HAL
open science

Simulations de laboratoire de la photodynamique VUV de l'atmosphère de Titan

Sarah Tigrine

To cite this version:

Sarah Tigrine. Simulations de laboratoire de la photodynamique VUV de l'atmosphère de Titan. Astrophysique [astro-ph]. Université Paris Saclay (COmUE), 2017. Français. NNT : 2017SACLV060 . tel-01663469v2

HAL Id: tel-01663469

https://theses.hal.science/tel-01663469v2

Submitted on 22 Feb 2018

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.

NNT : 2017SACLV060

Simulations de laboratoire de la photodynamique VUV de l'atmosphère de Titan

Thèse de doctorat de l'Université Paris-Saclay
Préparée à l'Université de Versailles St-Quentin en Yvelines

École doctorale n°579
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences
SMEMAG
Spécialité de Doctorat : Structure et évolution de la terre et des autres planètes

Thèse présentée et soutenue à Guyancourt, le 29/09/2017, par

Sarah Tigrine

Composition du Jury :

Dr Eric Chassefière DR au GEOPS à Université –Paris Sud	Président
Dr Sebastien Le Picard Maitre de conférences HDR à l'Université de Rennes 1	Rapporteur
Pr Jean-Hugues Fillion Professeur à l'UPMC	Rapporteur
Pr Marie Claire Gazeau Professeure à l'UPEC	Examinateur
Dr Panayotis Lavvas CR1 au GSMA à Université de Reims Champagne-Ardenne	Examinateur
Pr Nathalie Carrasco Professeure à l'UVSQ	Directeur de thèse
Dr Laurent Nahon Responsable de groupe/ligne de lumière à SOLEIL	Co-Directeur de thèse

Thèse de doctorat

"So, yes, they let women do some things at NASA, Mr. Johnson, and it's not because we wear skirts—it's because we wear glasses."

Katherine Johnson, "Hidden Figures"

Ca y est, la thèse touche à sa fin…

Tout ce travail a été possible *with a little help from my friends* et j'aimerais les remercier ici.

Tout d'abord, un grand merci à mes deux directeurs, Nathalie et Laurent. Merci pour votre confiance et pour m'avoir transmis vos connaissances. Nathalie, merci d'avoir toujours cru en moi ! Tu as fait en sorte que je ne manque jamais d'opportunités pendant ma thèse, qui s'est déroulée à 1000 km/h mais dont je sors grandie et la tête pleine de souvenirs et de compétences. Laurent, merci d'avoir partagé ton immense savoir avec moi (j'ai suivi du mieux que j'ai pu !) mais aussi pour nos discussions informelles toujours appréciées sur les voyages, la cuisine, et les concours aux grandes écoles.

Dans l'équipe ATMOSIM du LATMOS, mes deux plus grands mercis vont sans hésitation à Ludovic et Guy.
Guy, merci pour ta présence, ton attention et nos petites discussions inter-bureau. Ce fut un réel plaisir d'apprendre autant sur les plasmas à tes côtés et de résoudre les petits tracas expérimentaux dans la bonne humeur. Tu as été un vrai mentor, merci !
Ludo, merci pour tout ! En trois ans, nous avons tous des hauts et des bas, et tu as toujours été là, que ce soit pour m'aider à desserrer une vis (que tu avais probablement serrée avant) ou pour m'écouter et me conseiller.
Sans vous deux, le quotidien n'aurait pas été le même. Merci du fond du cœur.

Bien évidemment, merci aussi à David et Lisseth. David, nos petits échanges capillaires ont toujours su égayé une journée de rédaction difficile ☺
Merci à mes stagiaires Maxime et Olivia et à ma presque-stagiaire Lora ☺ Vous êtes les meilleurs !

Au synchrotron, un grand merci à toute l'équipe DESIRS ! Gustavo, merci pour ta patience et ton enseignement. Dusan, a big thank you! More than a colleague, you have been a true friend, staying with me during my runs, even overnight, and helping me treating the data.

Un grand merci à la team des doctorants et bébé-docteurs du LATMOS, chez les IMPEC mais aussi les SPACE (ah ! les terrestres !). Merci en vrac à Maeva, Greg, Leila, Alizée, Loic, Benjamin, Aymen, Ruben, Renaud, Meriem, Quitterie, Yann, Anthony, Audrey. Un merci tout spécial à mes colocs de cœur Sabrina et Nadia.

Merci aux ingénieurs du LATMOS de m'avoir aidé à faire grandir APSIS, notre enfant commun. Et à la PIT pour le spectro VUV, sans lequel je n'aurais jamais eu de 1er article. Et aux membres du jury d'avoir accepté de relire mon travail.

Plus personnellement, je tiens à remercier ma famille. Je ne serai jamais arrivé jusqu'ici sans votre aide et votre soutient. Merci à mes parents de m'avoir toujours encouragée dans mes études, je vous dois beaucoup sur ce volet. Et merci à Samira et Karim, ma sœur et mon frère, d'être toujours présents, pour rire ou pour soutenir.
Enfin, merci à François. Pour tout.

"I am the master of my fate:

I am the captain of my soul."

"Invictus", William Ernest Henley

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE I: Titan, laboratoire naturel de chimie organique 2

I.1. Que savons-nous de Titan ? 2

1.a. Observations et découvertes 3

1.b. La mission Cassini-Huygens 4

I.2. La chimie complexe de la haute atmosphère 5

2.a. La chimie ionosphérique en phase gaz 5

2.b. Les limites des modèles photochimiques 7

2.c. Formation et détection des aérosols 7

I.3. Ce que la mission Cassini-Huygens nous apprend sur les aérosols de Titan 8

I.4. Reproduire Titan en laboratoire 9

4.a. Les lampes à deutérium 13

4.b. L'expérience PAMPRE 13

4.c. Le réacteur APSIS et les expériences de photochimie VUV 16

4.d. Comparaison entre les différentes techniques et les résultats INMS 18

I.5. Objectifs de cette thèse 19

CHAPITRE II: Une Nouvelle Source VUV de Laboratoire 22

II.1. Les sources VUV dites « commerciales » 23

II.2. Les décharges micro-onde comme sources de VUV 23

II.3. La source VUV de laboratoire et son application de photochimie atmosphérique ... 25

3.a. La source VUV 25

3.b. Les différents régimes photochimiques de N_2 et CH_4 26

II.4. Caractérisation de la source avec un monochromateur VUV 28

4.a. Méthode 28

4.b. Résultats 30

II.5. Les sources de chimie parasites 31
5.a. Diagnostic par spectroscopie d'émission UV 31
5.b. Les atomes métastables 34
II.6. Compléments : Caractérisation de la source VUV à d'autres longueurs d'onde 35
6.a. Complément 1 : Emission de l'argon 35
6.b. Complément 2 : Emission de l'hélium 37
II.7. Conclusion : 40
CHAPITRE III: Les expériences de photochimie avec APSIS 43
III.1. Cas de référence : photochimie à 73.6 nm 43
1.a. Rappel des conditions expérimentales 44
1.b. Diagnostic par spectrométrie de masse 45
1.c. Le mode MID : Suivi dans le temps avant et après irradiation 46
1.d. Le méthane : Principe et Consommation 47
1.e. Le méthane : Résultats à 73.6 nm 48
1.f. Interprétation 50
1.g. Qu'en est-il des produits ? 53
III.2. Comparaison 1 : 58.4 nm 59
2.a. Rappel des conditions expérimentales 59
2.b. Diagnostic par SM 59
2.c. Le méthane : 60
2.d. Les produits 62
III.3. Comparaison 2 : 104.8 nm 68
3.a. Rappel des conditions expérimentales 69
3.b. Diagnostic par SM 69
3.c. Le méthane 69
3.d. Les produits 71
III.4. Implications pour la chimie ionosphérique de Titan 74

4.a. Rappel des résultats expérimentaux 74
4.b. HCN, C_2H_2 et C_2H_4 dans l'atmosphère de Titan 74
CHAPITRE IV: Photoionisation VUV des aérosols 81
IV.1. Détection et formation des aérosols dans l'ionosphère de Titan 81
IV.2. Rayonnement VUV et interaction avec la haute atmosphère 83
2.a. Interaction avec la phase gaz 83
2.b. Interaction avec les aérosols 84
IV.3. Methode 85
3.a. Production d'analogues aux aérosols 85
3.b. Mesure de la distribution en taille par SMPS et imagerie MEB 88
3.c. Le synchrotron comme source de lumière VUV 91
3.d. Détection par Velocity Map Imager (VMI) 95
3.e. L'énergie cinétique des photoélectrons 99
IV.4. Les conditions expérimentales 99
IV.5. Résultats 100
5.a. Seuil d'ionisation 101
5.b. Distribution d'énergie cinétique des photoélectrons 102
5.c. Les sections efficaces d'ionisation 104
IV.6. Les modèles de conductivité électrique de l'atmosphère de Titan 107
IV.7. Bilan de charge atmosphérique 109
IV.8. Manque de données de sections efficaces dans les modèles 111
IV.9. Conclusion 112
CHAPITRE V: Asymétries et constantes optiques 115
V.1. Définition 117
V.2. Interprétation théorique de l'asymétrie 118
2.a. Première approche : Wilson 2007 118
2.b. Seconde approche : Goldmann 2015 122

V.3. Résultats : 125

3.a. Evolution de l'asymétrie avec l'énergie 126

3.b. Distribution en volume 127

V.4. Application des théories aux tholins 129

4.a. Distribution du champ électrique dans les tholins 130

4.b. Probabilités d'émission 131

4.c. Asymétries 133

4.d. Comparaison avec les données de (Khare et al. 1984) 134

4.e. Conclusion 136

CHAPITRE I: TITAN, LABORATOIRE NATUREL DE CHIMIE ORGANIQUE

I.1. Que savons-nous de Titan ?

Titan est le plus grand des 62 satellites (connus en 2014) de Saturne et le deuxième plus grand dans le système solaire, juste après Ganymède (lune de Jupiter). A bien des égards, il présente des caractéristiques uniques à la fois pour un satellite mais aussi pour un corps du système solaire.

En effet, il s'agit de la seule lune connue à ce jour détenant une atmosphère dense et siège d'une chimie organique complexe (que nous détaillerons ici). De plus, avec la Terre et Pluton, Titan fait partie des seuls corps du système solaire à posséder une atmosphère composée majoritairement d'azote moléculaire N_2.

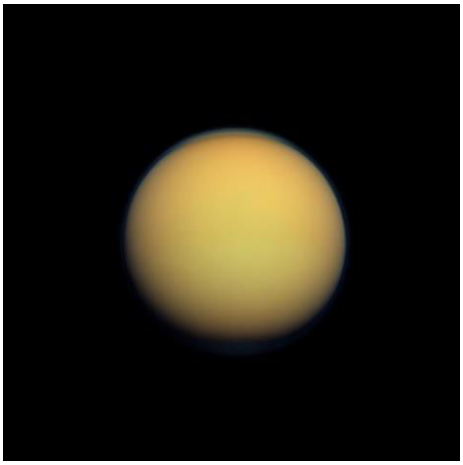

Figure 1. Photographie de Titan prise par l'instrument ISS à bord de Cassini (caméra grand angle) à une distance de 191 000 km. Crédits: NASA/JPL-Caltech/Space Science Institute

La première observation de Titan remonte à 1655 grâce à l'astronome hollandais Christian Huygens. Puisque dans la mythologie grecque, les Titans sont les frères et sœurs du dieu Saturne (ou Kronos), traditionnellement, la plupart de ses lunes sont nommées d'après les Titans de cette mythologie (Hypérion, Japet, Rhéa, Thétys…).

En 1908, José Comas Solà, un astronome espagnol, publie un article dans lequel il fait part de ses observations de Titan : il pense percevoir un assombrissement au limbe, ce qui indiquerait la présence d'une atmosphère (Solá 1908)…

Toujours dans ce sens, dans les années 1930, James Jeans, qui fut le premier à étudier l'échappement dans les atmosphères planétaires, avance que les conditions de température sur Titan ($T < 100\,K$) sont favorables au maintien d'une atmosphère, sauf si elle composée d'hydrogène ou d'hélium (éléments légers pouvant s'échapper plus facilement).

Il faut attendre 1944 et Gerard Kuiper pour obtenir une confirmation finale : grâce à des observations par spectroscopie infra-rouge au sol, il détecte du méthane (CH_4) et prouve ainsi l'existence d'une atmosphère (Kuiper 1944).

1.a. Observations et découvertes

Des analyses complémentaires, effectuées dans les années 1970, ont apporté de nouveaux éléments sur la composition du satellite. Grâce à (Gillett 1975), la présence de méthane deutéré (CH_3-D) ainsi que des hydrocarbures éthylène (C_2H_4), acétylène (C_2H_2), et éthane (C_2H_6) a été établie. En parallèle, (Danielson et al. 1973) cherchent à expliquer le profil de température et propose pour cela un modèle prenant en compte l'absorption des radiations solaires par des « poussières atmosphériques » qui seraient issues de la photolyse du méthane. De plus, ils avancent l'idée que ce dernier ne serait qu'un composé mineur dans l'atmosphère…

La présence d'azote moléculaire fut, elle, suggérée par (Lewis 1971) et seul le modèle photochimique de (Atreya et al. 1978) la prend en compte à cette époque, tandis que les autres se focalisent sur les voies de formation des hydrocarbures.

Il faut attendre le passage des sondes Voyager 1 et Voyager 2, au début des années 1980, pour obtenir des confirmations. En effet, elles ont mis en évidence une atmosphère majoritairement composée d'azote N_2 et ont aussi permis d'établir les pressions et températures de surface (1.5 bar et 94 K) (Lindal et al. 1983)(Broadfoot et al. 1981).

Grâce aux instruments IRIS (spectroscopie infrarouge d'absorption dans la gamme 200 à 1400 cm-1) et UVS (spectroscopie UV) à bord de Voyager, les concentrations de méthane mais aussi de C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6 et HCN ont été mesurées (Maguire et al. 1981).

De cette manière, les deux missions Voyager ont apporté des informations qui ont mis en avant la physico-chimie complexe de l'atmosphère de Titan.

Elles n'ont cependant pas pu apercevoir la surface puisque toutes les analyses se heurtaient à l'atmosphère épaisse composée d'aérosols, et de composés chimiques divers, au fort pouvoir d'absorption.

Cette surface conservera ses mystères pendant encore deux décennies avant l'arrivée de la mission Cassini-Huygens dans le système Saturnien en 2004.

1.b. La mission Cassini-Huygens

Cette mission, projet conjoint entre la NASA, responsable de l'orbiteur Cassini, et l'ESA, qui a construit l'atterrisseur Huygens, fut lancée en 1997 et arriva dans le système kronien en décembre 2004. Son but principal consiste à étudier la planète Saturne ainsi que ses différentes lunes, avec un accent sur Titan. Après deux extensions, la mission prendra fin le 15 Septembre 2017 par une plongée dans l'atmosphère de Saturne[1].

La sonde Cassini, équipée de douze instruments, et l'atterrisseur Huygens, qui en possède lui six, doivent apporter des réponses aux principaux objectifs scientifiques de la mission qui sont, d'après (Coustenis et al. 2009):

- Déterminer précisément les concentrations des composés atmosphériques et leurs profils horizontaux et verticaux ;
- Détecter des espèces chimiques non observées par des mesures précédentes ;
- S'intéresser aux sources d'énergies initiatrices de cette chimie atmosphérique unique ;
- Etudier la formation, la composition et la distribution des aérosols ;
- Etudier la haute atmosphère, sa partie ionisée et son rôle comme source de composés à la fois neutres et ioniques.

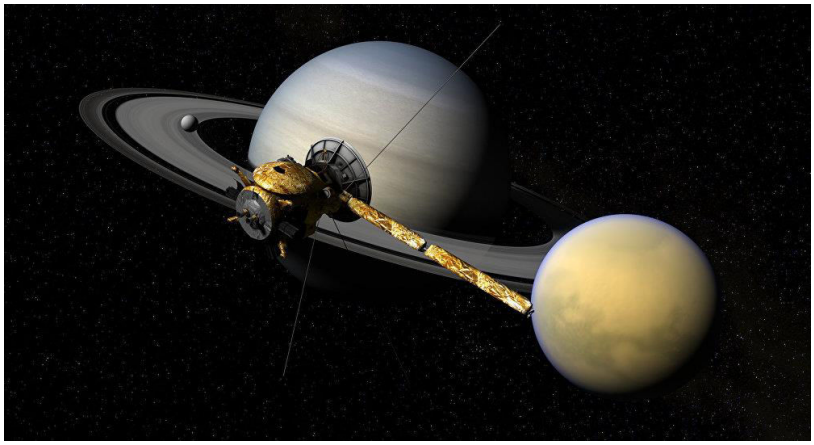

Figure 2. Vue d'artiste de la sonde Cassini autour du système Saturnien (ici : Titan, Encelade et Saturne)

[1] https://saturn.jpl.nasa.gov/mission/grand-finale/overview/

Maintenant qu'elle arrive à sa fin, la mission est largement considérée comme un succès. Elle a notamment levé le voile sur la chimie organique complexe à l'œuvre dans l'atmosphère de Titan. Cette chimie, réductrice et à base de carbone et d'azote, vaut à Titan le titre de « laboratoire naturel » d'une chimie organique dans un environnement a priori abiotique.

Ces conditions, qui ne vont pas sans rappeler celles de la Terre Primitive, mettent en exergue l'intérêt exobiologique de Titan : quel degré de complexité peut atteindre un système chimique organique dans un environnement abiotique régit par les simples forces de la physique et de la chimie ? (Smith et al. 2010)

Car la chimie dans l'atmosphère de Titan se distingue non seulement par son caractère sophistiqué mais surtout par l'efficacité de ses processus de croissance. C'est ce que nous allons maintenant présenter.

I.2. La chimie complexe de la haute atmosphère

Grâce aux mesures de Cassini-Huygens, nous savons maintenant que la chimie organique à l'œuvre dans les hautes couches de l'atmosphère et la présence globale d'aérosols constituent deux phénomènes liés.

2.a. La chimie ionosphérique en phase gaz

Si l'atmosphère de Titan s'étend sur environ 1500 km, les processus chimiques commencent, eux, dès les couches les plus externes, au-delà de 1000 kilomètres d'altitude, là où s'effectue l'interaction entre les espèces neutres majoritaires (N_2 et CH_4) et les différentes sources d'énergie.

Parmi ces sources d'énergies capables de dissocier ou d'ioniser les molécules d'azote ou de méthane, nous pouvons citer : les photons solaires UV, VUV ($\lambda < 150\ nm$) et EUV ($\lambda < 50\ nm$), les électrons issus de la magnétosphère de Saturne, des ions ou des photoélectrons énergétiques (issus de l'ionisation par des rayons X ou EUV) ou encore les rayons cosmiques.

Ces dissociations et/ou ionisations vont ouvrir la voie à des réactions chimiques qui vont aboutir à la formation d'hydrocarbures ou encore de composés azotés comme des nitriles (ex. H-C≡N cyanure d'hydrogène ou encore CH_3-C≡N acétonitrile).

Ces composés ont été détectés dans la haute atmosphère dès 1000 km d'altitude, notamment par l'instrument INMS (Ion and Neutral Mass Spectrometer) ((Waite et al. 2005) (Vuitton et al. 2006)) (Figure 3).

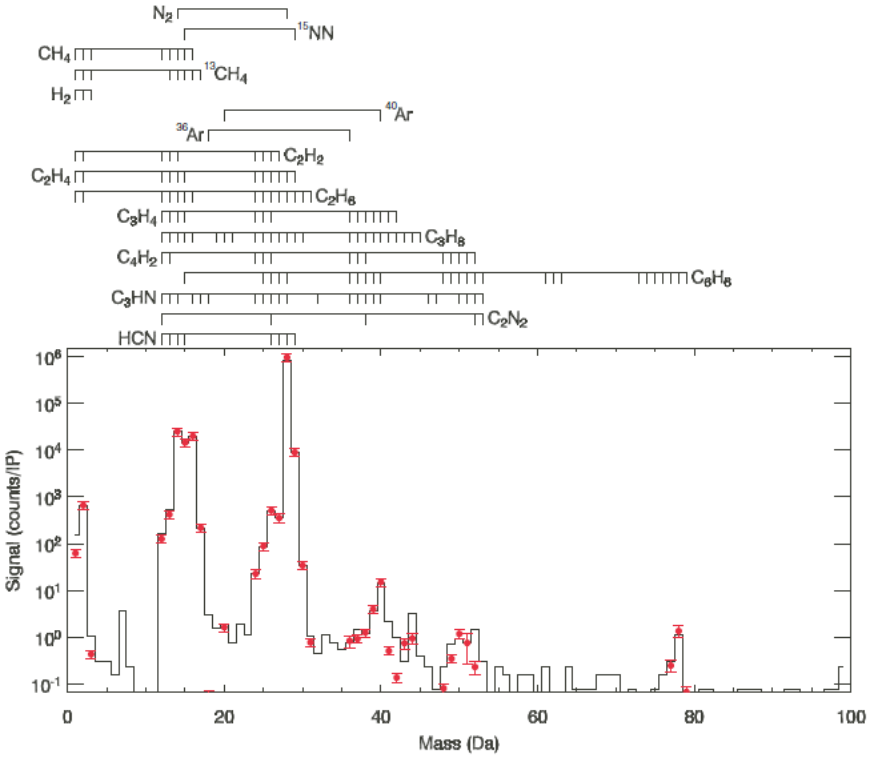

Figure 3. Spectre de masse provenant des mesures INMS du flybys T_a entre 1174 et 1230 km d'altitude. Les segments au-dessus représentent les différents fragments de dissociation des espèces dus à la mesure par spectrométrie de masse. Extrait de (Waite et al. 2005).

D'après (Waite et al. 2007), ces espèces chimiques vont croitre dans l'ionosphère pour rapidement devenir les précurseurs aux aérosols comme schématisé sur la Figure 4.

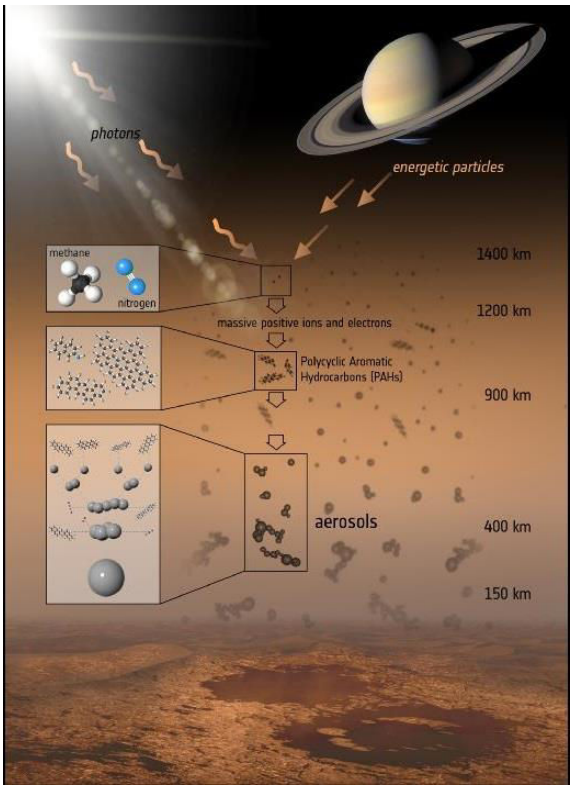

Figure 4. Schéma de formation des aérosols dans la haute atmosphère de Titan.

2.b. Les limites des modèles photochimiques

Des modèles photochimiques existent pour tenter de reproduire numériquement ces processus, cependant reproduire cette croissance de manière précise et en prenant en compte tous les phénomènes en jeu s'avère compliqué.

On distingue deux types de modèles : ils sont soit homogènes avec une description soignée des réactions chimiques en phase gazeuse en jeu mais sans pouvoir mettre en évidence les éléments importants pour la formation des aérosols (Loison et al. 2015) ; ou ils sont soit hétérogènes, avec un focus sur la microphysique des aérosols (Rannou et al. 2004). Des embryons d'aérosols sont alors injectés dans le modèle dans le but de prévoir leur évolution ; mais là encore sans vraiment savoir comment ils se sont formés.

Ils ne se focalisent donc pas sur les mécanismes de conversion entre la phase gaz, neutre et ionique, vers la phase solide qui demeure la problématique principale de l'atmosphère de Titan. Quelles espèces jouent un rôle crucial dans cette conversion ? Quels sont les mécanismes physico-chimiques en jeu ?

2.c. Formation et détection des aérosols

De manière simple, le schéma le plus communément proposé pour expliquer la croissance organique observée dans l'atmosphère de Titan est le suivant: une recombinaison des produits dits « primaires », car issus directement de la photolyse de N_2 et CH_4, pour former des espèces de plus en plus lourdes et précurseures de molécules aromatiques, qui finiront par devenir des molécules polyaromatiques puis des aérosols (Figure 4).

Pendant très longtemps, on ne regardait presque que les voies chimiques issues de la photolyse du méthane puisque les aérosols ne devaient être composés que de PAHs synthétisés à partir des hydrocarbures présents dans l'atmosphère. Cependant, les mesures effectuées par l'instrument ACP-GCMS (Aerosol Collector and Pyrolyser-Gas Chromatograph and Mass Spectrometer) à bord de Huygens ont montré la présence d'HCN et d'ammoniaque NH_3 dans les aérosols (Israël et al. 2005). De cette manière, les aérosols contiennent aussi des composés azotés et poly-heteroaromatiques (PANH), hypothèse supportée par des analyses et expériences de laboratoire (Gautier et al. 2011) (Imanaka & Smith 2010). Tous ces résultats montrent l'importance de mieux comprendre le couplage dans la chimie azote/méthane responsable de la formation de ces aérosols.

De plus, la détection d'ions négatifs lourds dans la haute atmosphère ($z \geq 1000\ km$) par l'instrument CAPS (CAssini Plasma Spectrometer) supporte ce modèle de croissance rapide

(Waite et al. 2007) (Lavvas et al. 2013). On identifie ces ions, de masse $m/z \geq 100\ Da$, comme des embryons d'aérosols qui vont petit à petit croître grâce à l'interaction avec les ions positifs environnants. Les données collectées montrent d'ailleurs une croissance de leur masse à mesure que l'on descend dans l'atmosphère. Une description plus détaillée des mécanismes de croissance des aérosols, avant leur sédimentation en brumes, est donnée au début du chapitre 4.

I.3. Ce que la mission Cassini-Huygens nous apprend sur les aérosols de Titan

Les instruments VIMS (Visible and Infrared Mapping Spectrometer) et CIRS (Composite InfraRed Spectrometer), tous les deux des spectromètres IR en absorption, ont apporté les premières informations sur la signature chimique des aérosols.

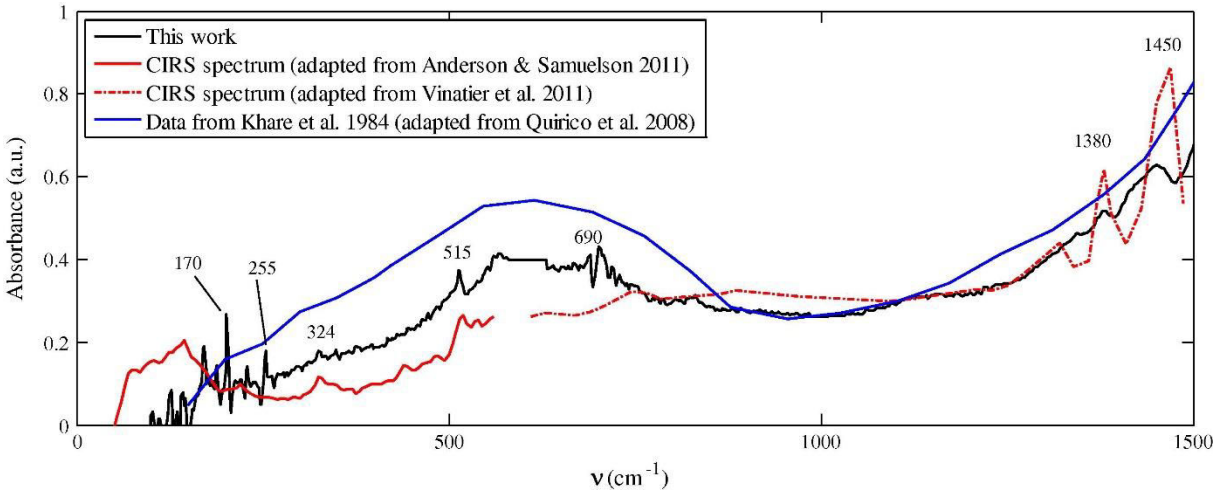

Figure 5. Signatures des aérosols dans l'atmosphère de Titan mesurées par l'instrument CIRS dans l'infra-rouge lointain jusqu'à 1500 cm^{-1}. Extrait de (Gautier et al. 2012) avec des données de (Vinatier et al. 2010) et (Anderson & Samuelson 2011).

Sur la Figure 5 qui présente les données de CIRS en dessous de 1500 cm^{-1}, les liaisons aliphatiques $–CH_3$ et $–CH_2$ sont visibles par les bandes à 1320, 1380 et 1450 cm^{-1}.

En parallèle, et comme dit précédemment, l'instrument ACP à bord de l'atterrisseur Huygens a lui aussi fourni des informations sur la composition de ces aérosols par GC-MS. Le résultat principal réside dans la détection des composés azotés HCN et NH_3 (pics à m/z 17 et m/z 27 dans la Figure 6), détection seulement visible lorsque l'échantillon est chauffé à 600 °C, ce qui va dans le sens d'une phase réfractaire qui ne peut donc pas être composée simplement d'hydrocarbures (Israël et al. 2005).

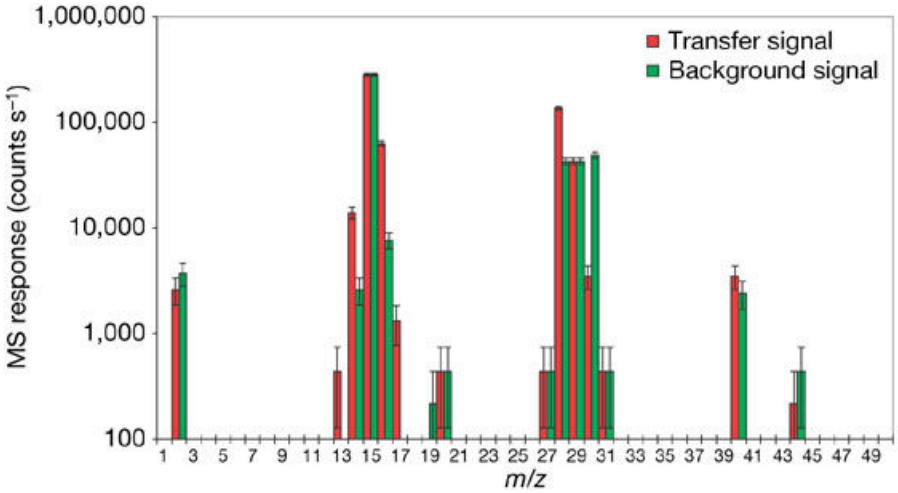

Figure 6. Spectre de masse du gaz issu de la pyrolyse des aérosols dans l'instrument ACP publié dans (Israël et al. 2005).

Finalement, la mission Cassini-Huygens et sa suite d'instruments ont apporté des éléments d'information sur cette physico-chimie atmosphérique complexe : par exemple, par des mesures in-situ , ils ont notamment permis de confirmer la nature solide et organique des aérosols; mais surtout, cette mission a mis en évidence, de manière inédite et surprenante, la formation rapide de ces grains dès les plus hautes couches de l'atmosphère et à partir de composés à la fois carbonés mais aussi azotés.

I.4. Reproduire Titan en laboratoire

Ces processus sont rendus possibles dans l'ionosphère grâce à une chimie ionique efficace, mais qui demeure aujourd'hui encore mal connue. Les modèles actuels reproduisent assez précisément les mécanismes de croissance jusqu'à des molécules de type C_4 mais restent incomplets au-delà (Carrasco et al. 2008) et de multiples zones d'ombre persistent pour former des aérosols.

De cette manière, il devient difficile de contraindre en détail leur composition ainsi que leurs voies de formation par une chimie ionosphérique qui couple à la fois l'azote et le méthane ainsi que des neutres et des ions.

Une des manières d'aller plus loin, en complément des observations depuis la Terre, des instruments embarqués, ou encore des modèles, consiste à mettre au point des expériences de laboratoire reproduisant les conditions présentes dans l'ionosphère de Titan.

Pour reproduire une chimie de haute atmosphère, il faut en général une source d'énergie et un système à irradier (mélange de gaz par exemple). Ici, la chimie dans la haute atmosphère de

Titan est initiée par la dissociation et l'ionisation du mélange principal d'azote et de méthane par les différentes sources d'énergies citées précédemment. Puis le système irradié produit une phase solide formée par les aérosols, toujours sous l'action des différentes sources d'énergie présentes.

On retrouve dans le milieu interplanétaire des radiations à toutes les longueurs d'onde du spectre électromagnétique, en conséquence de l'activité solaire ou encore des rayons cosmiques par exemple. De l'infra-rouge aux rayons gammas, en passant par le visible, ces rayonnements d'intensités et d'énergies différentes auront des comportements et des interactions divers et variés avec les différents milieux du système solaire.

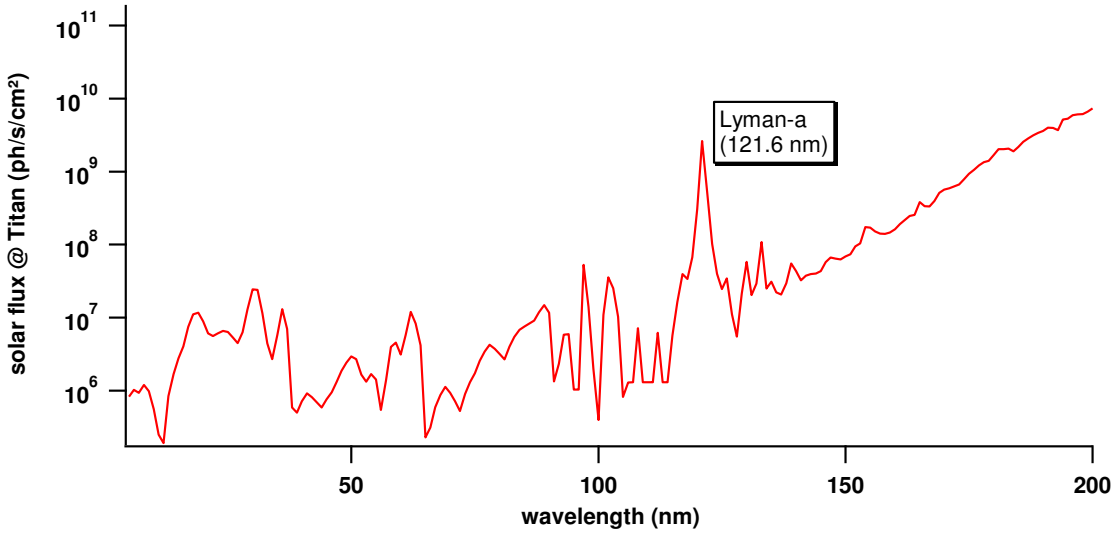

Figure 7. Flux solaire à la distance moyenne de Titan par rapport au Soleil (10 UA) dans la gamme de longueur d'onde inférieure à 150 nm qui correspond au VUV. Adapté de (Thuillier et al. 2004).

Titan, qui est situé à environ 10 unités astronomiques, reçoit, au niveau de sa haute atmosphère, environ 1% du flux solaire qui parvient à la Terre (Figure 7) (Thuillier et al. 2004).

Cependant, les molécules de N_2 et CH_4, qui composent majoritairement cette haute atmosphère, seront transparentes à une large partie du rayonnement incident, comme nous pouvons le voir à travers leurs sections efficaces d'absorption (Figure 8) : le méthane est activé pour des longueurs d'onde inférieures à environ 150 nm tandis que pour l'azote moléculaire elles doivent être en dessous de 100 nm. Pour les deux, cela correspond au domaine du VUV ou Vacuum Ultraviolet qui comprend la gamme entre 50 et 200 nm.

Travailler avec le VUV, c'est donc s'assurer de rentrer dans un régime d'activation du méthane mais aussi de l'azote, où il devient possible d'étudier le couplage entre ces deux espèces.

En effet, les études actuelles ne se focalisent en général que sur une molécule à la fois. Par exemple, (Lavvas et al. 2011) regardent les sections efficaces à haute résolution de l'azote moléculaire afin d'améliorer la précision des modèles, surtout dans la fenêtre de longueur d'onde comprise entre 80 et 100 nm.

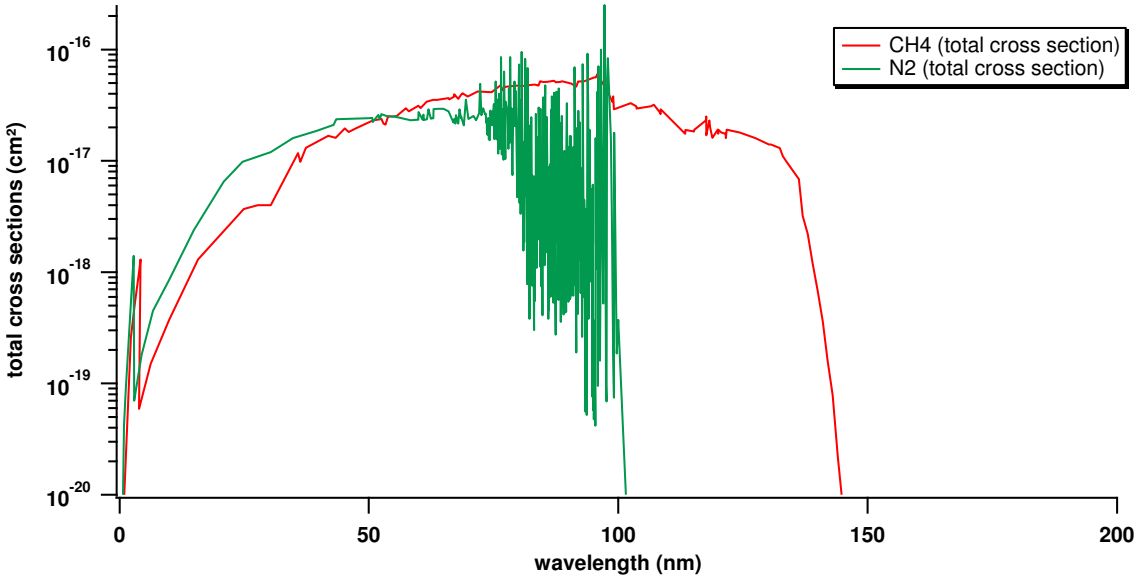

Figure 8. Sections efficaces totales d'absorption du méthane CH_4 (courbe rouge) et de l'azote moléculaire N_2 (courbe verte). La coupure est nette pour N_2 à 100 nm, la molécule devient alors totalement transparente pour des longueurs d'onde supérieures. La diminution est plus progressive pour le méthane, la valeur de sa section efficace devenant quasi négligeable à partir de 150 nm. (Données de la base de données du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/)

En parallèle, les études VUV sur le méthane se concentrent surtout sur sa photolyse soit à Lyman-α (Gans et al. 2011) (Romanzin et al. 2010), puisqu'il s'agit de la contribution majoritaire du spectre d'émission solaire et qu'expérimentalement, les lampes à deutérium l'ont rendu bien accessible en laboratoire ; soit à des longueurs d'onde supérieures à 100 nm, là où l'azote reste inerte.

De plus, les mécanismes intervenant juste après la première étape de photolyse restent encore peu documentés, même si des efforts sont faits dans ce sens avec, par exemple, les travaux de (Bourgalais et al. 2015) sur la réactivité des espèces radicalaires ou encore la mise en place de base de données sur les vitesses de réaction telle que KIDA[2]. Il faut cependant noter que les données relayées par KIDA ne concernent que des réactions à température ambiante et que l'extrapolation à basse température (de type environnement Titan) peut s'avérer difficile. Elles seront tout de même utilisables dans notre étude puisque nous travaillons aussi à température

[2] http://kida.obs.u-bordeaux1.fr/

ambiante. De plus, ce type d'expérience ne permet pas d'explorer des effets chimiques non linéaires liés au couplage entre ces deux espèces.

A ce jour, nous ne savons donc que peu de choses sur la photochimie VUV du système couplé N_2-CH_4.

Comment ce rayonnement contrôle-t-il les réactions photochimiques de la haute atmosphère ? Quelle différence entre une chimie du méthane seul et une chimie couplée entre l'azote et le méthane ?

C'est sur ces questions que je me suis penchée pendant ma thèse.

Ce type de rayonnement, très énergétique, interagit principalement avec la haute atmosphère où il pourra être absorbé non seulement par la phase gaz mais aussi par les aérosols déjà formés dans l'ionosphère.

Quels sont alors les mécanismes d'interaction physique entre les photons VUV rémanents et les aérosols formés ?

Nous nous intéresserons aussi à cette problématique dont l'enjeu est corrélé avec le manque de données à ce sujet. En effet, il n'existe que très peu de données sur l'interaction du VUV avec les tholins, que ce soit en termes d'ionisation ou de comportement optique. Par exemple, les dernières mesures expérimentales publiées d'indices optiques des tholins dans le VUV datent de (Khare et al. 1984).

Pour répondre à ces questions, les expériences de laboratoire constituent un outil précieux, même si le VUV représente une gamme d'énergie avec laquelle il est difficile de travailler expérimentalement, notamment à cause des contraintes de vide associées et à la délicate mise au point de sources VUV.

Pour une revue complète des différentes plateformes de simulation de l'atmosphère de Titan, le lecteur peut se référer à (Coll et al. 2013) et (Cable et al. 2012). De manière générale, on estime à environ 80 le nombre de publications faisant référence à une expérience de ce type. Chacune utilise ses propres paramètres expérimentaux, à savoir une pression, une température, une composition chimique ou encore une source d'énergie différentes. Nous allons en détailler ici quelques-unes, choisies pour leur lien avec la réactivité entre le rayonnement VUV et l'atmosphère de Titan.

4.a. Les lampes à deutérium

Les lampes à deutérium, qui présentent un pic d'émission à Lyman-α (121.6 nm), constituent une bonne source de photons VUV, cependant, si elles permettent la dissociation du méthane, elles n'activeront pas l'azote et ne permettront aucune ionisation du système.

Par exemple, l'équipe de (Trainer et al. 2006) a utilisé une lampe à deutérium car ils voulaient justement se focaliser sur le rôle du méthane dans la formation des aérosols et des brumes de Titan. Leur source émet un fond continu de 115 à 400 nm avec un pic proche de 121 nm, où la section efficace de dissociation du méthane est importante. De plus, leur expérience, qui requiert une pression en gaz de l'ordre de 600 Torr, nécessite la mise en place d'une fenêtre de séparation entre la source VUV (qui fonctionne à une pression plus faible) et le réacteur afin d'éviter une gestion des flux épineuse. Ici, les fenêtres typiques en LiF ou MgF_2 conviennent puisqu'elles ne coupent le rayonnement que pour des longueurs d'onde inférieures à $100\ nm$ et $117\ nm$ respectivement.

Ce type d'expérience fonctionne alors lorsqu'on veut isoler un phénomène pour le comprendre en détails, mais la dissociation du méthane seul n'est pas totalement représentative de la chimie en jeu dans la haute atmosphère de Titan qui implique aussi celle de l'azote, assez mal connue, et dont la compréhension représente un enjeu de taille.

Une alternative qui a fait ses preuves consiste à remplacer les photons par des électrons comme source d'énergie à l'aide d'une décharge plasma.

C'est le principe de la plateforme expérimentale PAMPRE installée au laboratoire LATMOS.

4.b. L'expérience PAMPRE

PAMPRE (Production Aerosols en Microgravité par Plasma REactif) est un plasma radiofréquence (13.56 MHz) au sein duquel nous injectons un mélange réactif de N_2-CH_4.

La Figure 9 propose un schéma du montage expérimental : la décharge est générée entre deux électrodes, l'une polarisée, l'autre reliée à la masse et permettant de confiner le plasma. En général, toutes les expériences sur PAMPRE sont réalisées à une puissance RF de 30 W.

Le réacteur est lui-même un cylindre en acier inoxydable de 30 cm de diamètre sur une hauteur de 40 cm.

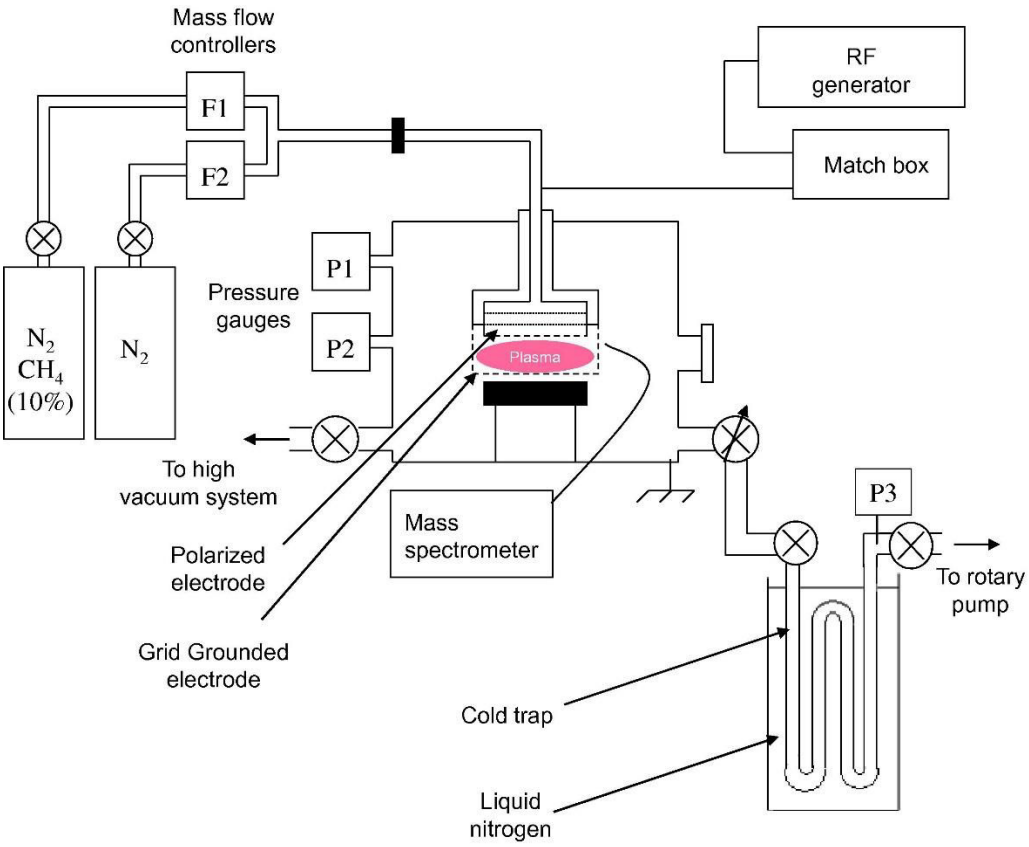

Figure 9. Schéma de l'expérience PAMPRE et de ses différents diagnostics.

