les espèces sont insaturées, plus elles sont appauvries. Les espèces les plus saturées dans chaque bloc ne sont pas affectées de manière significative. Le schéma complet de recombinaison dissociative est un atout important du modèle actuel. Ceci est en accord avec les conclusions de Plessis et al. (2012).

Identification des voies de croissance moléculaire

Corrélations entre les fractions molaires et les constantes de vitesse

La matrice de corrélation a été calculée à partir des échantillons de Monte Carlo. Nous observons que très peu de concentrations sont significativement corrélées avec les constantes de vitesse (en valeur absolue de coefficient de corrélation supérieur à un seuil de 0,2, selon Hébrard et al. (2009); Peng et al. (2010)). Cela signifie que l’influence de chaque réaction sur une espèce donnée est assez “diluée” par le grand nombre de réactions (~ 1700).

Néanmoins, nous pouvons encore estimer l’influence globale d’une réaction, c’est à dire son influence sur toutes les espèces, en calculant la somme des carrés des coefficients de corrélation de toutes les concentrations d’une certaine constante de vitesse. En accord avec Hébrard et al. (2009); Peng et al. (2010), les processus de photolyse sont importants. $\text{CHCN} + \text{CHCN} \rightarrow \text{C}_4\text{N}_2 + \text{H}_2$, $\text{N}(^2\text{D}) + \text{N}_2 \rightarrow \text{N}(^4\text{S}) + \text{N}_2$, $\text{H} + \text{CH}_3 \rightarrow \text{CH}_4$ et $\text{H} + \text{C}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5$ semblent les réactions neutres thermiques les plus influentes. La plupart d’entre elles dependent sensiblement de la pression. Cela montre l’importance du rôle de la pression dans la détermination des principales voies de croissance moléculaire. Les réactions ioniques, *i.e.* les photoionisations, les recombinaisons dissociatives et les réactions ion-molécule, représentent une grande partie des réactions-clés, ce qui confirme l’importance de la chimie des ions dans le budget de l’incertitude du modèle actuel. Le transfert de charge $\text{N}_2^+ + \text{CH}_4 \rightarrow \text{CH}_2^+ + \text{H}_2 + \text{N}_2$, avec une incertitude modérée sur sa constante de vitesse, est le plus influent dans le modèle actuel, ce qui démontre son importance dans la production des ions d’hydrocarbures primaires, et donc la croissance à travers la chimie des ions, déjà mise en évidence dans Imanaka and Smith (2007); Thissen et al. (2009).

Corrélations entre les fractions molaires

Les coefficients de corrélation entre les fractions molaires des espèces peuvent également fournir des informations sur le mécanisme de croissance moléculaire.

Westlake et al. (2012) ont établi la matrice des coefficients de corrélation entre les données INMS des ions à différents m/z pour chercher les réactions ioniques primaires dans l’ionosphère de Titan. Ils ont découvert les motifs de blocs dans la matrice et les ont interprétés comme effet de l’addition d’unités C1 ou C2. Nous utilisons la même méthode pour le modèle APSIS et observons des motifs similaires. Cela met en évidence l’importance de l’addition de petites unités par des réactions ion-molécule.

Pour obtenir des informations plus directes, les espèces dans la matrice de corrélation sont classées dans un arbre binaire hiérarchique par similarité (réalisé avec la fonction *heatmap* dans R (Development Core Team, 2010)). Un bloc carré marquant, où C_2H_2 se trouve, peut être observé dans la matrice de corrélation. C_2H_2 a une forte corrélation positive avec les autres espèces dans ce grand bloc. Toutes ces espèces sont plutôt insaturées et la plupart d’entre elles sont des ions. Compte tenu de ces caractéristiques, ainsi que l’addition de petites unités discutée précédemment, nous trouvons une voie de croissance pour les espèces dans ce bloc carré, soit l’addition répétée de C_2H_2 à travers des réactions ion-molécule. D’autre part, l’importance de la chimie des ions ne signifie pas que la contribution de la chimie neutre est négligeable. Des schémas de croissance neutre impliquant C_2H_2 ont été mis en évidence dans Peng et al. (2010). Un bloc associé à C_2H_4 peut également être observé et une voie de croissance ionique similaire à celles de C_2H_2 peut être proposée. Le bloc de C_2H_4 est plus petit que celui de C_2H_2 , et contient beaucoup d’espèces azotées, car la réaction de C_2H_4 avec $\text{N}(^2\text{D})$ est un processus primaire majeur de la fixation de l’azote. On observe aussi un bloc de C_2H_5 , dont l’addition s’effectue par des réactions radicalaires et forme plutôt des hydrocarbures saturés.

Variantes du modèle avec un seul facteur physique modifié

Pour déterminer l’effet de divers facteurs physiques sur la croissance moléculaire, nous avons testé des variantes du modèle de référence avec un seul facteur modifié : le spectre d’irradiation, la pression ou la température.

Spectre d’irradiation

Dans le cas où le faisceau DISCO est remplacé par un faisceau monochromatique à 60 nm, la production relative par rapport à celle dans le cas de référence augmente avec la masse molaire. Cela provient du fait que la chimie des ions, plus efficace dans la croissance moléculaire que la chimie des neutres, est plus impliquée dans ce cas que dans le cas de référence. La photolyse de l’azote à 60 nm produit essentiellement N_2^+ , qui ionise presque quantitativement le méthane à travers les transferts de charge et déclenche la croissance des ions d’hydrocarbures.

Lorsque le spectre UV est remplacé par un spectre monochromatique à 82 nm ou par le spectre solaire, la production est généralement moins efficace que dans le cas de référence, car la partie ionisante du rayonnement est significativement plus faible que dans le spectre DISCO. D’autre part, dans le cas du faisceau à 82 nm, les molécules N_2 ayant absorbé un photon ne sont pas ionisées, mais produisent des atomes d’azote, favorisant généralement la formation d’espèces azotées, en accord avec les résultats expérimentaux d’Imanaka and Smith (2010).

Les incertitudes sur les concentrations stationnaires dans les cas des faisceaux à 60 nm et avec un spectre solaire sont peu sensibles au type d’irradiation, parce que dans les deux cas, les contributions principales de la photolyse proviennent respectivement de la photoionisation à 60 nm et de la photodissociation à $\text{Ly-}\alpha$, où les rapports de branchement de la photolyse du méthane ont été relativement précisément mesurés. Par contre, les incertitudes sur les concentrations augmentent considérablement et globalement dans le cas de l’irradiation à 82 nm, où les rapports de branchement de la photolyse du méthane sont très incertains dûs à l’extrapolation dans cette zone de longueur d’onde.

Pression

La pression est abaissée d'un facteur 10^6 afin d'approcher la pression observée autour de 850 km dans la haute atmosphère de Titan ($\sim 5 \times 10^{-4}$ Pa). La cellule est allongée du même facteur, pour conserver la quantité de gaz. Des fractions molaires plus importantes que dans le cas de référence sont observées en général. Cette augmentation de la production provient simplement de la baisse des vitesses de terminaison des espèces actives (*i.e.* des radicaux et des ions) en raison de la basse pression. En conséquence, nous observons également un changement de la distribution des produits vers les masses inférieures, ce qui signifie une croissance limitée.

Il est notable que dans chaque bloc Cx, il y a une discrimination systématique entre les espèces saturées et insaturées. Le rapport des fractions molaires d'une espèce entre les cas à basse pression et de référence augmente en général avec son degré d'insaturation dans un bloc, car des espèces saturées sont plus produites par des réactions trimoléculaires, qui sont beaucoup ralenties à basse pression.

Température

La température est abaissée à 150 K, pour approcher celle de l'ionosphère de Titan. Peu de concentrations stationnaires diffèrent significativement de celles dans le cas de référence, sauf celles des espèces neutres saturées lourdes. Une basse température n'est évidemment pas aussi efficace pour ralentir la croissance qu'une faible pression, car seules les constantes de vitesse des réactions neutres diminuent avec la température. Les réactions ioniques, les plus importantes pour la croissance, ne sont pas plus lente à 150 K. Cependant, il y a une discrimination entre les espèces de divers degrés d'insaturation dans les blocs d'espèces lourds. Comme dans le cas précédent, parmi les 3 familles de croissance, seule celle promue par C_2H_5 , remarquablement ralentie par la basse température, est responsable de cette discrimination.