Les flux de gaz sont injectés de manière continue via l'électrode supérieure, et le ratio N_2/CH_4 peut être modifié car deux bouteilles sont reliées au réacteur : une à 100 % de N_2 et une autre à $90\%\ N_2 +\ 10\%\ CH_4$.

Une description détaillée du dispositif est donnée dans (Alcouffe & et al. 2010) et (Szopa et al. 2006). Le plasma a été modélisé afin d'établir la distribution d'énergie des électrons.

(Alves et al. 2012) ont modélisé un plasma de N_2 pur et la fonction de distribution de l'énergie des électrons est présentée sur la Figure 10, adaptée en longueur d'onde par (Fleury 2016). On remarque que les électrons du plasma contiennent suffisamment d'énergie pour dissocier l'azote (et aussi par extension le méthane), et par extrapolation de la courbe, nous savons qu'ils peuvent aussi l'ioniser en N_2^+ (seuil à 79.5 nm). De même pour l'ionisation dissociative qui conduit à N^+.

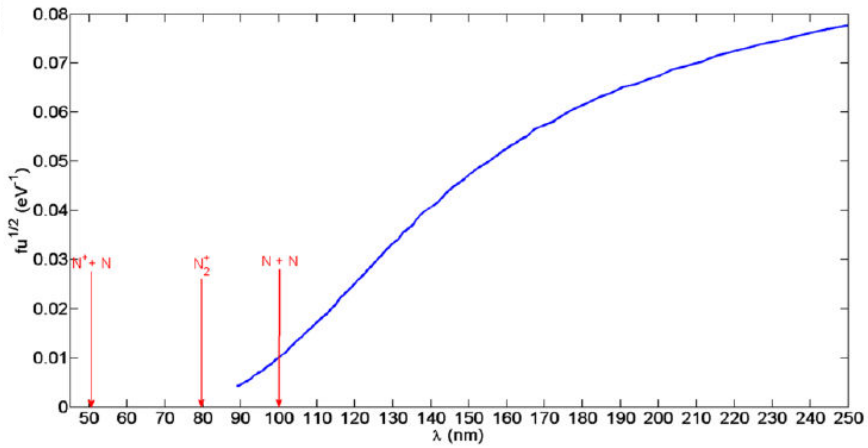

Figure 10. Fonction de distribution des électrons d'un plasma d'azote pur similaire à celui de PAMPRE calculé par (Alves et al. 2012) et adapté par (Fleury 2016). Les barres rouges marquent les seuils d'activation des réactions de dissociation et d'ionisation de N_2.

Ceci est confirmé par d'autres études qui ont pu conduire à l'observation de l'ion N^+ par spectrométrie de masse ionique dans une décharge radiofréquence d'azote moléculaire (Mutsukura 2001) : PAMPRE et son plasma N_2-CH_4 permettent donc une activation complète de N_2 et constituent donc une bonne plateforme représentative des phénomènes chimiques de type Titan induits par le rayonnement VUV solaire.

Active depuis 2002, cette expérience a permis une étude plus poussée de la chimie azote-méthane en phase gaz (exemples de résultats dans (Gautier et al. 2011)(Carrasco et al. 2012)) mais est surtout devenue incontournable pour produire des poudres analogues aux aérosols présents dans l'atmosphère de Titan (exemples dans (Gautier et al. 2013) (Sciamma-O'Brien et al. 2010) (Cunha de Miranda et al. 2016)). Une présentation des propriétés des analogues aux aérosols titaniens est fournie au début du chapitre 4 puisque nous allons les soumettre à du rayonnement VUV pour en étudier les effets.

Pourtant, même si PAMPRE, et de manière générale, les décharges plasma radiofréquence de N_2-CH_4 représentent un moyen efficace pour produire des aérosols (cf. chapitre 4), leur point faible est de fournir de l'énergie sous forme d'électrons alors que les photons solaires, surtout VUV et dans une moindre mesure les rayons X, constituent la source principale d'énergie dans la haute atmosphère de Titan (Robertson et al. 2009). Raison pour laquelle nous n'allons pas utiliser PAMPRE pour notre étude de photochimie ici.

4.c. Le réacteur APSIS et les expériences de photochimie VUV

C'est pourquoi, au LATMOS, nous avons mis au point, de façon complémentaire, un réacteur photochimique nommé APSIS afin de se focaliser sur les processus de la photochimie VUV en phase gaz d'un mélange N_2-CH_4.

APSIS, ou *Atmospheric Photochemistry SImulated by Synchrotron*, doit donc être couplé à une source de photons VUV. Concrètement, APSIS est un réacteur parallélépipédique en acier inoxydable de dimension $50 \times 11.4 \times 9.2\ cm$. Ces dimensions et la géométrie globale ont été choisies afin d'accommoder la profondeur optique du méthane CH_4 sur une certaine distance.

Le flux de gaz réactif est contrôlé par un débitmètre MKS et la pression interne, mesurée par une jauge à capacitance (MKS) est maintenue à l'aide d'un pompage primaire. Les expériences de photochimie sont prévues pour fonctionner à une pression de l'ordre du millibar à des fins de comparaison avec les expériences menées sur PAMPRE (mêmes conditions expérimentales, seule la source d'énergie change). En utilisant une pompe turbomoléculaire, le vide limite atteint entre chaque expérience descend à $10^{-6}\ mbar$. La principale difficulté consiste à trouver une source de photons VUV pouvant être couplée au réacteur fonctionnant au mbar.

Les sources synchrotron constituent une très bonne source de VUV. En effet, elles émettent un fort flux de photons, accordable, ce qui permet de mettre en évidence, à l'échelle de quelques heures en laboratoire, des effets qui prendraient des milliers d'années sur le milieu en question (Pilling et al. 2009). C'est pourquoi la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL[3] a été choisie pour mener les premières campagnes d'expériences avec APSIS. La ligne de lumière DISCO est décrite en détails dans (Giuliani et al. 2009). Brièvement, il s'agit d'une ligne à aimant de courbure qui délivre un flux de photons blanc uniforme, sans pic à Lyman-α, et 10^4 à 10^6 fois plus intense que le flux solaire à la distance de Titan (Figure 11).

Puisque DISCO est une ligne VUV émettant des photons jusqu'à 60 nm, aucune membrane de séparation en MgF_2 ou LiF ne pourra être utilisée ici pour accommoder la différence de pression entre le réacteur APSIS et la branche d'utilisation de la ligne, sous peine de perdre une importante part du spectre d'émission (photons avec $\lambda \leq 110\ nm$). Heureusement, cette ligne est équipée de son propre système de pompage différentiel nommé APEX pour Atmospheric

[3] https://www.synchrotron-soleil.fr/fr/lignes-de-lumiere/disco

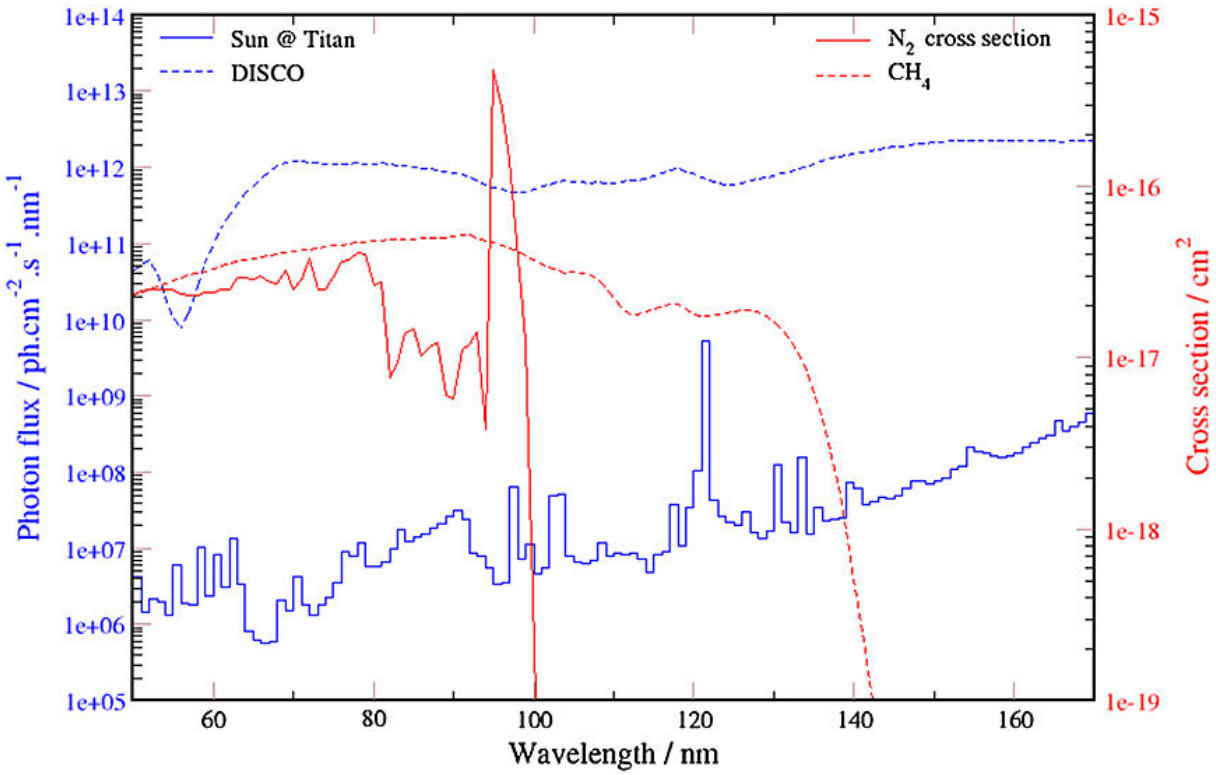

Figure 11. Comparaison entre les flux de photons solaire (ligne bleue, pleine) et celui délivré par la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL (ligne bleue, pointillée). En rouge sont tracées les sections efficaces de N_2 et CH_4.

Pressure EXperiment (Giuliani et al. 2011) qui adapte les pressions entre la ligne sous Ultra Vide ($\sim 10^{-9}\ mbar$) et le réacteur au mbar.

Les résultats de cette campagne d'expérience se trouvent dans (Carrasco et al. 2013) et dans (Peng et al. 2013).

La seule autre expérience de photochimie VUV type Titan a été menée par l'équipe formée d'H. Imanaka et M. Smith, toujours sur une ligne synchrotron à l'Advanced Light Source (ALS) de Berkeley (USA) sur la ligne à onduleur Chemical Dynamics Beamline (Imanaka & Smith 2007) (Imanaka & Smith 2010). Leur réacteur photochimique, deux fois plus long qu'APSIS (100 cm), travaille à une pression basse de 0.066 mbar pour un mélange composé de 95% d'azote et 5% de méthane.

Ici aussi, le réacteur est couplé sans fenêtre de séparation avec la source VUV afin de permettre aux photons aux courtes longueurs d'onde de passer. La ligne utilisée par cette équipe délivre environ $10^{16}\ photons.s^{-1}$ dans une gamme de 50 à 150 nm avec un spectre pseudo-gaussien ayant une bande passante de $\Delta\lambda/\lambda \sim 2\%$.

4.d. Comparaison entre les différentes techniques et les résultats INMS

Les détails des résultats obtenus par ces différentes expériences sont disponibles dans les articles correspondant mais nous allons, ici, les résumer et les comparer. La Table 1 rapporte les taux de production relatifs par normalisation par rapport à la quantité d'azote N_2 des différents groupes de produits $C_xN_yH_z$ désignés sous la forme C_n où $n = x + y$. Cette méthode de comparaison met en évidence le degré de croissance des molécules produites dans chaque configuration.

	C_2	**C_3**	**C_4**
PAMPRE (plasma)	10^{-3}	10^{-4}	$Entre\ 10^{-4}\ et\ 10^{-5}$
APSIS @ DISCO (synchrotron, spectre blanc)	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Imanaka & Smith (synchrotron, 60nm)	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}
INMS (Cassini)	10^{-4}	$Entre\ 10^{-6}\ et\ 10^{-5}$	$Entre\ 10^{-6}\ et\ 10^{-5}$

Table 1. Tableau récapitulatif des différents résultats obtenus avec les différentes expériences de simulation de l'atmosphère de Titan pour mieux mettre en perspective les taux de production du réacteur APSIS branché sur la ligne DISCO (2e ligne). Les données pour PAMPRE sont tirées de (Carrasco et al. 2012) et celles d'INMS de (Waite et al. 2005).

Nous remarquons qu'APSIS couplé à DISCO est ici moins efficace que PAMPRE en termes de production (deux ordres de grandeur en moins) ainsi que par rapport aux expériences d'Imanaka et Smith. Dans le premier cas, c'est la source d'énergie qui change à une pression comparable d'environ 1 mbar (électrons dans PAMPRE contre photons VUV dans APSIS) tandis que dans le second cas il s'agit de flux, de longueurs d'onde et de pressions différentes (spectre blanc VUV au mbar contre faisceau quasi monochromatique centré à 60 nm à des pressions très faibles à environ 0.1 mbar).

Si nous comparons maintenant aux données de l'instrument INMS à bord de Cassini, APSIS semble sous-produire les C_2 et les C_4 d'un ordre de grandeur mais est le plus représentatif pour les C_3.

Il serait intéressant de modifier les paramètres expérimentaux, tels que la pression ou encore les longueurs d'onde afin d'optimiser le système, de se rapprocher le plus possible des mesures in situ dans l'atmosphère de Titan mais aussi de tester les effets des différentes longueurs d'onde sur la photochimie couplée N_2-CH_4.

Pourtant, obtenir du temps de faisceau sur une installation synchrotron n'est pas une mince affaire puisqu'il faut participer tous les six mois à un appel d'offre et faire en sorte que le projet soit sélectionné parmi tant d'autres. Le temps alloué de cette manière est alors de l'ordre de quelques jours, ce qui ne laisse pas beaucoup de temps pour l'expérimentation.

Dans le but de s'affranchir de ces contraintes, nous avons donc décidé, dans le cadre de ma thèse, de mettre au point notre propre source VUV de laboratoire, au LATMOS, afin de réaliser des expériences de photochimie type Titan avec couplage N_2-CH_4 dans le réacteur APSIS.

Cette source devra donc :

- Délivrer des photons dans la gamme [50 ; 150] nm afin de pouvoir tester différentes longueurs d'onde en dessous et/ou au-dessus des différents seuils de dissociation ou d'ionisation et éventuellement mettre en évidence des tendances au sein même du VUV ;
- Fournir un flux de photons ($ph.s^{-1}.cm^{-2}$) élevé (>> flux solaire à Titan) afin de pouvoir effectuer des irradiations de courte durée (~ 1h) par rapport à un jour titanien ($\sim 1.4 \times 10^6\, s$) ;
- Travailler à basse pression pour être couplée sans séparation avec le réacteur qui sera à environ 1 mbar.

I.5. Objectifs de cette thèse

En cohérence avec le chapitre introductif ci-dessus, le but général de cette thèse est, par la voie expérimentale, de s'intéresser à l'interaction entre le rayonnement VUV solaire et la haute atmosphère de Titan, que ce soit avec ses composés gazeux neutres et majoritaires ou avec les aérosols formés dès les plus hautes couches.

Dans un premier temps, nous nous focaliserons sur l'interaction entre le rayonnement VUV et la phase gaz composée d'un mélange N_2-CH_4.

Ainsi, le chapitre 2 présente la source VUV de laboratoire que nous avons tout spécialement conçue pour nos expériences et pour laquelle nous avons réalisé un diagnostic complet. Le défi

principal était de s'assurer qu'elle n'active nos molécules réactives qu'à l'aide des photons VUV émis, défi surmonté à l'aide de différentes techniques décrites dans cette partie.

Ensuite, dans le chapitre 3, nous nous penchons sur les résultats de photochimie obtenus par irradiation du mélange azote-méthane par les trois longueurs d'onde émises par notre source VUV, avec une analyse par spectrométrie de masse sur des neutres. Nous verrons que les différents régimes de nos molécules (dissociation, ionisation ou encore ionisation dissociative) influent grandement sur les processus photochimiques à l'œuvre, neutres ou ioniques.

Dans un second temps, nous étudierons, cette fois ci, l'interaction entre le rayonnement VUV et la phase solide, à savoir, concrètement, les analogues aux aérosols produits par PAMPRE. La méthodologie mise en oeuvre sera expliquée en début de chapitre 4. La source VUV sera ici la ligne VUV à onduleur du synchrotron SOLEIL, nommée DESIRS, qui couplée à l'enceinte SAPHIRS permet l'irradiation de nanoparticules libre (ici les analogues de PAMPRE) par des photons VUV.

Nous nous intéressons de façon quantitative à la physique de l'interaction entre ces nanoparticules et le VUV par photoémission, là aussi en deux temps.

Dans le chapitre 4, nous chercherons à déterminer le seuil d'ionisation de ces aérosols sous irradiation VUV. Ce rayonnement est-il suffisamment énergétique pour les ioniser ? Sont-ils une source non négligeable d'électrons libres pour leur environnement ? Et si oui, quid de ces électrons ?

Enfin, le dernier chapitre 5, notre travail de modélisation des interactions en jeu donnera accès en parallèle au comportement dit optique de ces grains en déterminant leur indice de réfraction ainsi que leur longueur d'absorption dans le VUV.

La Figure 12 met en perspective la cohérence et la progression entre les différents chapitres par rapport à un profil atmosphérique de l'atmosphère de Titan :

- Nécessité d'une lampe VUV pour simuler le rayonnement dans la haute atmosphère
- volet photochimique VUV sur les espèces en phase gaz (approche bottom/up de la complexité moléculaire à partir des briques élémentaires précurseurs des tholins)
- Volet photophysique VUV sur les tholins déjà formés

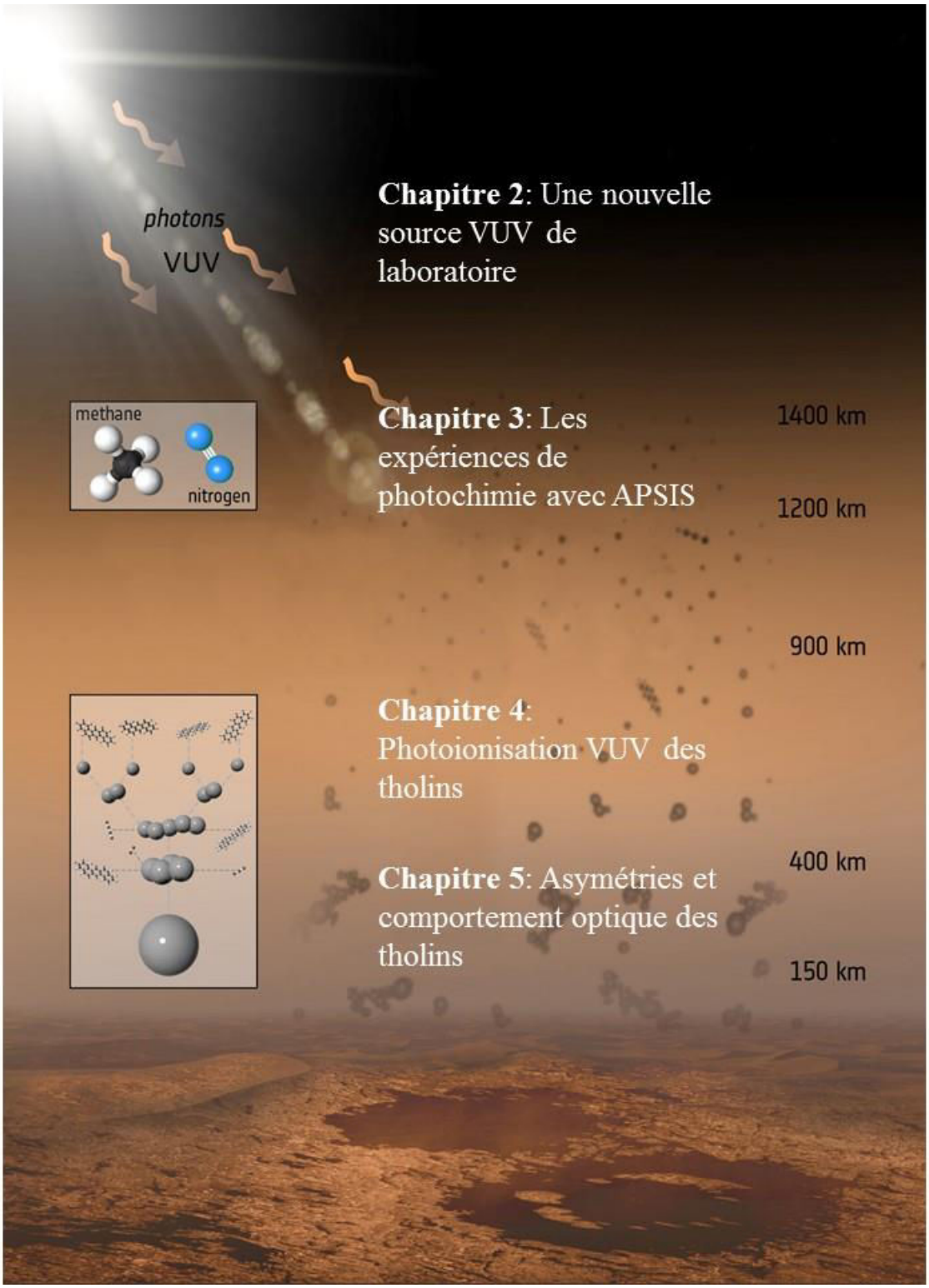

Figure 12. Vue d'artiste adaptée de la Figure 4 et récapitulant la cohérence et la progression des chapitres de ma thèse vis-à-vis d'un profil atmosphérique de l'atmosphère de Titan.

CHAPITRE II: UNE NOUVELLE SOURCE VUV DE LABORATOIRE

Dans la première partie de cette thèse, mon objectif scientifique consiste à reproduire de la meilleure manière possible la photochimie VUV en phase gaz à l'œuvre dans la haute atmosphère de Titan, à l'aide du réacteur photochimique APSIS.

Comme expliqué précédemment, il existe différentes sources de VUV ayant fait leurs preuves, cependant, certaines émettent dans un domaine qui ne permet pas d'activer à la fois l'azote et le méthane (ex : les lampes à deutérium) ou encore, d'autres, comme les lignes synchrotron, s'accompagnent de conditions d'accès et d'utilisation difficiles qui ne permettent pas une étude continue dans le temps. Surtout dans le cadre d'une thèse.

C'est pour ces raisons que nous avons souhaité mettre au point notre propre source de lumière VUV de laboratoire. Si cette solution offre un certain nombre d'avantages, tels que le fait de s'affranchir des contraintes techniques et logistiques du synchrotron, ou encore de définir notre propre cahier de charges, elle impose de fournir des flux de photons comparables pour que nos expériences de photolyse au laboratoire soient aussi efficaces en termes pratique.

Comme nous le verrons dans ce chapitre, nous avons créé une source VUV à partir des techniques de physique des plasmas d'excitation micro-onde de gaz rare, très utilisées dans différents domaines pour produire un rayonnement fiable. Dans cette configuration, le choix du gaz excité détermine la longueur d'onde d'émission, c'est pourquoi nous choisissons les gaz permettant de travailler dans les domaines d'activation de nos deux molécules réactives, N_2 et CH_4.

Dans un premier temps, nous commencerons par déterminer les flux de photons VUV émis à des longueurs d'onde données.

Puis, dans la mesure où un plasma micro-onde est très efficace, nous nous assurerons que les photons VUV constituent bien la seule source d'énergie arrivant au réacteur photochimique

APSIS, dans le but d'éviter toute contribution chimique parasite (initiée par des électrons énergétiques par exemple).

II.1. Les sources VUV dites « commerciales »

Dans le domaine du VUV, il existe déjà différentes sources fonctionnelles et vendues par différents fabricants. A priori, elles offrent des avantages expérimentaux non négligeables tels qu'un faisceau VUV très lumineux et pouvant atteindre $10^{15}\ ph.s^{-1}$, ou encore une décharge qui s'effectue à basse pression (plus faible que quelques mbars). Cependant, ces montages sont le plus souvent vendus sous forme de systèmes fermés et non-flexibles, que ce soit en termes de longueurs d'onde ou de pression. Par exemple, la lampe Scienta VUV 5000 se focalise seulement sur les raies d'émission de l'hélium dans l'Extrême UV (EUV) à 58.4 nm, 53.7 nm (He I) et 30.4 nm (He II). Ou encore, la source créée par Henniker Scientific, UVS40 A2, ne peut être couplée qu'avec des montages travaillant à des pressions inférieures à 10^{-2} mbar, ce qui la rend inadaptée pour certaines simulations de photochimie atmosphérique à des pressions plus élevées, comme celles effectuées sur APSIS ($\sim 1\ mbar$).

C'est pourquoi nous avons choisi de développer notre propre source VUV qui pourra se coupler à notre montage expérimental et offrir une certaine flexibilité en termes de longueurs d'onde disponibles et de flux de photons émis, deux paramètres importants ici. Et pour cela, une technique adaptée est la décharge micro-onde dans un gaz rare.

II.2. Les décharges micro-onde comme sources de VUV

Les colonnes de plasma excitées par micro-ondes sont utilisées dans un large éventail de domaines et développer des systèmes efficaces est devenu un enjeu majeur ces dernières décennies. Dans les années 1970, le premier lanceur d'onde de surface, appelé « surfatron », fut mis au point ((Moisan et al. 1974), (Moisan et al. 1975)). Il fonctionne avec une puissance micro-onde et se caractérise par sa géométrie compacte (Figure 13) qui permet d'obtenir de longues colonnes de plasma dans une large gamme de pression (de la pression atmosphérique à la fraction de mbar) mais aussi avec différents diamètres de décharge. Le principal avantage de ces techniques réside dans le fait qu'elles n'ont pas besoin d'électrodes, ce qui permet d'éliminer toute pollution par sputtering du métal.

Ces colonnes de plasma produisent aussi bien des particules chargées et réactives que des radiations à différentes énergies (Moisan & Zakrzewski 1991). La longueur d'onde de ces radiations est alors totalement déterminée par les propriétés intrinsèques du gaz utilisé pour la décharge avec une gamme allant de l'infra-rouge jusqu'au VUV.

L'enjeu de cette thèse fut donc d'adapter cette technologie robuste et bien développée à une nouvelle application de photochimie atmosphérique. De cette manière, nous avons développé une source VUV à partir d'une décharge micro-onde à 2.45 GHz dans un gaz rare à basse pression (de l'ordre du mbar). En effet, puisque nous travaillons dans le domaine du VUV en dessous de 100 nm, nous ne pouvons pas utiliser de membrane séparatrice en LiF ou en MgF_2 entre la source de photons et le réacteur photochimique, comme expliqué dans le Chapitre 1. Cette configuration implique que le gaz utilisé pour la décharge pénétrera dans APSIS. En prenant un gaz rare non réactif, on s'assure alors qu'il n'interviendra pas dans les réactions chimiques observées.

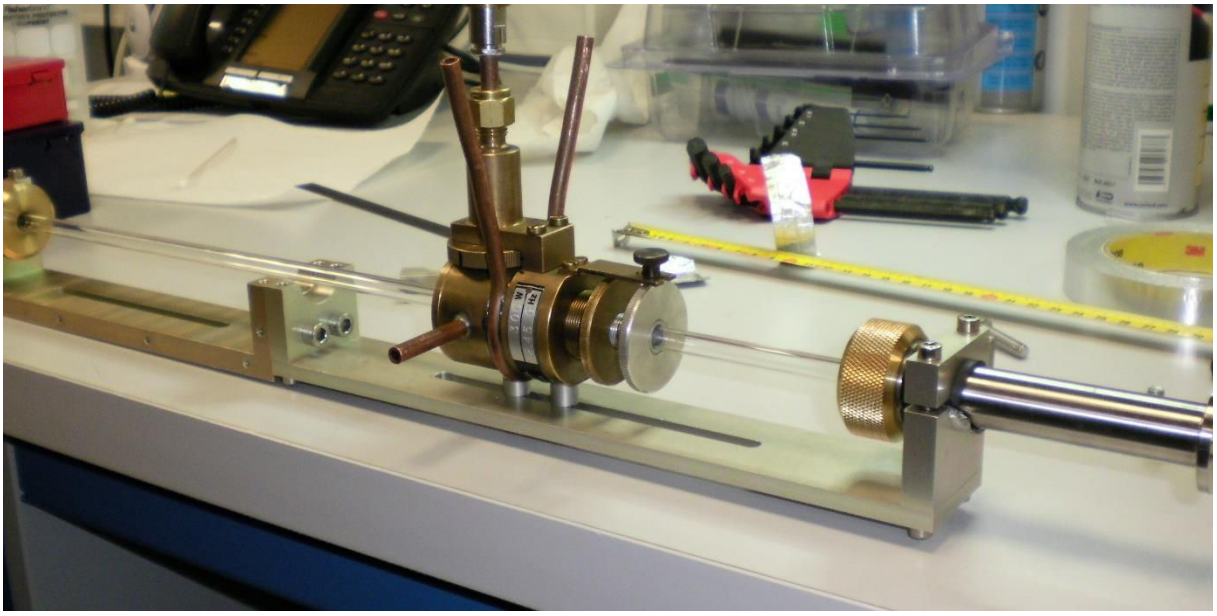

Figure 13. Photographie de notre lanceur d'onde type « surfatron ». L'onde micro-onde arrive par l'antenne branchée en haut de l'appareil ; les deux piquages latéraux permettent la circulation du système de refroidissement (ici de l'eau). L'onde de surface se déplace le long des parois du tube de quartz placé au centre du surfatron et où s'effectue la décharge.

De cette manière, ce chapitre de thèse traite du développement expérimental et de l'étude d'une nouvelle source VUV de laboratoire, de type « surfatron », ainsi que de son optimisation pour des expériences de photochimie atmosphérique de type Titan. Le but est alors :

- **De coupler la source au réacteur APSIS et de mettre au point un protocole expérimental pour effectuer des expériences de photochimie avec un mélange réactif N_2-CH_4 ;**
- **De caractériser totalement la source en termes de flux de photons dans les conditions d'irradiation photochimique i.e pour des puissances micro-onde entre**

40 et 100 W et des pressions de gaz rare comprises entre 0.4 et 1.7 mbar, en utilisant dans un premier temps le néon comme gaz de décharge;

- **De s'assurer que les photons VUV constituent la seule source d'énergie délivrée par la source et pouvant atteindre APSIS. Nous nous pencherons alors sur les électrons de la décharge et les atomes métastables énergétiques afin de déterminer s'ils peuvent ou non initier une chimie parasite ;**
- **Pour finir, de manière plus globale, nous utiliserons d'autres gaz rares pour la décharge, à savoir l'argon et l'hélium, qui émettent à d'autres longueurs d'onde et permettent d'explorer plus largement le VUV.**

II.3. La source VUV de laboratoire et son application de photochimie atmosphérique

3.a. La source VUV

La décharge plasma micro-onde s'effectue dans un tube en quartz long de 40 cm, de diamètre interne 8 mm et de diamètre externe 10 mm, entouré par un lanceur d'onde de surface type surfatron (Figure 13). La puissance est délivrée par un générateur de micro-ondes (Sairem) dont le maximum monte à 200 W. Le lanceur d'onde surfatron peut être translaté le long du tube en quartz afin de modifier la distance entre la fin de la décharge plasma et l'entrée du réacteur photochimique, paramètre critique dans nos expériences comme nous allons le voir plus tard. Pour éviter toute surchauffe du système, une circulation d'air comprimé a été installée, même si des mesures de température en surface du tube montrent qu'elle ne dépasse pas les 60 °C pour des puissances en dessous de 100 W.

Le débit de gaz rare injecté est régulé à l'aide d'un régulateur de débit (MKS Instrument) dans la gamme $0 \rightarrow 10\ sccm$ ($cm^{3} min^{-1}$ dans les conditions standard de température et pression). De plus, la pression est mesurée en amont du surfatron par une jauge à capacitance Pfeiffer, à l'opposé de la partie la plus longue de la colonne de plasma qui se trouve en aval de l'applicateur de champ.

Pour travailler dans le domaine VUV qui nous intéresse, trois gaz rares, possédant des raies de résonance intenses, sont à disposition. L'argon émet à 104.8 nm et 106.7 nm, le néon à 73.59 et 74.37 nm tandis que l'hélium émet, lui, à 58.4 nm et 53.7 nm (récapitulatif dans la Table 2). Pour des raisons pratiques, j'ai commencé par utiliser le néon pour caractériser de manière complète la source VUV.

Gaz	*Longueur d'onde (nm)*	*Energie (eV)*	A_{ki} (s^{-1})
He I	58.43; 53.70	21.2	1.8×10^9 ; 5.66×10^8
Ne I	73.59 ; 74.37	16.8	6.11×10^8 ; 4.76×10^7
Ar I	104.8 ; 106.66	11.8	5.1×10^8 ; 1.19×10^8

Table 2. Tableau récapitulatif des gaz rares utilisés dans cette étude, avec leurs longueurs d'onde d'émission principales (aussi exprimées en énergie en eV) ainsi que les coefficients d'Einstein (A_{ki}) respectifs associés (NIST).

Ces longueurs d'onde découlent des propriétés intrinsèques des gaz utilisés, et nous allons voir que leurs valeurs se sont révélées extrêmement utiles dans le cadre de notre étude puisqu'elles permettent de tester différents régimes photochimiques pour le mélange azote-méthane.

Nous allons maintenant examiner quels sont les régimes d'activation (dissociation, ionisation) concernés par ces longueurs d'onde, pour le méthane mais aussi pour l'azote moléculaire.

3.b. Les différents régimes photochimiques de N_2 et CH_4

i. Néon : irradiation à 73.6 et 74.3 nm

L'azote et le méthane ne présentent pas le même comportement face à une irradiation à 73.6 et 74.3 nm. En effet, avec (Samson et al. 1987), nous apprenons qu'à ces longueurs d'onde, N_2 présente un degré d'ionisation $\delta\ de$ 94 % , avec

$$\delta = \frac{section\ efficace\ ionisation}{section\ efficace\ ionisation + section\ efficace\ dissociation}$$

Soit le rapport entre la section efficace d'ionisation et la section efficace totale d'absorption.

Ce qui signifie, qu'en parallèle, il sera aussi dans un régime de dissociation, et ce à hauteur de 6 %.

En ce qui concerne le méthane, il s'agit d'un régime d'ionisation simple (création de CH_4^+) mais aussi dissociative avec des réactions du type :

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3^+ + H$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_2^+ + H_2$$

ii. Argon: Irradiation à 104.8 nm et 106.7 nm

Avec de l'argon dans la décharge plasma, nous aurons des photons de longueurs d'onde légèrement supérieures à 100 nm, ce qui nous fait sortir du régime d'ionisation de CH_4 qui s'arrête à 98.5 nm (mais dissociation toujours possible), et du régime d'activation totale de N_2.

Ici, les photons ne pourront initier que des photo-réactions telles que :

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3 + H$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_2 + H_2$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_2 + H + H$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH + H_2 + H$$

Nous observerons ainsi les effets de la dissociation neutre du méthane sur la photochimie initiée, sans ionisation ni chimie de l'azote.

iii. Hélium : irradiation à 58.4 nm et 53.7 nm

Il s'agit ici du cas le plus énergétique : les seuils d'ionisation totale sont largement dépassés ($\delta = 100\ \%$) pour les deux molécules N_2 et CH_4.

L'ionisation dissociative ($N^+ + N$) ne sera pas encore atteinte pour l'azote ($seuil$ à $\lambda < 50\ nm$) mais tous les cas possibles d'ionisation dissociative pour le méthane sont disponibles, avec en plus de ceux cités précédemment :

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3 + H^+$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH^+ + H_2 + H$$

A ces énergies-là, nous étudierons donc une chimie ionique pour les deux réactifs présents, avec aussi différents produits de dissociation (ionisés ou pas) issus de la photolyse du méthane.

En conclusion, les trois gaz rares disponibles pour la décharge plasma de notre source VUV sont adaptés à notre étude en termes de longueurs d'onde émises. Effectivement, ces dernières balaient des régimes photochimiques différents et de grand intérêt : un régime totalement ionique pour l'émission de l'hélium, un régime hybride (100% ionique pour le méthane, encore dissociatif et neutre pour l'azote) pour l'émission du néon, et enfin, totalement neutre et seulement dissociatif du méthane pour l'argon. Nous nous pencherons sur les différences de résultats de ces trois régimes dans le Chapitre 3.

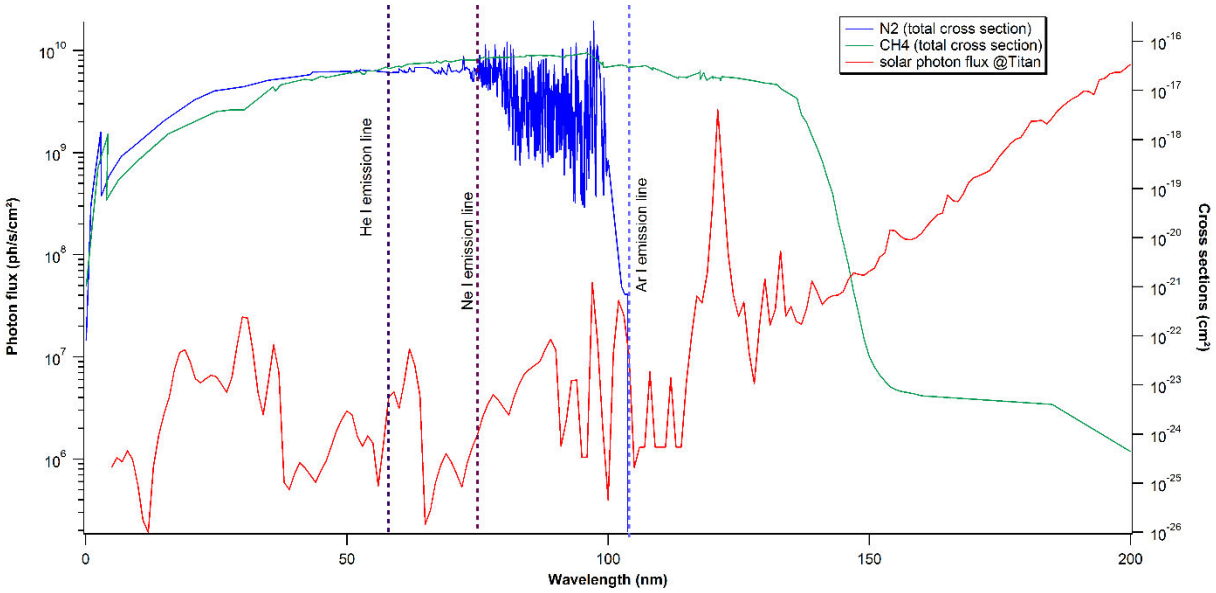

Figure 14. Raies d'émission principales disponibles avec notre source VUV de laboratoire pour l'hélium, le néon et l'argon (lignes verticales et pointillées). Elles sont ici mises en perspective par rapport aux sections efficaces de nos réactifs N_2 (courbe bleue) et CH_4 (courbe verte), ainsi que par rapport au flux solaire incident à la distance moyenne de Titan (courbe rouge).

II.4. Caractérisation de la source avec un monochromateur VUV

4.a. Méthode

Pour caractériser la source VUV, avant utilisation sur APSIS, et ainsi mesurer le flux de photons émis par la décharge néon dans un premier temps, nous la couplons directement à un monochromateur VUV de focale 1 m (McPherson NOVA 225), équipé d'un réseau concave de $1200\ g.mm^{-1}$, blazé à 45 nm et sensible de 30 à 300 nm. La réponse du réseau varie fortement en fonction de la longueur d'onde donnée, avec un pic de réponse de 13% à 55 nm. Pour le cas à 73.6 nm, les données constructeur l'estiment à environ 6% (fournies par McPherson). De plus, dans le but d'obtenir un compromis satisfaisant entre bonne résolution spectrale et absence de saturation du système d'acquisition, la largeur des fentes d'entrée du monochromateur est fixée à 75 µm pour une hauteur de 4 mm. Le système d'acquisition en sortie du trajet optique est composé d'une photodiode (Optodiode AXUV 100) couplé à un amplificateur de courant. Le signal de sortie donne 1 V pour 1 nA et sature à 10 V. Enfin, d'après les données Optodiode, la réponse de la photodiode est d'environ $0.22\ A/W$ à 73.6 nm.

Le monochromateur est pompé par une pompe turbo (Agilent TV 301) et sa pression interne est mesurée à l'aide d'une jauge Penning (Oerlikon) calibrée pour l'air. Pour obtenir la pression réelle, il faut donc utiliser un facteur de correction néon/air (égal à 4) fourni par le constructeur. Avec cette pompe turbo, nous atteignons un vide limite de 10^{-8} mbar. Il faut aussi noter que le gaz de la source VUV est lui aussi pompé par ce système, à travers la fente d'entrée. Pour un

flux de gaz maximal dans la source (débit de 10 sccm et pression de 1.7 mbar), la pression dans le monochromateur atteint $10^{-3}\ mbar$.

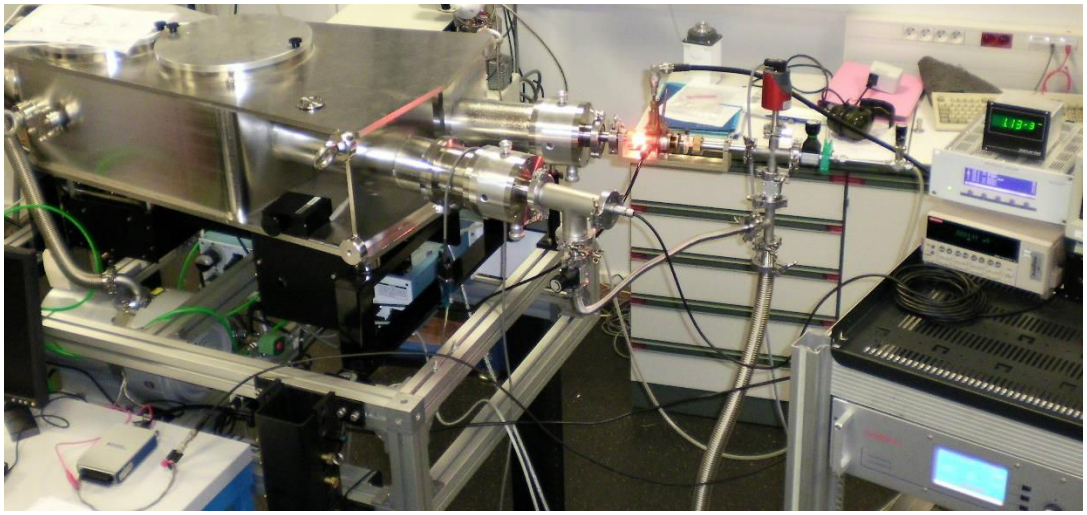

Figure 15. Photo du montage de calibration de la source VUV branchée sur le monochromateur VUV (à gauche).

La puissance lumineuse mesurée par la photodiode est liée au nombre de photons par seconde :

$$\frac{dE}{dt} = \frac{hc}{\lambda} \times \frac{dN_p}{dt}$$

Avec E l'énergie et N_p le nombre de photons mesurés.

Puisque le néon est pompé dans le monochromateur et que la pression monte jusqu'à $10^{-3}\ mbar$, il faut aussi prendre en compte l'absorption optique sur le trajet. Elle modifie alors la transmission pour une pression interne donnée avec la loi de Beer-Lambert :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-d \times [Ne] \times \sigma}$$

Où d désigne la longueur du trajet optique (ici, $d\ =\ 2 \times 1\ m\ de\ focale$) ; σ est la section efficace d'absorption soit pour le néon à 73 nm, $\sigma = 9 \times 10^{-17}\ cm^2$ (Hébrard & Marty 2014) ; et [Ne] représente la concentration en néon, qui est directement liée à la pression via la loi des gaz parfaits. Notons que dans les quelques centimètres entre la fin de la décharge et la fente d'entrée du monochromateur, l'absorption est négligeable.

Après avoir pondéré le nombre de photons final par tous ces facteurs (réponses de la photodiode et du réseau, en plus de l'absorption du néon), il faudra, au final, diviser par la surface des fentes éclairées afin d'obtenir le flux de photons en $ph.s^{-1}.cm^{-2}$.

4.b. Résultats

Les flux de photons de la source VUV dans un plasma de néon ont été mesurés dans différentes conditions de pression dans le tube à décharge et de puissance micro-onde délivrée. Tous les résultats et les graphes associés sont répertoriés dans l'article (Tigrine et al. 2016) présenté ci-après.