Applications du modèle

Nous appliquons le modèle à trois cas concrets : les expériences APSIS, le réacteur d'Imanaka et Smith (Imanaka and Smith, 2007) et l'ionosphère de Titan, en comparant les SM simulés avec les SM expérimentaux et les données INMS de l'orbiteur Cassini.

Expériences APSIS

Les principales bandes du spectre expérimental sont bien recouvertes par les intervalles de confiance à 95% du SM simulé. Toutefois, la moyenne du spectre simulé n'est pas en accord satisfaisant avec le spectre expérimental : il sous-estime la production des C3 et C4 saturés et surestime celle des C4 insaturés.

Cela ne provient pas de l'incomplétude du schéma de réactions, car il est faiblement probable que les réactions manquantes, prises au hasard pour chaque type de réactions, puissent entraîner une sous-estimation systématique des espèces saturées. Cela ne provient pas non plus de la sur-simplification de la géométrie du réacteur ni de la chimie dans le capillaire du SM (vérifié par des tests complémentaires). Par conséquent, nous ne pouvons que l'attribuer à la catalyse hétérogène, absente du modèle, plus probablement sur les parois d'acier inoxydable du réacteur.

Selon le coefficient de la recombinaison de CH_3 mesuré par Gorodetsky et al. (2005), la vitesse de la recombinaison de CH_3 sur l’acier inoxydable est de l’ordre de grandeur de $10^{-2} \sim 10^{-1}$ de celle aux conditions homogènes. En revanche, ce type de mesure est d’une incertitude très importante, c’est-à-dire qu’il y a une forte probabilité que les recombinaisons hétérogènes ont une contribution comparable, voire plus grande que les homogènes.

En raison du manque de données, nous multiplions simplement les constantes de vitesse trimoléculaires homogènes par un facteur de 3 pour tenir compte des “recombinaisons hétérogènes”. Les parties insaturées des bandes C3 et C4 diminuent légèrement et leurs parties saturées augmentent significativement, par un facteur ~ 3 , conduisant à un accord satisfaisant des bandes C3 et C4 entre les spectres expérimentaux et simulés. Ceci est une indication forte de la contribution des réactions hétérogènes dans les montages de simulation expérimentale de la chimie atmosphérique, tels que le réacteur APSIS.

Réacteur d’Imanaka et Smith

Le SM *in situ* des expériences d’Imanaka et Smith à 60 nm est fondamentalement hors de l’intervalle de confiance à 95% du SM simulé pour les conditions adéquates. Le modèle surestime systématiquement la production des espèces insaturées et sous-estime la production des espèces saturées. En particulier, les intensités des espèces saturées sont inférieures à 1/1000 des valeurs expérimentales.

Compte tenu de la pression plus faible et d’un plus grand rapport surface/volume pour le réacteur d’Imanaka et Smith que dans le réacteur APSIS, une contribution relative plus importante de la chimie hétérogène est attendue. Nous testons 3 cas avec les constantes de vitesse trimoléculaires 10, 30 et 100 fois plus rapides, respectivement. Lorsque les constantes de vitesse trimoléculaires s’amplifient, la partie insaturée des bandes C3-C5 du SM simulé se rapproche peu à peu des résultats expérimentaux et leur partie saturées atteint, et puis dépasse les valeurs mesurées.

Bien que toujours peu satisfaisant, l’accord entre les spectres simulés dans le cas des constantes de vitesse des recombinaisons 30 fois plus rapides et ceux expérimentaux est nettement amélioré, notamment pour la partie des espèces saturées.

Ionosphère de Titan

Nous modélisons la haute atmosphère de Titan en combinant les conditions de basse température (150 K) et de basse pression (10^{-6} de celle dans le réacteur APSIS), et en modulant le temps de résidence effectif du gaz (à 2.8×10^6 s) afin d’avoir une production globalement comparable.

Un SM simulé est comparé au spectre neutre INMS dans Waite et al. (2007). L’accord entre les observations et le spectre simulé pour Titan est meilleur que pour les expériences APSIS, surtout en raison d’une bonne reproduction de la prépondérance des espèces insaturées dans chaque bloc. Cela provient du fait que les conditions favorisant la croissance des espèces insaturées, *i.e.* la basse pression et la basse température, sont bien remplies dans l’ionosphère de Titan. La prépondérance des espèces insaturées sur Titan soutient indirectement l’hypothèse que les parois métalliques du réacteur jouent un rôle important dans la production des espèces saturées dans les expériences de simulation en laboratoire.

La chimie des ions (Vuitton et al., 2007; Imanaka and Smith, 2007) et le schéma complet de la recombinaison dissociative (Plessis et al., 2012) se montrent importants pour la croissance moléculaire dans l’atmosphère de Titan. Cependant, dans l’étude actuelle, sauf pour les intensités à m/z

55 et 56, il n’y a pas de différence qualitative entre les SM simulés de ce cas et des cas avec seul le schéma neutre et avec seule la recombinaison dissociative “perte de H”, pour les raisons suivantes :

- la chimie des ions est relativement moins importante dans l’atmosphère de Titan que dans le réacteur APSIS ;
- la forme des bandes des SM neutres est essentiellement déterminée par les espèces les plus abondantes de chaque bloc, généralement aussi celles les moins sensibles à la modification du schéma chimique.

Ceci illustre que seulement par la comparaison entre les SM neutres expérimentaux et simulés, il est impossible de préciser si la chimie des ions ou la recombinaison dissociative non “perte de H” sont importantes pour les espèces mineures, par exemple NH_3 , indiquée par Yelle et al. (2010). Néanmoins, nous pouvons encore démontrer que la chimie des ions et la recombinaison dissociative non “perte de H” sont importantes dans la production de NH_3 , en comparant les fractions molaires dans ces cas.

Conclusions et perspectives

Vue d'ensemble

Dans le travail de cette thèse, nous avons effectué des simulations expérimentales et théoriques de la photochimie de Titan.

Expérimentalement, des simulations en laboratoire ont été effectuées avec le nouveau montage APSIS (Atmospheric Photochemistry SIMulated by Synchrotron), couplé sans fenêtre à la ligne VUV DISCO du Synchrotron SOLEIL. Dans le réacteur APSIS, un flux de gaz de N_2/CH_4 (90/10) a été irradié par un faisceau VUV continu (60-350 nm). Les produits photochimiques neutres ont été détectés par la spectrométrie de masse *in situ* et GC-MS *ex situ* d'un piège cryogénique.

Les produits avec des signaux détectables dans les spectres de masse (SM) sont de deux à quatre (probablement cinq) atomes lourds. La production des hydrocarbures C2-C4 est confirmée par les résultats GC-MS. Plusieurs nitriles sont également détectés par GC-MS. Par rapport au SM dans une expérience plasma (Carrasco et al., 2012) et dans une expérience avec le rayonnement synchrotron monochromatique (Imanaka and Smith, 2010), et aux spectres neutres d'INMS à bord de Cassini (Waite et al., 2007), le réacteur APSIS semble bien reproduire la production neutre relative de Titan, malgré ses différentes conditions environnementales et sa plus basse efficacité de production.

Théoriquement, les processus de photolyse incertains, ayant des sections efficaces incertaines et des rapports de branchement incertains, ont été explicitement traités dans les modèles photochimiques de Titan pour la première fois. Ceci se base sur un traitement séparé des sections efficaces et des rapports de branchement, et sur des représentations adéquates de ces deux types de paramètres, notamment les rapports de branchement.

Nous avons développé un modèle dépendant de la longueur d'onde pour les rapports de branchement de CH_4 dans toute sa gamme de longueurs d'onde d'absorption. Ce modèle hérite l'avantage important de la représentation de Plessis et al. (2010), *i.e.* l'utilisation de toutes les informations disponibles. Il préserve également les corrélations entre les rapports de branchement à différentes longueurs d'onde.