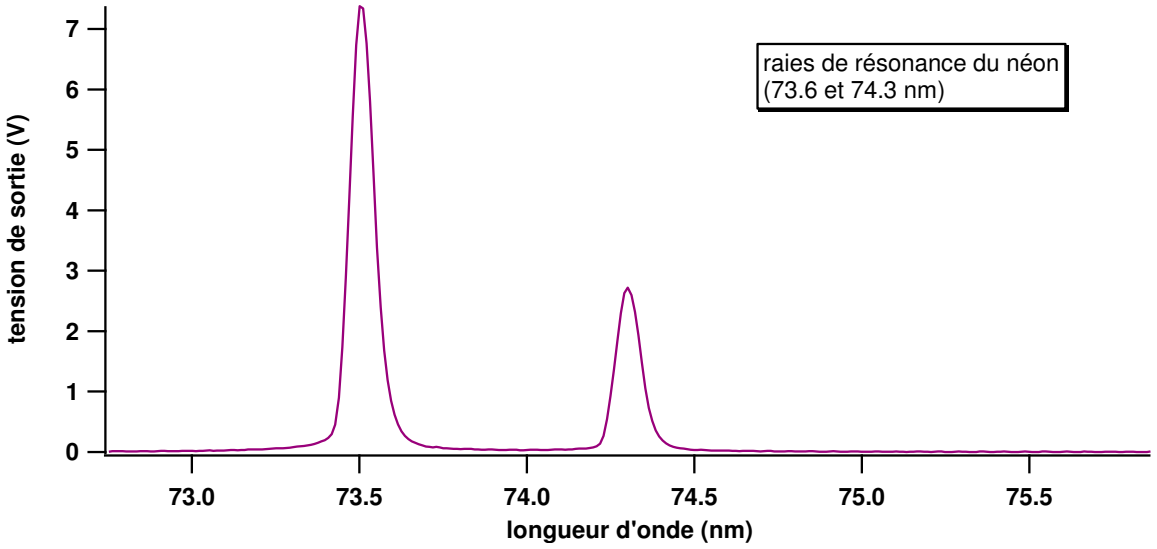

Figure 16. Les deux raies de résonance principales du néon à 73.6 nm et 74.3 nm, mesurées par notre système d'acquisition. Le signal de sortie est donc ici en volts. Pour ces intensités mesurées, la pression en néon est de 1.5 mbar et la puissance micro-onde de 70 W.

Récapitulons les principaux résultats mis en évidence dans l'article (Tigrine et al. 2016):

- Les deux raies de résonance du néon (Figure 16) présentent des comportements différents, notamment en fonction de la pression. La variation de l'intensité de la raie à 73.6 nm en fonction de la pression et/ou de la puissance est beaucoup plus importante que celle à 74.3 nm, dont l'intensité est quasi stable.
- A 73.6 nm, le flux de photons varie entre $2 \times 10^{13}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$ (conditions minimales à 0.4 mbar et 40 W) et $4 \times 10^{14}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$ (conditions maximales à 1.7 mbar et 100 W). L'évolution en fonction de la pression présente une forme quadratique tandis que celle en fonction de la puissance délivrée est linéaire.
- A 74.3 nm, la variation de l'intensité de la raie avec la pression diffère et devient ici linéaire. Il faut alors déterminer quel phénomène régit cette raie et freine la dépopulation radiative du niveau associé par rapport à celle à 73.6 nm quand la pression en néon augmente. Grâce à (Phelps 1959), nous trouvons que le niveau radiatif du néon $^3P_1$, qui est associé à l'émission à 74.3 nm, possède un coefficient

de quenching élevé ($k_u = 4.2 \times 10^{-14}\, cm^3 s^{-1}$) vers le niveau métastable $^3P_2$, ce qui n'était pas le cas pour le niveau radiatif $^1P_1$ associé à la raie à 73.6 nm. De cette manière, le premier favorise le transfert d'énergie par quenching tandis que le dernier va se dépeupler plutôt par émission de photons.

- Pour une pression dans la source supérieure à 0.7 mbar, la contribution à 73.6 nm sera clairement dominante en terme d'intensité ; cependant si l'on travaille à faible pression ($< 0.7\, mbar$), il faut bien prendre en compte les intensités des deux raies d'émission, qui deviennent comparables.

II.5. Les sources de chimie parasites

Comme il n'existe pas de séparation entre le tube à décharge et le réacteur photochimique APSIS, il faut s'assurer que le plasma de néon n'interagit pas avec le mélange réactif. En effet, le plasma présente des sources d'énergie autres que les photons VUV pouvant réagir avec notre mélange N_2-CH_4 et initier une chimie dont nous ne voulons pas. Les électrons énergétiques représentent la première source supplémentaire identifiée qui pourrait activer l'azote et/ou le méthane si les deux entraient en contact. Il s'agit donc de faire en sorte que la décharge plasma ne pénètre pas le réacteur APSIS, et que, de cette manière, la dissociation ou l'ionisation de l'azote ne se produisent pas par réaction électronique. Pour cela, nous observons le système néon-azote-méthane par spectroscopie d'émission dans l'UV. Effectivement, cette technique permet de détecter les bandes du Second Système Positif (SPS en anglais) de l'azote moléculaire, que l'on repère facilement car elles sont « dégradées aux courtes longueurs d'onde ». Ces bandes proviennent du niveau $N_2(C_3\Pi_u)$ qui ne peut être excité par les photons VUV du néon à 73.6 ou 74.3 nm. Les détecter sur un spectre d'émission signifie alors que l'azote moléculaire est excité par une autre source d'énergie que les photons, qui, ici, ne peut être que les électrons du plasma. Il y aurait alors interaction entre la décharge plasma et le mélange réactif, ce qui est exactement ce que nous voulons éviter. Nous allons donc ajuster les paramètres de la décharge et notamment sa longueur pour éviter que le plasma ne pénètre à l'intérieur du réacteur APSIS.

5.a. Diagnostic par spectroscopie d'émission UV

Pour effectuer ce diagnostic, nous positionnons un spectromètre (Hamamatsu TG UV C9404CAH) dans la ligne de visée de la source VUV, de l'autre côté du réacteur (Figure 17).

Cet instrument balaie des longueurs d'onde entre 200 et 450 nm ce qui correspond à la gamme du SPS comprise entre 300 et 400 nm.

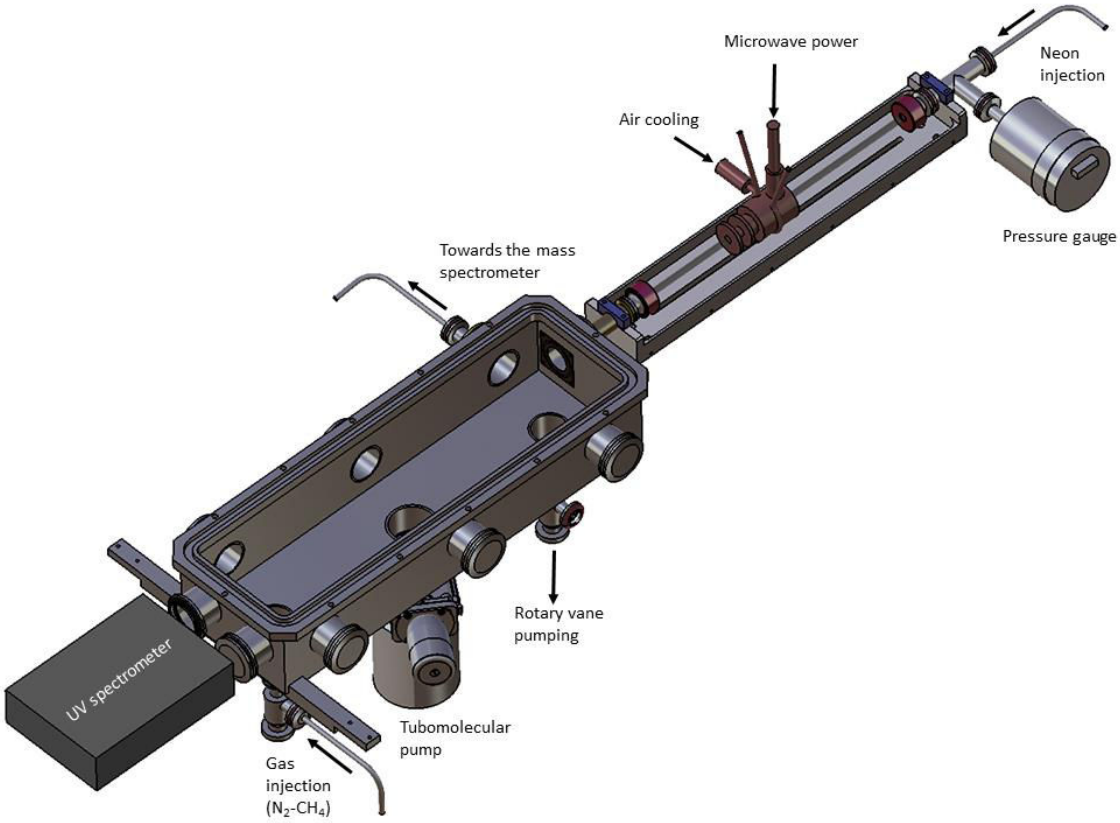

Figure 17. Schéma descriptif du montage expérimental de la source VUV (à droite) couplée sans séparation au réacteur APSIS (au centre) avec le spectromètre UV (face au hublot de sortie, à gauche).

Afin d'effectuer un diagnostic propre, nous allons procéder par étapes.

Dans un premier temps, il s'agit d'injecter le néon seul dans le but d'identifier sa contribution en termes de raies d'émission dans l'UV. Sur la Figure 18, ces raies sont représentées par la courbe noire. Avec la base de données du NIST, nous vérifions que toutes les raies présentes n'appartiennent qu'au néon.

Dans un second temps, le mélange N_2-CH_4 est injecté dans APSIS. Nous voulons être sûrs de pouvoir expérimentalement détecter les bandes du SPS, c'est pourquoi nous augmentons intentionnellement la longueur de la décharge jusqu'à les voir apparaître sur le spectre (position où le plasma excite aussi N_2). Cette situation correspond à la courbe rouge de la Figure 18. Grâce à (Lofthus & Krupenie 1977), nous les identifions toutes ce qui nous aidera à les repérer dans les prochaines expériences de photochimie. La distance minimale entre la fin de la

décharge et l'entrée du réacteur pour laquelle nous ne voyons plus les bandes du SPS est de 5 cm.

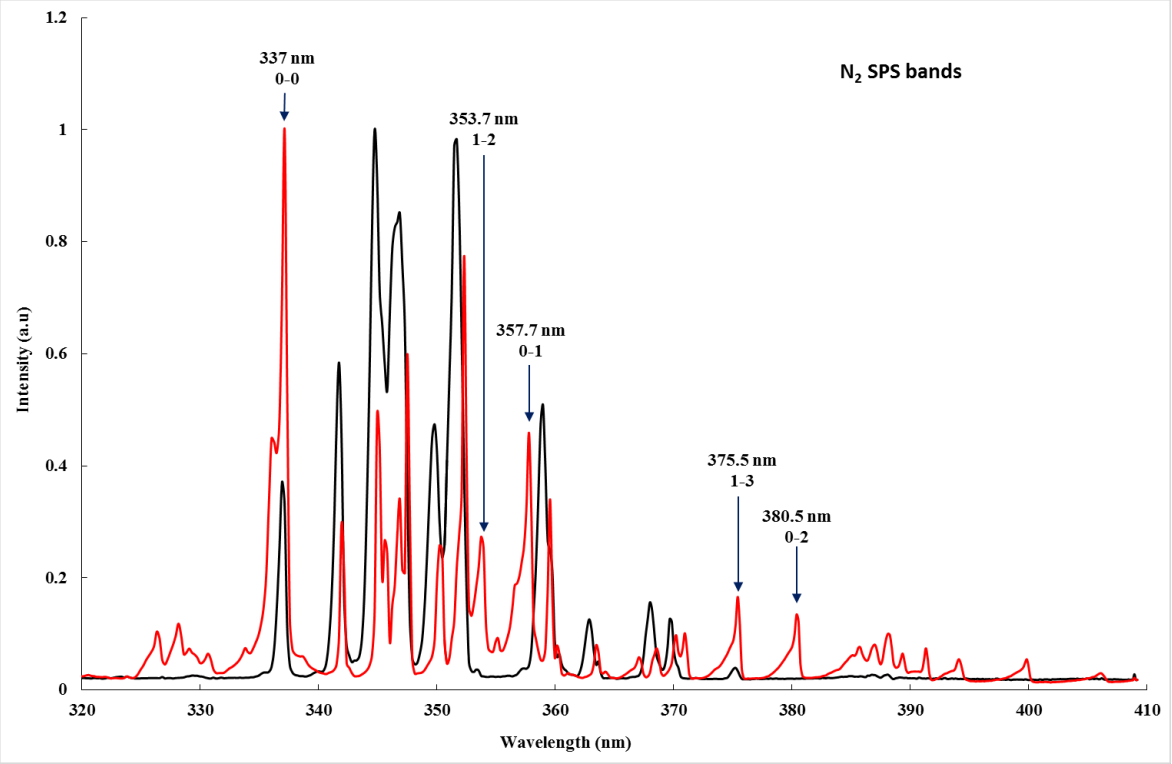

Figure 18. Spectre d'émission du néon dans l'UV (courbe noire), toutes les raies observées sont répertoriées dans la base de données du NIST. En rouge, nous avons le même spectre, mais avec ici le plasma qui pénètre intentionnellement le réacteur APSIS : nous pouvons alors identifier les bandes du SPS de l'azote moléculaire. L'échelle est ici normalisée.

Nous restons donc à cette distance afin de ne pas engendrer de pertes trop importantes en termes de photons, tout en étant sûrs que les électrons du plasma ne viendront pas exciter l'azote moléculaire.

Dans cette configuration, les spectres ne présentent plus que les raies d'émission du néon même pour un débit maximal de N_2-CH_4 à 10 sccm (Figure 19). Nous sommes alors sûrs que le plasma n'entrera jamais en contact avec l'azote quelques soient nos conditions expérimentales.

Expérimentalement, nous trouvons que la distance optimale entre la fin de la décharge et l'entrée du réacteur est de 5 cm. Il s'agit du meilleur compromis pour initier de la seule photochimie (aucun apport des électrons du plasma) tout en injectant le maximum de photons VUV.

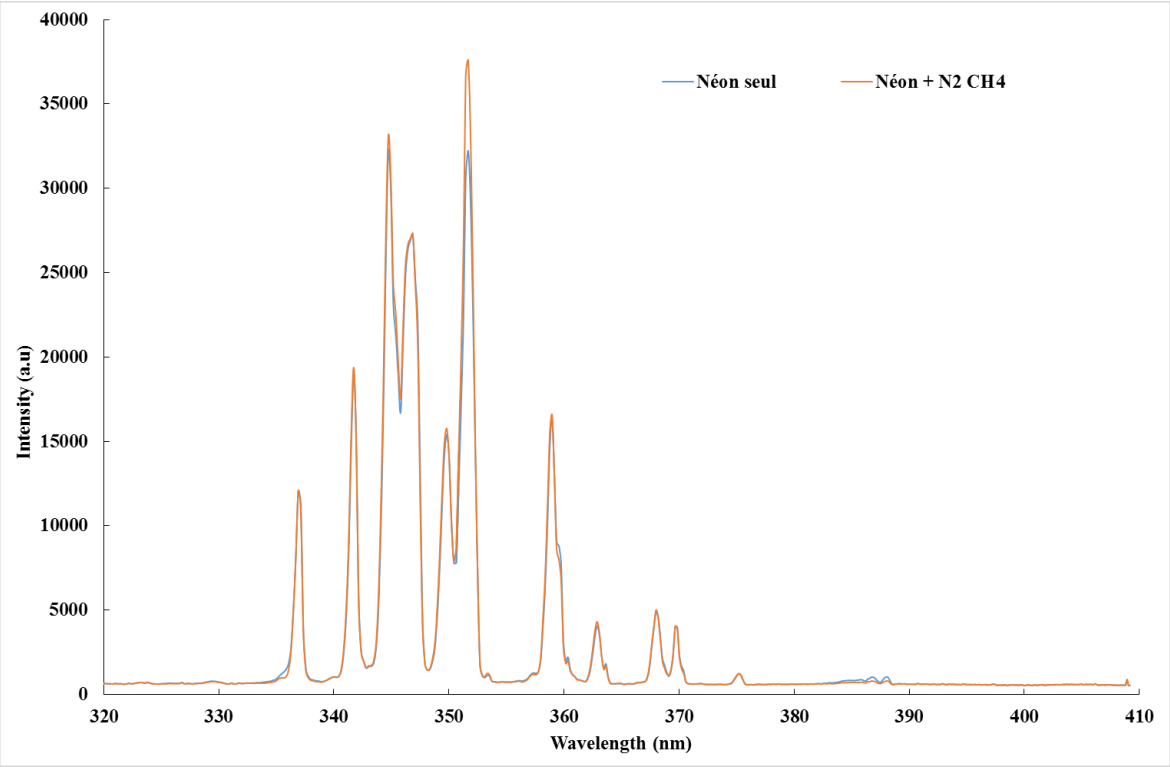

Figure 19. Spectre d'émission d'une décharge néon non couplée au réacteur APSIS (courbe bleue) comparé au spectre de la décharge branchée au réacteur (courbe orange) : le fait que les deux coïncident parfaitement indique que dans cette configuration expérimentale N_2 ne subit aucune excitation électronique, donc le plasma ne pénètre pas dans le réacteur.

5.b. Les atomes métastables

Dans un second temps, les atomes métastables du gaz rare utilisé constituent aussi une source d'énergie supplémentaire pouvant fausser nos observations photochimiques. En effet, le néon possède deux niveaux d'énergie métastables à 16.61 et 16.71 eV qui peuvent donc ioniser N_2 dont le seuil se situe à 15.58 eV. De cette manière, il s'agit de déterminer si leur temps caractéristique de diffusion τ_D est comparable ou non au temps τ_t nécessaire au flux de gaz pour accéder au mélange réactif à partir de la fin de la décharge plasma (donc sur la distance de 5 cm déterminée précédemment).

Dans nos conditions, **nous trouvons $\boldsymbol{\tau_D = 1.6 \times 10^{-4}\, s << \tau_t = 4 \times 10^{-2}\, s}$, ce qui signifie que les atomes métastables du néon ne diffusent pas assez pour arriver dans APSIS et interagir avec notre mélange réactif** (tous les détails des calculs se trouvent dans l'article).

IOPscience iopscience.iop.org

Home Search Collections Journals About Contact us My IOPscience

A microwave plasma source for VUV atmospheric photochemistry

This content has been downloaded from IOPscience. Please scroll down to see the full text.

2016 J. Phys. D: Appl. Phys. 49 395202

(http://iopscience.iop.org/0022-3727/49/39/395202)

View the table of contents for this issue, or go to the journal homepage for more

Download details:

IP Address: 194.254.40.173
This content was downloaded on 02/09/2016 at 10:34

Please note that terms and conditions apply.

IOP Publishing Journal of Physics D: Applied Physics
J. Phys. D: Appl. Phys. **49** (2016) 395202 (12pp) doi:10.1088/0022-3727/49/39/395202

A microwave plasma source for VUV atmospheric photochemistry

S Tigrine[1,2], N Carrasco[1,3], L Vettier[1] and G Cernogora[1]

[1] LATMOS, Université Versailles St. Quentin, UPMC Univ. Paris 06, CNRS, 11 Bvd. d'Alembert, 78280 Guyancourt, France
[2] Synchrotron SOLEIL, l'Orme des Merisiers, St Aubin, BP 48, 91192 Gif sur Yvette Cedex, France
[3] Institut Universitaire de France, 103 Boulevard St Michel, 75005 Paris, France

E-mail: sarah.tigrine@latmos.ipsl.fr

Received 12 May 2016, revised 19 July 2016
Accepted for publication 22 July 2016
Published 2 September 2016

Abstract

Microwave plasma discharges working at low pressure are nowadays a well-developed technique mainly used to provide radiation at different wavelengths. The aim of this work is to show that those discharges are an efficient windowless vacuum ultra-violet (VUV) photon source for planetary atmospheric photochemistry experiments. To do this, we use a surfatron-type discharge with a neon gas flow in the mbar pressure range coupled to a photochemical reactor. Working in the VUV range allows nitrogen-dominated atmospheres to be focused on ($\lambda < 100$ nm). The experimental setup makes sure that no energy sources (electrons, metastable atoms) other than the VUV photons interact with the reactive medium. Neon has two resonance lines at 73.6 and 74.3 nm that behave differently depending on the pressure or power conditions. In parallel, the VUV photon flux emitted at 73.6 nm has been experimentally estimated in different pressure and power conditions, and varies in a large range between 2×10^{13} ph s^{-1} cm^{-2} and 4×10^{14} ph s^{-1} cm^{-2}, which is comparable to a VUV synchrotron photon flux. Our first case study is the atmosphere of Titan and its N_2–CH_4 atmosphere. With this VUV source, the production of HCN and C_2N_2, two major Titan compounds, is detected, ensuring the suitability of the source for atmospheric photochemistry experiments.

Keywords: microwave discharge, plasma VUV source, plasma applications, atmospheric photochemistry, UV optical emission spectroscopy, photochemistry experiments

(Some figures may appear in colour only in the online journal)

1. Introduction

Microwave plasma columns are widely used, so developing an effective source has become an important topic over past decades. In the 1970s, Moisan *et al* (1974, 1975) created the first surface-wave launcher, called 'surfatron', working in the microwave range, which is an efficient and compact tool for creating long plasma columns in a wide range of pressures (from atmospheric pressure to fractions of mbar) and discharge diameters. One of the main advantages of those discharges is that they are electrodeless and avoid pollution by metal sputtering. They are also reliable reservoirs of charged, reactive particles and radiation (Moisan and Zakrzewski 1991). The individual wavelength of these radiations depends on the gas used for the discharge. It goes from the infrared up to the vacuum ultra-violet (VUV) range (below 200 nm), as shown by Espinho *et al* (2013, 2016) in their studies of the VUV emission of an Ar–H_2 gas mixture or a helium discharge.

The radiation is mostly used as light sources for different technical studies. For example, a low pressure Kr VUV source is used for its photoionization efficiency, as an alternative to electronic impact in mass spectrometers, in order to avoid complex fragmentation patterns (Northway *et al* 2007). At atmospheric pressure, surface-wave driven plasma find applications in surface treatment, as they increase the wettability of silicon (Hnilica *et al* 2012).

The aim of the present work is to develop a low-pressure (mbar) microwave plasma discharge (2.45 GHz) in a noble gas used as a VUV light source for a new application: to perform laboratory simulations of the planetary atmospheric

 © 2016 IOP Publishing Ltd Printed in the UK

photochemistry occurring at high altitudes, where solar VUV photons are penetrating. This wavelength range is of high demand in photochemistry laboratory simulations as it permits the dissociation and/or ionization of a lot of molecules, involving molecular nitrogen, the most abundant component in the atmospheres of the Earth and Titan, the largest satellite of Saturn, on which we will focus here. As a matter of fact, thanks to the Cassini–Huygens mission (NASA-ESA), it is known now that Titan's atmosphere is mainly composed of N_2 and CH_4, for a methane concentration between 2 and 10%, depending on the altitude (Waite *et al* 2007). The observations revealed that a complex organic chemistry takes place in this 1200 km wide atmosphere, all starting with the dissociation and ionization of the neutrals N_2 and CH_4 by the VUV solar radiation in the upper layers.

The fast and efficient photochemistry leads to the formation of heavy C and/or N based species, such as benzene (C_6H_6) or pyridine (C_5H_5N). They will grow into aerosols that globally surround the whole satellite for several hundreds of kilometres. All those processes make Titan a natural laboratory to witness and understand this complex organic chemistry but, despite all the data collected, the possible photochemical pathways in such a hydrocarbon nitrogen rich environment are not precisely understood.

Hence, Titan's atmospheric photochemistry experiments are of high interest. So far, the main VUV sources have been mercury lamps at 253.65 nm (Clarke *et al* 2000) or hydrogen lamps emitting the Ly-α line at 121.6 nm, which is the main source of VUV energy in the solar system (Thuillier *et al* 2004). Those lamps allow one to work in closed gas cells, as MgF_2 windows are transparent to radiation above 110 nm, and focus on the kinetics of heavy hydrocarbon formation (Ádámkovics 2003), or on the influence of benzene (C_6H_6) on Titan's atmospheric chemistry (Yoon *et al* 2014). Also, a gas mixture of H_2–He was used in various conditions in order to obtain an output comparable to the solar irradiance between 115 and 170 nm (Es-sebbar *et al* 2015).

Nevertheless, molecular nitrogen requires wavelengths shorter than 100 nm in order to allow a direct photo-dissociation (figure 1). This implies that the flows on both sides have to be balanced as the gas reactor and the VUV source would be openly coupled. So far, one way to obtain a VUV intense photon source has been coupling a gas reactor to a VUV synchrotron beamline (Imanaka and Smith 2010, Peng *et al* 2013). But even if they allow a high photon flux and a large range of specific energies (Nahon *et al* 2012), they provide only a limited access for the experimental campaigns as the demand has exponentially increased in the past decades.

Still in the VUV range, an alternative could be commercial lamps, which exist in different types and shapes. Most of them are based on plasma discharge techniques involving noble gases. *A priori*, they offer several experimental qualities like a high intensity VUV beam (10^{15} ph s^{-1}) or a low-pressure discharge (lower than few mbar). Nevertheless, these set-ups do not provide the flexibility needed in terms of wavelength and pressure that atmospheric photochemistry experiments demand. In fact, the solar system offers a wide range of atmospheres which do not share the same conditions, especially regarding the pressures. The VUV source, which is to be window-less coupled to the photochemical reactor, has to suit an Earth-like stratospheric pressure as well as Titan's ionosphere conditions. For example, the Scienta VUV 5000 focuses only on the extreme UV helium lines at 58.4 nm, 53.7 nm (He I) and 30.4 nm (He II). Or the UVS40 A2 source from Henniker Scientific is designed to only be coupled with experiments at pressures lower than a few 10^{-2} mbar, which makes it inappropriate for some experimental simulations of atmospheric photochemistry.

For this kind of application, new windowless VUV sources are required and flexible low-pressure microwave discharges could be a solution, as explored in the present work. We test here the potential of the surfatron technique with our experimental setup. One of the main aims is to ensure that no other energy source other than VUV radiation could reach the reactor and initiate some unwanted chemistry. The other energy sources to avoid are electrons from the plasma discharge and metastable atoms.

A complete diagnosis of the system is then performed regarding the flux of photons delivered by the VUV lamp in different conditions of pressure and power, in order to compare it with the flux of other VUV sources like synchrotron facilities. Conclusions regarding its suitability for pure atmospheric photochemistry experiments are then drawn, with application to the upper atmosphere of Titan.

2. Experimental setup

2.1. The VUV source: a microwave-plasma discharge

The plasma discharge takes place in a 40 cm length tube in fused silica with an internal diameter of 8 mm and an external diameter of 10 mm, surrounded by a surfatron surface wave launcher. The microwave power delivered by a generator (Sairem) goes up to 200 W goes up to 200 W. The surfatron can be moved along the fused silica tube in order to settle the end of the discharge regarding the entrance of the photochemical reactor. A compressed air circulation avoids any over heating of the system. Surface temperature measurement showed that it does not go above 60 °C.

The gas flow is regulated with a 0–10 sccm (cm^3 min^{-1} at standard temperature and pressure conditions) range mass flow controller (MKS Instruments). Moreover, the pressure is measured with a Pfeiffer capacitor gauge, mounted upstream the surfatron device, while the main part of the plasma column is created downstream of the field applicator.

Three noble gases, with intense resonance lines, can be used in order to work in the VUV range. Argon emits at 104.8 nm (no dissociation of N_2), neon at 73.59 and 74.37 nm and helium at 58.4 and 53.7 nm (ionization of both molecules) (table 1). Here, we use neon: at this energy, the dissociation and ionization of N_2 are both possible (figure 1) in parallel to the ionization of CH_4 (threshold at 98.52 nm).

2.2. Characterization of the source with a VUV monochromator

The characterization of the VUV source is performed by coupling it directly to a VUV 1 m focal length spectrometer

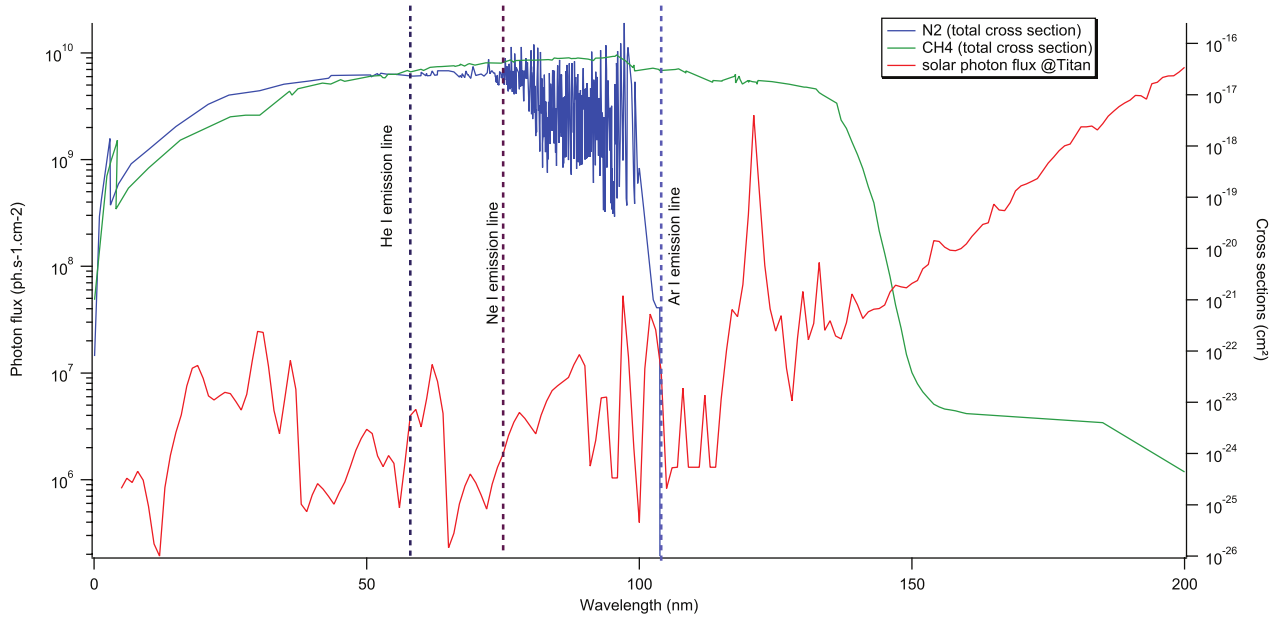

Figure 1. VUV absorption cross sections of N_2 (blue) and CH_4 (green), and the VUV solar spectrum at Titan (red). The dotted vertical lines show the VUV emission lines of the three rare gases He I, Ne I, Ar I.

Table 1. Resonance lines of He I, Ne I and Ar I (NIST database).

Gas	Wavelength (nm)	A_{ki} (s^{-1})
He I	58.43; 53.70	1.8×10^9; 5.66×10^8
Ne I	73.59; 74.37	6.11×10^8; 4.76×10^7
Ar I	104.8; 106.66	5.1×10^8; 1.19×10^8

(McPherson NOVA 225) 225 spectrometer, fitted with a 1200 g mm^{-1} concave grating blazed at 45 nm and sensitive from 30 nm to 300 nm. The efficiency of the grating strongly varies with the wavelength and is around 6% at 75 nm (characterized by McPherson). In order to avoid the saturation of the acquisition system but still have a good resolution, the width of the slits is set up at 75 μm for a height of 4 mm. The acquisition system consists of a photodiode (Optodiode AXUV 100) coupled to an amplifier. The output signal gives 1 V for 1 nA and saturates at 10 V. Moreover, according to the data sheet, at 75 nm, the photodiode responsivity is about 0.22 A W^{-1}.

The monochromator is pumped with a turbomolecular pump (Agilent TV 301) and the internal pressure is measured by a Penning gauge (Oerlikon) calibrated for air. The actual pressure is obtained using a neon/air correction factor. The turbomolecular pump ensures an ultimate vacuum of 10^{-8} mbar inside the monochromator; while the VUV source is also pumped by this system, through the entrance slit. At the maximum gas flow injected into the VUV source, the monochromator pressure is about 10^{-3} mbar.

The luminous power collected by the photodiode is related to the number of photons per second:

$$\frac{dE}{dt} = \frac{hc}{\lambda} \times \frac{dN_p}{dt} \quad (1)$$

where E is the energy and N_p the number of collected photons.

As neon from the source is pumped in the monochromator, optical absorption happens. Then the transmission inside the monochromator at a specific pressure is given by the Beer–Lambert law:

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-d \times [\mathrm{Ne}] \times \sigma} \quad (2)$$

where d stands for the length of the optical path (here $d = 2$ m); σ is the absorption cross section (for neon and around 75 nm, $\sigma = 9 \times 10^{-17}$ cm^2 (Hébrard and Marty 2014)); and finally [Ne] is the neon density linked to the pressure via the perfect gas law. In the few cm between the end of the discharge and the monochromator entrance slit, the absorption is negligible.

After weighting the number of photons per second with all those factors (responses of both the photodiode and the grating, plus the neon absorption), we divide by the surface of the exposed slits in order to obtain the photon flux (ph s^{-1} cm^{-2}).

2.3. The atmospheric photoreactor ('APSIS')

The table-top VUV source is to be coupled with a photochemical reactor named APSIS (Atmospheric Photochemistry SImulated by Surfatron) in order to carry out research on planetary upper atmospheres and their interaction with the VUV solar light. The APSIS reactor is described in detail in Carrasco *et al* (2013). Briefly, it is a stainless steel chamber of dimensions 500 mm × 114 mm × 92 mm where the reactive mixture is introduced via a gas inlet (figure 2). The gas mixture is chosen in order to simulate Titan's atmospheric composition. In the present work, a 95%–5% N_2–CH_4 mixture is injected up to 10 sccm with a gas flow controller (MKS Instruments). Before each experiment, the reactor is pumped by a turbo-molecular pump down to 10^{-7} mbar. During the photochemistry experiments, a rotary vane pump ensures a stable pressure on the order of 1 mbar.

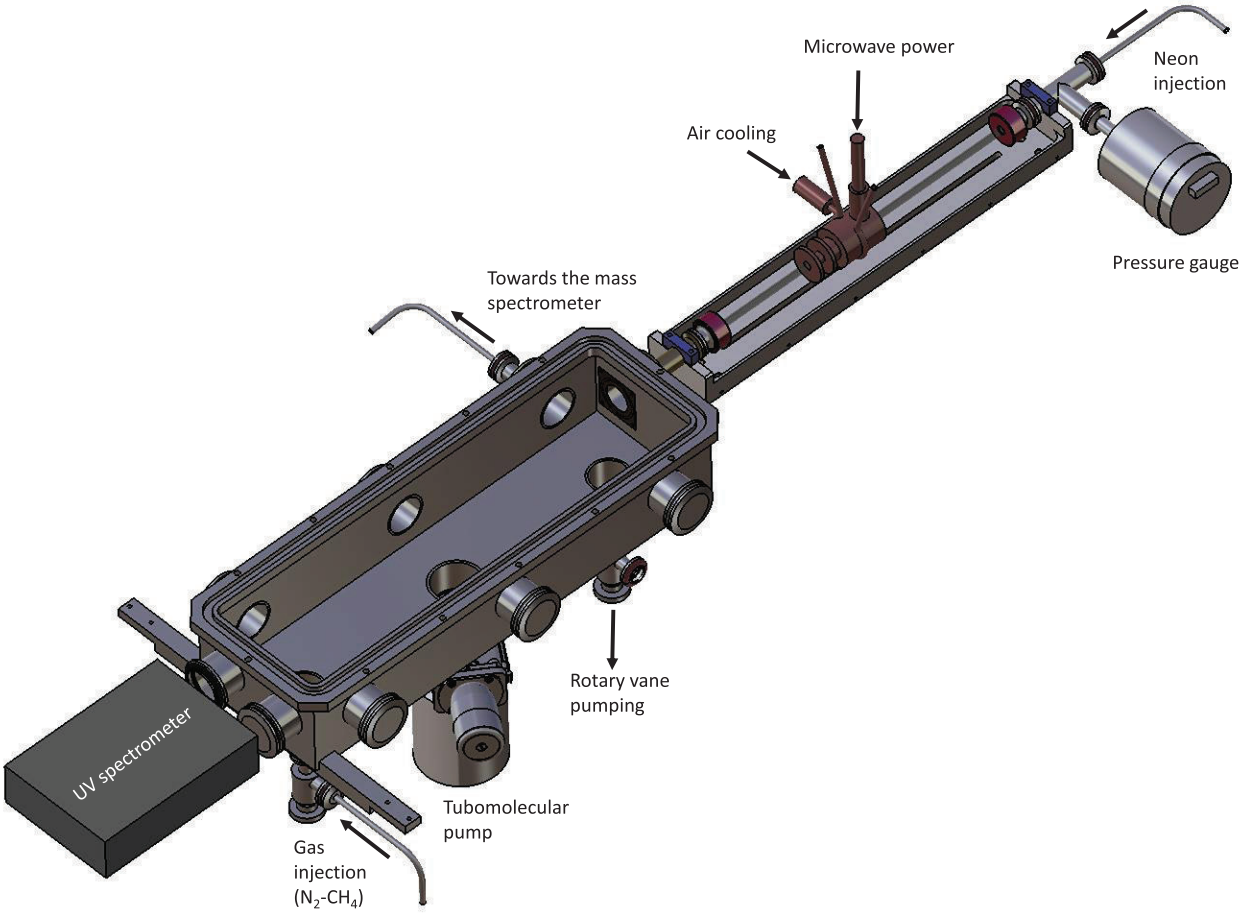

Figure 2. Scheme of the photochemical reactor coupled windowless with the VUV source.

2.4. In situ mass spectrometry on APSIS

We use mass spectrometry to monitor the neutral molecules in the experiment, with a mass spectrometer (Hiden Analytical HPR-20 QIC). The gaseous products are taken at the closest spot from the VUV source. In order to maintain a low pressure inside the mass spectrometer at 10^{-7} mbar, a 1 m capillary tube with an internal diameter of 1/16e inch is used. The multiple ion detection (MID) mode on the mass spectrometer is chosen, as it follows selected mass signals as a function of time and shows the evolution of the intensities before and during the irradiation process.

2.5. UV optical emission spectroscopy on the coupled system 'VUV source-APSIS'

In order to ensure that no neon plasma enters the APSIS reactor, and that the dissociation of nitrogen and methane only occurs from the VUV photochemistry, optical emission spectroscopy of the neon–N_2–CH_4 system is performed in the UV range. A spectrometer (Hamamatsu TG UV C9404CAH) is positioned in front of the VUV source at the opposite side of the reactor (figure 2). The emitted spectra in the UV range from 200 nm to 450 nm is recorded through a fused silica window.

3. Results

3.1. Validation of pure photochemistry

In order to work with a clean neon plasma, the discharge remains on for at least 20 min before starting any measurement. A VUV spectrum of the clean discharge is presented in figure 3 (black curve). The key parameter in our photochemistry experimental platform is the distance between the end of the discharge and the entrance of the reactor. Indeed, if the distance is too short, there is a risk that the discharge would continue inside the reactor and create a N_2–CH_4 plasma (electron-driven chemistry) or that the metastable neon atoms will enter the reactor. But if the distance is too long, a photon loss is to be considered.

3.1.1. Preventing electron-driven chemistry. Thanks to optical emission spectroscopy, it is possible to monitor the N_2 bands of the second positive system (SPS), which are recognizable because they are degraded to shorter wavelengths. The SPS is emitted from the $N_2(C^3\,\Pi_u)$ state which cannot be populated neither by the 73.6 nm nor the 74.3 nm VUV line. This emission is then due to the energetic electrons of the plasma in the reactor: seeing those SPS bands means that the plasma discharge enters the photo-reactor and interacts with the N_2–CH_4 mixture.

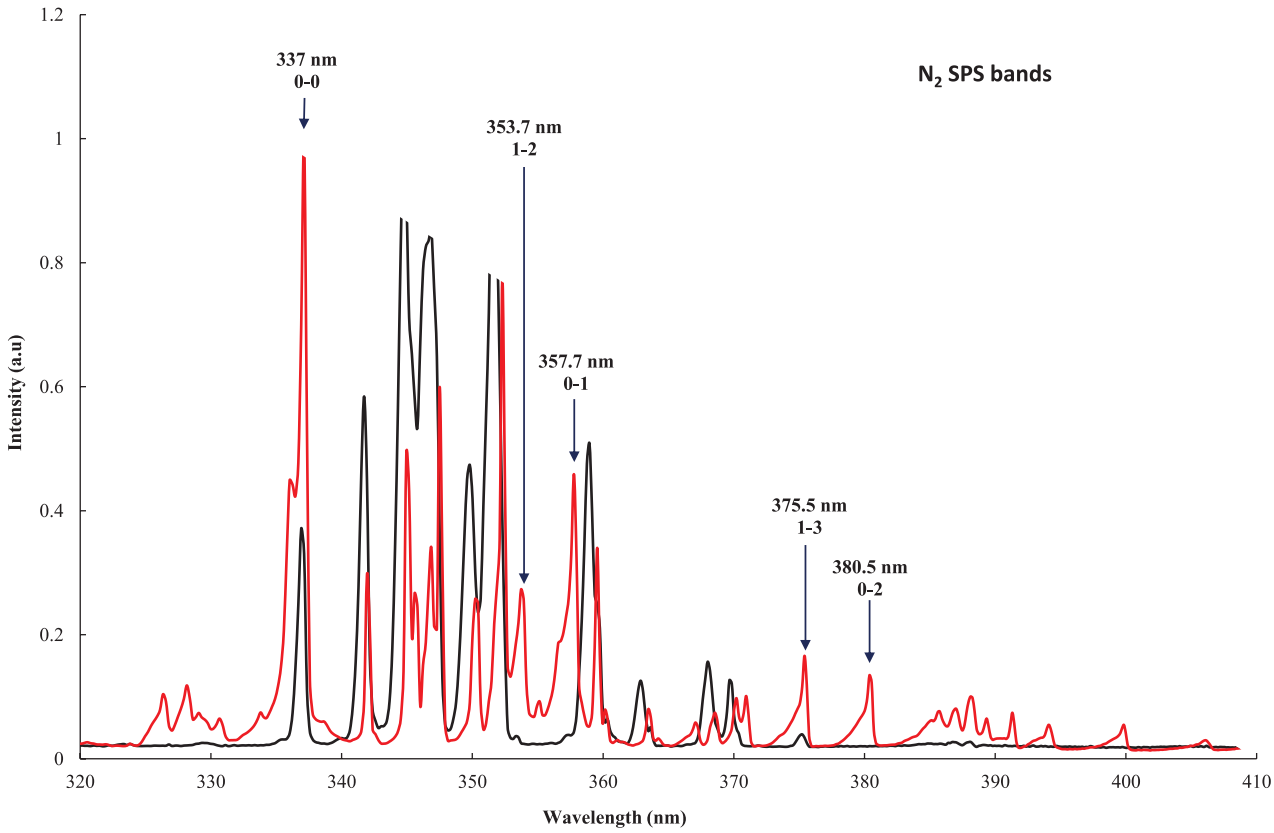

Figure 3. Typical UV spectrum of the neon discharge (black curve). Only Ne I lines listed in the NIST data base are observed. The red curve shows the same UV spectrum when plasma reaches the entrance of the reactor and the N_2 SPS bands are visible (Lofthus and Krupenie 1977).

First, in order to inject the maximum amount of VUV photons, the surfatron has been placed as near as possible from the entrance of the APSIS reactor. However, in this configuration, N_2 bands of the SPS appear on the spectrum (figure 3, red curve).

It is then relevant to balance the distance from the end of the discharge and the entrance of the reactor in order to have enough photons entering the reactive medium without exciting the nitrogen–methane mixture.

For this reason, the surfatron is pushed back from the entrance of the reactor until the end of the discharge is 5 cm away from it. Figure 4 compares UV spectra of the only neon source and the APSIS reactor filled with N_2–CH_4 and irradiated by the surfatron source in its new position. N_2 emission bands are not observed, even for the maximum (10 sccm) gas flow of N_2–CH_4. From that we can conclude that N_2 is not excited by electrons, and that there is no electron-driven chemistry in the reactor with this position of the surfatron.

3.1.2. Preventing neon metastable atom driven chemistry. Another possible source of energy could also be the neon metastable states $^3P^0_{2-0}$ at 16.61 and 16.71 eV. Those metastable atoms are a potential source of energy for ionizing molecular nitrogen as its ionization threshold is at 15.58 eV; this is why it is crucial to determine if they can reach the reactor. As metastable atoms are embattled in the neon flow, their diffusion characteristic time τ_D has to be compared with their travel time τ_t between the end of the discharge and the reactor entrance.

In our experimental conditions, the depopulation is mainly done by radial diffusion to the discharge which means that the metastable atom density depends on the Bessel function of the first kind J_0 (Moisan and Pelletier 2006):

$$n(r) = n_0 \times J_0\left(\frac{2.405 \times r}{R}\right). \quad (3)$$

The inverse of the diffusion characteristic time is then $\frac{1}{\tau_D} = \frac{D}{\Lambda^2}$ where Λ, the diffusion length, equals $\frac{R}{2.405}$, where R is the radius of the tube. The neon metastable diffusion coefficient is $D = 170\,\mathrm{cm^2\ s^{-1}}$ at 1 Torr and 300 K (Dixon and Grant 1957). In our working conditions, ($P = 1$ mbar, $T = 300$ K, $R = 4$ mm), the diffusion time of the neon metastable atoms is $\tau_D = 1.6 \times 10^{-4}$ s.

For a neon gas flow $Q = 4$ sccm, the velocity is $V = 1.3 \times 10^2$ cm s^{-1} and the travel time on this 5 cm length is $\tau_t = 4 \times 10^{-2}$ s. As $\tau_t \gg \tau_D$, the neon metastable atoms are quenched before arriving to the reactive zone.

We are now sure that the only energy input from our lamp is the VUV photons, making it fully compatible to the kind of experiments we intend to perform.

3.1.3. Discharge length. In order to increase the VUV photon flux, one can increase the microwave power delivered to the discharge, but this will modify the discharge length, which could then enter the reactor. This explains why we measured the length of the discharge downstream of the surfatron device

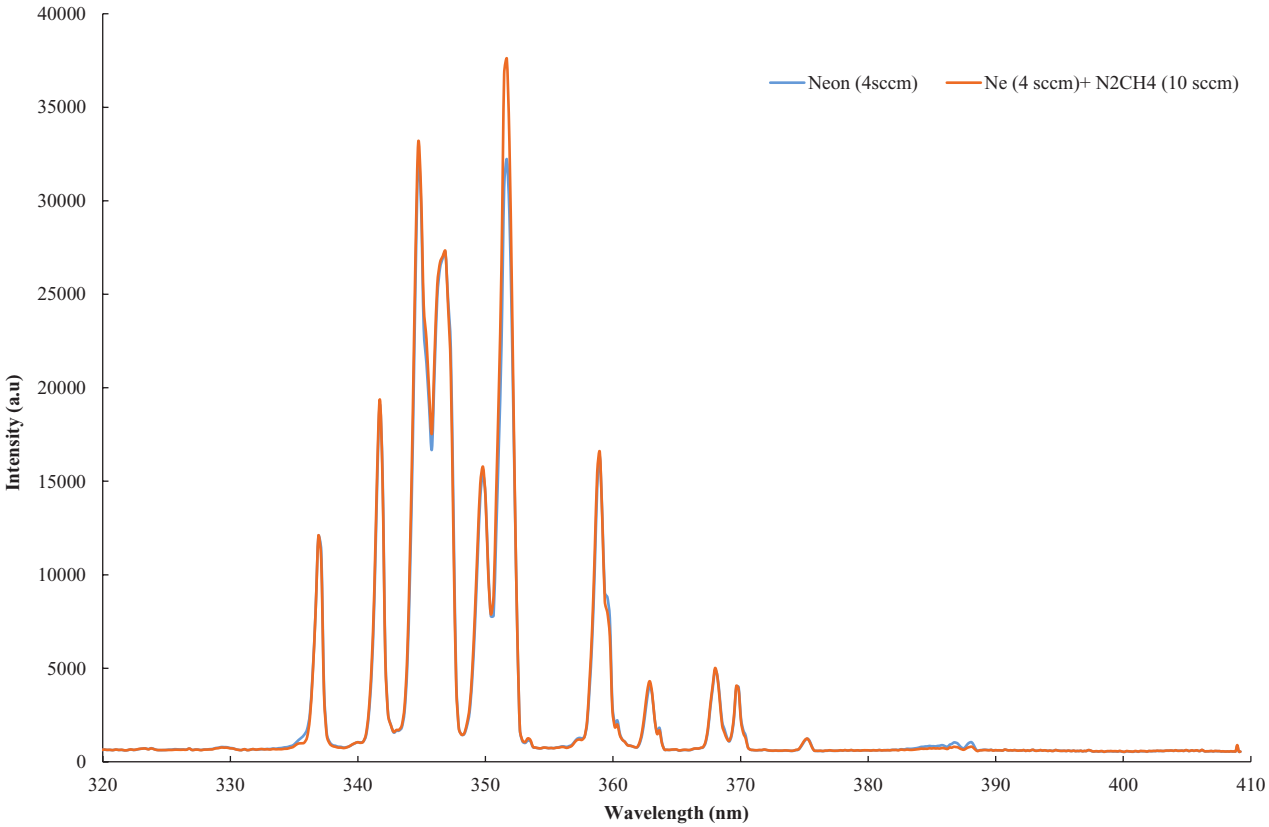

Figure 4. UV spectrum with neon in the discharge tube (blue) and neon facing APSIS filled with the N_2–CH_4 mixture (orange). The fact that the two spectra are exactly the same shows that N_2 is not excited by the discharge.

as a function of pressure in different conditions of power (figure 5). The length increases with the pressure. Above 1 mbar, it depends only on the microwave power with a maximum of 18 cm at a pressure of 1.7 mbar and a power of 80 W.

Then, for further use for photochemistry, we know where the surfatron must be positioned in order to have the maximum of VUV flux without any induced plasma reactions whatever the pressure and/or the power are.

3.2. Characterization of the VUV source

In order to fully characterize the source in the VUV range, the intensities of the two neon resonant lines (table 1) are recorded in different conditions of pressure and power for the discharge.

Typical spectra recorded for the two resonance lines of neon are presented on figure 6. We notice that the two lines present different behaviours regarding the pressure, and this is why we will study them separately.

In order to calculate the VUV flux emitted by the surfatron source, we need the spectral responses of both the grating and the photodetector, without forgetting the absorption of the neon present inside the monochromator as described in section 2.2.

The calculations have been performed first on the 73.6 nm line for different gas pressures and microwave powers (figures 7 and 8). The order of magnitude of the source photon flux is 10^{14} ph s^{-1} cm^{-2}, with a maximum of 4×10^{14} ph s^{-1} cm^{-2} (1.7 mbar and 100 W) and a minimum of 2×10^{13} ph s^{-1} cm^{-2} (0.4 mbar and 40 W).

Figure 7 shows how the photon flux of the lamp varies versus the pressure for different values of power. It reveals a general profile of quadratic growth regarding the neon pressure as fitted on the orange curve on figure 9.

On figure 8, the variations of the photon flux versus the power delivered into the discharge are presented, for different values of pressures. Here, the growth looks linear.

These two trends versus the pressure and the power can be explained by a collisional radiative model. The radiative level is populated by electron collisions from the neon ground state and depopulated by line emission. The intensity of the 73.6 nm line is given by equation (4) where n_e is the electron density, [Ne] represents the neon concentration in its fundamental state, ν_L is the inverse of the lifetime of the radiative level and k an excitation coefficient function of the electronic temperature:

$$I\,(73.6\,\text{nm}) \propto \frac{n_e\,[\text{Ne}]\,k(T_e)}{\nu_L}. \tag{4}$$

In our pressure range, we assume that the electron energy remains practically constant which means that the ionization degree is supposed to stay constant as well. For a given power, raising the gas pressure would then directly increase the neon density [Ne] but also the electron density n_e, which explains the quadratic law of the 73.6 nm line intensity. Moreover, at a fixed pressure, increasing the delivered power would here have

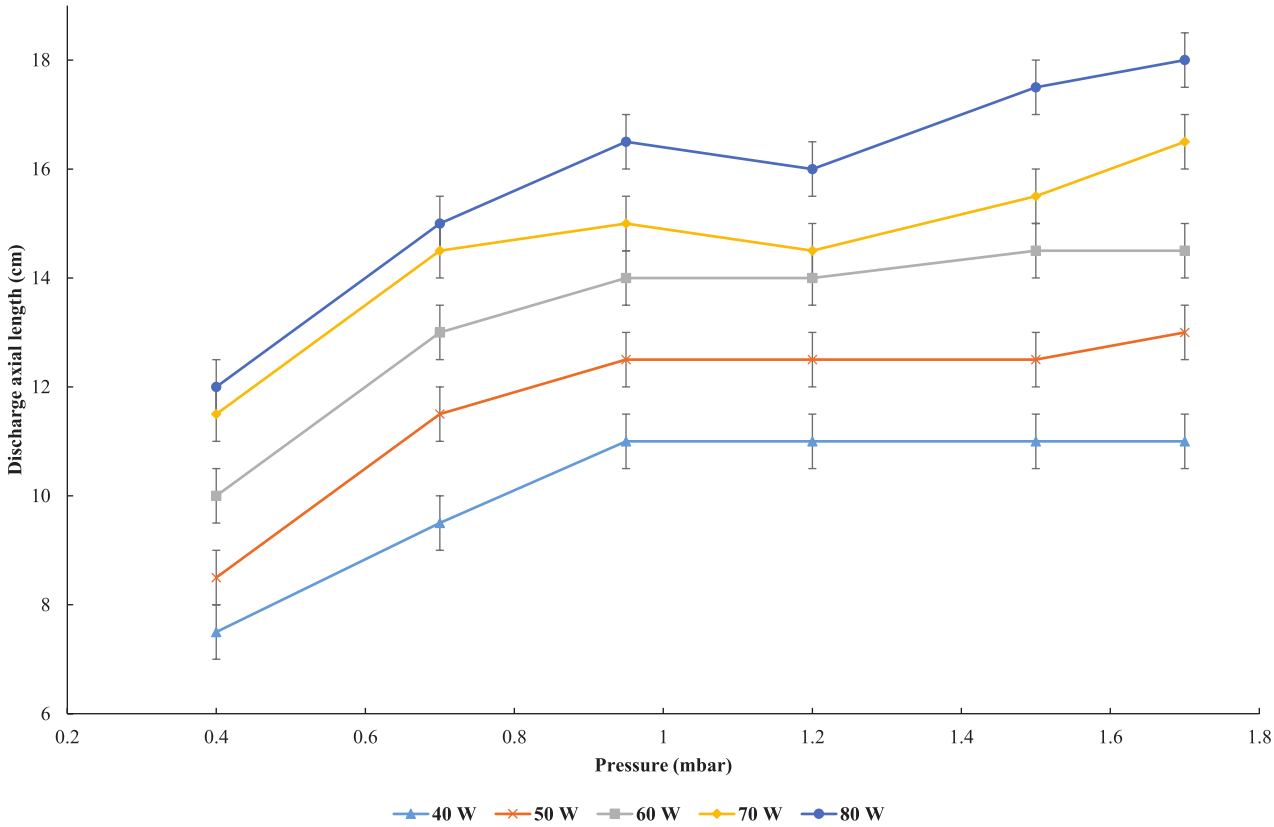

Figure 5. Length of the neon microwave discharge (downstream of the surfatron device) for different conditions of pressure and power.

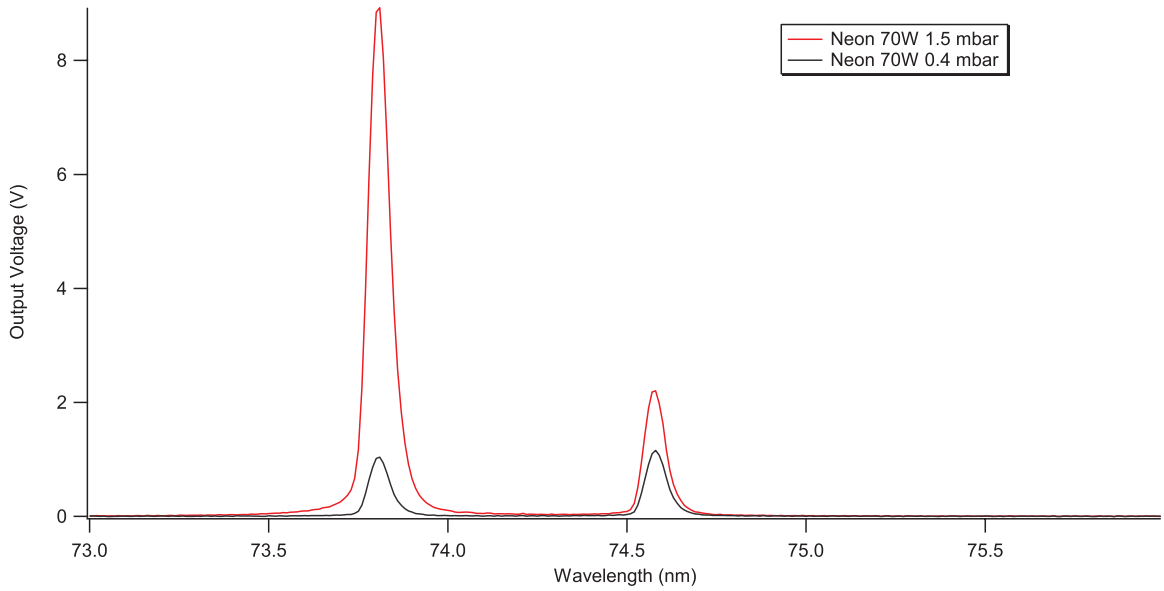

Figure 6. The two resonant emission lines of Ne I at 73.6 and 74.3 nm at 70 W for two different pressures, showing different intensity ratios between the two lines.

a linear impact on the electron density n_e, while the electronic temperature T_e and the neon concentration remain constant.

We can now focus on the evolution of the 74.3 nm line.

When the 74.3 nm photon flux is plotted versus the pressure for an arbitrary power of 70 W, it looks like it does not follow the same quadratic trend as the 73.6 nm one (figure 9). In fact, its intensity varies very linearly with the pressure which means that another phenomenon counterbalances the expected quadratic rise of the photon flux.

In addition to the depopulation of this energy level by radiative photon emission, one lead is to involve a quenching effect. The lifetime of the radiative level $^3P_1$, that emits the 74.3 nm line, was measured by Phelps (1959) in parallel to the two metastable states $^3P_2$ and $^3P_0$ (figure 10). These lifetimes are quite similar (few ms). As the 74.3 nm line is resonant, its level $^3P_1$ is re-populated and its density is on the same order of magnitude as the metastable states that Ricard *et al* (1988) has measured in a neon microwave discharge.

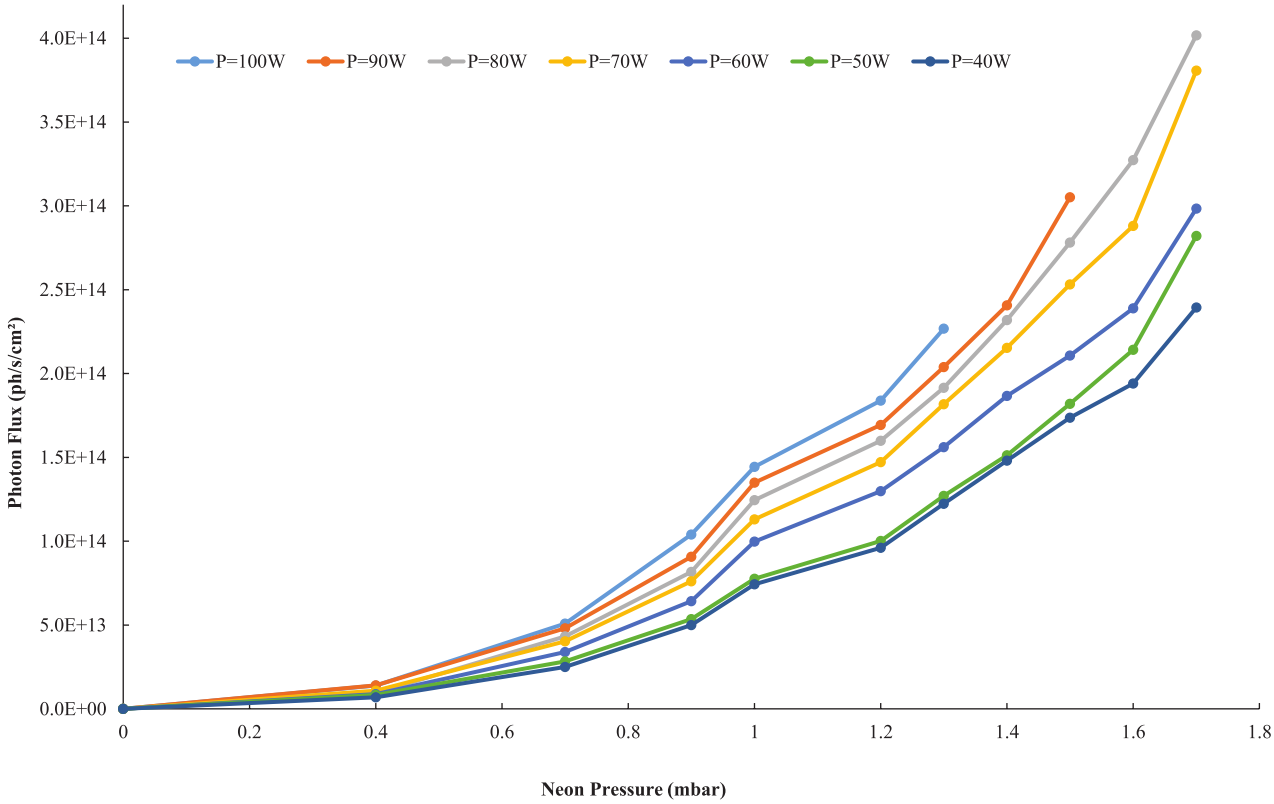

Figure 7. Photon flux emitted by the neon microwave discharge in different conditions of power versus the pressure. At high powers ($P_w > 70$ W) and high pressures ($P > 1.5$ mbar), the amplifier saturates, which is why the data are not shown on this graph.

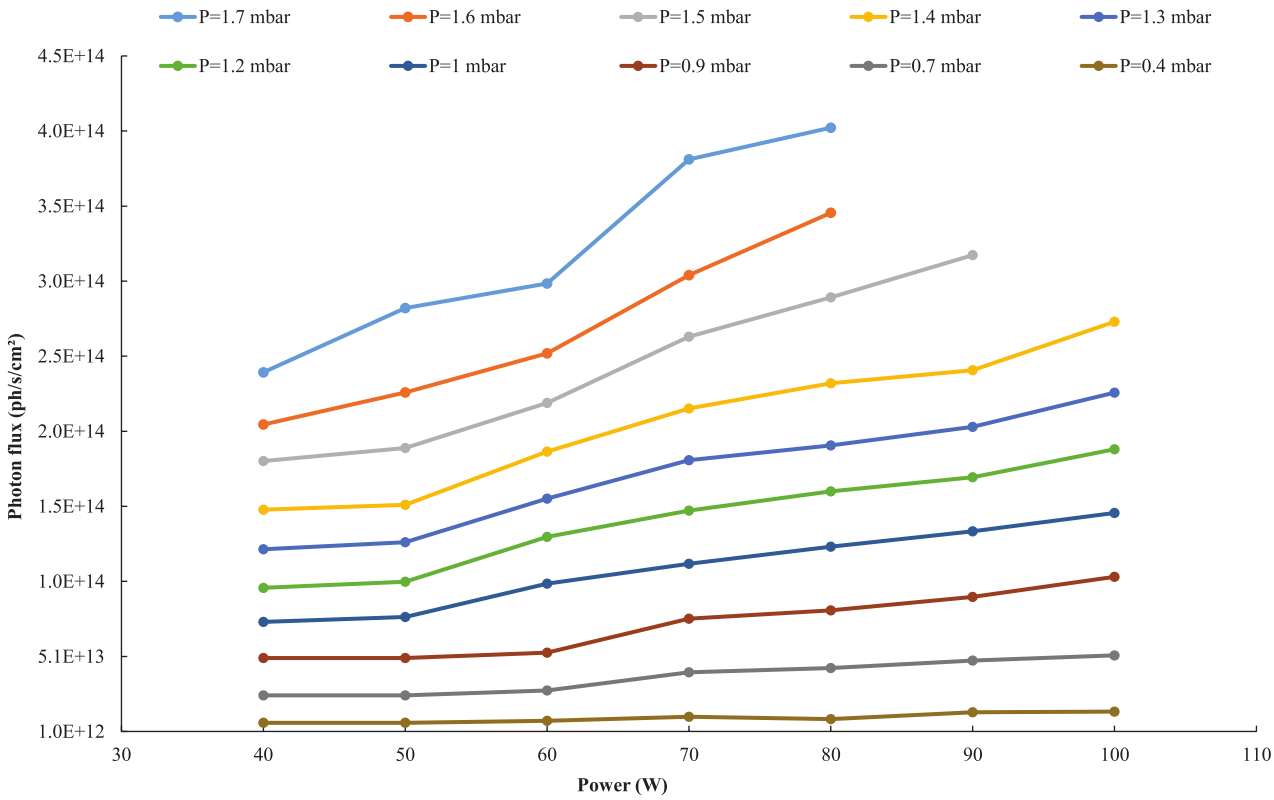

Figure 8. Photon flux emitted by the neon microwave discharge in different conditions of pressure versus the power.

The quenching coefficient of the $^3P_1$ radiative level (at 16.67 eV) due to the transfer towards the $^3P_2$ metastable state, is $k_u = 4.2 \times 10^{-14}$ cm^3 s^{-1} (Phelps 1959). The efficiency of this quenching is related to the small energy gap of 5.17×10^{-2} eV between those two states. After collision, this energy is shared between the two atoms and corresponds to a temperature of

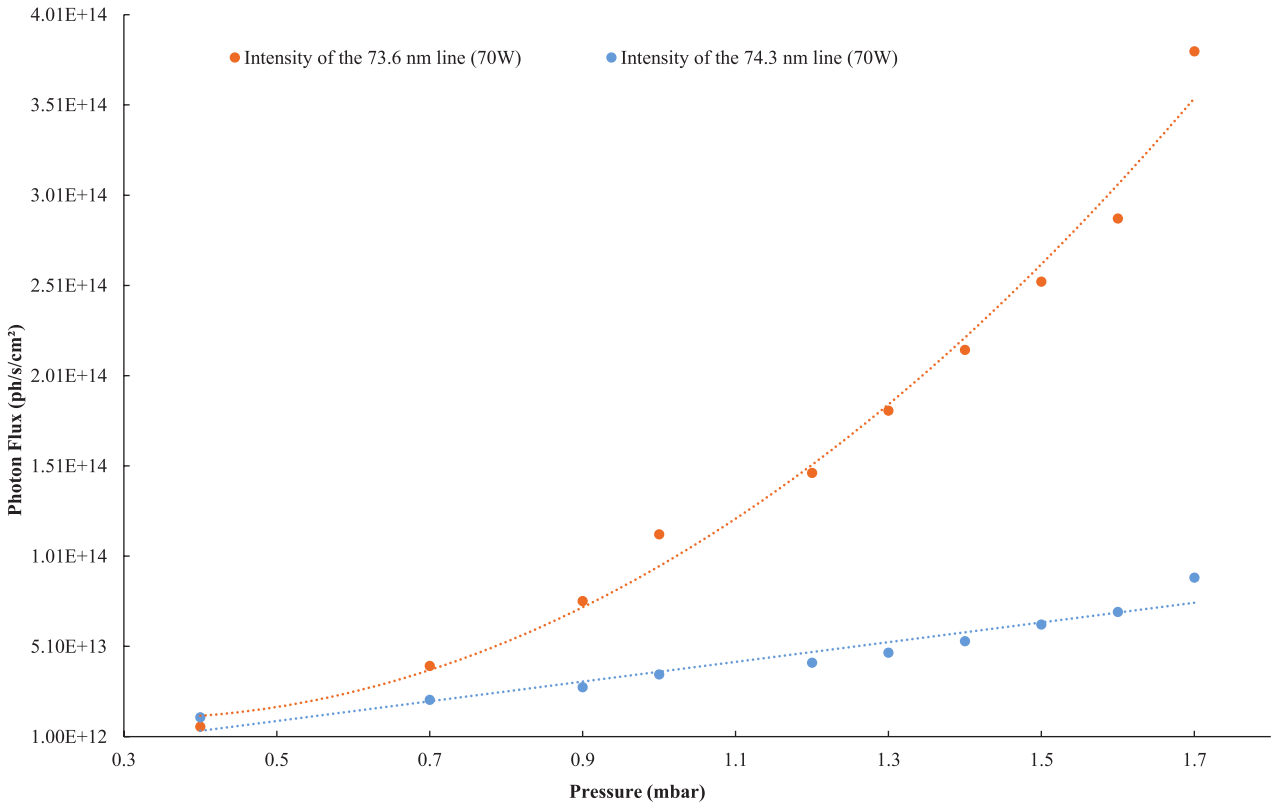

Figure 9. Compared photon flux evolution, as a function of the pressure, of the two neon emission lines at 73.6 and 74.3 nm for an arbitrary given power of 70 W and their quadratic and linear fits (respectively).

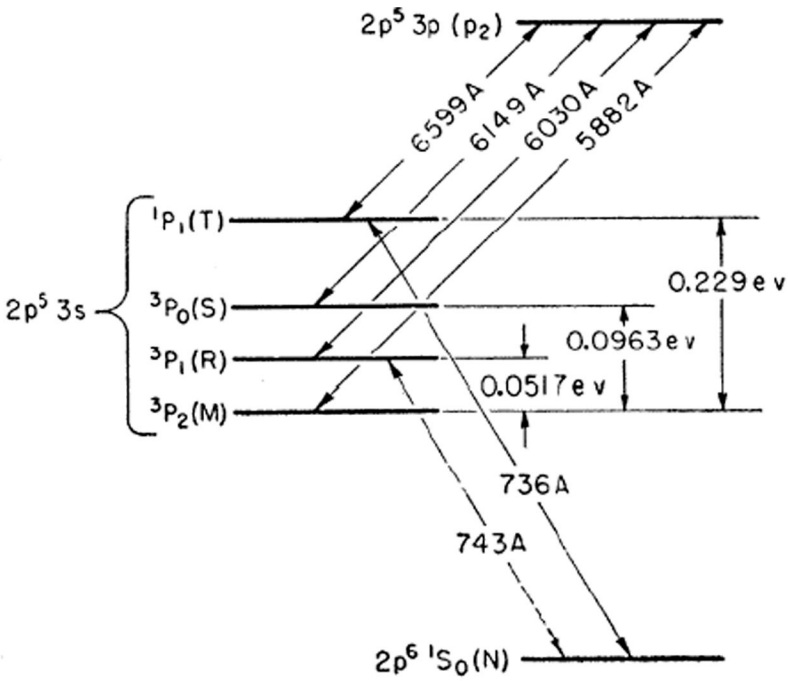

Figure 10. Gotrian diagram of the neon energy levels. Reprinted with permission from (Phelps 1959). Copyright 1959 by the American Physical Society.

approximately 300 K, which is more or less the gas temperature in the discharge.

Equation (5) gives the intensity of the 74.3 nm line taking into account this potential quenching effect. In this equation, ν_L corresponds to the inverse of the $^3P_1$ level lifetime. Then, the quenching seems to be dominant here, which is why the 74.3 nm line intensity increases linearly with the electron density and thus the pressure

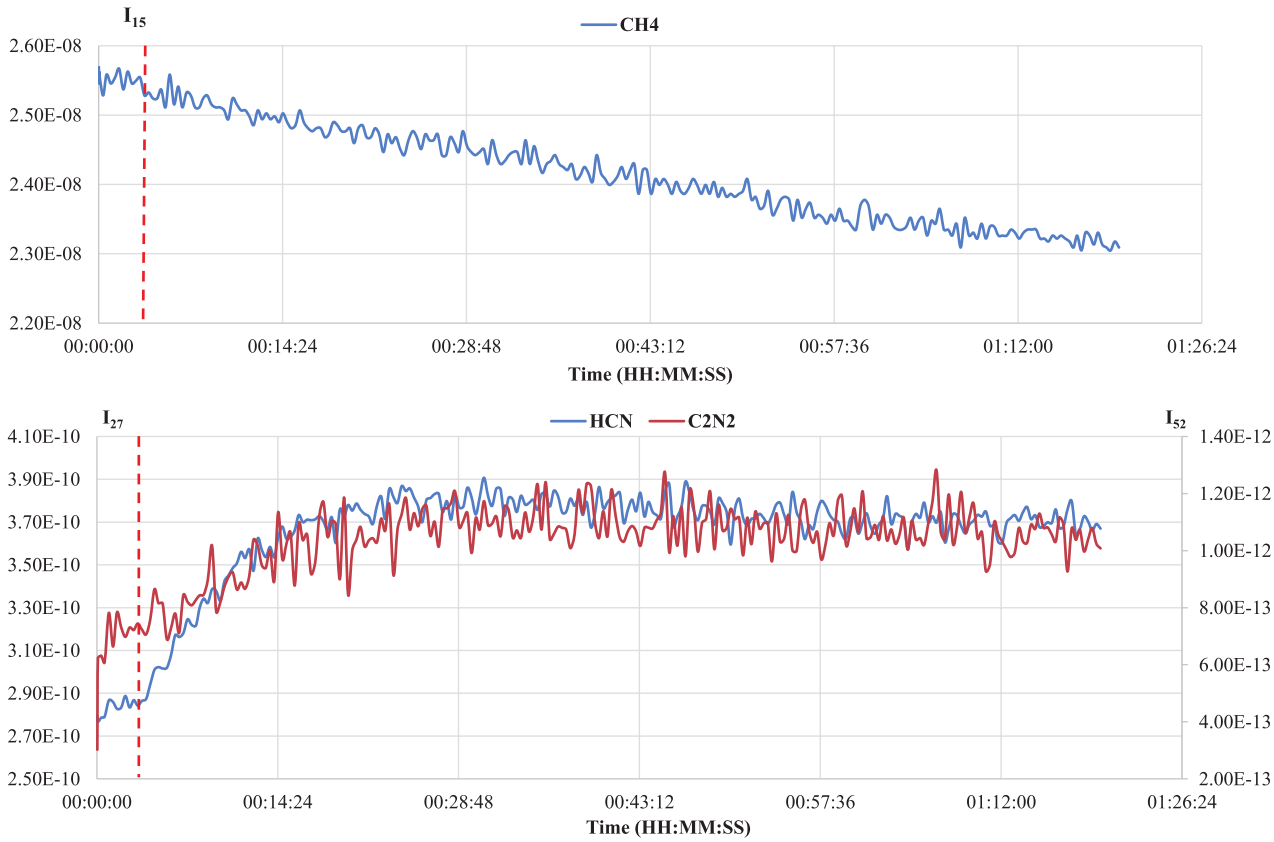

Figure 11. Time-monitoring mass spectrum in MID mode following the consumption of the reactive CH_4 (top) and the production of the HCN and C_2N_2 molecules (bottom). The red dotted lines mark the beginning of the irradiation of the APSIS reactor with the VUV source.

$$I\,(74.3\,\text{nm}) \propto \frac{n_e\,[\text{Ne}]\,k(T_e)}{\nu_L + k_Q\,[\text{Ne}]}. \tag{5}$$

For the 73.6 nm line, which corresponds to the $^1P_1$ level, the quenching is less efficient, because the transfer to the $^3P_0$ metastable state presents a higher energy gap of 0.133 eV i.e. a temperature of 770 K for each atom, too hot for our experimental conditions. This level is then mainly depopulated by radiative transfer.

To conclude, the pressure at which we are working will determine which line(s) will contribute to our photochemistry experiment. For high pressures ($P > 0.7$ mbar), the radiative emission from the 73.6 nm line is clearly dominant compared to the steady contribution of the 74.3 nm one. However, when moving to low pressure, the contribution of both lines has to be taken into account.

3.3. First photochemistry experiment

When the source is coupled to the APSIS reactor, an N_2–CH_4 mixture (95% N_2, 5% CH_4) is injected. First, 4 sccm of neon are injected inside the discharge tube, which corresponds to a discharge pressure $P = 1.3$ mbar. In a second time, in order not to contaminate the discharge, we inject 2 sccm of N_2–CH_4 in APSIS for a pressure of 0.9 mbar. This neon flow permits a relevant photon flux for the VUV source but also prevent the reactive N_2–CH_4 mixture from entering the discharge tube, this is why we chose it for our first photochemistry experiment. The power delivered to the discharge is $P_w = 80$ W which corresponds to a photon flux of 1.9×10^{14} ph s^{-1} cm^{-2} or 0.95×10^{14} ph s^{-1} for the tube section of 0.5 cm^2.

Two effects have to be monitored by mass spectrometry: firstly, if the reactive signals are getting lower through the experiment, as it would mean that there is an effective consumption due to the photon interaction; and, secondly, the signals of some hydrocarbon and/or *N*-bearing species (Titan-like molecules) are followed in the expectation of seeing a production. Here, we focus on the mass $m/z = 15$ in order to represent the CH_4 reactive, through its CH_3^+ fragment, because the real CH_4 mass $m/z = 16$ can overlap multiple species fragments. In addition, we look at some Titan-like molecules: $m/z = 27$ for HCN and $m/z = 52$ for C_2N_2. In figure 11, the red dotted line marks the moment when the VUV source is turned ON. The signals of the selected products immediately start to increase, while the $m/z = 15$ signal decreases. After approximately 20 min, a quasi-stationary state is reached for the products.

The presence of those molecules highlights the incorporation of both C and N atoms coming from the expected dissociation of N_2 and CH_4. Methane has been identified as a key reactant to initiate efficient organic growth, in contrast to the other major form of carbon commonly found in planetary atmospheres, carbon dioxide CO_2. However, methane chemistry leads to the only production of complex hydrocarbon molecules, with no heavy heteroatoms of interest for prebiotic chemistry such as nitrogen (Raulin *et al* 2012). N_2 photolysis

leads to reactive forms of nitrogen, atomic or ionized, which react with hydrocarbons to produce nitrogen containing organic compounds. These nitrogen containing species have a strong interest for prebiotic chemistry (Dutuit *et al* 2013). The most abundant gas-phase nitrogen-bearing products in Titan atmosphere are nitriles molecules (R-CN) as the HCN and C_2N_2 molecules that we found in our experiment. The goal of the photochemistry experiment is then achieved, which ends the validation of the suitability of the VUV source.

4. Discussion

For our atmospheric applications, we compare those data to the solar flux. As a matter of fact, on Titan the solar flux is 10^7 ph s^{-1} cm^{-2} at 75 nm. This means that our N_2–CH_4 reactive medium receives approximately 10^7 more 75 nm photons making the chemical reactions more efficient in terms of kinetics.

It is interesting to compare the photon flux numbers to the ones of the VUV DESIRS beamline at the synchrotron SOLEIL (France) which offers a wide energy range between 5 and 40 eV (or 31–248 nm). At approximately 17 eV (~75 nm) and for a resolving power of 1000, between 7×10^{12} ph s^{-1} cm^{-2} for a 4 mm × 8 mm spot and 10^{16} ph s^{-1} cm^{-2} for a 200 μm × 100 μm spot are delivered (Nahon *et al* 2012).

Despite providing only one specific wavelength at a time, our source is then competitive to a VUV synchrotron beamline regarding the photon flux as it goes from 2×10^{13} ph s^{-1} cm^{-2} up to 4×10^{14} ph s^{-1} cm^{-2}.

Regarding the pressures, the one in the photochemical reactor is higher than in Titan's upper atmosphere but this prevents any undesired wall effect (Carrasco *et al* 2013). Moreover, our setup does not requires a differential pumping system between the source and the 1 mbar reactor; which is unavoidable at a synchrotron beamline where the source is under ultra-high vacuum at 10^{-8} mbar.

5. Conclusion

So, in conclusion, a VUV plasma source based on surfatron-driven microwave discharges have proven to be an efficient and reliable tool for VUV atmospheric photochemistry experiments working at low pressure. For the ones using neon, it has been demonstrated here that the only energy source injected inside the reactive medium is the VUV photons from its two resonant lines (73.6 and 74.3 nm). Other sources are indeed possible (neon metastable atoms and electrons from the discharge) but the system has been adapted so that they will not disturb the desired pure photochemistry. In this case, the key parameter appears to be the distance between the end of the discharge and the entrance of the photochemical reactor. Also, always for neon, the behaviour of the two resonant wavelengths has been investigated in order to characterize their contribution in several conditions of pressure and power. The 73.6 nm line is largely dominant in our working conditions, but its intensity decreases with the pressure (quadratic law) and the power (linear law). This behaviour is different for the 74.3 nm line which varies linearly regarding the pressure and the power possibly because of a quenching effect. It results that at low pressure ($P < 0.7$ mbar) the 74.3 nm one becomes dominant. To further investigate these relative intensities, a complete modelling of the discharge in our conditions taking into account the electron energy distribution function would be required. In fact, according to Zissis and Damelincourt (1999) and their model with a 10 Torr DC discharge, the 74.3 nm line has a higher intensity than the 73.6 nm one, which is not in agreement with our experimental results.

Moreover, at 73.6 nm, the order of magnitude for the photon flux is 10^{14} ph s^{-1} cm^{-2}, which seems largely comparable to a VUV synchrotron beamline at specific wavelength. The working conditions of the surfatron-based VUV source are quite flexible (regarding the pressures and power), allowing the photon flux to vary from 2×10^{13} ph s^{-1} cm^{-2} up to 4×10^{14} ph s^{-1} cm^{-2} and offer measurable photochemistry results. Our new setup, without any window separating the source and the photoreactor, can change the way atmospheric photochemistry experiments have been performed so far, especially for the ones focusing on nitrogen-dominated atmospheres such as the Earth, the early Earth, Titan or Pluto.

More specifically, our setup showed its ability to simulate the formation of nitriles in Titan's atmosphere. Those are not correctly predicted by the current photochemical models (Loison *et al* 2015). Even the simplest and most abundant nitrile, HCN, is found to be predicted by neutral photochemistry with concentrations three to ten times larger than measured by the Cassini space mission (Hébrard *et al* 2012). Such disagreements between model predictions and observations reveal a poor knowledge of the chemistry involving nitrile in general and HCN in particular. Without the constraint of adapting the system to high pressure gradients between the source and the reactor or the low availability of synchrotron beamlines, our experiment will provide the opportunity to explore the chemistry of nitriles and improve our knowledge in this area.

Acknowledgments

S Tigrine would like to thank the IDEX Paris Saclay for her PhD Thesis grant and N Carrasco thanks the ERC Starting Grant PRIMCHEM, grant agreement no. 636829. The Centre National d'Etudes Spatiales (CNES) supported the design of the APSIS reactor. The characterization of the VUV source has been possible thanks to the monochromator available at the Plateforme d'Integration et de Tests (PIT) at the Observatoire de Versailles Saint Quentin (OVSQ). All the authors also wish to thank Dr L Nahon for his kind support and advice.

References

Ádámkovics M 2003 Photochemical formation rates of organic aerosols through time-resolved *in situ* laboratory measurements *J. Geophys. Res.* **108** 5092

Carrasco N *et al* 2013 VUV photochemistry simulation of planetary upper atmosphere using synchrotron radiation *J. Synchrotron Radiat.* **20** 587–9

Clarke D W, Joseph J C and Ferris J P 2000 The design and use of a photochemical flow reactor: a laboratorystudy of the atmospheric chemistry of cyanoacetylene on Titan *Icarus* **147** 282–91

Dixon J R and Grant F A 1957 Decay of the triplet p levels of neon *Phys. Rev.* **107** 118

Dutuit O *et al* 2013 Critical review of N, N+, N+2, N++, and N++2 main production processes and reactions of relevance to Titan's atmosphere *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **204** 20

Espinho S *et al* 2016 Extreme ultraviolet radiation emitted by helium microwave driven plasmas *J. Appl. Phys.* **119** 243305

Espinho S *et al* 2013 Vacuum ultraviolet emission from microwave Ar–H_2 plasmas *Appl. Phys. Lett.* **102** 1–5

Es-sebbar E *et al* 2015 Optimization of a solar simulator for planetary-photochemical studies *Astrophys. J. Suppl. Ser.* **218** 19

Hébrard E *et al* 2012 Neutral production of hydrogen isocyanide (HNC) and hydrogen cyanide (HCN) in Titan's upper atmosphere *Astron. Astrophys.* **541** A21

Hébrard E and Marty B 2014 Coupled noble gas-hydrocarbon evolution of the early Earth atmosphere upon solar UV irradiation *Earth Planet. Sci. Lett.* **385** 40–8

Hnilica J, Kudrle V and Potocnakova L 2012 Surface treatment by atmospheric-pressure surfatron jet *IEEE Trans. Plasma Sci.* **40** 2925–30

Imanaka H and Smith M A 2010 Formation of nitrogenated organic aerosols in the Titan upper atmosphere: SI *Proc. Natl Acad. Sci. USA* **107** 12423–8

Lofthus A and Krupenie P H 1977 The spectrum of molecular nitrogen *J. Phys. Chem. Ref. Data* **6** 113–307

Loison J C *et al* 2015 The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of Titan *Icarus* **247** 218–47

Moisan M, Beaudry C and Lepprince P 1974 A new HF device for the production of long plasma columns at a high electron density *Phys. Lett.* A **50** 125–6

Moisan M, Beaudry C and Leprince P 1975 A small microwave plasma source for long column production without magnetic field *IEEE Trans. Plasma Sci.* **3** 55–9

Moisan M and Pelletier J 2006 *Physique des Plasmas Collisionnels (Application aux Décharges Hautes Fréquences)* (EDP Sciences Collection 2006)

Moisan M and Zakrzewski Z 1991 Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** 1025

Nahon L *et al* 2012 DESIRS: a state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL *J. Synchrotron Radiat.* **19** 508–20

NIST Database (available at: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html)

Northway M J *et al* 2007 Demonstration of a VUV lamp photoionization source for improved organic speciation in an aerosol mass spectrometer *Aerosol Sci. Technol.* **41** 828–39

Peng Z *et al* 2013 Titan's atmosphere simulation experiment using continuum UV–VUV synchrotron radiation *J. Geophys. Res. Planets* **118** 778–88

Phelps A V 1959 Diffusion, de-excitation, and three-body collision coefficients for excited neon atoms *Phys. Rev.* **114** 1011–25

Raulin F *et al* 2012 Prebiotic-like chemistry on Titan *Chem. Soc. Rev.* **41** 5380–93

Ricard A *et al* 1988 Production of metastable and resonant atoms in rare-gas (He, Ne, Ar) radio-frequency and microwave-sustained discharges *Can. J. Phys.* **66** 740–8 (available at: <Go to ISI > ://A1988R027400015)

Thuillier G *et al* 2004 Solar irradiance reference spectra for two solar active levels *Adv. Space Res.* **34** 256–61

Waite J H *et al* 2007 The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere *Science* **316** 870–5

Yoon Y H *et al* 2014 The role of benzene photolysis in Titan haze formation *Icarus* **233** 233–41

Zissis G and Damelincourt J J 1999 Influence du mode d'alimentation sur la production du rayonnement VUV des raies de résonance de Ne dans une décharge électrique à basse pression *J. Phys.* IV **9** Pr5–27

II.6. Compléments : Caractérisation de la source VUV à d'autres longueurs d'onde

Après le néon, il s'agit de caractériser la source VUV avec d'autres gaz rares et d'étudier leurs raies d'émission à différentes longueurs d'onde. Nous allons étudier ici l'émission de l'hélium et de l'argon, chacun dans une configuration (en pression et en puissance) précise et imposée par les conditions du montage de photochimie.

6.a. Complément 1 : Emission de l'argon

L'argon possède deux raies de résonance à 104.8 et 106.66 nm, la première étant deux fois plus intense que la seconde (NIST) (Figure 20). Pour nos expériences de photochimie, se servir de ce rayonnement signifie que seul le méthane est dissocié puisque son seuil d'ionisation se situe à 98.52 nm et que l'azote requiert des longueurs d'onde inférieures à 100 nm.

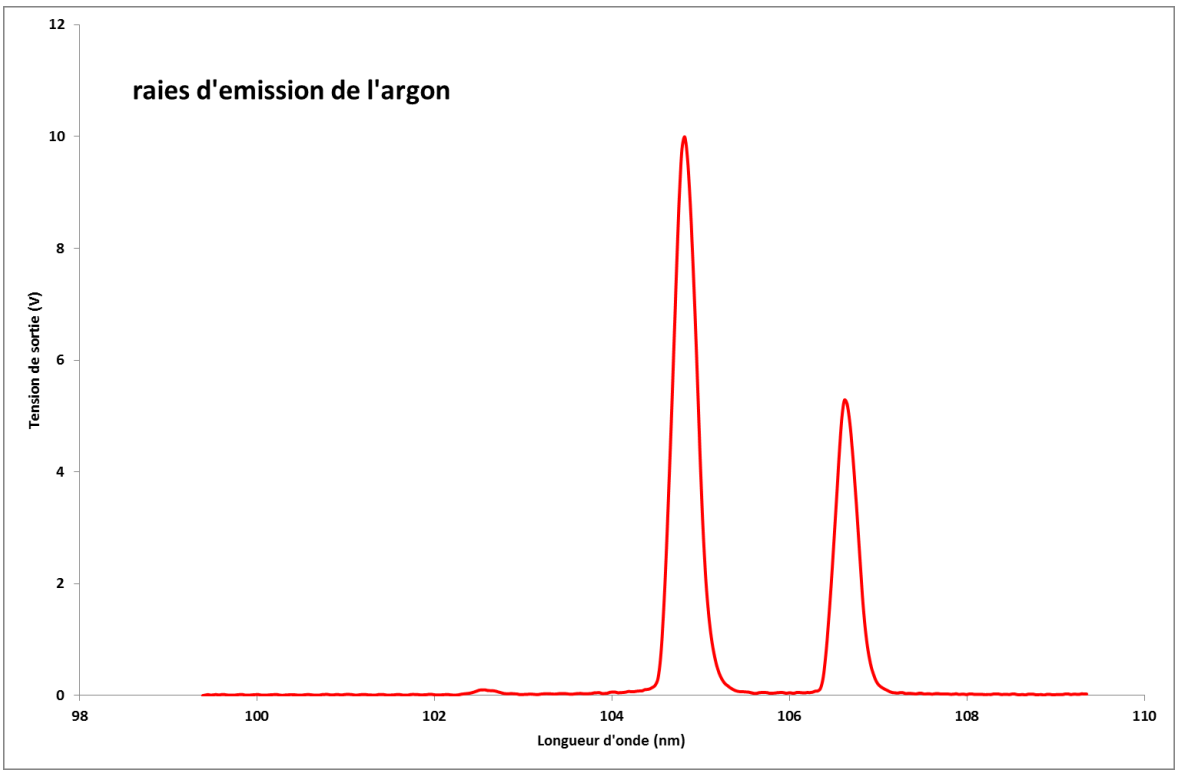

Figure 20. Spectre des raies d'émission principales de l'argon à 104.8 et 106.6 nm.

D'un point de vue expérimental, l'argon est un gaz avec lequel il est aisé de travailler puisqu'il se pompe facilement. De plus, son seuil d'ionisation étant plus faible que celui du néon (15.76 eV contre 21.56 eV), les plasmas d'argon sont faciles à amorcer. Ici, la décharge est plus longue que pour un plasma de néon dans des conditions similaires, il faut donc travailler à faible

pression et/ou faible puissance tout en maintenant un minimum pour récolter suffisamment de photons en sortie.

L'argon possède aussi des états métastables $^3P_2$ et $^3P_0$ d'énergies respectives 11.55 et 11.72 eV. Ils se trouvent, cependant, tous les deux en dessous du seuil d'ionisation de N_2 (15.58 eV) **il n'y a donc aucun risque d'initier une chimie parasite dans notre mélange réactif par les atomes métastables de l'argon.**

Pour nos premières expériences de photochimie avec la source VUV sous argon, nous avons injecté 5 sccm de ce dernier dans le tube à décharge, ce qui correspond à une pression de 0.65 mbar, tout en délivrant une puissance de 20 W. Ainsi, la décharge plasma est assez longue pour fournir le maximum de photons tout en s'arrêtant suffisamment tôt pour éliminer toute source d'énergie parasite.