Nous avons explicitement considéré l'incertitude sur les sections efficaces de photolyse dans un modèle de transfert radiatif de l'atmosphère de Titan, et avons observé de fortes variations de l'incertitude sur les constantes de vitesse de photolyse en fonction de l'altitude et la présence de *Null Variance Altitudes* (NVAs), *i.e.* des altitudes spécifiques où l'incertitude sur les constantes de vitesse de photolyse devient presque nulle. Nous avons analytiquement démontré que les NVAs concernent les espèces absorbantes majeures avec une distribution barométrique, ou presque barométrique, et se situent à l'altitude de la profondeur optique unité, où les espèces ont des vitesses de photolyse maximales.

En outre, nous avons appliqué la nouvelle représentation dépendant de la longueur d'onde des

rapports de branchement de CH_4 à un modèle photochimique neutre de Titan. Il a été montré que le modèle est principalement sensible au rapport CH_2/CH_3 , et qu'un léger biais est introduit dans les prédictions du modèle lorsque la description de l'état électronique de CH_2 est négligée. Plusieurs modèles ont utilisé les valeurs expérimentales de Wang et al. (2000) pour décrire les rapports de branchement de la photolyse du méthane à Ly- α , conduisant à une surestimation de la chaîne de la chimie de CH_2 et devraient être mis à jour à ceux de (Gans et al., 2011). En outre, le scénario arbitraire, *i.e.* l'un "100% CH_3 " et l'un "comme Ly- α ", pour le rapports de branchement aux longueurs d'onde hors Ly- α , devraient être évités.

Basé sur le modèle neutre d'Hébrard et ses collaborateurs (Hébrard, 2006; Hébrard et al., 2007), contenant des réactions bi-et tri-moléculaire, le modèle des ions de S. Plessis (Plessis et al., 2010, 2012), contenant des réactions ion-molécule et la recombinaison dissociative, et notre nouvelle représentation des paramètres de photolyse, nous avons développé un modèle photochimique ion-neutre entièrement couplé pour les expériences APSIS. Ce modèle nous a permis d'interpréter les résultats des expériences APSIS et leur comparaison avec la haute atmosphère de Titan (les données INMS) et les expériences d'Imanaka et Smith.

Comparées aux mesures, la production dans les blocs Cx est en bon accord et la consommation du méthane est acceptable. Nous avons démontré que la chimie des ions et le schéma complet de la recombinaison dissociative est importante dans le modèle. Ceci confirme l'intérêt de notre modèle couplé ion-neutre.

Après une analyse de la corrélation entre les espèces, nous avons constaté l'importance de l'addition de petites unités (C1 ou C2) dans la croissance moléculaire, comme Westlake et al. (2012), ainsi que 3 familles de croissance, soutenues par C_2H_2 , C_2H_4 et C_2H_5 , respectivement. Parmi les trois familles, l'importance de la famille de C_2H_2 , où les voies de croissance des espèces *insaturées* par la chimie des *ions* sont les plus efficaces, a été clairement identifiée.

Grâce à des variantes du modèle de référence des expériences APSIS avec un seul facteur physique modifié, nous avons montré que la basse pression et la basse température favorisent la croissance des espèces insaturées. Ces conditions sont remplies dans l'ionosphère de Titan. Le spectre INMS neutre (Waite et al., 2007), dans lequel il y a essentiellement le signal des espèces insaturées, peut être bien reproduit par notre simulation.

Comparé aux SM expérimentaux des expériences APSIS et celles d'Imanaka et Smith (Imanaka and Smith, 2010), les SM simulés sous-estiment systématiquement les intensités de la partie saturée de chaque bande, illustrant l'inadéquation d'un modèle cinétique homogène. Après la considération *ad hoc* des recombinaisons catalysées par les parois du réacteur, nous avons significativement amélioré les SM simulés. Cela suggère fortement l'existence d'effets de paroi dans des montages de simulation de chimie atmosphérique. Par conséquent, nous avons distingué la chimie homogène impliquant la croissance des espèces insaturées et représentative de celle de la haute atmosphère de Titan, et la chimie hétérogène conduisant à la promotion de la production d'espèces saturées, un biais par rapport à la photochimie de Titan. Pour une étude de simulation expérimentale qualitative de la photochimie de Titan, il peut être suffisant de considérer seulement les résultats des espèces insaturées.