De même, nous effectuons un diagnostic par spectroscopie d'émission UV pour déterminer si l'azote se trouve excité par d'éventuels électrons provenant de la décharge plasma dans nos conditions expérimentales.

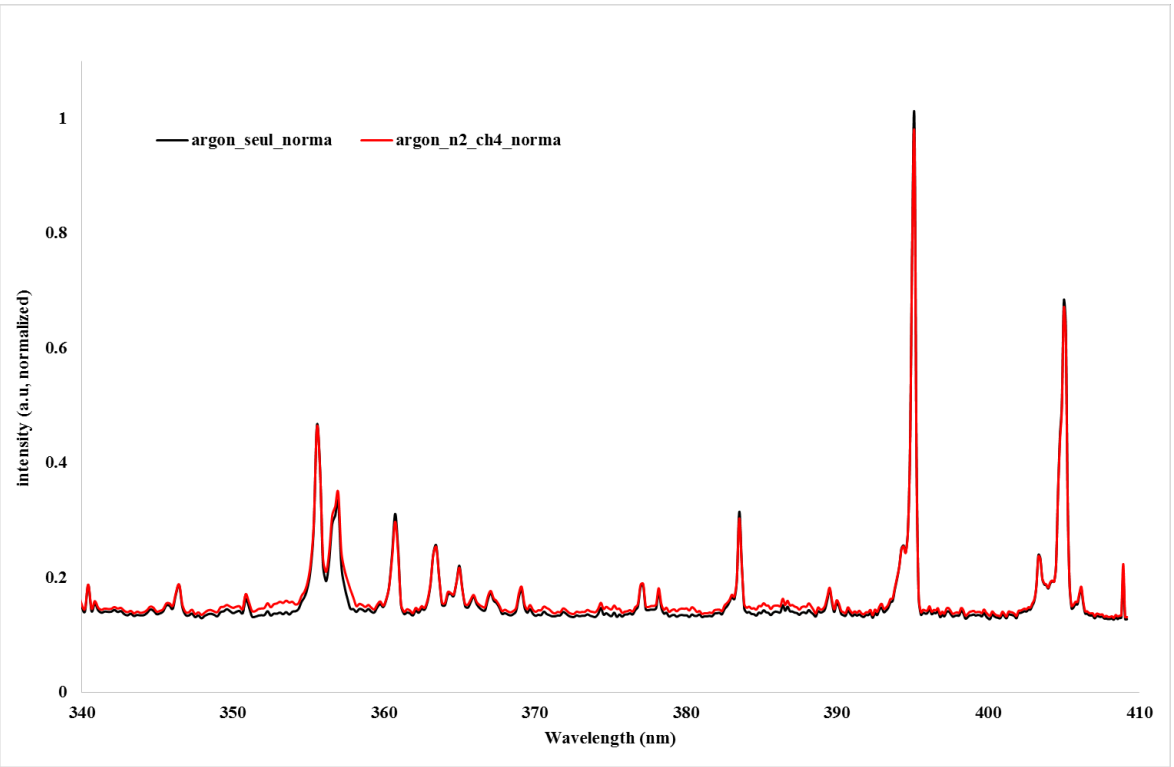

Figure 21. Spectre d'émission UV de l'argon seul (courbe noire) puis de l'argon face au mélange N_2-CH_4 dans les conditions d'utilisation pour de la photochimie sur APSIS (courbe rouge). L'intensité est normalisée.

Sur la Figure 21, nous observons que le spectre d'émission de l'argon seul se superpose au spectre de l'argon face au mélange réactif N_2-CH_4. Ceci confirme la non-excitation des molécules par les électrons du plasma.

La Figure 20 montre le signal en tension récupéré en sortie sur le même montage que pour la caractérisation de la source sous néon (monochromateur VUV avec son système d'acquisition). L'intensité de la raie la plus intense à 104.8 nm est de 10 V. Cependant, cette valeur correspond aussi à la tension maximale mesurable par l'amplificateur de courant de la chaine d'acquisition : il faut donc vérifier qu'il ne s'agisse pas d'une tension de saturation qui ne serait donc pas une valeur réelle. Dans la base de données du NIST, nous pouvons voir que la raie à 104.8 nm est censée être deux fois plus intense que la raie à 106.7 nm. Ici, la tension de cette dernière est de 5 V, donc le signal de la raie à 104.8 nm est réellement de 10 V.

D'autre part, pour estimer ici le flux de photons, il faut modifier certains paramètres dépendant de la longueur d'onde : la réponse de la photodiode à 104.8 nm sera de $0.17\ A/W$ reçu ; l'efficacité du réseau passe, quant à elle, à 3.78 % ; et pour calculer l'absorption dans le monochromateur, le facteur de correction sur la lecture de la jauge de pression change aussi pour l'argon. Enfin, pour obtenir un signal optimal (meilleur ratio intensité/résolution spectrale), la largeur des fentes sera ici de 300 µm au lieu des 75 µm précédents.

Finalement, nous trouvons un flux de photons de $3.5 \times 10^{14}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$ à 104.8 nm pour une décharge de 20 W et 0.65 mbar d'argon.

6.b. Complément 2 : Emission de l'hélium

L'hélium possède lui aussi deux raies de résonance, à 58.4 nm et 53.7 nm et d'après le NIST, l'intensité de la raie à 53.7 nm correspond à 40 % de la raie à 58.4 nm. Nous entrons ici dans une gamme de longueurs d'onde très énergétiques : l'azote et le méthane sont tous les deux ionisés, et il s'agit même d'ionisation dissociative pour CH_4.

Au contraire de l'argon et du néon, il est difficile d'amorcer une décharge plasma dans l'hélium car son énergie d'ionisation est élevée (24.6 eV) ; et une fois allumée, celle-ci est très petite. C'est pourquoi nos conditions expérimentales sont poussées à leurs maxima, soit un débit de 10 sccm d'hélium dans le tube à décharge et une puissance appliquée de 100 W, le but étant d'émettre le plus de photons possible pour initier une photochimie mesurable.

De plus, il faut prendre en compte le fait que l'hélium soit un gaz très léger qui se pompe mal : pour ne pas saturer la pompe turbomoléculaire du monochromateur, nous injectons, en parallèle, 1 sccm d'argon dans le rôle de gaz porteur. Puisque les deux gaz n'émettent absolument pas aux mêmes longueurs d'onde, il n'y aucun risque de perturbation des raies d'émission au niveau des signaux de sortie.

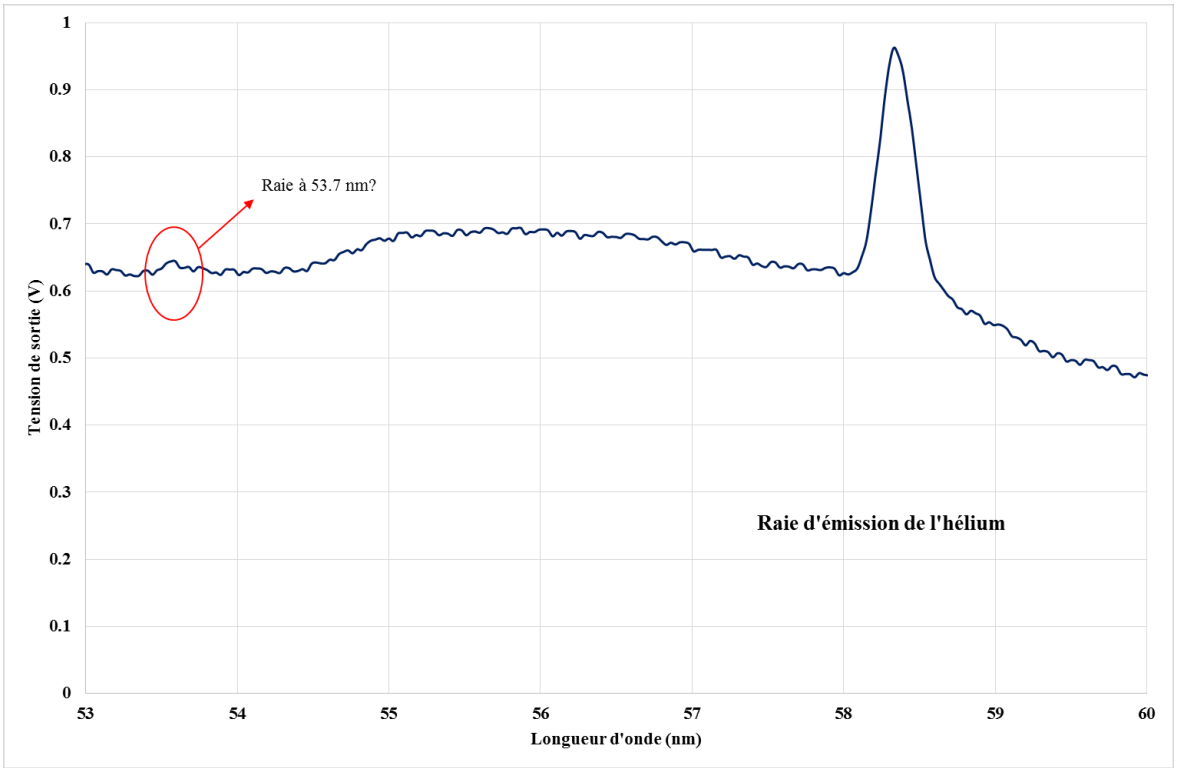

Figure 22. Spectre de la raie d'émission de l'hélium à 58.4 nm. Le signal de l'autre raie de résonance se devine à peine d à 53.7 nm. On remarque aussi la déformation de la ligne de base, qui n'apparaît que pour des longueurs d'onde inférieures à 70 nm, et reste à date inexpliquée. Cependant, elle ne perturbera pas les mesures d'intensité des raies dans notre étude.

A 58.4 nm, la tension reçue en fin de chaine d'acquisition est très faible: environ 0.3 V par rapport à la ligne de base, mais elle nous permet quand même de caractériser le flux de photons émis à cette longueur d'onde (Figure 22). A contrario, nous devinons à peine la raie à 53.7 nm ($d'intensité\ théorique = 40\% \times 0.3\,V = 0.12\,V$). Ici, le rapport signal/bruit est trop faible pour autoriser une quelconque exploitation à cette longueur d'onde.

Sur la Figure 22, nous remarquons aussi la forme « bossue » de la ligne de base. Cette déformation apparait juste pour les mesures aux très courtes longueurs d'onde, plus précisément pour $\lambda < 70\,nm$. C'est aussi dans ce domaine que la réponse du réseau est optimale (pic de réponse à 13% pour 55 nm). S'agit-il d'un continuum de lumière diffuse et parasite? Il s'agit d'une possibilité difficilement vérifiable, d'autant plus que nous n'avons pu identifier aucune

source d'émission continue autour du montage expérimental. C'est pourquoi, nous n'avons, à ce jour, pas trouvé d'origine certaine à ce phénomène, même si nous soupçonnons fortement le montage expérimental du monochromateur d'être le responsable. Ainsi, même si la ligne de base est déformée, la valeur d'intensité mesurée pour la raie étudiée ici (58.4 nm) est fiable, et nous nous en servirons pour nos calculs et pour expliquer nos résultats de photochimie.

Pour suivre un protocole similaire à l'étude des autres gaz rares, il faut que nous nous posions la question des atomes métastables de l'hélium. En effet, l'hélium possède trois états métastables $^3P_{0\rightarrow 2}$, tous d'énergie 23 eV, ce qui est largement nécessaire pour ioniser N_2 (seuil 15.58 eV). Comme dans le cas du néon, nous allons donc calculer le temps caractéristique de diffusion de l'atome métastable d'hélium. Grâce à (Phelps 1955), nous trouvons un coefficient de diffusion $D = 500\, cm^2.s^{-1}$, ce qui correspond à un temps de diffusion $\tau_D = 5.5 \times 10^{-5} s$. Le flux de gaz à 10 sccm, lui, aura besoin de $t_t = 1.2 \times 10^{-2}\, s$ pour parcourir les 5 cm entre la fin de la décharge et l'entrée du réacteur. Comme précédemment, nous avons bien $\tau_D << t_t$ donc les métastables de l'hélium sont donc détruits avant d'atteindre l'entrée d'APSIS.

La question de l'excitation par plasma se pose, elle, toujours par spectroscopie d'émission (Figure 23).

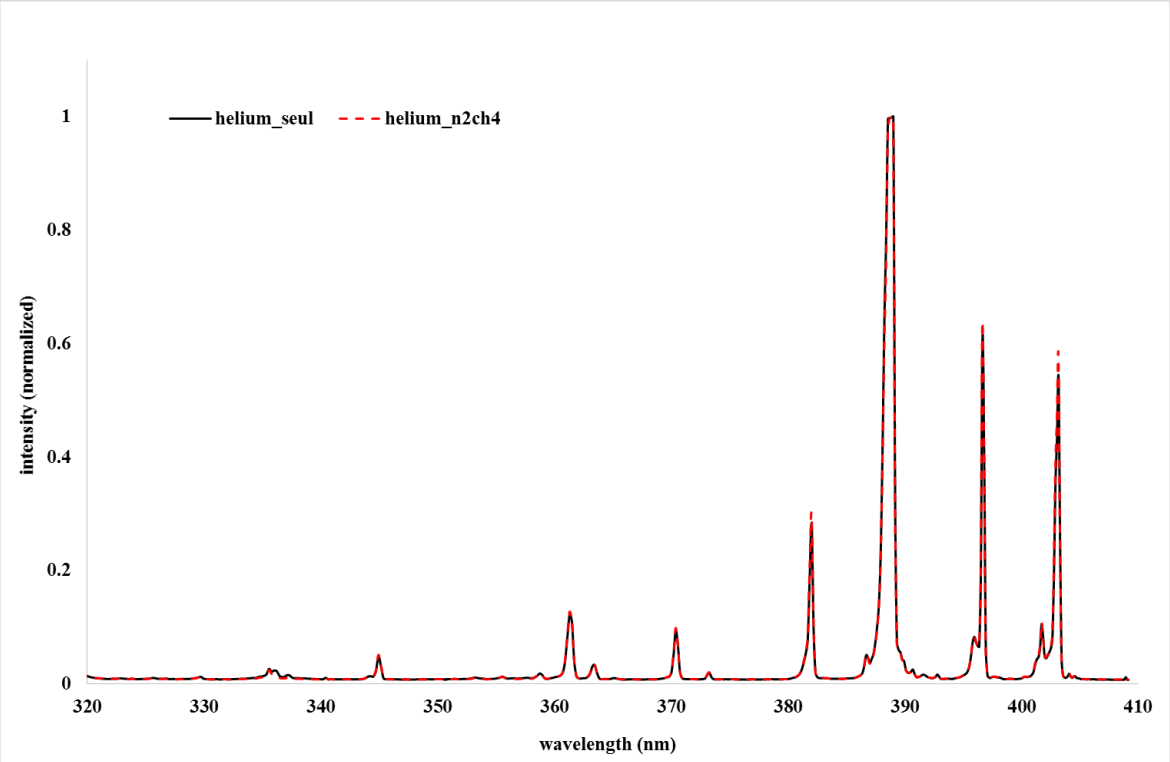

Figure 23. Spectre d'émission UV de l'hélium seul (courbe noire) puis de l'hélium face au mélange N_2-CH_4 dans les conditions d'utilisation pour de la photochimie sur APSIS (courbe rouge pointillée). La superposition des courbes est parfaite. L'intensité est normalisée.

Ici encore, nous n'observons pas d'excitation de l'azote issue d'APSIS par le plasma, nos expériences correspondent à de la photochimie pure.

Pour les calculs de flux de photons, ici aussi, il faut adapter les paramètres des instruments: la réponse de la photodiode est de $0.27\ A/W$ reçu ; la réponse du réseau monte à 12 % et, encore une fois, le facteur de correction de lecture de jauge de pression change. Enfin, et ce afin de laisser passer le maximum de signal tout en gardant une résolution spectrale minimale, la largeur des fentes passera à 1 mm.

Et c'est ainsi que nous trouvons un flux moyen de $5.3 \times 10^{12}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$ pour la source dans l'hélium à 100 W et 0.8 mbar.

II.7. Conclusion :

En conclusion, nous avons caractérisé notre source VUV de laboratoire en estimant le flux de photons délivré par chaque gaz rare (hélium, néon et argon) dans la décharge à des conditions données. Nous nous sommes d'abord focalisés sur le néon, qui émet principalement à 73.6 nm, en explorant des gammes de puissance (40 à 100 W) et de pression dans le tube à décharge (0.4 à 1.7 mbar) afin de mettre en évidence des tendances en termes d'émission. De cette manière, il apparait que son comportement diffère suivant une hausse en pression (fit quadratique) ou en puissance (fit linéaire). Pour les expériences de photochimie à 73.6 nm, nous nous placerons à une pression dans la source de 1.2 mbar et une puissance de 70 W ce qui correspond à un flux de photons de $1.1 \times 10^{14}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$.

En ce qui concerne l'hélium et l'argon, nous avons choisi de ne nous concentrer sur un jeu de conditions bien précises pour chacun, correspondant à des expériences de photochimie optimales. Ainsi, nous avons caractérisé l'argon à 20 W et 0.65 mbar, et l'hélium à 100 W et 0.8 mbar.

Les trois gaz présentent des propriétés et des comportements différents, en termes de seuil d'ionisation ou encore de longueur de décharge, ce qui se manifeste par une grande variation dans le nombre de photons émis (Figure 24). On remarque alors presque deux ordres de grandeur de différence entre le flux du plasma d'argon ($3.5 \times 10^{14}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$) à 104.8 nm et celui du plasma d'hélium ($5.3 \times 10^{12}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$) à 58.4 nm. Ceci s'explique par le fait que les conditions expérimentales (pression, puissance et longueur de décharge) requises pour coupler proprement la source au réacteur APSIS diffèrent ici grandement. Un récapitulatif des conditions de travail de la source VUV est fourni dans la Table 3.

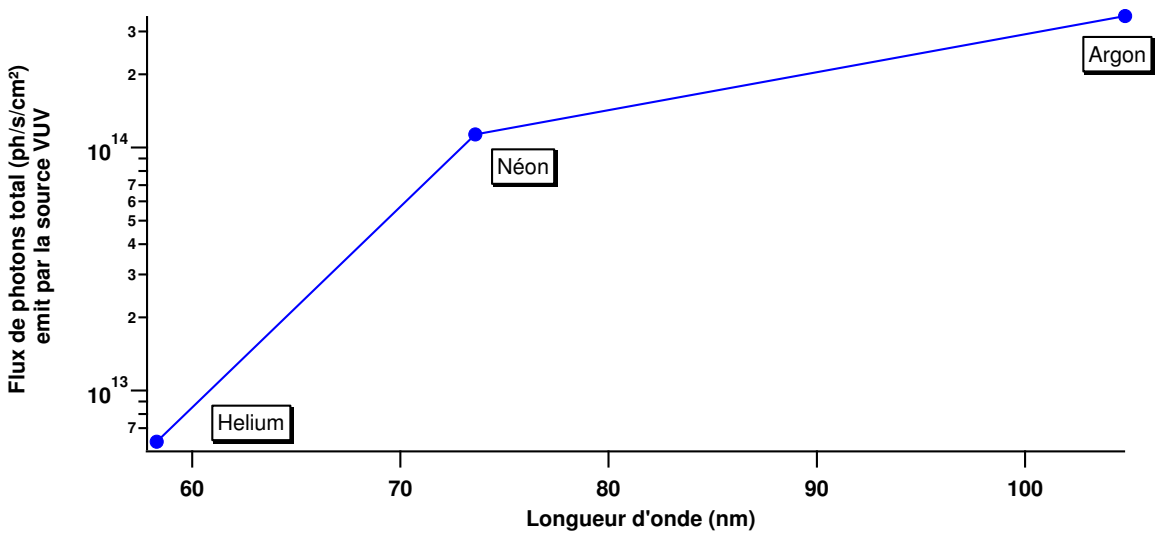

Figure 24. Flux de photons ($ph.s^{-1}.cm^{-2}$) délivrés par la source VUV aux différentes longueurs d'onde d'émission des gaz rares utilisés dans la décharge.

Gaz rare	**Puissance micro-onde (W)**	**Pression (mbar)**	**Flux de photons (ph/s/cm²)**
Hélium	100	0.8	5.3×10^{12}
Néon	70	1.2	1.1×10^{14}
Argon	20	0.65	3.5×10^{14}

Table 3. Tableau récapitulatif des différentes conditions de plasma et des flux de photons émis par la source VUV.

Après ce travail de caractérisation de la source VUV, nous allons procéder aux expériences de photochimie en la couplant au réacteur APSIS pour irradier notre mélange de gaz N_2-CH_4.

En effet, notre source VUV de laboratoire a prouvé qu'elle convenait bien à ce type d'expériences. Il a été vérifié ici que la seule source d'énergie susceptible d'atteindre le mélange réactif dans le réacteur couplé était bien les photons VUV et qu'il était possible de s'en assurer expérimentalement via la spectroscopie d'émission, tout en restant vigilant sur la distance entre la fin de la décharge et l'entrée du réacteur. De plus, les flux de photons élevés émis par la source vont me permettre de travailler avec des irradiations de courtes durées ($< 1h$).

Nous avons vu que les longueurs d'onde disponibles (58.4, 73.6 et 104.8 nm) permettent de mettre en exergue l'impact des différents régimes photochimiques pour nos espèces réactives (ionisation et/ou dissociation du couple N_2-CH_4). Il s'agira donc de se pencher sur les productions d'espèces dans chaque configuration pour mieux comprendre les mécanismes

chimiques en jeu et de mettre en évidence des tendances photochimiques au sein même du VUV.

CHAPITRE III: LES EXPERIENCES DE PHOTOCHIMIE AVEC APSIS

Dans ce nouveau chapitre, il s'agit de coupler la source VUV, maintenant caractérisée, au réacteur APSIS afin d'effectuer des expériences de photochimie aux différentes longueurs d'onde disponibles, c'est-à-dire 58.4, 73.6 et 104.8 nm.

Pour commencer, nous prendrons comme cas de référence l'irradiation du mélange réactif N_2-CH_4 à 73.6 nm, autrement dit avec du néon comme gaz rare dans la source VUV. Puis, dans une optique comparative par rapport à ce premier cas, nous présenterons les résultats obtenus à 58.4 nm (hélium) et 104.8 nm (argon) afin de mettre en avant les effets des différents régimes de photochimie sur la composition des produits formés.

III.1. Cas de référence : photochimie à 73.6 nm

Pour débuter notre étude, nous commençons par analyser les résultats obtenus par l'irradiation du mélange gazeux N_2-CH_4 à 73.6 nm, qui correspond à la longueur d'onde d'émission du néon dans le VUV.

Pour rappel, le degré d'ionisation de l'azote monte à 94 % pour cette longueur d'onde, soit 6% de dissociation en contrepartie (Figure 25). En parallèle, nous entrons dans un régime d'ionisation dissociative pour le méthane (Figure 26) avec les réactions :

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3^+ + H$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_2^+ + H_2$$

Les dissociations permettent l'incorporation des éléments dissociés dans les molécules produites et détectées, il sera donc intéressant d'observer et de quantifier la présence d'éléments azotés et/ou carbonés dans l'analyse de la composition finale après irradiation. De cette manière, nous pourrons aussi mettre en évidence quelles voies de réactions photochimiques sont favorisées dans ce contexte.

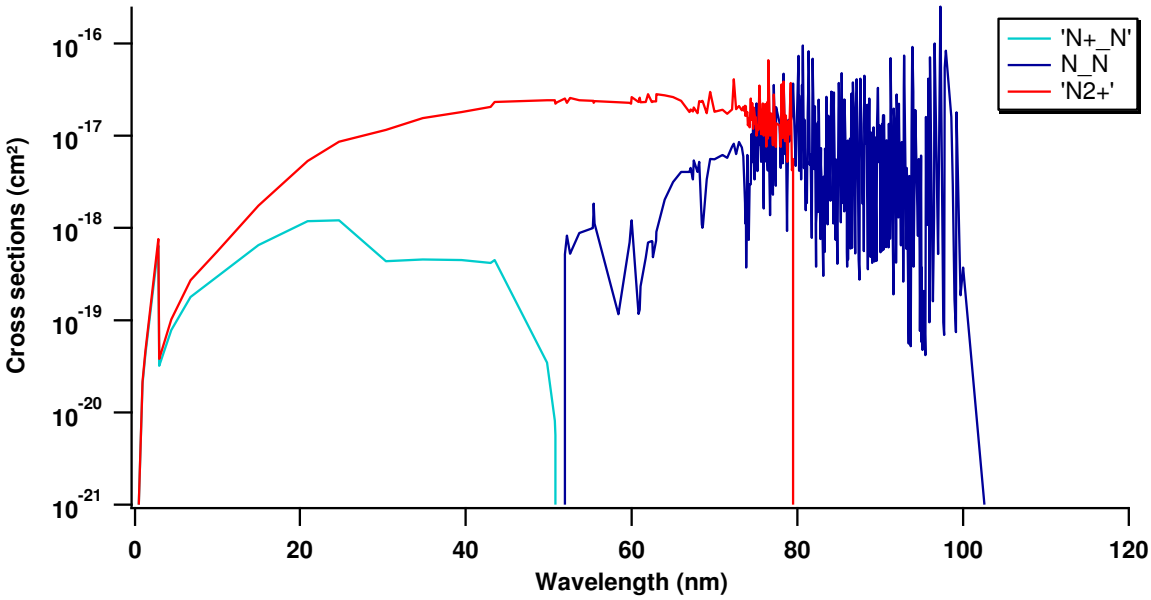

Figure 25. Sections efficaces partielles de l'azote N_2 dans le VUV : en rouge, la section efficace d'ionisation pour former l'ion N_2^+, en bleu la dissociation en N+N, et enfin en vert, l'ionisation dissociative pour former N^++N. Données de la base du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/

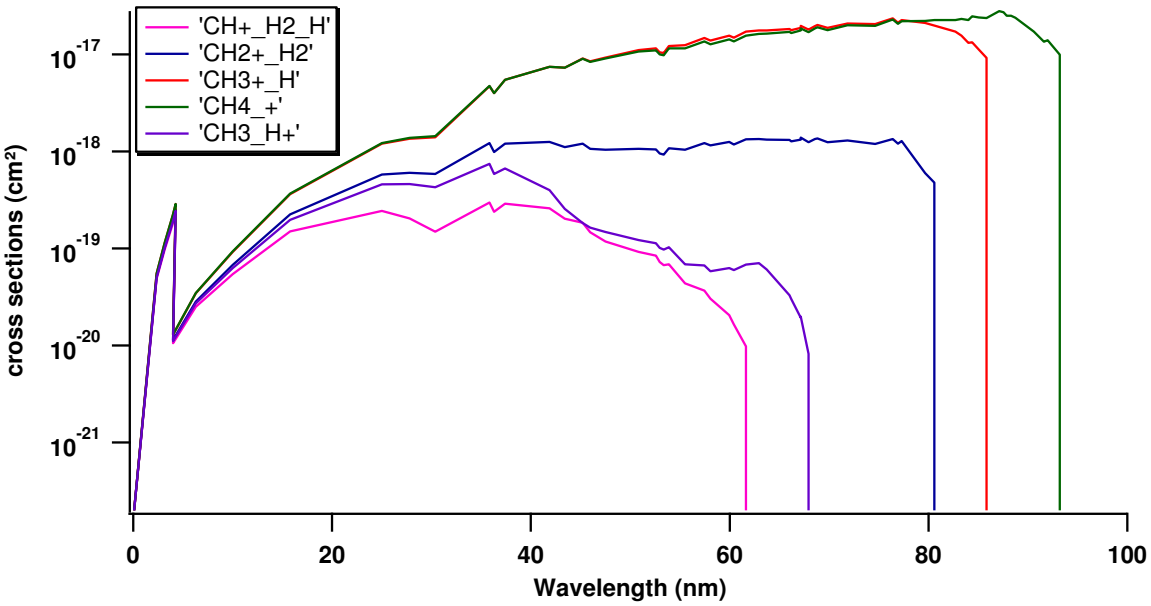

Figure 26. Sections efficaces partielles d'ionisation dissociatives du méthane CH_4. Les valeurs ont été déterminées expérimentalement avec une incertitude estimée à environ 15%. Données de la base du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/

1.a. Rappel des conditions expérimentales

Comme vu dans le chapitre 2, pour cette expérience de photochimie à 73.6 nm, la décharge plasma fonctionne à 1.2 mbar de néon (flux de 4 sccm) et avec une puissance micro-onde de 70 W, ce qui permet de délivrer $1.1 \times 10^{14}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$.

En parallèle, définissons les conditions expérimentales dans le réacteur photochimique APSIS. Dans l'expérience présentée ici, le flux d'azote-méthane s'élève à 2 sccm, valeur choisie pour éviter une remontée du mélange dans le tube à décharge face aux 4 sccm de néon. Par spectrométrie de masse, nous nous assurons que le signal de l'azote reste bien inférieur à celui du néon, toujours dans une optique de ne pas initier de chimie dans la décharge plasma, qui deviendrait parasite par rapport à la photochimie pure désirée.

De cette manière, nous travaillons à une pression totale de 0.95 mbar dans APSIS, soit une pression partielle en N_2-CH_4 de 0.4 mbar.

1.b. Diagnostic par spectrométrie de masse

L'outil de diagnostic *in situ* utilisé est le spectromètre de masse (SM), qui permet de déterminer la composition en molécules neutres et stables de la phase gazeuse produite. L'instrument utilisé sur APSIS est un spectromètre quadripôle Hiden Analytical HPR-20 QIC.

L'appareil prélève un échantillon du mélange gazeux à analyser via un tube capillaire de diamètre $1/16e$ de pouce et long de 1 m. Cette longueur et ce faible diamètre permettent d'obtenir un gradient de pression entre la chambre réactionnelle, au mbar, et le spectromètre. En effet, la pression de travail du spectromètre doit être inférieure à $10^{-7}\ mbar$. Cependant, les radicaux formés dans le réacteur vont se recombiner sur cette longueur de 1 m, c'est pourquoi nous ne pourrons pas les détecter grâce à ce SM.

Les molécules ainsi collectées sont ensuite ionisées par des électrons d'énergie égale à 70 eV. Puis les ions sont séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z). A cette énergie de 70 eV, les molécules peuvent aussi être fragmentées: il faudra donc identifier le fragment principal mais aussi des fragments supplémentaires à d'autres masses. Ce travail s'effectuera grâce à la base de données du NIST par exemple, qui répertorie les pics principaux, mais aussi les fragments de chaque molécule.

Le spectromètre HIDEN utilisé ici couvre la gamme de $1 \rightarrow 100\ u$ avec une résolution de 1 u.

Cependant, et ce malgré une très faible pression dans l'instrument, on ne peut s'affranchir des contributions résiduelles de l'air et de l'eau. En effet, lorsqu'on obtient le spectre du SM isolé sur lui-même (Figure 27), au vide résiduel d'environ $10^{-8}\ mbar$, on remarque des pics plus ou moins importants aux masses m/z $14, 16, 17, 18, 28, 32, 44$ ce qui correspond à l'azote et à l'oxygène (sous forme atomique et moléculaire) ainsi qu'à l'eau (18) et au dioxyde de carbone (44) avec tous leurs fragments associés. Le pic à 18, non négligeable, correspond à l'eau

adsorbée sur les parois du spectromètre. Il faudra prendre en compte cette contribution lors de l'interprétation des spectres.

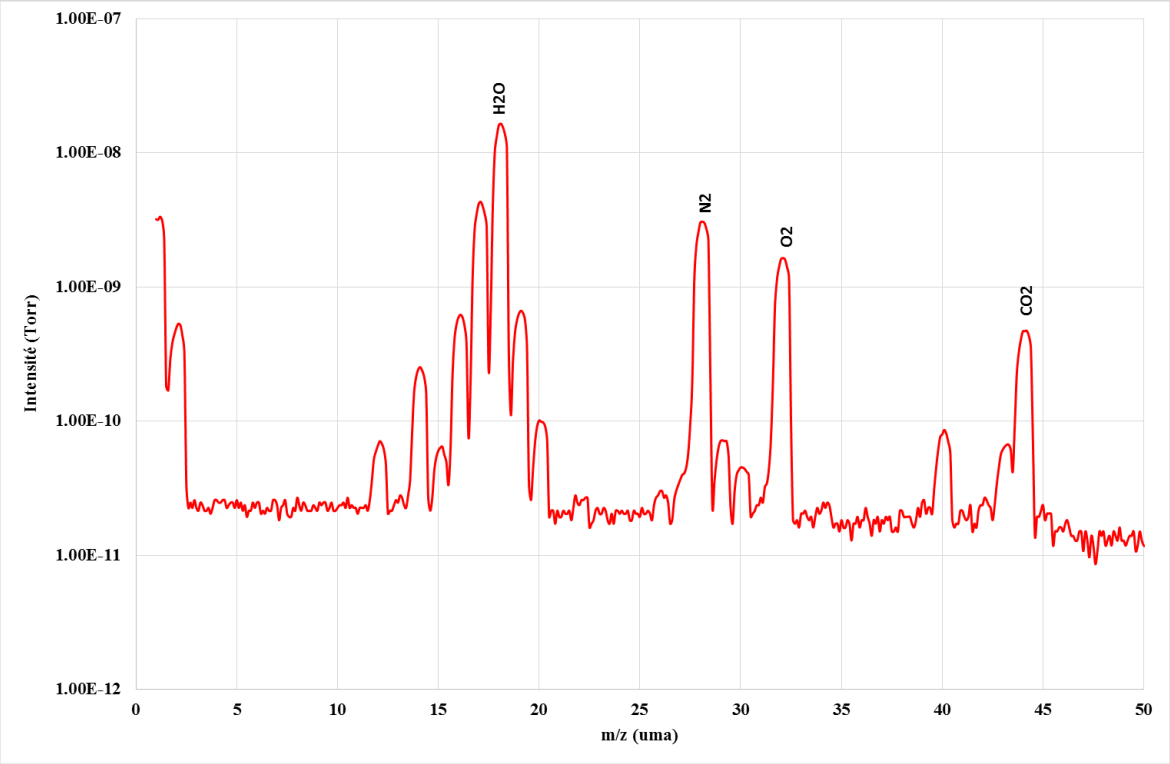

Figure 27. Spectre de masse du SM HIDEN isolé sur lui-même. On reconnait les signatures de l'eau et de l'air résiduels qu'il faut prendre en compte lors de l'étude des spectres.

1.c. Le mode MID : Suivi dans le temps avant et après irradiation

On utilise tout d'abord le mode Multiple Ion Detection (MID) pour tracer les spectres ; cette méthode consiste à suivre de manière continue dans le temps l'évolution du signal pour chaque masse. Ainsi, nous commençons par scanner les intensités d'une sélection de masses avant l'allumage de la source VUV (source OFF). Puis, sans arrêter le scan, nous débutons l'irradiation (source ON) et suivons l'évolution des signaux.

Les masses stables :

- Le néon à m/z 20. Aucune évolution chimique à suivre ici. Par contre, il est nécessaire de suivre son intensité afin de s'assurer de la surpression en gaz rare pour contrer le flux d'azote/méthane dans le réacteur ;
- l'azote moléculaire N_2 à m/z 28. Dans ce cas, le taux de dissociation relatif de l'azote correspondant à notre flux de photons est d'environ$1/10\ 000$, évolution en dessous du seuil de détection du SM. L'intensité de la masse m/z 28 apparaîtra donc constante pendant nos expériences;

1.d. Le méthane : Principe et Consommation

En ce qui concerne le méthane, son fragment principal se situe à m/z 16 . Cependant, l'eau et l'oxygène possèdent aussi des fragments O^+ à cette masse là, ce qui peut compliquer notre suivi de concentration. Nous regardons donc plutôt le fragment CH_3^+ du méthane à m/z 15, masse à laquelle aucune autre espèce ne contribue (Sciamma-O'Brien et al. 2010). Puisque le méthane fait partie des réactifs, le but est de mettre en évidence et de quantifier sa consommation au moment de l'irradiation VUV par la relation :

$$\frac{\Delta[CH_4]}{[CH_4]_0} = \frac{[CH_4]_0 - [CH_4]_{SS}}{[CH_4]_0} \quad \langle 1 \rangle$$

Où $[CH_4]_0$ représente sa concentration initiale moyenne, $[CH_4]_{SS}$ sa concentration moyenne à l'état stationnaire (stationary state SS) et $\Delta[CH_4]$ le différentiel de concentration entre l'état initial et l'état final.

Nous pouvons aussi représenter cette évolution temporelle du point de vue photochimique en utilisant la constante de vitesse photochimique J tel que :

$$\frac{d[CH_4]}{dt} = -J \times [CH_4] \quad \langle 2 \rangle$$

Avec $J = \sigma_{CH4}(\lambda) \times F(\lambda)\ en\ s^{-1}$

Où $\sigma_{CH4}(\lambda)$ est la section efficace d'absorption totale (en cm²) du composé suivi (ici CH_4) à la longueur d'onde donnée ; tandis que $F(\lambda)$ représente le flux de photons absorbé (en $cm^{-2}.s^{-1}$) par le composé et responsable de sa consommation, toujours à la longueur d'onde donnée.

L'équation se réécrit sous la forme :

$$[CH_4](t) = [CH_4]_0 \times e^{-J \times t} \quad \langle 3 \rangle$$

Le suivi SM nous renseignera sur les valeurs de $[CH_4]$ à chaque instant. A l'aide d'un *fit* exponentiel, et puisque nous connaissons la section efficace du méthane dans le VUV, nous aurons alors accès au flux de photons $F_{absorbé}(\lambda)$ responsable de la photolyse du méthane, à comparer au flux de photons total $F_{total}\ (\lambda)$ émis par la source VUV à la longueur d'onde donnée. Le ratio entre ces deux flux nous renseigne sur l'efficacité de la photolyse VUV du méthane, et il sera pertinent de le comparer entre les trois longueurs d'onde disponibles.

De cette façon, on définit le paramètre d'efficacité photochimique :

$$\gamma(\lambda) = \frac{F_{absorbé}(\lambda)}{F_{total}(\lambda)} \quad \langle 4 \rangle$$

1.e. Le méthane : Résultats à 73.6 nm

Grâce au suivi MID, nous obtenons les spectres de masse d'évolution temporelle du méthane pour une irradiation à 73.6 nm (Figure 28). Nous commençons par tracer son intensité avant irradiation, ce qui correspond à $[CH_4]_0$, pendant quelques minutes afin d'obtenir une valeur moyenne. A partir de l'irradiation, son comportement suit bien celui d'une exponentielle décroissante, comme l'indique l'équation ⟨3⟩, avant d'atteindre un état stationnaire au bout d'environ 800 secondes (13 minutes).

Nous allons donc quantifier cette diminution à l'aide des formules données précédemment.

Ici :

$$\frac{\Delta[CH_4]}{[CH_4]_0} = \frac{|1.75 - 1.72|}{1.75} = 0.0190 \pm 0.0085 \;\; soit \; \mathbf{1.90 \pm 0.85}\%$$

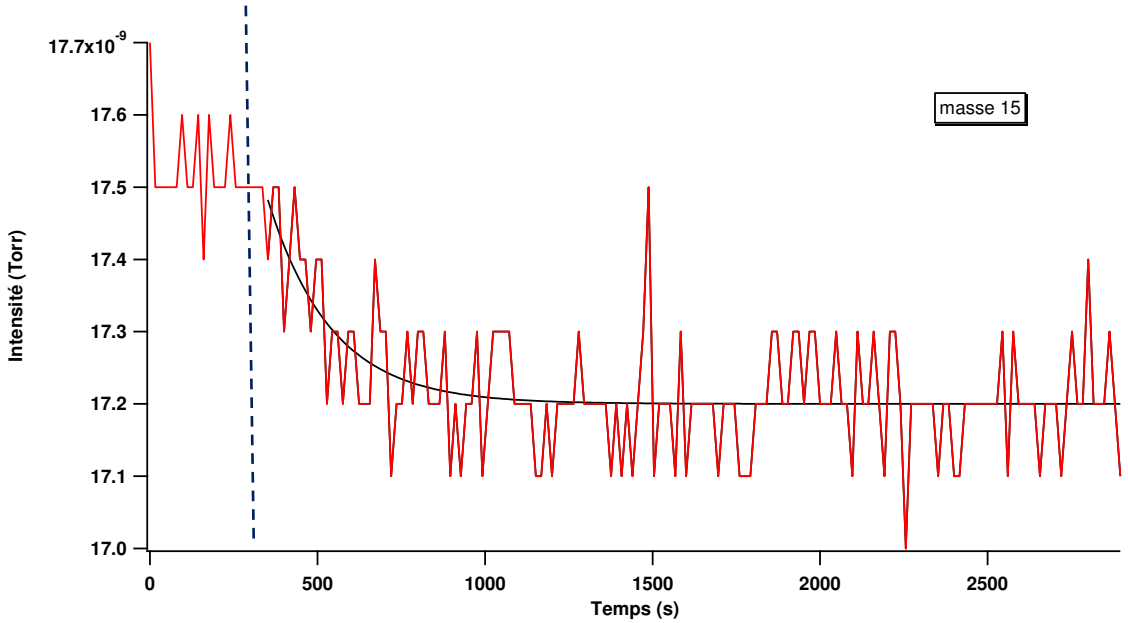

Figure 28. Suivi temporel du signal m/z 15, correspond au fragment du méthane CH_3^+, pour une irradiation à 73.6 nm. On observe bien une diminution, donc une consommation du réactif durant l'irradiation avec un état stationnaire final. La barre bleue verticale et pointillée indique le début de l'irradiation VUV. La courbe noire représente le fit trouvé avec le logiciel IGOR.

En parallèle, nous allons trouver le meilleur fit exponentiel de cette courbe. Pour cela nous nous servons des fonctions fournies par le logiciel IGOR (courbe noire de la Figure 28).

Ce dernier nous permet d'avoir en sortie les coefficients de l'équation de la courbe du type :

*fit_wave0= W_coef[0]+W_coef[1]*exp(-W_coef[2]*x)*

W_coef= {1.72e-008,2.8261e-010,0.005289}

Vis-à-vis de l'équation (3), le coefficient *W_coef[2]* correspond au nombre J cherché. Ainsi, il apparaît ici que $\boldsymbol{J\ (73.6\ nm) = 0.005289\ \pm\ 0.00117\ s^{-1}}$.

Or:

$$J(\lambda)\ =\ \sigma_{CH4}(\lambda) \times F_{absorbé}(\lambda).$$

D'où :

$$F_{absorbé}(73.6\ nm) = \frac{J(73.6\ nm)}{\sigma_{CH4}(73.6\ nm)}$$

Alors :

$$F_{absorbé}(73.6\ nm) = \frac{0.005289}{4.14\ \times 10^{-17}}$$

$$\boldsymbol{F_{absorbé}(73.6\ nm) = (1.3\ \pm 0.48) \times 10^{14}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}}$$

Pour expliquer notre consommation de méthane par photochimie, il faut donc une interaction avec un flux de $(1.3\ \pm 0.48) \times 10^{14}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$. Cependant, nous savons que, dans nos conditions expérimentales, notre source VUV délivre, elle, un flux :

$$\boldsymbol{F_{source\ VUV}(73.6\ nm) = (1.1\ \pm 0.36) \times 10^{14}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}}$$

Le flux de photons nécessaire à la photolyse du méthane observé s'avère donc être à peu près égal, aux incertitudes près, au flux de photons incident délivré par la source VUV.

De cette manière, le paramètre $\gamma(\lambda)$ est ici égal à :

$$\gamma\ (73.6\ nm) = \frac{F_{absorbé}(73.6\ nm)}{F_{total}(73.6\ nm)}$$

$$\gamma\ (73.6\ nm) = 1.2\ \pm 0.83$$

Nous admettons ici que :

$$\boldsymbol{\gamma\ (73.6\ nm) \approx 1}$$

Le méthane ne peut pas tout absorber, ceci est difficile à comprendre! … Enfin, si nous nous basons seulement sur la photochimie directe comme voie de consommation du méthane.

1.f. Interprétation

Il apparaît donc que la quantité de méthane réellement consommée est supérieure à la quantité prévue par photolyse directe via les photons VUV. **Il existerait donc une autre voie de consommation du méthane.**

A 73.6 nm, les photons interagissent aussi bien avec le méthane qu'avec l'azote, produisant pour ce dernier un taux d'ionisation de 94 %. Même si la section efficace du méthane est deux fois plus élevée que celle de l'azote à cette longueur d'onde ($2.2 \times 10^{-17}\ cm^2$ pour N_2 et $4.14 \times 10^{-17}\ cm^2$ pour CH_4), dans notre mélange à 95% N_2 + 5% CH_4, la production d'ions N_2^+ demeure non négligeable.

Cela devient intéressant lorsque nous nous penchons sur les réactions chimiques de transfert de charge dissociatif proposées par (Imanaka & Smith 2007) et dont les rapports de branchement sont donnés par (Dutuit et al. 2013):

$(\boldsymbol{R_1})$	$N_2^+ + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_3^+ + H$	0.86 ± 5%
$(\boldsymbol{R_2})$	$N_2^+ + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_2^+ + H_2$	0.09 ± 5%

L'ion N_2^+ participe donc à la consommation de CH_4.

(Imanaka & Smith 2007) n'ont pas pu quantifier l'efficacité de cette réaction, nous allons donc le faire ici.

Pour mesurer son importance, nous comparons la vitesse de la réaction $(\boldsymbol{R_1})$ avec la vitesse de consommation du méthane par photolyse soit respectivement :

$$v_{(N_2^+ + CH_4)} = k_{(N_2^+ + CH_4)}[N_2^+][CH_4]$$

Et :

$$v_{(hv + CH_4)} = J_{CH4}(73.6\ nm) \times [CH_4]$$

C'est pourquoi :

$$\frac{v_{(N_2^+ + CH_4)}}{v_{(hv+CH_4)}} = \frac{k_{(N_2^+ + CH_4)}[N_2^+]}{J_{CH4}(73.6\ nm)}$$

Grâce à (Dutuit et al. 2013), nous savons que $k_{(N_2^+ + CH_4)} = 1.18 \times 10^{-15} m^3.s^{-1}$.

Comme nous avons déjà déterminé la constante de vitesse $J_{CH4}(73.6\ nm)$ pour la photolyse du méthane précédemment, **il nous reste à calculer la concentration en ion $[N_2^+]$.**

Pour cela, nous nous plaçons en régime stationnaire, en d'autres termes quand $\frac{d[N_2^+]}{dt} = 0$. Concrètement cela signifie que, dans le réacteur, le taux de production Φ_{in}, que l'on supposera ici être seulement issu de la photolyse VUV, est égal au flux sortant Φ_{out}.

De cette manière :

$$\Phi_{in} = J_{N2} \times b_{N2^+} \times [N_2]$$

Où

$$J_{N2} = \sigma_{N2}(73.6\ nm) \times F_{source\ VUV}(73.6\ nm)$$

Et b_{N2^+} correspond au rapport de branchement d'ionisation de l'azote, qui est égal à 0.94 comme vu au début de cette section. La section efficace totale de l'azote à 73.6 nm est $\sigma_{N2}(73.6\ nm) = 2.2\ \times 10^{-17} cm^2$ et la concentration en N_2 est de $1.5 \times 10^{-2} mol.m^{-3}$.

Le flux sortant de l'ion N_2^+, lui, correspond à la vitesse de pompage du réacteur et est lié au temps de résidence du gaz par la relation :

$$\Phi_{out} = \frac{[N_2^+]}{\tau}$$

On peut définir $\tau = \frac{L}{V}$ avec la vitesse $V = \frac{RT}{A} \times \frac{Q}{P}$.

Dans nos conditions :

L : longueur du réacteur égale à 50 cm ;

$T \approx 300K$;

R : constante des gaz parfaits ;

A : section du réacteur égale à 105 cm² ;

Q : débit du gaz considéré (ici l'azote) égal à 2 sccm soit $1.5 \times 10^{-6}\ mol.s^{-1}$;

P : pression partielle égale à 0.4 mbar soit 40 Pa ;

Nous trouvons ainsi une vitesse $V = 8.9 \times 10^{-3} m.s^{-1}$ donc un temps caractéristique

$\tau = 56\ s$.

L'équation d'équilibre $\Phi_{in} = \Phi_{out}$ devient ainsi :

$$\sigma_{N2}(73.6\ nm) \times\ F_{source\ VUV}(73.6\ nm) \times b_{N2^+} \times [N_2] = \frac{[N_2^+]}{\tau}$$

Elle permet d'établir la concentration $[\boldsymbol{N_2^+}] = \mathbf{1.9\ \times 10^{-3} mol.m^{-3}}$.

Pour l'azote moléculaire, la concentration en ions est donc environ dix fois moins importante que la concentration en neutres à 73.6 nm.

Alors :

$$\frac{v_{(N_2^+ + CH_4)}}{v_{(hv + CH_4)}} = \frac{1.18 \times 10^{-15} \times 1.9\ \times 10^{-3}}{0.005289}$$

Soit :

$$\boldsymbol{\frac{v_{(N_2^+ + CH_4)}}{v_{(hv + CH_4)}} = 4.2 \times 10^{-16}}$$

La réaction (R_1) reste donc minoritaire pour être une voie de consommation directe du méthane face à la photolyse par les photons VUV. Pourtant, le flux de photons pour expliquer la consommation observée reste trop élevé par rapport au flux incident pour écarter cette voie.

Si cette consommation n'apparait pas directe, nous pouvons cependant supposer qu'elle ouvre la voie à un cycle catalytique de consommation du méthane, incluant l'ion CH_3^+, encore insoupçonné et qui s'ajouterait à la perte par simple photolyse VUV.

Pour s'assurer du rôle de l'ion et de ses effets sur le méthane, il sera, de cette manière, intéressant de sortir du régime d'ionisation de l'azote et d'observer alors la consommation de méthane, en rapport toujours au flux de photons incident et aux sections efficaces des espèces considérées. L'émission de l'argon à 104.8 nm (Section 3.c) nous offre la chance de tester cette hypothèse puisque l'azote est transparent à cette longueur d'onde. De plus, l'émission de l'hélium à 58.4 nm permet, elle, de vérifier cette tendance. Le taux d'ionisation de N_2 passe

même de 94 % à 100 %, nous pouvons donc nous attendre à un ratio $\frac{F_{absorbé}}{F_{source\ VUV}}$ encore plus élevé ; autrement dit à une augmentation de la consommation de méthane par une voie alternative à la photolyse, que nous supputons être ici l'ion N_2^+.

Réponses à la section 2.c…

1.g. Qu'en est-il des produits ?

Après un suivi de l'évolution des réactifs, nous allons maintenant nous focaliser sur la détection des produits issus de cette photolyse du mélange N_2-CH_4 à 73.6 nm.

Le taux de dissociation de l'azote monte à 6% à cette longueur d'onde, nous prévoyons donc une incorporation de composés azotés dans les produits. D'après la section précédente, l'ion N_2^+ favorise aussi les voies de production des hydrocarbures *via* les ions CH_3^+ et CH_2^+. De cette manière, il convient de suivre l'évolution des produits azotés mais aussi des hydrocarbures.

Pour obtenir un premier aperçu, nous changeons de mode sur le SM et passons en mode « analogue ». Ce dernier permet de balayer les intensités d'une gamme de masse, afin de mettre en évidence les différentes contributions. Nous nous plaçons sur la gamme [0, 80] u. La Figure 29 présente la superposition d'un spectre obtenu avant de démarrer l'irradiation du milieu (source OFF) par rapport à un spectre obtenu après 1h d'irradiation à 73.6 nm. Cette méthode permet de faire ressortir au premier coup d'œil les principales différences entre les deux états.

Sur nos spectres de masse, les pics apparaissent regroupés par paquets en distribution gaussienne, ce qui s'explique par la tétravalence du carbone. En effet, ce dernier ne peut former que 4 liaisons, il existe donc des espèces impossibles à synthétiser, d'où les régions désertes.

Le bloc de C_1, constitué d'une multitude de pics, ne semble pas connaitre de différences avant et après l'irradiation. Il comprend la signature du néon, ^{20}Ne (90,48%), avec ses deux autres isotopes stables ^{21}Ne (0.27%) et ^{22}Ne (9.25%). Les électrons à 70 eV du SM vont aussi doublement ioniser ces atomes (seuil de double ionisation à 40.96 eV), ce qui expliquerait les pics à m/z 10 ($^{20}Ne^{2+}$) et m/z 11 ($^{22}Ne^{2+}$).

Les fragments en C et N d'hydrocarbures ou de nitriles plus lourds, dissociés par l'instrument, se cumulent sur les pics à m/z 12 et m/z 14. Enfin, l'eau et l'air présents laissent aussi une trace sur le spectre, ainsi que leurs différents fragments.

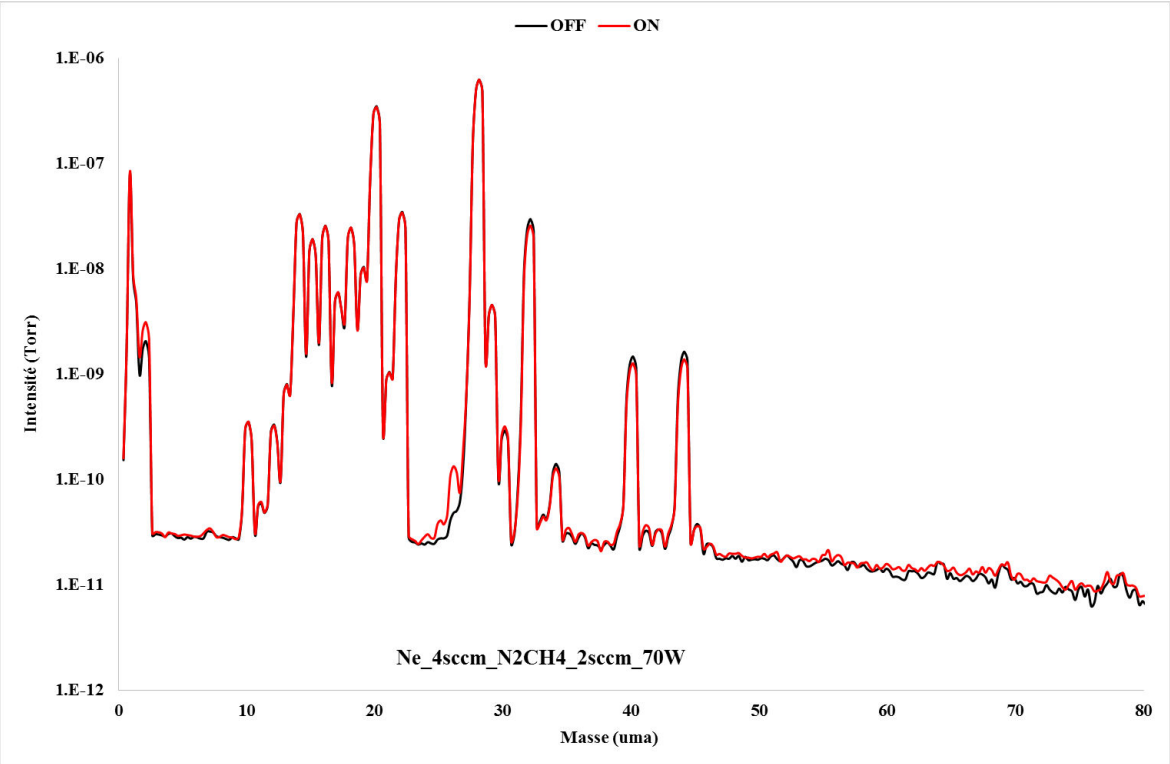

Figure 29. Spectres de masse analogues de notre milieu réactionnel avant (courbe noire) et après (courbe rouge) irradiation à 73.6 nm.

Nous savons par la section 1.e qu'une diminution du niveau de méthane (masses 15 u et 16 u pour les fragments principaux) devrait être observée mais elle n'est pas visible distinctement en mode analogue.

D'autre part, nous remarquons une augmentation d'intensité dans le groupe des C_2 correspondant aux masses m/z $\{24, 25, 26\}$. A ces masses, nous trouvons des hydrocarbures tels que C_2H_2 (acétylène, m/z 26) par exemple, ainsi que leurs fragments. L'éthylène C_2H_4 pourrait aussi contribuer avec sa suite de fragments, cependant son pic principal se trouvant à m/z 28 tout comme N_2, il apparait impossible de distinguer sa présence de celle de l'azote.

Ceci va dans le sens d'une voie de production d'hydrocarbures favorisée par l'ionisation de l'azote et la réaction (R_1), en plus de la photolyse directe du méthane par les photons VUV.

La présence de composés azotés n'est pas cependant pas évidente. En effet, le petit épaulement du pic m/z 28 typique de la faible contribution de celui à m/z 27 (Carrasco et al. 2012), pourrait marquer la présence de HCN (cyanure d'hydrogène)… Mais aussi de C_2H_4, avec son fragment $C_2H_3^+$, puisque les deux voies de productions sont a priori possibles ici.

Dans les autres blocs C_x, il n'est pas aisé de repérer les différences entre les deux courbes, même si nous pouvons distinguer une petite augmentation à m/z 41 soit possiblement la molécule d'acétonitrile CH_3CN, qui a été identifiée dans les produits de PAMPRE par GC-MS (Gautier et al. 2011). Comme pour le méthane, nous pouvons supposer que les taux de productions sont plutôt faibles, surtout pour les azotés, et en dessous du seuil de détection de l'instrument.

En complément, nous avons choisi de présélectionner quelques masses d'intérêt et de les suivre dans le temps grâce au mode MID. Il s'agit ici de se pencher sur :

m/z	**Fragment principal**
27	HCN, C_2H_4
41	CH_3CN
52	C_2N_2

Table 4. Liste des potentiels produits suivis par spectrométrie de masse en mode MID pour notre photolyse de N_2 et CH_4.

Ces espèces nous permettent de vérifier la dissociation et l'incorporation de l'azote dans les produits de réaction. Avec le mode MID, nous suivons leur évolution avant et pendant la mise en route de la source VUV. Les spectres des Figure 31, Figure 30, Figure 32 montrent une production sans ambiguïté de ces espèces chimiques lors de l'interaction avec les photons à 73.6 nm.

Nous sommes désormais certains que les produits azotés sont bien formés dans APSIS à 73.6 nm au moins jusqu'aux C_4 avec C_2N_2.

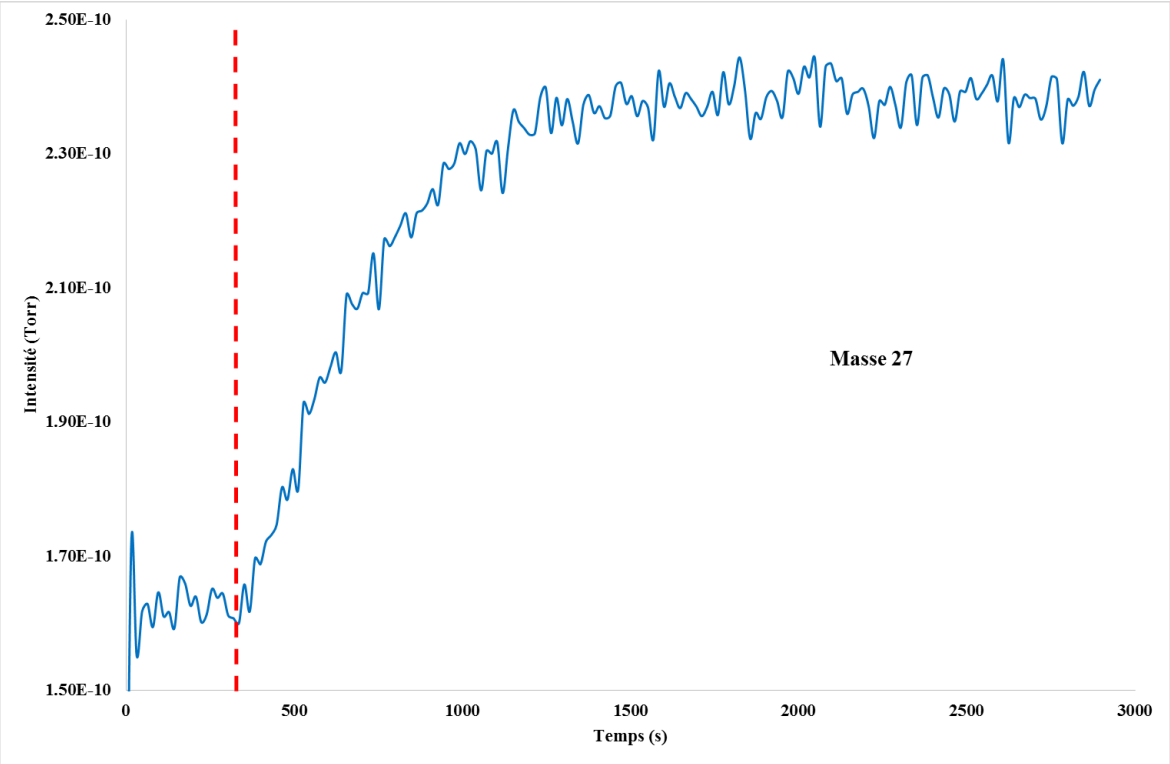

Figure 31. Suivi MID de la masse m/z 27 pour une irradiation à 73.6 nm.

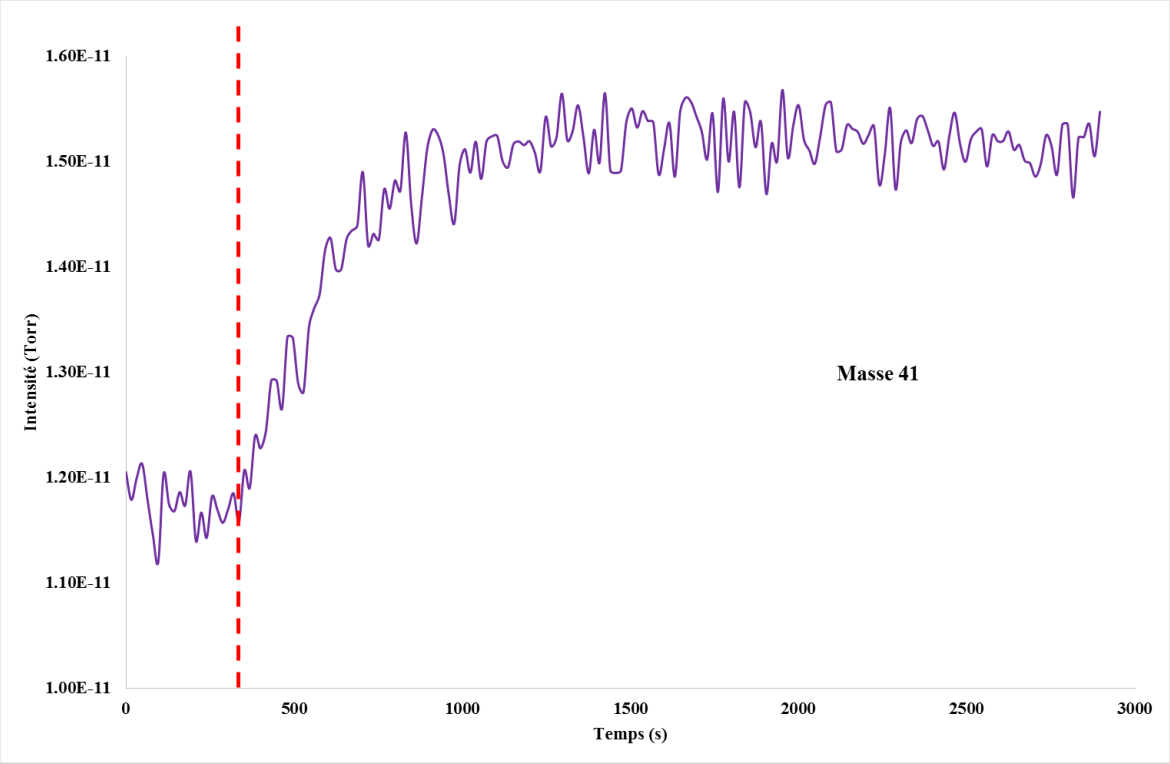

Figure 30. Suivi MID de la masse m/z 41 pour une irradiation à 73.6 nm.

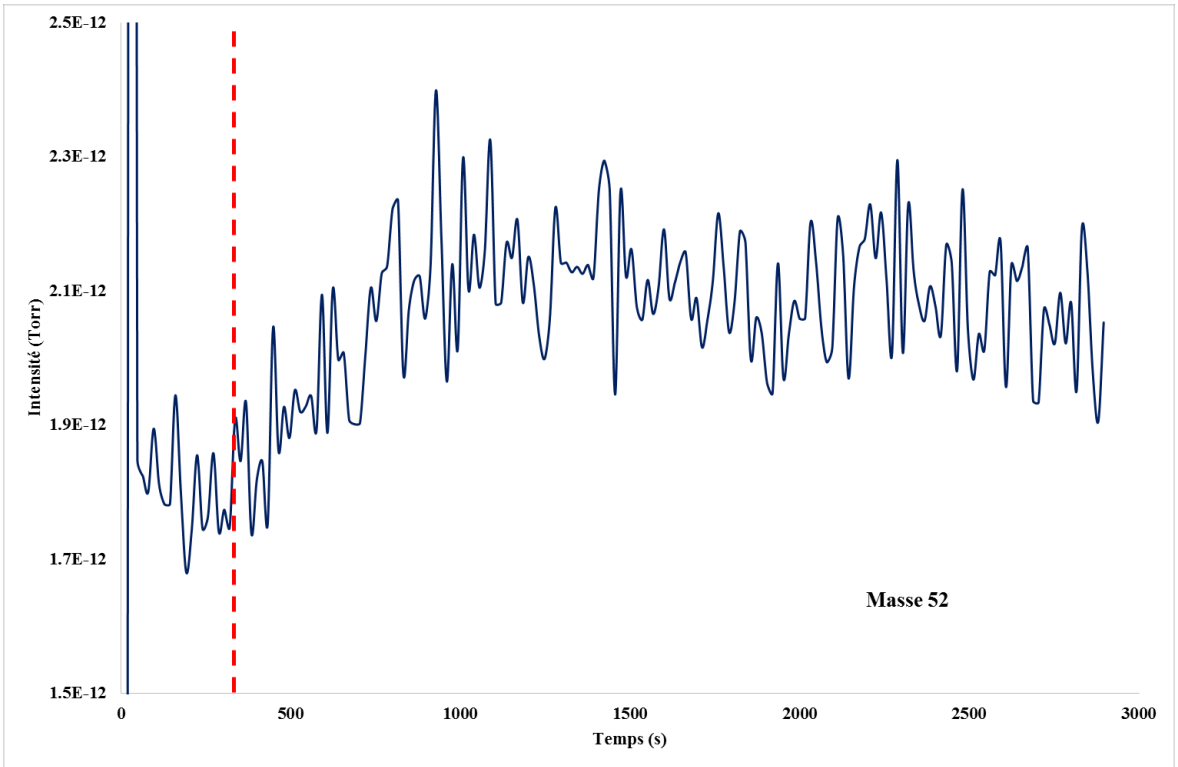

Figure 32. Suivi MID de la masse m/z 52 pour une irradiation à 73.6 nm.

Il est difficile de quantifier directement les productions car les espèces possèdent, d'une part, des énergies d'ionisation différentes et d'autre part, des schémas de fragmentation aussi divers. En effet, ici, nous observons seulement l'évolution du fragment principal issu d'une simple ionisation des molécules, ce qui n'est pas représentatif de la production totale dans le milieu. Nous regardons alors la fraction normalisée par rapport à l'intensité du réactif principal, c'est-à-dire N_2, qui est considéré stable dans le temps, tout en ôtant la contribution du SM (intensité initiale de la ligne de base)

$$\frac{I_{27}^{SS} - I_{27}^{0}}{I_{28}} = 1.3 \times 10^{-4}$$

Où I_{27}^{SS} , I_{27}^{0} et I_{28} correspondent, respectivement, aux intensités moyennes des signaux à m/z 27 $(état\ stationnaire\ et\ initial)$ et 28.

Pour les C_3, et plus précisément la masse 41 u, nous obtenons une intensité de l'ordre du ppm:

$$\frac{I_{41}^{SS} - I_{41}^{0}}{I_{28}} = 6 \times 10^{-6}$$

Et enfin pour les C_4 et C_2N_2 avec :

$$\frac{I_{52}^{SS} - I_{52}^{0}}{I_{28}} = 5 \times 10^{-7}$$

Afin de mieux comprendre ces résultats et de les mettre en perspective, comparons les avec les données de l'expérience d'Imanaka & Smith effectuée à 82.5 nm (Imanaka & Smith 2010) (Table 5).

	C_2	**C_3**	**C_4**
Ici (APSIS, 73.6 nm)	1.27×10^{-4}	5.77×10^{-6}	4.7×10^{-7}
Imanaka & Smith (synchrotron, 82.5 nm)	10^{-3}	10^{-3}	10^{-5}

Table 5. Comparaison de nos taux de production sur APSIS à 73.6 nm avec les résultats des expériences d'Imanaka et Smith à 82.5 nm

Nos résultats apparaissent quelques ordres de grandeur en dessous de ceux d'Imanaka & Smith ; cependant, ces derniers ne semblent pas avoir soustrait la ligne de base pour calculer leurs taux de production, d'où la surestimation observée. De plus, souvenons-nous que leurs expériences ont été réalisées dans des conditions expérimentales différentes des nôtres avec une pression de 0.066 mbar (contre environ 1 mbar ici), un flux de photons de $10^{16}\ photons/s$, et surtout à une longueur d'onde différente ce qui peut aussi expliquer l'écart dans les taux de production. En effet, à 82.5 nm, ils sortent du régime d'ionisation de l'azote mais restent dans un régime de dissociation (Figure 25).

L'irradiation à 73.6 nm permet la production de composés azotés, tels que HCN, CH_3CN ou encore C_2N_2 ; mais aussi d'hydrocarbures comme C_2H_2 ou C_2H_4. Ce phénomène est rendu possible par le double régime photochimique de l'azote moléculaire à cette longueur d'onde qui permet l'ionisation (94%) mais aussi la dissociation (6%). Comme vu précédemment, la première favorise les voies de formation des hydrocarbures via le transfert de charge dissociatif entre N_2^+ et CH_4 ; tandis que la seconde ouvre la voie à l'incorporation de N dans les produits. De plus, en comparant avec Imanaka & Smith (et malgré leur surestimation probable), nous comprenons que plus nous quittons le régime de dissociation, et entrons dans un régime

d'ionisation en parallèle, et plus nous allons augmenter les taux de productions des hydrocarbures et baisser ceux des azotés.

Ce régime intermédiaire permet donc la formation d'une large variété de produits, représentative de la haute atmosphère de Titan.

De nos trois longueurs d'onde, 73.6 nm est la seule qui permette la dissociation de l'azote. Nous pouvons donc nous attendre à des résultats à l'allure différente pour 58.4 et 104.8 nm.

C'est ce que nous allons explorer dans les deux prochaines sections.

III.2. Comparaison 1 : 58.4 nm

Dans un second temps, nous allons irradier notre mélange réactif à 95% N_2 + 5% CH_4 avec des photons à 58.4 nm et issus d'une décharge plasma à base d'hélium.

Pour rappel, à cette longueur d'onde, l'azote moléculaire présente un taux d'ionisation de 100% (Figure 25). En parallèle, l'ionisation dissociative du méthane permettra la production des ions CH_3^+, CH_2^+ et CH^+ grâce à :

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH_3 + H^+$$

$$CH_4 + h\nu \rightarrow CH^+ + H_2 + H$$

Il s'agit donc d'un régime fortement ionisant pour nos deux réactifs. A 58.4 nm, nous allons explorer une chimie riche en ions et tenter d'identifier ses conséquences sur les taux de consommation et/ou productions par rapport à la longueur d'onde précédente.

2.a. Rappel des conditions expérimentales

Pour une expérience de photochimie avec une décharge à base d'hélium, cette dernière doit fonctionner à une puissance micro-onde de 100 W et une pression de 0.8 mbar en gaz rare afin d'obtenir un flux de photons de $5.3 \times 10^{12}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$.

Définissons maintenant les conditions dans le réacteur photochimique. Le flux de gaz N_2-CH_4 est fixé à 1 sccm, ce qui correspond à une pression totale de 1.5 mbar en prenant en compte les 10 sccm d'hélium traversant la décharge. La pression partielle en azote-méthane est de 0.3 mbar.

2.b. Diagnostic par SM

Ici le diagnostic s'effectue aussi par spectrométrie de masse, avec le mode MID principalement.

En mode MID donc, il convient de suivre m/z 4 pour le signal de l'hélium, le but étant, comme précédemment de s'assurer de la gestion des flux dans le réacteur. Nous voulons donc une intensité en hélium plus importante que celle en N_2 et que les deux restent stables durant toute la durée de la manipulation. L'hélium ^4He présente une abondance de 99,999863%, il ne contribuera donc qu'à la masse 4. Par contre, puisque son énergie de double ionisation monte à 54. 4 eV, l'ion $^4He^{2+}$ est responsable, conjointement avec H_2^+, du pic à m/z 2.

2.c. Le méthane :

Nous commençons par suivre l'évolution du méthane en fonction du temps, avant et pendant l'irradiation, afin de quantifier sa consommation (Figure 33). L'état stationnaire est atteint au bout d'environ 900 s, nous pouvons donc appliquer la formule :

$$\frac{\Delta[CH_4]}{[CH_4]_0} = \frac{|5.34 - 5.19|}{5.34} = 0.028 \ \ soit \ \mathbf{2.8} \ \pm \mathbf{2.6} \ \%$$

La consommation de méthane a donc augmenté par rapport à 73.6 nm (1.9 %), alors qu'en même temps, la section efficace σ_{CH4} a diminué puisque :

$$\sigma_{CH4}(58.4nm) \approx 2.8 \times 10^{-17} cm^2 < \ \sigma_{CH4}(73.6nm) \approx 4.14 \times 10^{-17} cm^2$$

Encore plus surprenant, nous savons aussi que le nombre de photons incidents est largement moins important dans notre décharge d'hélium, comparé à celui de la décharge de néon :

$$F_{source\ VUV}(58.4\ nm) = (5.3 \pm 2.0) \times 10^{12}\ ph.s^{-1}.cm^{-2}$$

$$< F_{source\ VUV}(73.6\ nm) = (1.1 \pm 0.36) \times 10^{14}\ \ ph.s^{-1}.cm^{-2}$$

La consommation photochimique du méthane n'a alors aucune raison apparente d'augmenter à 58.4 nm par rapport à 73.6 nm.

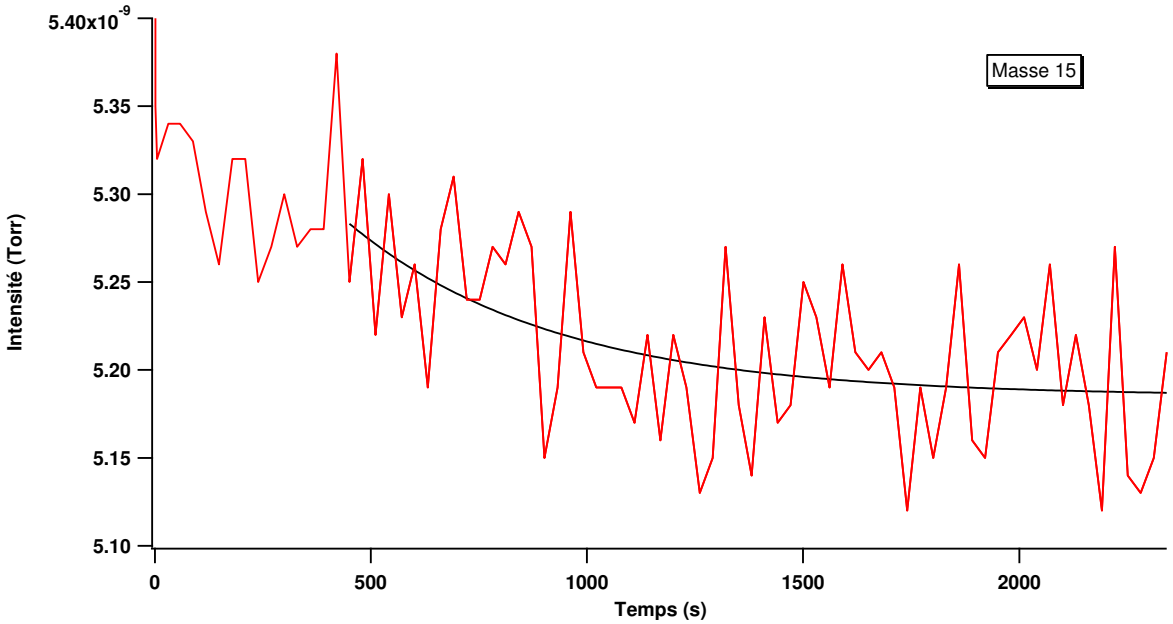

Figure 33. Suivi temporel du signal m/z 15 pour une irradiation à 58.4 nm. La courbe noire indique le fit exponentiel décroissant.

Dans la même optique que dans la partie 1.e, en parallèle, nous faisons un *fit* de la courbe de consommation par une exponentielle décroissante sous le logiciel IGOR.

Nous trouvons :

*fit_wave22= W_coef [0] +W_coef [1]*exp (-W_coef [2]*x)*

W_coef= {5.1852e-009,9.7967e-011,0.0020957}

Ainsi, il apparaît ici que $\boldsymbol{J\ (58.4\ nm) = \ 0.0020957\ \pm\ 0.00115\ s^{-1}}$.

Comme:

$$J\ (\lambda) = \ \sigma_{CH4}(\lambda) \times F(\lambda).$$

Nous avons:

$$F_{absorbé}(58.4\ nm) = \frac{J(58.4\ nm)}{\sigma_{CH4}(58.4\ nm)}$$

Alors :

$$F_{absorbé}(58.4\ nm) = \frac{0.0020957}{2.8\ \times 10^{-17}}$$

$$\boldsymbol{F_{absorbé}(58.4\,nm) = (7.5 \pm 5.2) \times 10^{13}\,ph.s^{-1}.cm^{-2}}$$

Pour expliquer notre consommation de méthane par photochimie, il faut donc, ici, une interaction avec un flux de $(7.5 \pm 5.2) \times 10^{13}\,ph.s^{-1}.cm^{-2}$. Cependant, nous savons que, dans nos conditions expérimentales, notre source VUV délivre, elle, un flux :

$$\boldsymbol{F_{source\,VUV}(58.4\,nm) = (5.3 \pm 2.0) \times 10^{12}\,ph.s^{-1}.cm^{-2}}$$

Ainsi donc, le paramètre $\gamma\ (\lambda)$ vaut à 58.4 nm :

$$\gamma\ (58.4\,nm) = \frac{F_{absorbé}(58.4\,nm)}{F_{total}(58.4\,nm)} = 14\ \pm 15$$

La situation est similaire au cas à 73.6 nm, la consommation de méthane observée ne peut pas s'expliquer directement par interaction avec les photons VUV, ils ne suffisent pas.

Ce résultat ne nous étonne pas au vu des résultats obtenus à 73.6 nm, on peut même s'avancer à dire qu'il était attendu. En effet, si l'hypothèse d'une seconde voie de consommation du méthane par interaction avec l'ion N_2^+ fonctionnait pour un régime d'ionisation à 94% (73.6 nm), la situation devrait être au moins similaire pour un taux de 100%.

Il semblerait même que le phénomène prend de l'ampleur, puisque :

$$\gamma\ (58.4\,nm) \sim 14 > \ \gamma\ (73.6\,nm) \sim 1$$

En conclusion, il existe une corrélation entre le taux d'ionisation de l'azote et la consommation du méthane : plus le taux d'ionisation de N_2 augmente, et plus CH_4 est consommé. Et moins cette consommation s'explique par photolyse VUV directe…

2.d. Les produits

Penchons-nous maintenant sur les produits formés. L'absence de dissociation de N_2 par photo-interaction d'une part, et l'influence de l'ion N_2^+ sur la réactivité du méthane d'autre part, devraient favoriser la production d'hydrocarbures par rapport aux produits azotés. Nous regardons en suivi MID les même masses qu'à 73.6 nm (Table 4) avec en plus m/z 26.

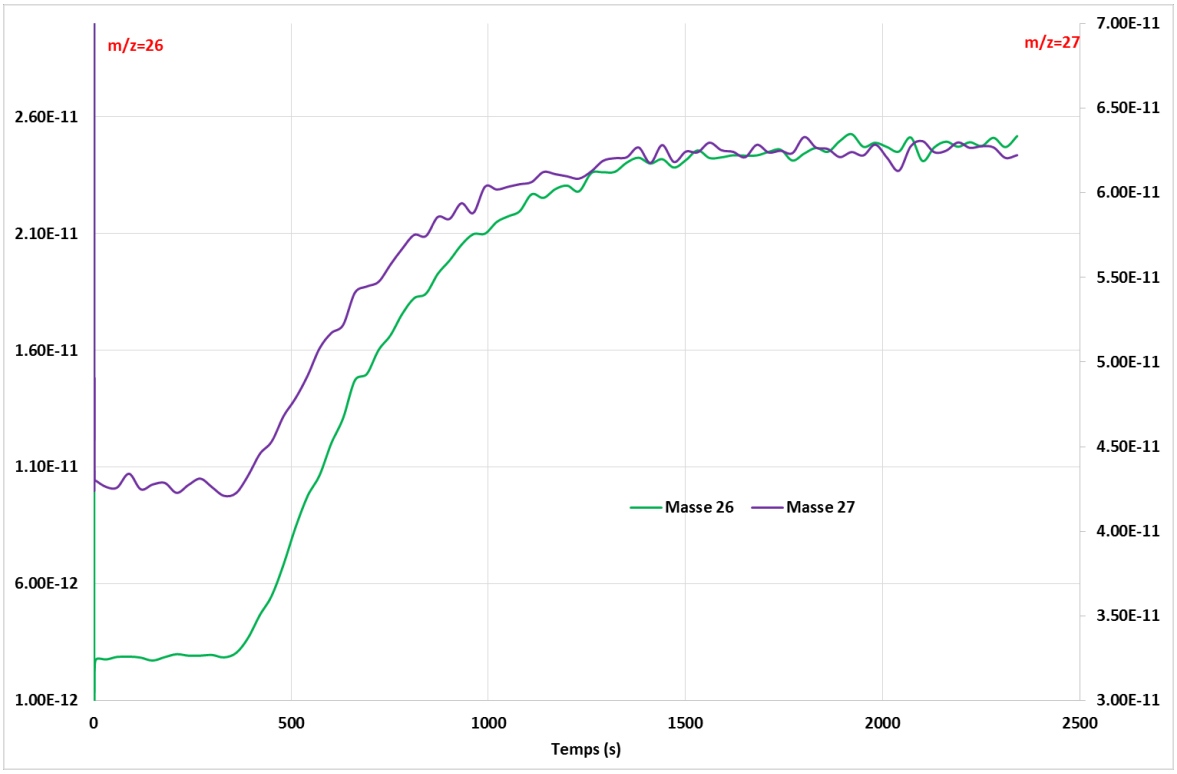

Figure 34. Suivis MID des masses m/z 26 (courbe verte, échelle de gauche) et m/z 27 (courbe violette, échelle de droite) pour une irradiation à 58.4 nm.

Sur la Figure 34, nous remarquons une augmentation des signaux à la fois pour m/z 26 et pour m/z 27 au démarrage de l'irradiation. A ces masses-là, nous retrouvons majoritairement les fragments des molécules de C_2H_2, HCN et C_2H_4. Dans le groupe des C_2, ces deux masses connaissent des augmentations avec des ratios :

$$\frac{I_{26}^{SS} - I_{26}^{0}}{I_{28}} = 1.21 \times 10^{-4} \;\; et \;\; \frac{I_{27}^{SS} - I_{27}^{0}}{I_{28}} = 1.09 \times 10^{-4}$$

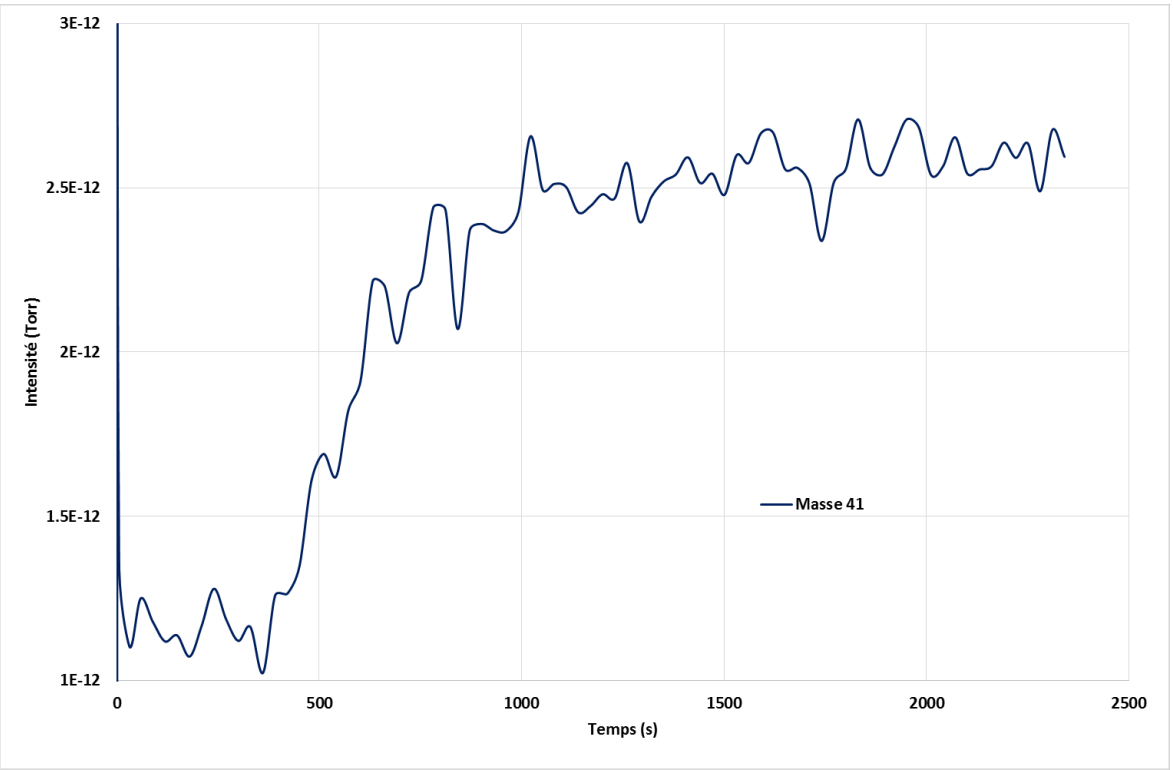

Figure 36. Suivi MID de la masse m/z 41 pour une irradiation à 58.4 nm.

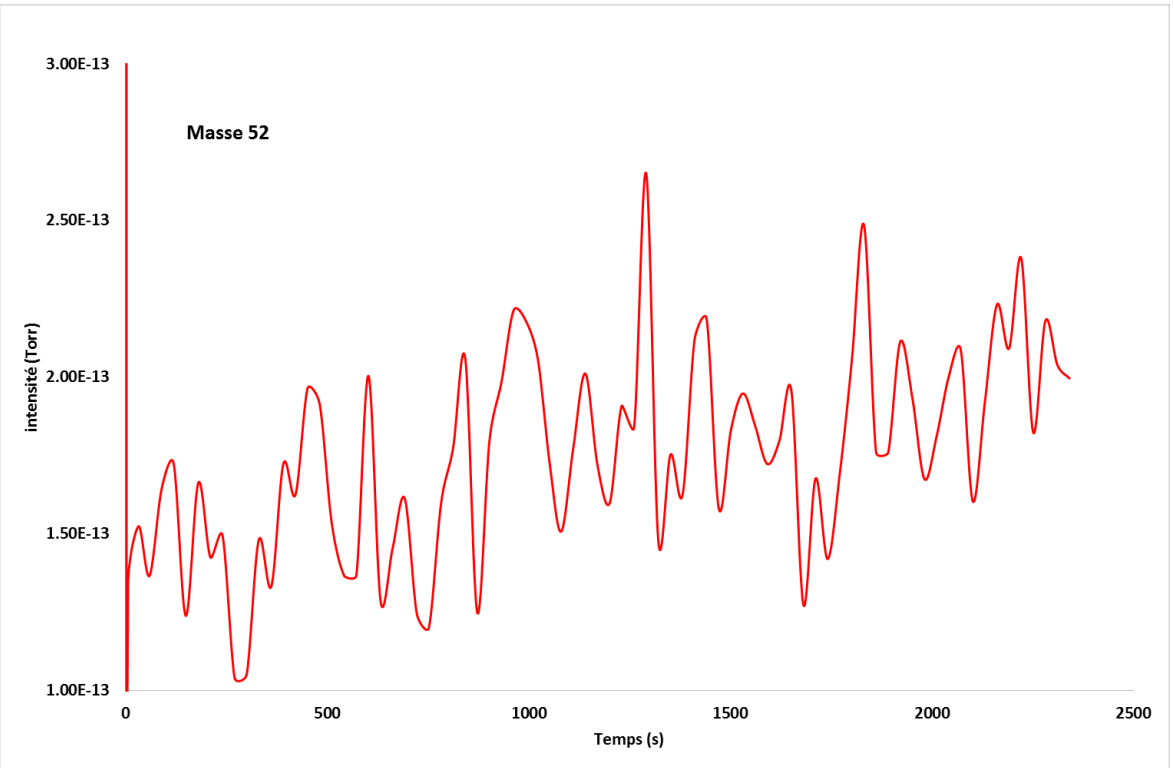

Figure 35. Suivi MID de la masse m/z 52 pour une irradiation à 58.4 nm.

Pour les C_3, l'acétonitrile CH_3CN subit aussi une hausse de signal (Figure 35) qui donne un ratio

$$\frac{I_{41}^{SS} - I_{41}^{0}}{I_{28}} = 7.82 \times 10^{-6}$$

Il devient difficile de lire une variation d'intensité pour les C_4, notamment via la masse 52 u pour la molécule de C_2N_2 (Figure 36). L'abondance de ce groupe reste ici de l'ordre de

$$\frac{I_{52}^{SS} - I_{52}^{0}}{I_{28}} = 3.16 \times 10^{-7}$$

Comparons maintenant aux données de l'expérience à 73.6 nm.

$\frac{I_X}{I_{28}}$	73.6 nm	58.4 nm
X= 26	1.37×10^{-4}	1.21×10^{-4}
X= 27	1.27×10^{-4}	1.09×10^{-4}
X= 41	5.77×10^{-6}	7.82×10^{-6}
X= 52	4.7×10^{-7}	3.16×10^{-7}

Table 6. Comparaison des données obtenues entre l'irradiation à 58.4 nm et 73.6 nm en termes de productions normalisées par rapport à l'intensité de l'azote moléculaire.

Il faut tout d'abord rappeler ici que le flux de photons délivré par notre source VUV à 58.4 nm est environ 20 fois inférieur à celui à 73.6 nm. Malgré cela, **les taux de production aux deux longueurs d'onde restent du même ordre de grandeur, ce qui met en avant l'efficacité photochimique du régime d'ionisation à 58.4 nm.**

Aucune tendance claire n'apparait vraiment pour les composés azotés ici, même si nous sommes tentés de penser que le régime à 58.4 nm, qui n'est plus dans le régime de dissociation de l'azote, ne favorise pas leur production. En effet, la photolyse de l'azote à 58.4 nm produit l'ion N_2^+ qui réagit essentiellement par transfert de charge avec le méthane. Le fragment à m/z 41 peut aussi refléter la hausse d'un hydrocarbure comme le propène C_3H_6 (m/z 42) dont le fragment principal se trouve justement à la masse 41 u; et celui à 52 u peut, de même, appartenir à C_4H_6 dont le pic principal correspond à m/z 54 .

Penchons-nous maintenant sur les pics à m/z 26 et 27. De manière générale, la masse m/z 27 cumule les contributions de C_2H_4 et HCN, et pour celle à 26, il faut en plus ajouter C_2H_2 (Figure 37, Figure 38, Figure 39). Dans les deux cas, l'intensité à m/z 26 reste supérieure à m/z 27.