Besoins de données

Notez que nos représentations probabilistes ne reflètent que toute l'information disponible, et *n'améliorent pas* la précision des paramètres cinétiques, ce qui nécessite souvent de nouvelles mesures. On montre ainsi le fort besoin de réévaluation de certains paramètres à travers les simulations.

Les rapports de branchement de la photolyse du méthane autour de 80 nm et entre 130 et 140 nm, exigent des mesures pour réduire l'incertitude due à l'interpolation/extrapolation aux extrémités de la gamme de longueur d'onde des voies neutres de la photolyse. Les mesures autour de 80 nm permettront d'améliorer considérablement la précision des prédictions du modèle sur la chimie des azotés, principalement initiées par les photons dans la gamme de 75-100 nm. Les mesure entre 130 et 140 nm permettrons d'améliorer la photochimie de Titan vers 600 km, où la photolyse de CH₄ entre 130 et 140 nm est prédominante.

Malgré les grandes influences globales des processus photolytiques individuels, des réactions bimoléculaires (y compris les ions-molécule) et des réactions trimoléculaires, les plus nombreux parmi les types de réactions, contribuent le plus au budget total de l'incertitude des modèles, à la fois de Titan et des expériences APSIS. Ainsi, nous avons encore besoin de continuer à améliorer la précision des constantes de vitesse de ces réactions, en particulier celles qui apparaissent comme des réactions-clés, comme représenté sur la Fig. 1 de Wakelam et al. (2010). Puisque l'influence des réactions individuelles est significativement "diluée" dans un schéma chimique très grand, de nombreuses réactions biomoléculaires et trimoléculaires d'une influence modérée devraient être réévalués. Compte tenu de la grande incertitude sur les modèles à la fois de Titan et des expériences APSIS, il y a encore un long chemin à parcourir pour atteindre des prédictions quantitatives de cette chimie.

D'ailleurs, l'échange de masse entre la phase gazeuse et les parois du réacteur, sur lequel la chimie hétérogène se produit, devrait être inclus dans le modèle. Cependant, faute de mesures, même d'estimations, des paramètres cinétiques hétérogènes impliqués, un traitement détaillé des effets des parois semble difficile. Toutes les nouvelles données de ces paramètres sont donc bienvenues.

Perspectives

Les effets du transport, en particulier la diffusion à l'intérieur des systèmes réactionnels, ont été peu étudiés dans ce travail. Cependant, ils pourraient aussi jouer un rôle important dans les modèles. Bien qu'il ait été montré à travers nos tests du modèle "1 cellule" qu'un modèle APSIS à plus grandes dimensions ne changerait pas le régime chimique de base, il est toujours préférable d'établir un modèle pour tenir explicitement compte des régions fortement, faiblement et non irradiées dans le réacteur et du transport entre elles. Un modèle 2D préliminaire a été développé pour les expériences APSIS (Peng et al., 2011), et l'étude de l'effet de la diffusion interne sur la chimie est en cours.

A l'aide du modèle APSIS, nous avons souligné l'importance de la chimie des ions et avons identifié les effets des parois dans les expériences APSIS. Par conséquent, dans les expériences APSIS suivantes, il serait crucial de pouvoir mesurer les densités d'ions. Pour réduire les effets de paroi, nous devrions également effectuer les expériences à basse température ou avec un réacteur avec des matériaux des parois passivés.

Enfin, beaucoup d'outils développés et des résultats obtenus au cours des travaux de cette thèse peuvent être valorisés sur d'autres systèmes : (i) l'expérience APSIS, dont la faisabilité a été démon-

trée dans cette étude, peut être facilement transformé en plate-forme pour l'étude d'autres atmosphères planétaires, en modulant les conditions physiques ; (ii) les Null Variance Altitudes peuvent exister pour les absorbeurs majeurs avec une distribution barométrique ou presque barométrique dans d'autres atmosphères, non seulement celle de Titan ; (iii) la nouvelle représentation probabiliste des paramètres de photolyse n'est évidemment pas seulement applicable aux espèces dans ce travail, mais aussi à tous les processus de photolyse ; et (iv) l'analyse de corrélation des espèces, puissant dans l'identification des principales voies de croissance moléculaire dans le modèle APSIS, peut également être appliquée pour révéler le mécanisme d'autres systèmes chimiques complexes.