A 58.4 nm, l'ion N_2^+ semble favoriser la production d'hydrocarbures, on attribue donc les pics à 26 et 27 u plutôt aux molécules de C_2H_2 et C_2H_4, ainsi qu'à leurs fragments. En effet, l'éthylène C_2H_4 contribue à m/z 27 à hauteur d'environ 65% de son pic à 28 u (Figure 37). Encore une fois, nous n'avons aucun moyen de vérifier la présence d'éthylène par spectrométrie de masse puisque son fragment principal se trouve confondu avec celui de l'azote moléculaire.

En conclusion, les taux de production à 58.4 nm demeurent importants malgré un flux de photons faible par rapport à celui de 73.6 nm.

Le régime d'ionisation associé assure donc une certaine efficacité chimique. La spectrométrie de masse limite l'interprétation précise des spectres, néanmoins la théorie incite à attribuer les pics principaux plutôt aux hydrocarbures à cette longueur d'onde, surtout pour les C_2 avec C_2H_2 et C_2H_4 comme contributions majoritaires.

Si la production de ces derniers diminue à 73.6 nm (régime favorisant la production des composés azotés), l'équilibre dans l'intensité totale des C_2 sera alors assuré par une hausse parallèle de la production de HCN.

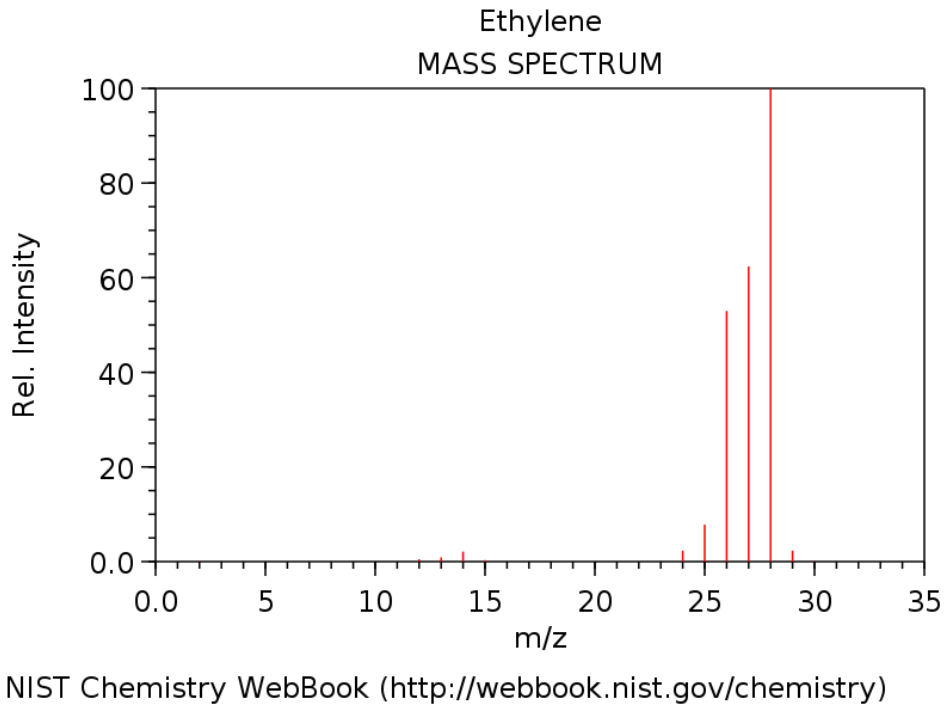

Figure 37. Spectre de masse de l'éthylène C_2H_4 (NIST)

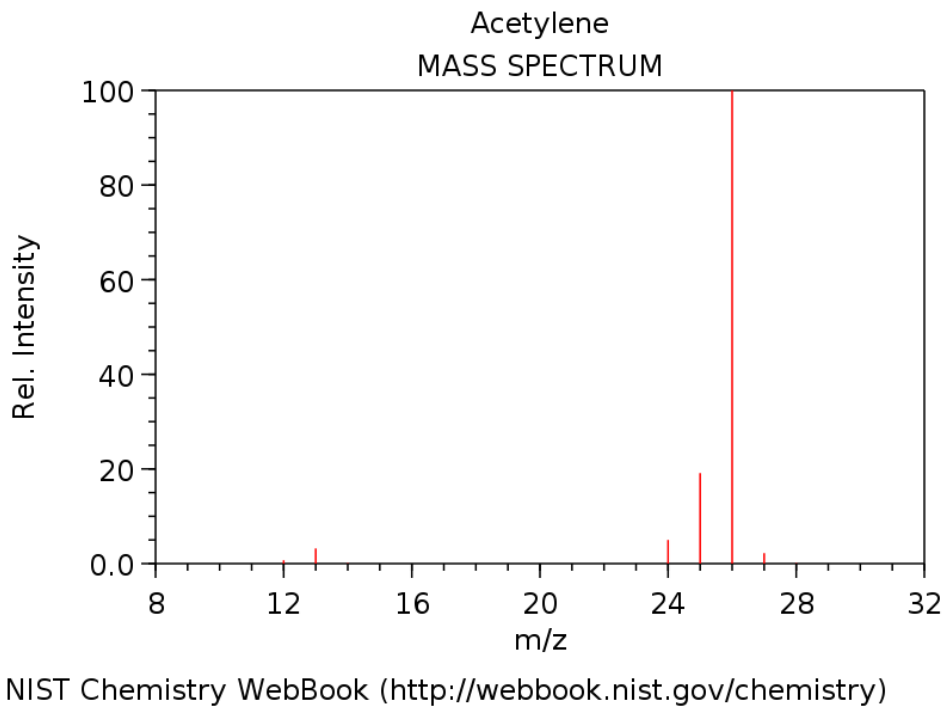

Figure 38. Spectre de masse de l'acetylène C_2H_2 (NIST)

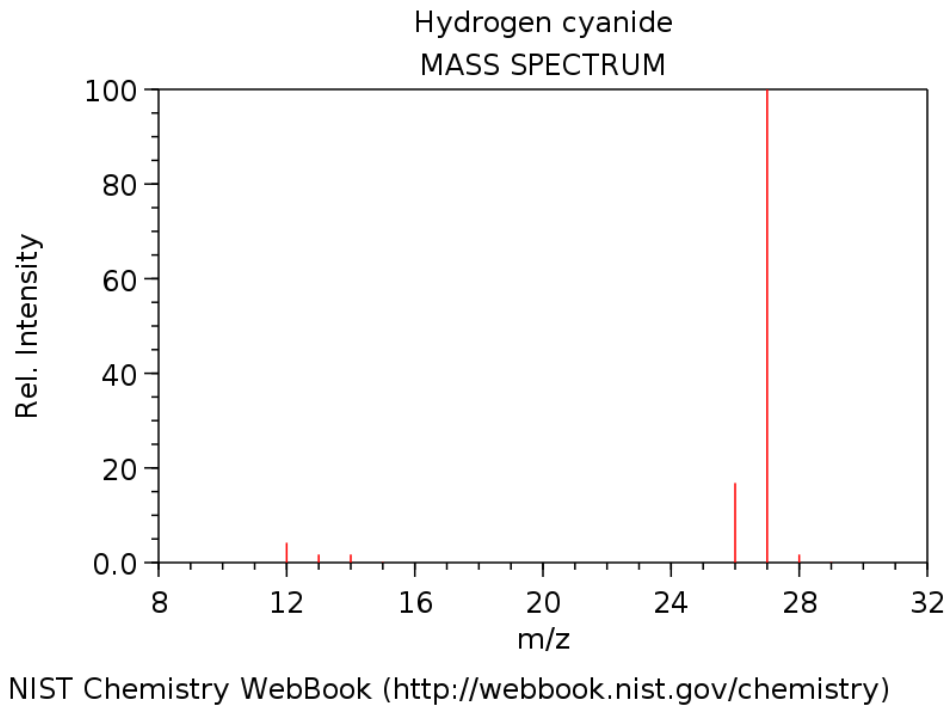

Figure 39. Spectre de masse du cyanide d'hydrogène HCN (NIST)

III.3. Comparaison 2 : 104.8 nm

Le troisième cas étudié correspond à une irradiation par une décharge plasma dans de l'argon, configuration qui émet principalement à 104.8 nm.

A cette longueur d'onde, nous sortons complétement de tout régime d'ionisation, que ce soit pour l'azote mais aussi pour le méthane (seuil à 98.5 nm). Il s'agit donc de ne photo-dissocier que le méthane pour produire en premier lieu les espèces neutres CH_3, CH_2 et CH :

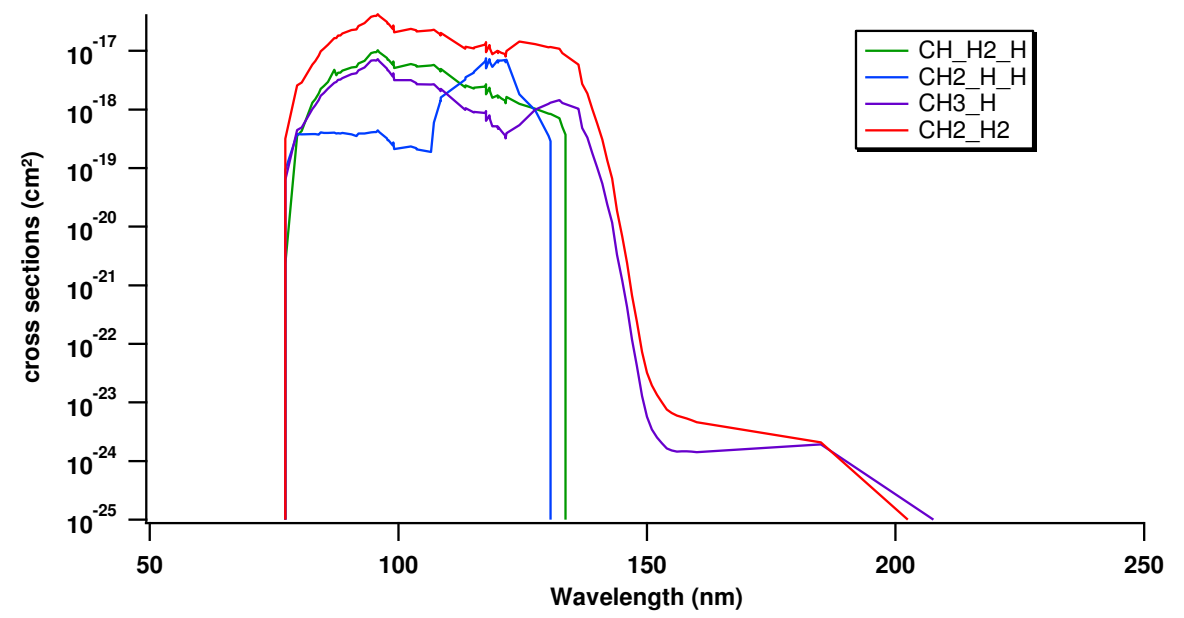

Figure 40. Sections efficaces partielles de dissociation du méthane CH_4. Données de la base du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/

La chimie observée ici est alors riche en composés carbonés, comme les hydrocarbures. Nous nous affranchissons, de plus, de la contribution de l'azote, ce qui, par comparaison, nous aide à mieux comprendre son influence dans la consommation de méthane dans les expériences précédentes.

3.a. Rappel des conditions expérimentales

La décharge micro-onde dans l'argon étant très efficace, une puissance de 20 W pour une pression en gaz de 0.9 mbar (2.5 sccm) sont nécessaires pour obtenir un flux de photons de $3.5 \times 10^{14}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$.

Dans APSIS, nous injectons un flux en N_2-CH_4 de 1 sccm. La pression totale dans le réacteur, qui prend en compte le flux d'argon, est alors de 0.7 mbar, ce qui correspond à une pression partielle en azote-méthane de 0.3 mbar.

3.b. Diagnostic par SM

Sur le même principe que les expériences précédentes, nous utilisons le mode MID du SM. Cette fois ci, l'argon ^{40}Ar est l'isotope stable le plus abondant (99.6%), suivi de ^{38}Ar et ^{36}Ar qui sont, eux, présents sous forme de traces (0,063 % et 0,336 % respectivement). Face aux électrons à 70 eV du SM, l'argon atteint sa quatrième énergie d'ionisation qui pointe à 59.81 eV et contribue jusqu'à à la masse m/z 10. De cette manière, ses autres formes ionisées se retrouveront à m/z 40 ($^{40}Ar^{+}$), 20 ($^{40}Ar^{2+}$) et 13 ($^{40}Ar^{3+}$).

3.c. Le méthane

Le méthane atteint un état stationnaire au bout d'environ 1000 s (~17 min) ce qui nous permet de quantifier sa consommation à l'aide la Figure 41 :

$$\frac{\Delta[CH_4]}{[CH_4]_0} = \frac{|4.75 - 4.69|}{4.75} = 0.012 \;\; soit \; \mathbf{1.2} \; \pm \mathbf{1.6}\%$$

Il s'agit de la plus faible consommation de méthane de nos trois expériences, alors qu'en parallèle, nous avons le flux de photons le plus important :

$$F_{source\,VUV}(58.4\,nm) = (5.3 \pm 2.0) \times 10^{12}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$$

$$< F_{source\,VUV}(73.6\,nm) = (1.1 \pm 0.36) \times 10^{14}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$$

$$< F_{source\,VUV}(104.8\,nm) = (3.5 \pm 1.1) \times 10^{14}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$$

Et une section efficace proche des valeurs précédentes :

$$\sigma_{CH4}(58.4nm) \sim 2.8 \times 10^{-17} cm^2$$

$$< \; \sigma_{CH4}(104.8\,nm) \sim 3 \times 10^{-17} cm^2$$

$$< \sigma_{CH4}(73.6nm) \sim 4.14 \times 10^{-17} cm^2$$

Mettons ces chiffres en contexte en nous intéressant à la constante photochimique J à l'aide de la Figure 41 :

*fit_wave10= W_coef [0] +W_coef [1]*exp(-W_coef [2]*x)*

W_coef= {4.6889e-009,6.9684e-011,0.0022891}

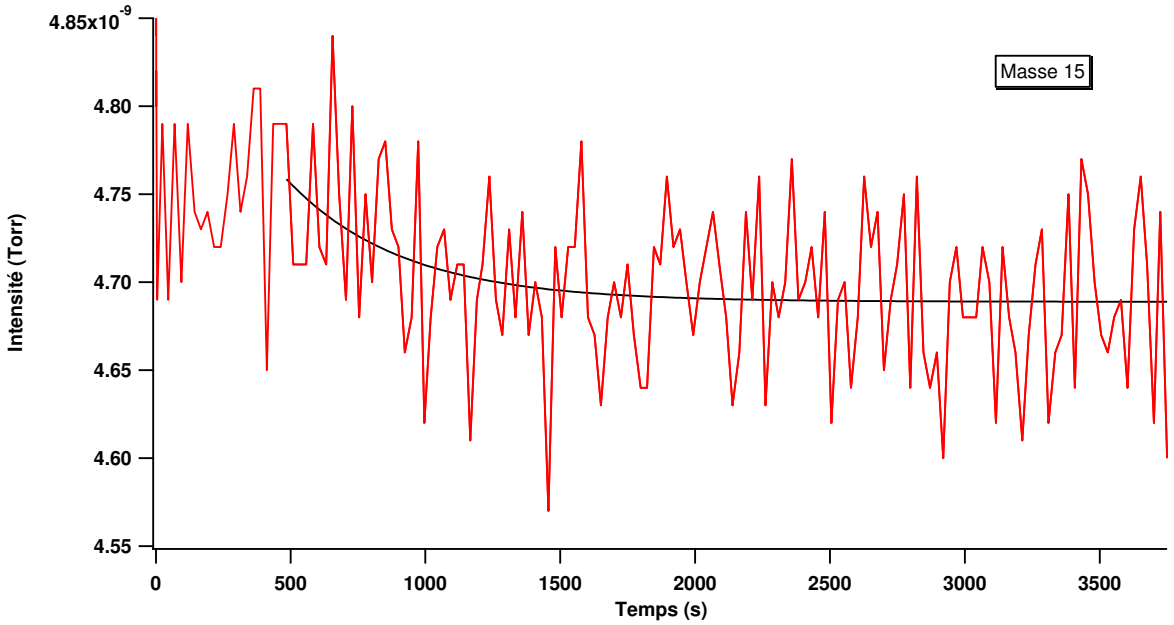

Figure 41. Suivi temporel de la consommation de méthane, via son fragment CH_3^+ à m/z = 15 uma, pour une irradiation à 104.8 nm.

Soit $\boldsymbol{J\,(104.8\,nm) = 0.0022891 \pm 0.00118\,s^{-1}}$.

Ainsi :

$$F_{absorbé}(104.8\,nm) = \frac{J(104.8\,nm)}{\sigma_{CH4}(104.8\,nm)}$$

$$F_{absorbé}(104.8\,nm) = \frac{0.0022891}{3\,\times 10^{-17}}$$

Donc :

$$\boldsymbol{F_{absorbé}(104.8\,nm) = (7.6 \pm 5.1) \times 10^{13}\,ph.s^{-1}.cm^{-2}}$$

Il s'agit du premier cas de figure où le flux nécessaire pour expliquer la consommation de méthane mesurée est inférieur au flux incident provenant de la source VUV puisque :

$$\boldsymbol{F_{source\,VUV}(104.8\,nm) = (3.5 \pm 1.1) \times 10^{14}\,ph.s^{-1}.cm^{-2}}$$

De cette manière, le paramètre $\gamma(\lambda)$ vaut ici :

$$\gamma(104.8\ nm) = \frac{F_{absorbé}(104.8\ nm)}{F_{source\ VUV}(104.8\ nm)}$$

$$\boldsymbol{\gamma(104.8\ nm) = 0.22 \pm 0.21 < 1}$$

Nous nous trouvons donc dans un régime où la consommation de méthane semble s'expliquer par simple interaction avec les photons VUV. La section efficace du méthane permet alors d'absorber 22 % du flux de photons incident. Ce cas coïncide avec la seule longueur d'onde disponible qui soit en dehors des régimes d'ionisation de nos deux molécules réactives. Ce qui confirme notre hypothèse précédente…

Ainsi, en l'absence de l'ion N_2^+, $\gamma < 1$ et le méthane est seulement consommé par photochimie directe avec les photons VUV incident, suivant sa section efficace à la longueur d'onde donnée. Cependant, dès que nous entrons dans les régimes d'ionisation, nous obtenons $\gamma \geq 1$ ainsi qu'une surconsommation de méthane où la simple photochimie directe ne suffit plus pour expliquer. De plus, plus le taux d'ionisation de N_2 augmente (tend vers 100 %) et plus γ devient important, ce qui confirme la corrélation entre les deux phénomènes.

3.d. Les produits

Ici, à 104.8 nm, la molécule de N_2 demeure inerte, il n'y a donc aucune raison de voir des produits azotés dans nos spectres de produits. Nous assistons donc à une hausse des signaux des hydrocarbures principaux.

Voici les spectres MID obtenus :

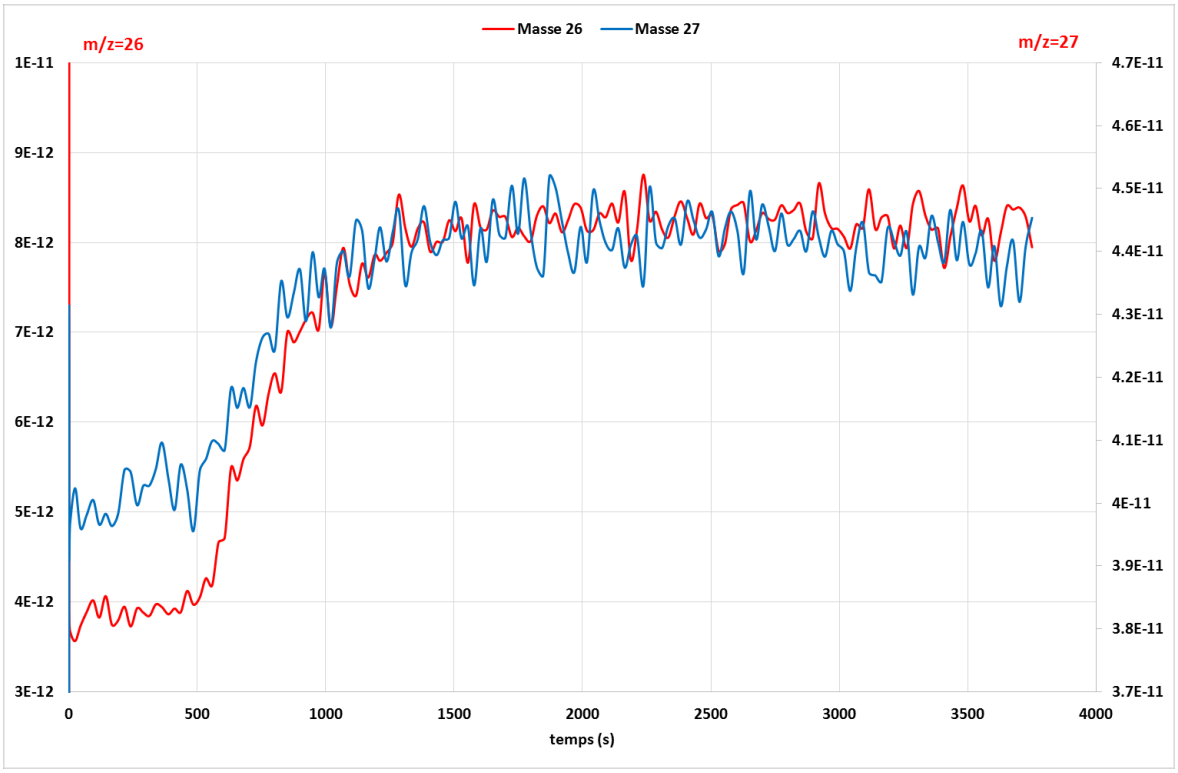

Figure 42. Suivi MID des masses m/z 26 (courbe rouge, échelle de gauche) et m/z 27 (courbe bleue, échelle de droite).

Comme dans les cas précédents, nous remarquons une hausse des intensités des masses m/z 26 et m/z 27, avec des ratios :

$$\frac{I_{26}^{SS} - I_{26}^{0}}{I_{28}} = 2.79 \times 10^{-5} \;\; et \;\; \frac{I_{27}^{SS} - I_{27}^{0}}{I_{28}} = 2.63 \times 10^{-5}$$

A 104.8 nm, le pic à m/z 27 ne peut provenir de la molécule de HCN puisque l'incorporation d'azote est impossible à cette longueur d'onde. Il peut néanmoins être attribué à la molécule de C_2H_4, qui rappelons le, contribue à m/z 27 à environ 65% de son fragment principal à m/z 28.

Elle possède aussi un fragment à m/z 26, ce qui peut expliquer la hausse de cette masse, en parallèle d'une éventuelle production de C_2H_2.

La chimie à 104.8 nm, neutre et n'impliquant que le méthane, met donc en jeu des mécanismes chimiques différents de ceux aux deux autres longueurs d'onde plus énergétiques (73.6 et 58.4 nm), puisqu'elle ne touche pas à l'azote.

Nous avons donc accès ici à des données sur la photochimie du méthane à une longueur d'onde qui n'a encore jamais été explorée et surtout différente de Lyman-α (121.6 nm).

Par exemple, (Gans et al. 2011) s'est intéressé aux rapports de branchement de CH_4 à la fois à Lyman- α mais aussi à 118.2 nm grâce à une source laser. Cependant, il devient difficile de

mettre en évidence des tendances précises aux autres longueurs d'onde avec seulement deux points, comme le montre la figure 5 de (Gans et al. 2013) où plusieurs extrapolations possibles sont répertoriées entre 100 et 140 nm.

De cette manière, notre montage source VUV de laboratoire couplée au réacteur photochimique APSIS nous offre la chance d'explorer la photochimie du méthane à 104.8 nm, longueur d'onde qui se retrouve principalement à haute altitude dans l'atmosphère de Titan par comparaison avec 121.6 et 118.2 nm. Puisque nous connaissons quels sont les produits légers majoritaires de ce régime neutre dissociatif, comme C_2H_4, il devient alors possible de remonter la chaine pour déterminer les branchements dominants et mieux comprendre la contribution des longueurs d'onde supérieures à 100 nm mais différentes de Lyman- α sur le méthane.

III.4. Implications pour la chimie ionosphérique de Titan

4.a. Rappel des résultats expérimentaux

Nous avons ainsi mis en évidence des régimes de photochimie au sein même de la gamme VUV, à des longueurs d'onde permettant d'étudier séparément des régimes ionisants ou dissociatifs, et ce pour nos deux molécules réactives.

Etant données les capacités de notre SM, nous nous sommes focalisés principalement sur les C_2, et plus précisément sur les molécules de C_2H_2, HCN et C_2H_4, à nos trois longueurs d'onde disponibles.

Dans le régime neutre et dissociatif du méthane, exploré à 104.8 nm, il semblerait que C_2H_4 soit le produit majoritaire, avec C_2H_2.

A 73.6 nm, le taux de dissociation de N_2 (6%) oblige à considérer une incorporation d'azote dans les produits étudiés, c'est pourquoi nous prenons en compte la contribution de HCN dans le spectre observé, en plus des hydrocarbures dont la production doit être favorisée, en parallèle, par l'ion N_2^+.

Enfin, le spectre des C_2 du régime 100 % ionisant à 58.4 nm peut s'expliquer simplement par la présence des hydrocarbures C_2H_2 et C_2H_4.

4.b. HCN, C_2H_2 et C_2H_4 dans l'atmosphère de Titan

Les molécules de HCN, C_2H_2 et C_2H_4 font partie des composés les plus légers issus de la photolyse de N_2 et CH_4 dans la haute atmosphère de Titan, et leurs pressions partielles ont été mesurées par les instruments à bord de Cassini, comme INMS. Malheureusement, les données des différents survols ne concordent pas toujours, suivant l'altitude par exemple ; mais voici un résumé de la littérature :

Espèces	**INMS (1176 km)** (Waite et al. 2005)	**INMS (1077 km)** (Cui et al. 2009)	**INMS (1050 km)** (Magee et al. 2009)	**INMS (1100 km)** (Vuitton et al. 2007)
HCN	2×10^{-4}	-	$(2.44 \pm 0.10) \times 10^{-4}$	2×10^{-4}
C_2H_2	1.9×10^{-4}	$(1.16 \pm 0.01) \times 10^{-4}$	$(3.42 \pm 0.14) \times 10^{-4}$	-
C_2H_4	1×10^{-3}	$(1.16 \pm 0.01) \times 10^{-4}$	$(3.91 \pm 0.16) \times 10^{-4}$	1×10^{-3}

Table 7. Comparaison entre les données INMS des différents survols de Cassini pour les molécules de HCN, C_2H_2 et C_2H_4.

De même, dans les modèles photochimiques, les résultats ne sont pas toujours les mêmes :

Espèces	(Wilson & Atreya 2004)	(Dobrijevic et al. 2016)	(Krasnopolsky 2010)	(Lavvas et al. 2008)
HCN	9×10^{-4}	3×10^{-4}	1.4×10^{-4}	9×10^{-4}
C_2H_2	6.3×10^{-4}	4×10^{-4}	2.1×10^{-4}	1.3×10^{-4}
C_2H_4	1×10^{-3}	9×10^{-4}	2.2×10^{-4}	4.5×10^{-4}

Table 8. Comparaison entre les sorties de différents modèles photochimiques pour les molécules de HCN, C_2H_2 et C_2H_4.

La concentration en HCN est celle qui apparait la mieux contrainte par les observations (Table 7) dans l'ionosphère avec INMS avec des valeurs globalement autour de 2×10^{-4}.

Pour les hydrocarbures C_2H_2 et C_2H_4, les valeurs tirées des observations ne vont pas vraiment dans le même sens : pour C_2H_2 elles s'étalent de 1.16×10^{-4} à 3.42×10^{-4} ; tandis que pour C_2H_4, les valeurs varient entre 1×10^{-3} et 3.91×10^{-4} .

Les méthodes d'inversion des données ne sont pas les mêmes pour toutes ces références. En effet, (Waite et al. 2005) ne se focalise que sur les espèces neutres, sans influence des ions ; tandis que (Vuitton et al. 2007) fixe la densité des neutres pour déterminer celles des ions sans rétroactions.

De plus, les mesures proviennent de flybys différents, et donc d'altitudes, de latitudes ou encore de saisons différentes.

Les sorties des modèles photochimiques divergent encore plus pour les densités de ces trois espèces. Toutes ces études s'appuient sur un couplage neutres-ions pour leurs réactions chimiques, cependant ils présentent aussi des différences.

(Wilson & Atreya 2004) fut parmi les premiers à comprendre l'importance d'un modèle avec couplage neutres-ions pour l'atmosphère de Titan, même si ses données datent de l'ère pré-Cassini. Les autres modèles, eux post-Cassini, présentent donc des résultats plus précis, s'appuyant notamment sur les mesures de INMS.

D'après (Dobrijevic et al. 2016), les principales caractéristiques d'un bon modèle photochimique pour l'ionosphère de Titan sont : des densités de neutres précises et une prise en compte détaillée de leur interaction avec les ions ; l'utilisation de sections efficaces haute

résolution ; inclure les incertitudes dans la chimie des ions ; et enfin la prise en compte des transports verticaux et horizontaux.

Les écarts de densité dans la Table 8 peuvent donc être le résultat des différences entre les modèles. Par exemple, (Krasnopolsky 2010) ne prend pas en compte les transports horizontaux, ou encore (Lavvas et al. 2008) ne s'intéresse pas au rôle des isotopes de l'azote.

Le modèle 1D de (Dobrijevic et al. 2016), le plus récent, propose lui une chimie mise à jour avec, par exemple, des recombinaisons dissociatives pour les ions positifs et un focus sur la chimie des ions négatifs.

Enfin, de manière plus générale, les résultats de modèles ne correspondent pas aux données INMS pour ces trois espèces chimiques, ce qui met en évidence la difficulté de prendre en compte, de manière exhaustive, tous les processus en jeu dans l'ionosphère.

Pourtant, cette difficulté à connaître avec exactitude les concentrations pour ces trois espèces dans la haute atmosphère de Titan constitue un problème majeur lorsque l'on s'intéresse à la chimie de ce système.

En effet, ces trois espèces jouent un rôle clé, notamment pour la chimie ionique.

Explorons pourquoi.

Les trois ions majoritaires dans la haute atmosphère de Titan sont : CH_5^+, $C_2H_5^+$ et $HCNH^+$. À eux seuls, ils représentaient 65% du signal ionique récolté par INMS lors du flyby T40 à 1150 km d'altitude (Westlake et al. 2012) avec 2% de CH_5^+, 14% de $C_2H_5^+$ et 50% de $HCNH^+$.

Or les réactions ion-neutres utiles pour former les deux derniers utilisent HCN, C_2H_2 et C_2H_4 :

$$CH_5^+ + \mathbf{C_2H_4} \rightarrow C_2H_5^+ + CH_4$$

$$CH_5^+ + \mathbf{HCN} \rightarrow HCNH^+ + CH_4$$

$$\begin{cases} CH_5^+ + \mathbf{C_2H_2} \rightarrow C_2H_3^+ + CH_4 \\ C_2H_3^+ + \mathbf{HCN} \rightarrow HCNH^+ + C_2H_2 \end{cases}$$

Les calculs de densités de ces trois ions principaux seront donc très sensibles aux quantités de HCN mais aussi de C_2H_2 et C_2H_4. Or la concentration en $HCNH^+$ est surestimée par les modèles par rapport aux données INMS de presque 50% (Westlake et al. 2012).

D'où la nécessité de se pencher sur les mécanismes de formation des C_2 ainsi que sur leurs densités à des conditions données. Nous avons vu dans notre étude grâce à APSIS que leur présence dépendait de la longueur d'onde considérée (Table 9), et que par exemple, la fenêtre en longueur d'onde permettant la dissociation de N_2, et donc la formation de HCN, était très mince ($70 \leq \lambda \leq 100\ nm$). De plus, le mécanisme de formation des hydrocarbures ne dépend pas uniquement de la photolyse du méthane mais aussi de l'ionisation de N_2, ce qui permet à C_2H_2 et C_2H_4 d'être présents à quasiment toutes les longueurs d'onde, mais dans des proportions différentes. Les superpositions de fragments aux différentes masses rendent compliquée la quantification absolue des produits, mais si APSIS était équipé d'un spectroscope infra-rouge par exemple, nous pourrions mesurer des densités précises pour mieux contraindre l'efficacité de production de ces espèces chimiques.

$\frac{I_X}{I_{28}}$	73.6 nm	58.4 nm	104.8 nm
X= 26	1.37×10^{-4} (HCN, C_2H_2, C_2H_4)	1.21×10^{-4} (C_2H_4, C_2H_2)	2.79×10^{-5} (C_2H_4, C_2H_2)
X= 27	1.27×10^{-4} (HCN, C_2H_4)	1.09×10^{-4} (C_2H_4)	2.63×10^{-4} (C_2H_4)

Table 9. Récapitulatif des densités des produits observés sur APSIS à différentes longueurs d'onde ainsi que les espèces suspectées responsables de ces pics.

De manière plus détaillée, à 104.8 nm, la voie de dissociation neutre du méthane permet la création de C_2H_4 par interaction entre les fragments (Figure 43).

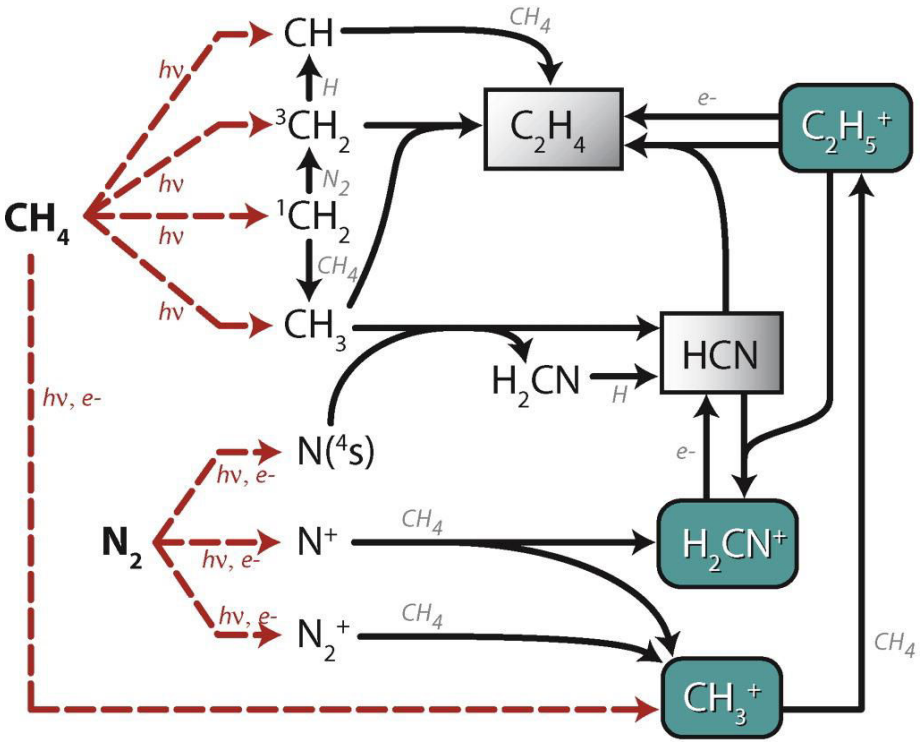

Figure 43. Schéma de formation de HCN et C_2H_4 à partir des photolyses de N_2 et CH_4. (De La Haye et al. 2008)

Les régimes plus énergétiques, à 73.6 nm et 58.4 nm, et à N_2^+ vont ouvrir la voie à une chimie des ions efficace, notamment via la production des ions CH_3^+ et CH_5^+:

$$N_2^+ + CH_4 \rightarrow CH_3^+ + N_2 + H$$

$$\begin{cases} N_2^+ + H_2 \rightarrow N_2H^+ + H \\ N_2H^+ + CH_4 \rightarrow CH_5^+ + N_2 \end{cases}$$

Il s'agit des portes d'entrée pour produire C_2H_4 et HCN (si présence d'azote dissocié pour ce dernier) (Figure 43), en plus des voies neutres ; tandis que C_2H_2 sera synthétisé par photolyse de C_2H_4 (Cravens et al. 2010).

L'importance de N_2 et des réactions ion-neutres sur la chimie globale de la haute atmosphère est alors conséquente : son régime dissociatif, significatif seulement dans une petite gamme de longueurs d'onde ($70 \leq \lambda \leq 100\ nm$), est responsable de la synthèse des nitriles, et plus précisément de HCN qui débouchera sur l'ion $HCNH^+$, majoritaire (50%) et dont les processus de production et/ou de pertes ne sont pas encore totalement connus ; tandis que son régime ionisant (via N_2^+) va, lui, favoriser la consommation de méthane et les voies de formation des hydrocarbures dont la croissance sera efficace, notamment grâce aux ions CH_3+, CH_5^+ et $C_2H_5^+$, les deux derniers faisant aussi partie des ions majoritaires dans la haute atmosphère de Titan.

En conclusion, notre étude a montré ici que la longueur d'onde des photons incidents avait une forte influence sur la présence des produits légers issus de la photolyse de N_2 et CH_4, comme C_2H_2, C_2H_4 ou encore HCN, mais aussi sur leurs densités. Chaque gamme de longueur d'onde est responsable d'un régime photochimique, qui va ouvrir des voies de réaction spécifiques. **A part à 104.8 nm, qui se place dans un régime neutre, en dessous de 100 nm, la chimie est gouvernée par des réactions ions-neutres efficaces et qui vont permettre une croissance moléculaire rapide. Plus particulièrement, l'ion N_2^+, que nous devinons dans APSIS grâce à notre surconsommation de méthane, constitue la clé pour la création des ions majoritaires dans la haute atmosphère de Titan, à savoir CH_5^+, $C_2H_5^+$ et $HCNH^+$.**

Notre dispositif, simplement couplé à un spectromètre de masse neutre, ne permettant ni une quantification absolue, ni la détection des ions, a pourtant fait ses preuves en apportant des éléments de réponse sur les voies de production des C_2, notamment vis-à-vis des longueurs d'onde fournies par notre source VUV de laboratoire. Expérimentalement, nous ne pouvons alors qu'espérer un développement futur d'APSIS avec l'installation d'un piège froid pour voir des produits plus lourds comme sur PAMPRE par exemple ou encore un spectromètre de masse ionique afin de confirmer l'importance de N_2^+.

De plus, en complément des expériences de laboratoire, les simulations numériques peuvent aussi guider notre interprétation des spectres aux différentes longueurs d'onde étudiées en faisant ressortir les voies de réactions les plus plausibles dans chaque cas. En effet, c'est le cas des codes développés par l'équipe de P. Pernot au LCP dont un exemple est fourni dans (Peng et al. 2014). Ils permettent de reproduire la photochimie VUV d'un mélange N_2-CH_4 mais aussi la réponse du spectromètre de masse afin de comparer avec nos résultats sur la plateforme APSIS. La collaboration ayant été mise en place à la fin de ma thèse, nous n'avons pas encore de résultats à présenter sur le sujet, cependant cette piste s'avère très prometteuse pour apporter des éléments de réponse à ces mécanismes photochimiques complexes.

CHAPITRE IV: PHOTOIONISATION VUV DES AEROSOLS

Dans cette nouvelle section, nous allons nous intéresser au devenir des aérosols, après leur formation dans la haute atmosphère. La photochimie à base de carbone et d'azote responsable de leur création, et dont nous avons exploré certains aspects dans les chapitres 1 et 3, constitue une porte d'entrée à des processus chimiques très efficaces qui vont permettre une croissance rapide dès les plus hautes couches de l'atmosphère ($z \approx 1000\ km$). Cette croissance aboutira à un passage de la phase gaz à la phase solide avec synthèse d'aérosols qui précipiteront dans l'atmosphère.

IV.1. Détection et formation des aérosols dans l'ionosphère de Titan

La mission Cassini/Huygens, et son instrument CAPS (Cassini Plasma Spectrometer), ont détecté des ions négatifs lourds ($200 \geq m/z \geq 8000\ Da$) à une altitude de 1000 km, avec un pic à environ $2\ 000\ Da$ (Figure 44), que l'on identifie comme les précurseurs aux aérosols qui se forment par agrégation de PAHs (Poly Aromatic Hydrocarbons) à forte affinité électronique dans une ionosphère à forte densité électronique ($n_e \approx 10^9\ m^{-3}$) (Waite et al. 2007).

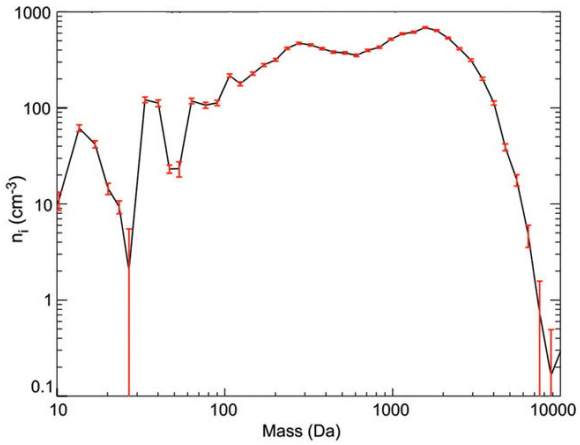

Figure 44. Spectre en masse (m/z) fourni par l'instrument CAPS à bord de Cassini à une altitude de 1000 km. Des ions lourds, jusqu'à 8 000 Da, et de charge négative sont observés. Ces tailles correspondent aux agrégats de PAHs précurseurs des aérosols (Waite et al. 2007).

A partir du moment où les aérosols deviennent chargés, la voie de croissance par coagulation s'amenuise puisque les charges négatives vont se repousser. Ils vont, cependant, attirer les ions positifs présents aux mêmes altitudes, comme le montre l'encadré de la Figure 45 (Lavvas et al. 2013). Ce captage des cations a pour conséquence une croissance à la fois rapide et efficace qui démarre vers 1150 km pour atteindre une masse de 10 000 Da vers 950 km d'altitude (Figure 45).

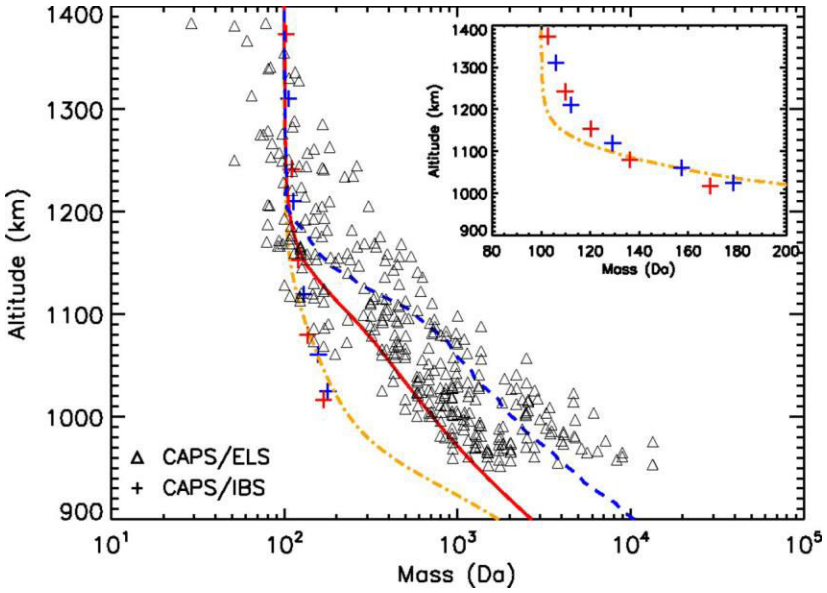

Figure 45. Evolution de la taille des ions négatifs lourds (triangles) en fonction de l'altitude mesurée par l'instrument CAPS/ELS. Les croix dans l'encadré représentent les ions positifs (Lavvas et al. 2013).

Cette croissance ionique par interaction entre les anions lourds et les cations plus légers constitue la voie privilégiée dans la haute atmosphère jusqu'au commencement de la sédimentation responsable des brumes pour des altitudes inférieures à 600 km.

De cette manière, la présence des aérosols et surtout leur développement vers une taille nanométrique est principalement dû à la présence importante d'ions à la fois négatifs et positifs dans les plus hautes couches atmosphériques, possible grâce à l'ionisation des neutres par le rayonnement solaire VUV incident.

Tous ces processus sont responsables de la présence d'aérosols dès les plus hautes couches de l'atmosphère de Titan, dès 1150 km d'altitude environ.

IV.2. Rayonnement VUV et interaction avec la haute atmosphère

2.a. Interaction avec la phase gaz

Le flux solaire VUV à la distance de Titan (10 UA) est illustré sur la Figure 46 et ne dépasse pas $10^7\, ph.s^{-1}.cm^2$, sauf pour la raie du Lyman-α (121.6 nm) qui est cent fois plus intense avec un flux de $10^9\, ph.s^{-1}.cm^2$. Puisque les sections efficaces VUV et les profils de densités des principaux composés (N_2, CH_4, C_2H_2, C_2H_4) sont connus (cf. données INMS du chapitre 3), nous pouvons calculer les absorptions respectives associées en fonction de l'altitude (Figure 47) ainsi que l'absorption totale liée à ces molécules.

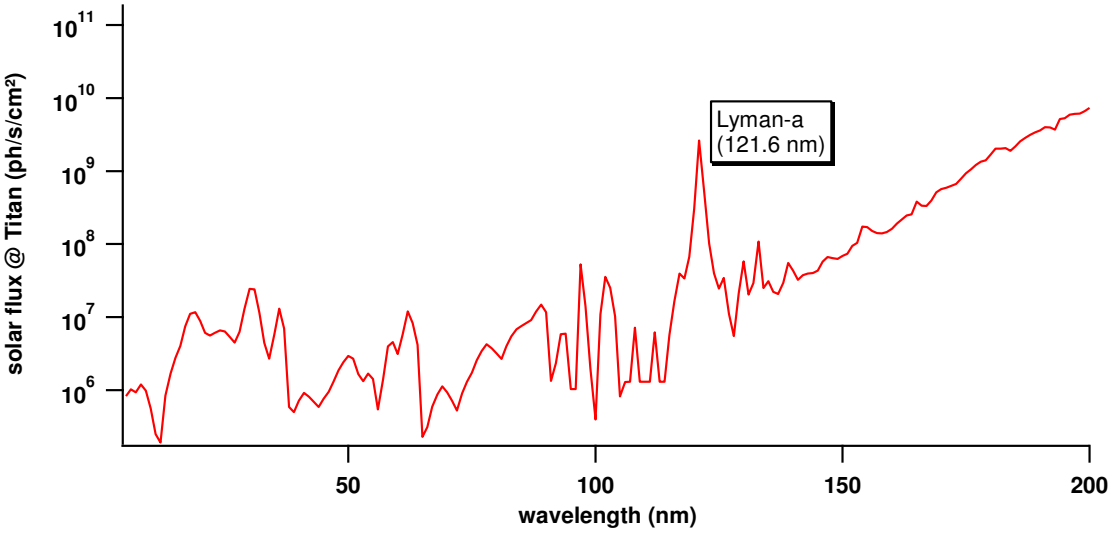

Figure 46. Flux solaire VUV jusqu'à 200 nm à la distance de Titan (10 UA).

Pour cela, nous estimons la profondeur de pénétration de chaque longueur d'onde du spectre solaire VUV dans l'atmosphère de Titan. Cette profondeur correspond à l'altitude à laquelle l'absorption du rayonnement atteint un maximum, en d'autres termes où l'épaisseur optique $\tau(\lambda) = 1$.

Si nous notons I_t l'intensité transmise pour une longueur d'onde à une altitude donnée et I_0 son intensité initiale avant la traversée de l'atmosphère, nous avons :

$$\frac{I_t}{I_0} = e^{-\tau}$$

Ainsi, dire que $\tau(\lambda) = 1$, revient à $\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{e}\ ou \sim 0.37$ soit une transmission de 37%.

Si on ne prend en compte que la phase gaz neutre majoritaire, les radiations VUV pénètrent loin dans l'atmosphère et atteignent des altitudes basses. De cette manière, même si le rayonnement de longueur d'onde inférieure à 100 nm ne dépasse pas les 900 km d'altitude environ, celui entre 100 et 150 nm va pénétrer jusqu'à atteindre les 400 km, et dans les couches inférieures nous trouverons des photons jusqu'à 200 nm (Figure 47).

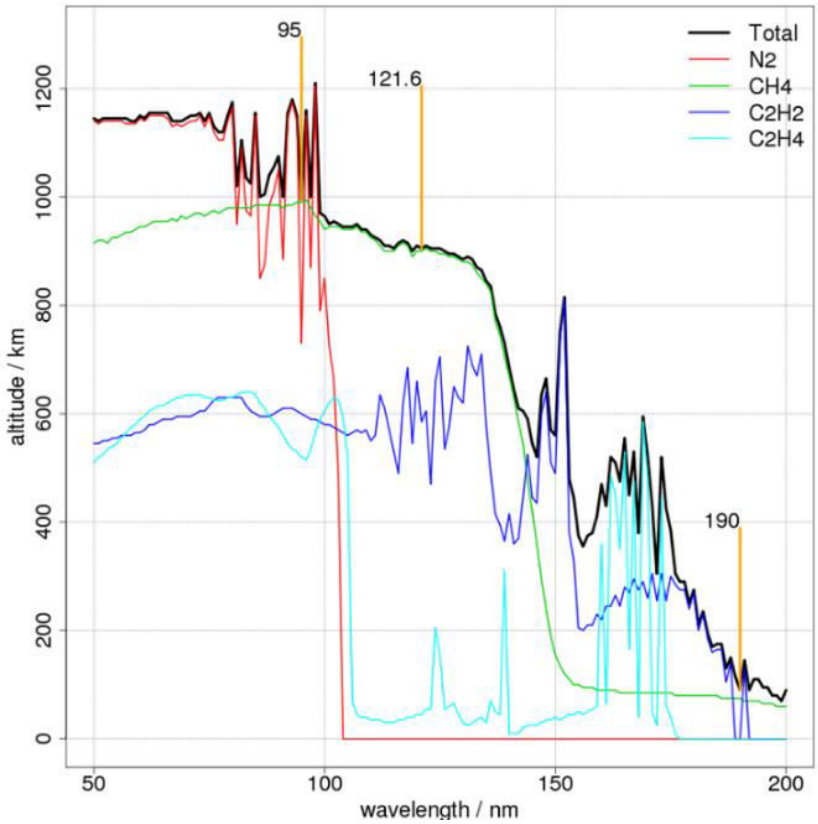

Figure 47. Profils τ(λ)=1 du rayonnement VUV dans la haute atmosphère de Titan pour les composés principaux à savoir N_2, CH_4, C_2H_2 et C_2H_4 à partir de leurs profils de densités respectifs ainsi que leurs sections efficaces d'absorption. La courbe noire représente l'absorption totale.

2.b. Interaction avec les aérosols

Si ce rayonnement VUV n'est pas absorbé par la phase gaz, il demeure alors disponible pour interagir avec le reste de l'environnement. Or comme nous l'avons vu au début de cette section, l'atmosphère est déjà composée d'aérosols à ces altitudes-là, puisqu'ils sont formés depuis 1150 km.

Nous avons donc, d'un côté des aérosols fraichement formés qui précipitent dans l'atmosphère, et de l'autre, du rayonnement VUV non absorbé par la phase gaz pénétrant jusqu'aux plus basses couches atmosphériques pour des longueurs d'onde atteignant 200 nm.

Un jour sur Titan dure environ $1.4 \times 10^6\ s$, période pendant laquelle l'hémisphère faisant face au Soleil est irradié par le flux solaire et plus particulièrement le VUV. Cette durée correspond

aussi au temps de résidence des aérosols dans la thermosphère, c'est-à-dire entre 1000 et 600 km (Lavvas, Sander, et al. 2011).

Il semble alors pertinent d'avancer que ces aérosols continuent d'interagir avec ce rayonnement VUV (<200 nm) durant leur voyage dans cette couche atmosphérique. Ces radiations énergétiques peuvent par exemple initier une photochimie de surface ou de volume qui modifiera leurs propriétés chimiques ou optiques par exemple. A date, aucune étude ne s'est encore intéressée au « vieillissement » chimique des aérosols dû au rayonnement VUV et ce ne sera pas non plus l'objet de notre étude. L'évolution des propriétés optiques sera, elle, explorée dans le Chapitre 5.

Ici, nous allons plutôt nous pencher sur les aspects photophysiques en étudiant la photoionisation VUV des aérosols. Il s'agira alors de déterminer, de manière générale, si elle est efficace dans l'atmosphère de Titan et quel impact cette photoionisation peut avoir sur son environnement notamment vis-à-vis du bilan de charge. C'est pourquoi nous allons mesurer pour la première fois expérimentalement l'énergie minimale nécessaire pour extraire des photoélectrons (seuil d'ionisation) des aérosols ainsi que leurs sections efficaces d'ionisation dans le VUV, données manquantes dans les modèles actuels comme nous le verrons plus tard dans la discussion. Ensuite, nous nous focaliserons sur les conséquences de cette photo-ionisation sur l'environnement en étudiant les photoélectrons résultants via leur distribution en énergie. Ce paramètre est crucial pour déterminer s'ils peuvent constituer une source d'énergie secondaire dans l'atmosphère et interagir avec les espèces chimiques présentes via attachement électronique sur des neutres, recombinaisons électroniques avec des cations etc…

IV.3. Methode

3.a. Production d'analogues aux aérosols

Nous allons travailler ici avec des analogues d'aérosols présents dans l'atmosphère de Titan. Ces « tholins », sont produits grâce à la plateforme expérimentale PAMPRE, déjà présentée précédemment (Chapitre 1 et (Szopa et al. 2006)).

Le plasma radio-fréquence de PAMPRE se range dans la classe des plasmas poudreux, car il permet une conversion efficace de la phase gaz initiale N_2-CH_4 vers la phase solide avec synthèse des tholins en suspension dans le plasma.

(Sciamma-O'Brien et al. 2010) ont montré que, pour une pression dans le réacteur proche de 1 mbar, le taux de production des poudres devenait optimal dans le plasma pour une concentration

initiale en méthane d'environ 5 % (Figure 48), c'est pourquoi nous choisissons ce pourcentage pour le mélange réactif afin d'obtenir le plus de tholins possible.

Les tholins que nous allons utiliser proviennent donc d'un plasma $95\% \, N_2 + 5\% \, CH_4$ fonctionnant à une puissance de 30 W. Au bout de 8 heures, le système a atteint un état stationnaire et nous pouvons alors récolter les tholins synthétisés.

La Figure 49 présente une photographie des grains prise au microscope électronique à balayage sur laquelle nous remarquons leur forme sphérique, qui sera utile pour la suite.

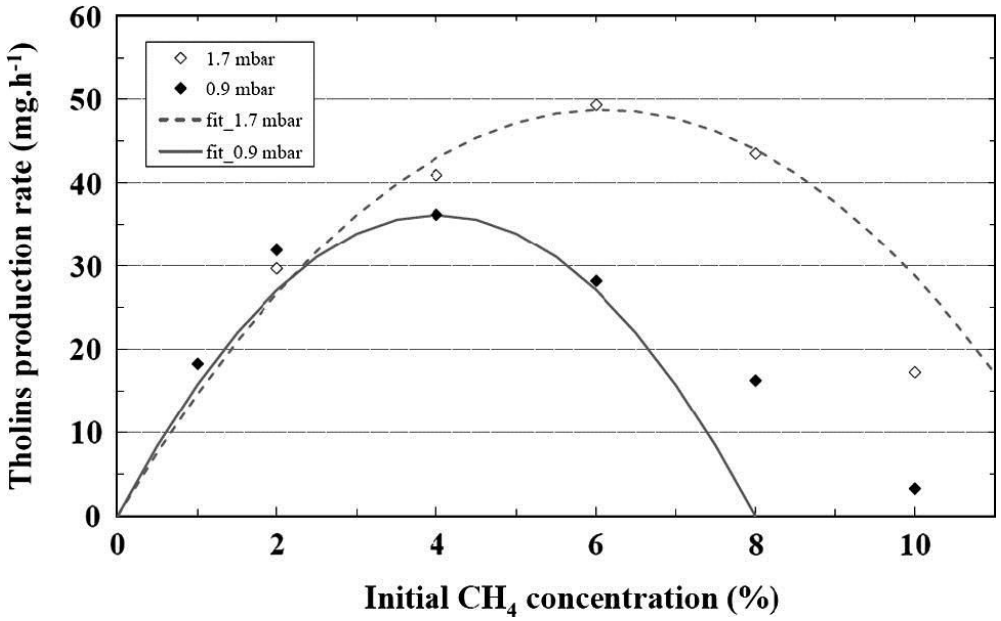

Figure 48. Taux de production des tholins dans PAMPRE en fonction de la concentration initiale en méthane dans le mélange réactif du plasma. Les mesures et les fits ont été fait à deux pressions 0.9 mbar et 1.7 mbar et présentent le même comportement parabolique.

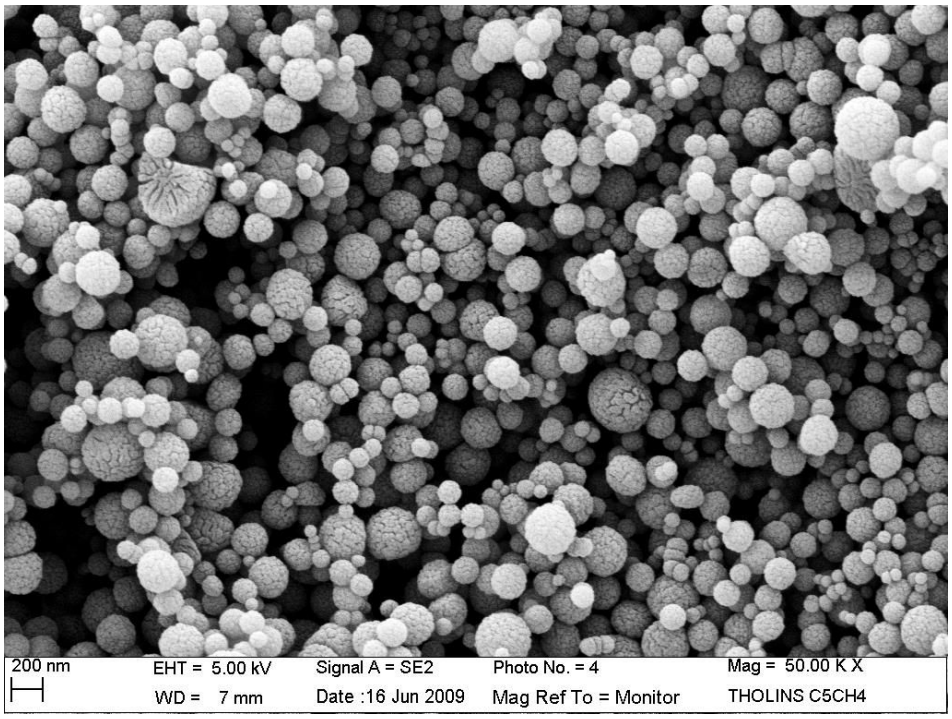

Figure 49. Photographie des tholins de PAMPRE à 5% de méthane prise au microscope électronique à balayage (communication personnelle d'E. Hadamcik).

De plus, des études ont été réalisées dans le but de déterminer si ces tholins constituaient de bons analogues aux aérosols présents dans l'atmosphère de Titan. Concrètement, il s'agit d'effectuer différentes mesures en laboratoire que l'on compare aux données de la mission Cassini-Huygens.

(Coll et al. 2013) se sont employés à comparer les données de l'instrument Huygens-ACP (Aerosol Collector Pyrolyser) aux résultats d'analyses effectuées sur des analogues issus de différentes expériences de plasma « type Titan ».

Plus particulièrement, ils ont trouvé que les plasmas dits « froids » comme celui produit sur PAMPRE (i.e les ions et les neutres restent à température ambiante, pour un faible degré d'ionisation) reproduisent le mieux la composition des tholins mesurée par ACP notamment en termes de quantités de volatils NH_3 et HCN.

De plus, (Gautier et al. 2012) se sont penchés sur les signatures des analogues de PAMPRE dans les moyen et lointain IR pour les comparer avec les données des instruments CIRS et VIMS à bord de Cassini. De manière générale, les spectres concordent notamment pour la bande à 2900 cm^{-1} (3.4 µm) qui avait été observée dans l'atmosphère de Titan et qui peut donc être attribuée à l'absorption par les aérosols.

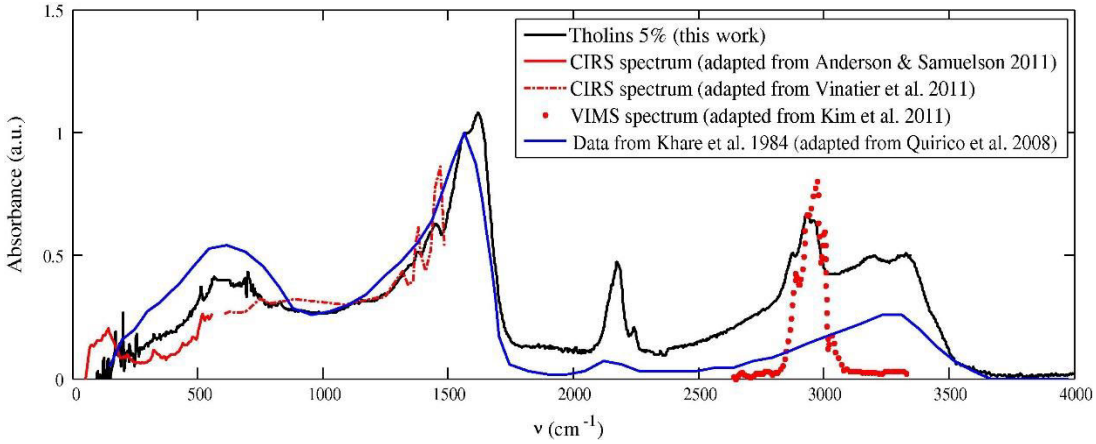

Figure 50. Spectre d'absorption des tholins dans l'infra-rouge lointain et moyen provenant de (Gautier et al. 2012). La courbe noire représente la signature des tholins à 5% de PAMPRE, la courbe bleue provient des données de (Khare et al. 1984), les données de Cassini-CIRS de (Anderson & Samuelson 2011) et (Vinatier et al. 2012) ainsi que celles de Cassini-VIMS (Kim et al. 2011) sont représentées avec les lignes rouges (pleines et pointillées).

Les autres bandes identifiées dans les aérosols mais aussi dans les analogues correspondent à des modes de « stretching » de liaisons n-CH_2 (vers 2930 cm^{-1} par exemple) ou encore à des modes de « bending » (vers 1450 cm^{-1}).

Enfin des analyses Raman UV sur les analogues ont aussi mis en évidence des bandes C-N non saturées et de la triazine C_3N_3 (Quirico et al. 2008).

Nous allons donc considérer ici les poudres produites par PAMPRE comme des analogues satisfaisants des aérosols présents dans la haute atmosphère de Titan.

3.b. Mesure de la distribution en taille par SMPS et imagerie MEB

Un des paramètres clé dont nous aurons besoin pour nos analyses photophysiques ultérieures est la distribution en taille des tholins de PAMPRE.

Une première étude a été réalisé dans (Hadamcik et al. 2009) pour déterminer la morphologie et la taille de ces grains dans diverses conditions de plasma (concentration en méthane, flux de gaz, puissance et durée de la décharge) à partir d'images prises au microscope électronique à balayage (MEB). Pour les tholins utilisés ici, synthétisés dans un plasma à 5% de méthane à 55 sccm et 30 W, la distribution en taille, gaussienne, présente un maximum à 300 nm.

En parallèle, nous avons effectué des mesures avec un SMPS pour Size Mobility Particle Analyzer avec le modèle TSI 3080L/3775 disponible sur la ligne DESIRS au synchrotron SOLEIL. Il s'agit de mélanger les tholins dans un solvant (de l'eau ici) puis d'injecter la solution ainsi produite dans un atomiseur couplé à un dryer (colonnes en gel de silice). Les nanoparticules polydispersées sont alors envoyées vers un milieu radioactif afin d'être chargées. La séparation en taille s'effectue dans un DMA (Differential Mobility Analyzer) c'est-à-dire une cavité cylindrique renfermant une électrode centrale. Différentes tensions sont nécessaires pour transporter les nanoparticules de tailles, et donc de mobilités, différentes vers la fente de sortie, et en balayant cette gamme de tension nous aurons accès à la distribution en taille (Figure 51).

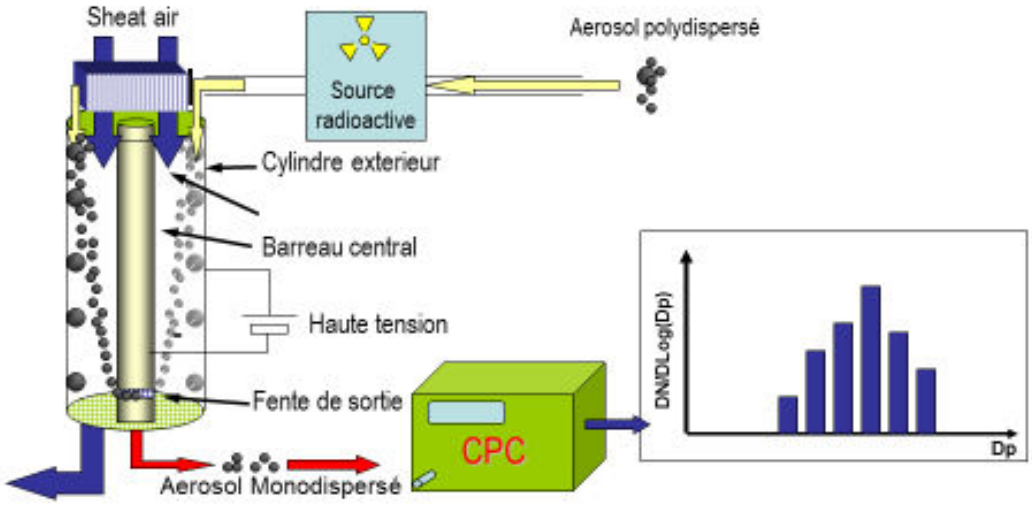

Figure 51. Schéma de fonctionnement d'un SMPS : le DMA (analyse de la mobilité) couplé au CPC (compteur de nanoparticules) pour obtenir la distribution en taille.

Le compteur de particules (CPC) en sortie peut alors compter la densité de nanoparticules ayant la même mobilité (monodispersé).

Par mesure avec le SMPS, nous obtenons une distribution bi-modale, visible sur la Figure 52, avec un premier pic, très important, centrée à 60 nm et un second à 350 nm, ce qui diffère de la distribution unimodale centrée à 300 nm obtenue par imagerie MEB.

Pour expliquer ces différences sur un même matériau, rappelons qu'en sortie du dryer, les nanoparticules rencontrent un « impacteur » qui s'assure de la taille maximale des particules entrant dans le SMPS en les fragmentant. Si cette fragmentation est trop efficace, le pic à 60 nm peut alors être un artefact de mesure produit par cet impacteur.

De plus, la mise en solution des tholins dans un solvant pour leur injection par l'atomiseur peut aussi jouer un rôle, chimique ou mécanique.

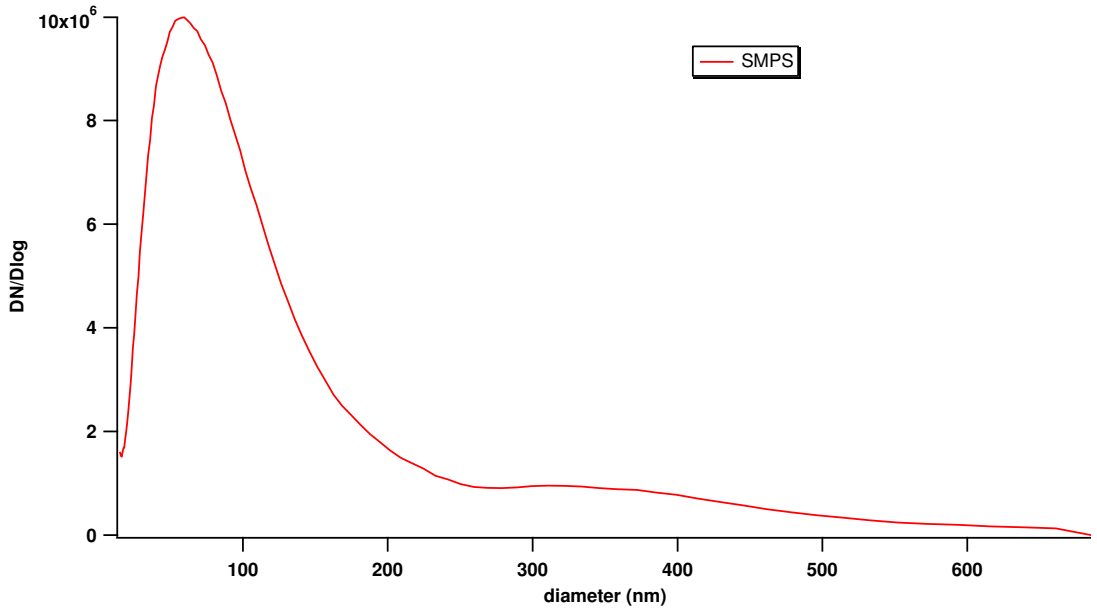

Figure 52. Distribution en taille des tholins obtenue par la méthode SMPS.

En effet, pour maintenir l'homogénéité de la solution, un agitateur est introduit dans le récipient contenant ladite solution ; celui-ci peut tout à fait exercer une action mécanique sur les grains en suspension et réduire leur taille. Aussi l'eau peut induire des réactions de surface avec les tholins qui peuvent aussi avoir une influence. C'est pourquoi nous avons essayé d'autres solvants, à savoir le méthanol et l'acétonitrile (Figure 53).

On remarque que ces derniers semblent mieux transporter nos nanoparticules de tholins que l'eau puisque leurs concentrations sont plus importantes. Le premier pic en taille se trouve aussi décalé selon le solvant : s'il était de 60 nm pour l'eau, il est de 76 nm pour le méthanol et 55 nm pour l'acétonitrile. Le solvant peut ainsi avoir une légère influence sur la distribution en taille. Cependant, des trois solvants, l'eau est, d'une part, celui qui présente le seuil d'ionisation le plus haut (12.6 eV contre 10.84 eV pour le méthanol et 12.2 eV pour l'acétonitrile) ce qui permettra une photoionisation faiblement contaminée dans une large gamme d'énergie (jusqu'à 12.6 eV en l'occurrence) et, d'autre part, c'est aussi celui qui s'évapore le moins, ce qui est idéal pour garder une concentration stable en aérosols pendant l'expérience. C'est pourquoi nous préférons utiliser l'eau comme solvant.

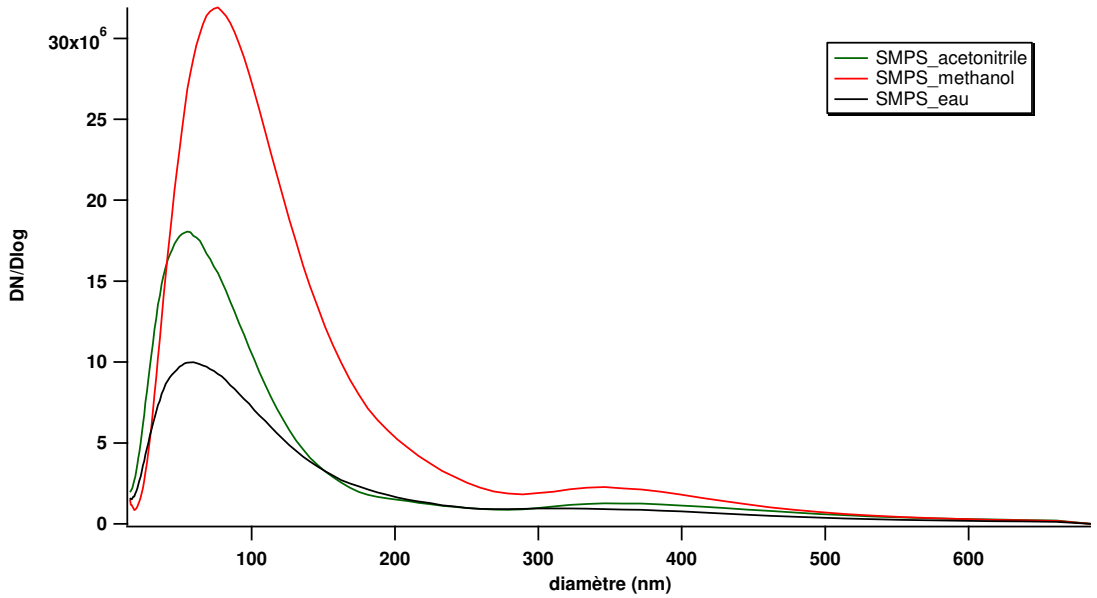

Figure 53. Distributions en taille des tholins à 5% de méthane obtenues par SMPS avec différents solvants pour la mise en solution initiale : l'eau (courbe noire), le méthanol (rouge) et l'acétonitrile (vert).

3.c. Le synchrotron comme source de lumière VUV

Maintenant que nous avons une production fiable de nanoparticules semblables aux aérosols en suspension dans l'atmosphère de Titan, il nous faut trouver une source de lumière VUV pour les ioniser.

Comme déjà discuté avec la ligne DISCO dans l'introduction, la lumière synchrotron offre des avantages multiples comme un flux de photons important et une accordabilité naturelle sur une large gamme spectrale.

Toujours à SOLEIL, nous avons réalisé nos expériences de photoionisation des tholins sur l'autre ligne VUV du synchrotron, nommée DESIRS pour Dichroïsme Et Spectroscopie par Interaction avec le Rayonnement Synchrotron.

i. La ligne DESIRS

Contrairement à DISCO (ligne à aimant de courbure), DESIRS est une ligne à onduleur qui délivre des photons de haute brillance dans une gamme d'énergie allant de 4 à 40 eV ou 30 à 300 nm (Figure 54). Elle est équipée d'un monochromateur possédant quatre réseaux optiques (Nahon et al. 2012) : deux sont à haute résolution (2400 et 4300 traits/mm) tandis que les deux autres sont à basse résolution (200 et 400 traits/mm). Cette configuration permet d'obtenir un flux de photon moyen compris entre 10^{12} et $10^{13}\, ph.s^{-1}$ pour une bande passante

$\Delta\lambda/\lambda$ ~0.1 %. De fait, le compromis $flux/résolution$ est ajustable par le choix du réseau et l'ouverture des fentes.

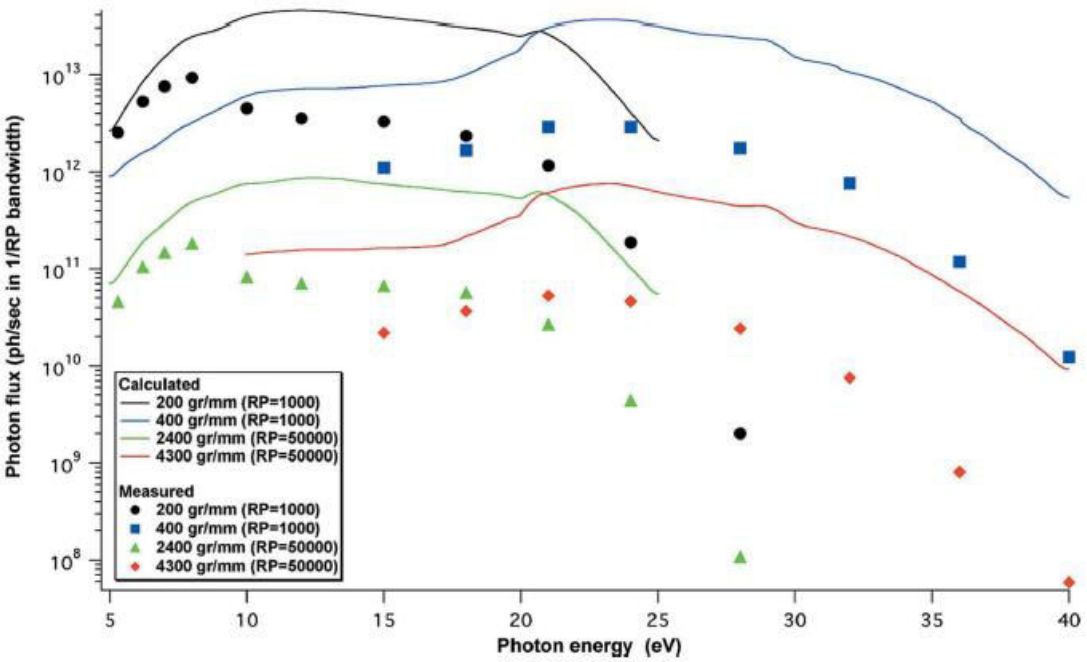

Figure 54. Flux de photons délivré par la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL en polarisation linéaire verticale et en fonction de l'énergie des photons. Les symboles (points, carrés, triangles, losanges) correspondent au flux mesuré par une photodiode AXUV 100 (comme pour le monochromateur VUV du Chapitre 1) ; tandis que les lignes pleines représentent les simulations optiques. Tiré de (Nahon et al. 2012).

L'onduleur HU640 (OPHELIE 2) constitue la source de rayonnement synchrotron en amont de la ligne DESIRS. Même en dessous de 5 eV il offre une brillance élevée, mais il se démarque surtout par sa capacité à produire une polarisation ajustable de manière simple et efficace pour l'utilisateur. Concrètement, il s'agit d'un onduleur électromagnétique possédant trois jeux de bobines pouvant générer un champ magnétique vertical B_z (bobines rouges et bleues sur la Figure 55) et horizontal B_x (bobines vertes).

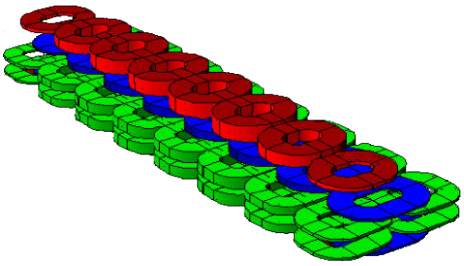

Figure 55. Schéma de l'onduleur OPHELIE 2 illustrant les trois jeux de bobines rouges, bleues et vertes

En choisissant trois courants différents pour les bobines, nous pouvons faire varier les termes B_x, B_z ainsi que le déphasage longitudinal Φ entre la composante verticale et horizontale ($-180° \leq \Phi \leq 180°$). Cela permet de produire un rayonnement avec une polarisation elliptique totalement ajustable au niveau de l'onduleur, qui deviendra circulaire au niveau de l'échantillon après réflexion sur les différents miroirs de la ligne. La calibration de la polarisation initiale a été menée grâce à un polarimètre VUV dédié situé juste en amont de SAPHIRS. De cette manière, la ligne DESIRS permet de choisir entre une polarisation linéaire (verticale ou horizontale) ou circulaire.

Après réflexion sur les miroirs, le rayonnement traverse un filtre à gaz qui permet de s'affranchir (par absorption selon la loi de Beer-Lambert) de la contribution des harmoniques supérieures de l'onduleur qui peuvent être transmises via les ordres supérieures des réseaux. Il s'agit de remplir une cellule avec un gaz rare (Ne, Ar, Xe ou Kr) jusqu'à une pression de 0.5 mbar et sur une longueur de 15 cm pour produire un rayonnement sans harmonique jusqu'à 21 eV.

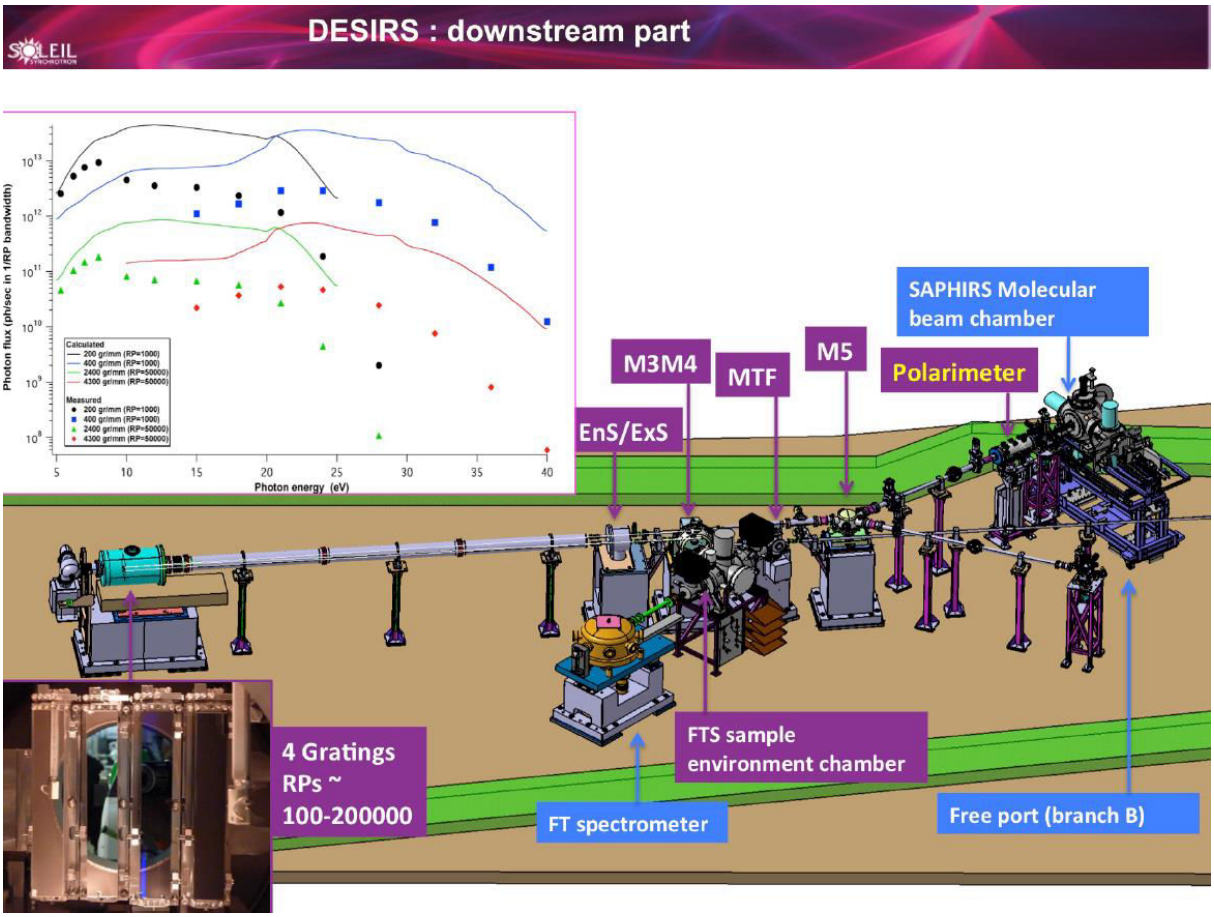

Figure 56. Aval de la ligne DESIRS avec les quatre réseaux (zoom en bas à gauche), les différents miroirs et la branche SAPHIRS.

ii. La branche SAPHIRS

Sur la branche A du monochromateur de DESIRS est installée de manière permanente l'enceinte expérimentale SAPHIRS pour Spectroscopie d'Agrégats PHotoionisés par le Rayonnement Synchrotron (Figure 56). Il s'agit d'une enceinte à jet moléculaire polyvalente (Tang et al. 2015) qui permet notamment d'injecter des nanoparticules libres, via une lentille aérodynamique, dans une chambre d'ionisation sous vide pour les croiser avec le faisceau synchrotron VUV incident (Figure 58).

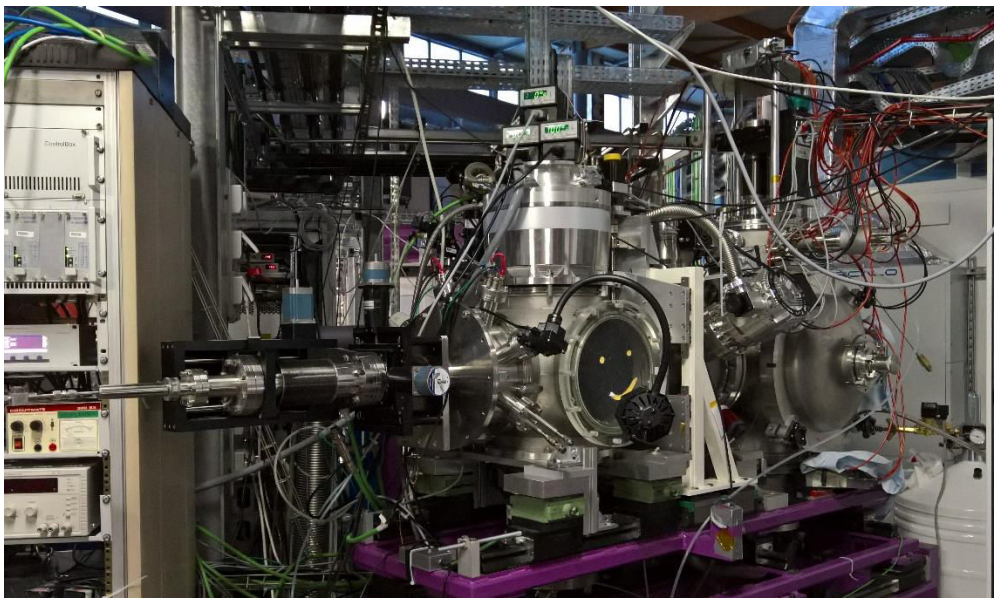

Figure 57. L'enceinte expérimentale SAPHIRS sur la branche A de DESIRS. A gauche se trouve la lentille aérodynamique d'injection de l'échantillon. A droite se trouvent les chambres d'expansion et d'ionisation. Le faisceau synchrotron arrive par derrière.

iii. Injection de nanoparticules par lentille aérodynamique

Pour produire des nanoparticules libres, une solution $\{tholins + eau\}$ à $1\ g.L^{-1}$ est nébulisée en passant par un atomiseur (TSI modèle 3076) puis un dryer (TSI modèle 3062) pour enfin arriver dans la lentille aérodynamique avec de l'azote comme gaz porteur à une pression de 2 bar. La lentille, en acier inoxydable et d'un diamètre interne de 17 mm, est composée de huit orifices dont la taille commence à 4 mm en entrée pour décroitre petit à petit jusqu'à 3 mm en sortie (Gaie-Levrel et al. 2011). La pression dans la chambre d'expansion, où se situe la lentille (Figure 58) est d'environ $10^{-3} mbar$, et reste constante grâce à deux pompes turbomoléculaires (2500 l/s de pompage en tout)

L'orifice d'entrée de 180 µm de diamètre interne permet d'assurer un flux fixe de $0.19\ L.min^{-1}$ dans le système.

De cette manière, les nanoparticules restent concentrées sur un axe central avant de passer par l'embout final qui permet l'accélération vers la chambre d'ionisation sous vide. Un logiciel de simulation a permis l'optimisation du dispositif afin d'obtenir une transmission de 100% pour des nanoparticules dont le diamètre est compris entre 100 nm et 1.5 µm, et supérieure à 90% pour des diamètres plus grands que 50 nm. Le diamètre du faisceau de nanoparticules a été déterminé expérimentalement par mesure de diffusion de la lumière grâce à un laser continu à 532 nm : 10 cm après la dernière lentille, il est estimé à 420 µm.

La chambre d'ionisation est séparée de la chambre d'expansion par un double skimmer d'1 mm et 2 mm de diamètre respectivement et qui supprime la phase gaz pour ne transmettre que les nanoparticules. Ce système repose sur un translateur XYZ de précision 10 µm afin de d'optimiser l'alignement et ainsi le signal électronique.

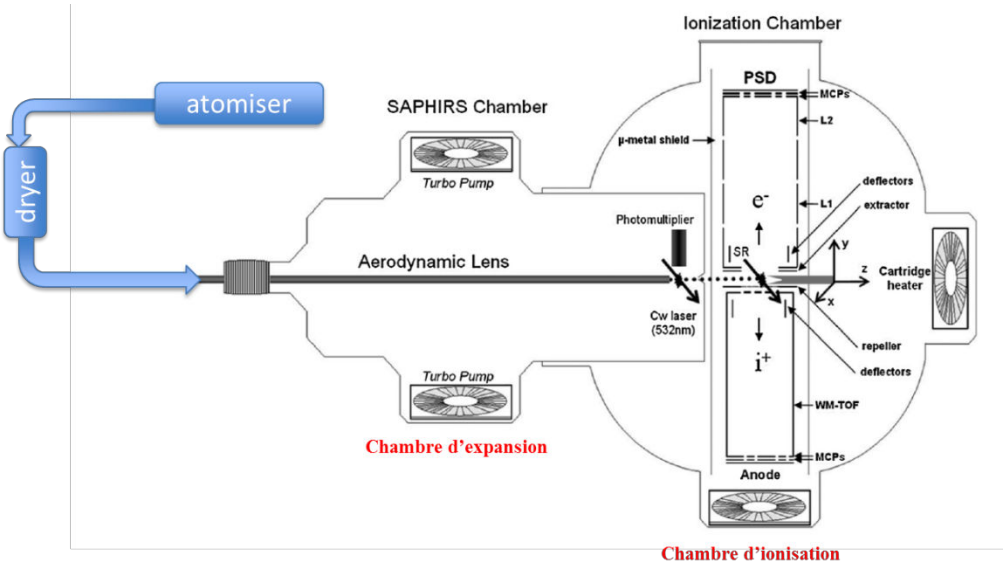

Figure 58. Schéma du dispositif d'ionisation des nanoparticules sur la plateforme SAPHIRS de la ligne DESIRS. La lentille aérodynamique permet l'injection de nanoparticules libres dans la chambre d'ionisation sous vide où arrive de façon perpendiculaire le rayonnement synchrotron VUV. Les électrons et/ou les ions ainsi crées sont séparés par un champ électrique constant pour atteindre les détecteurs sensibles en position. Tiré de (Gaie-Levrel et al. 2011).

L'interaction avec le rayonnement VUV a lieu dans la chambre d'ionisation dont l'axe se situe à 8 cm de l'extrémité du dernier skimmer. La pression interne dans la chambre atteint $10^{-7}\ mbar$ lors de l'injection de nanoparticules, avec l'aide d'une pompe turbomoléculaire $1000\ l.s^{-1}$

3.d. Détection par Velocity Map Imager (VMI)

La méthode de détection utilisée ici consiste à projeter une sphère (3D) de particules chargées (les photoélectrons) sur un détecteur en position 2D couplée à un Velocity Map Imager (VMI), dont la technique a été introduite par (Eppink & Parker 1997).

Avec cette méthode, une série d'électrodes forment une lentille électrostatique qui sert à focaliser le faisceau de photoélectrons vers le détecteur. **Ici, le point d'impact des particules chargées sur le détecteur en position ne dépend pas de leur position initiale mais de leur quantité de mouvement initiale.** En d'autres termes, deux électrons n'ayant pas la même position initiale mais bien la même quantité de mouvement auront la même position finale sur le détecteur.

Le spectromètre DELICIOUS III, au centre duquel se produit la photo ionisation (en général sur des molécules en phase gaz), reprend ce principe pour la détection de photoélectrons. Il est décrit en détails dans (Garcia et al. 2013). Il permet notamment la détection, en coïncidence, des photo-électrons et photo-ions ainsi crées : les deux espèces sont accélérées dans deux directions différentes en fonction de leurs charges respectives, pour être ensuite analysées par un Velocity Map Imager (VMI) côté électrons couplé à un imageur 3D Wiley-McLaren modifié à temps de vol (WM-TOF) côté ions.

L'enregistrement en coïncidence d'un photo-ion et de l'électron associé est le principe de la méthode PEPICO (PhotoElectron PhotoIon COincidence) que nous n'utiliserons pas dans son intégralité ici. En effet, seule la signature des photo-électrons nous intéresse dans notre étude, puisque nous ne pouvons pas détecter les ions correspondants pour les nanoparticules du fait de leur m/z élevé qui échappe à la détection (de part leur masse, les ions sont trop lents, le TOF est trop long et la trajectoire parabolique associée fait échapper l'impact sur le détecteur).

Cependant, côté électrons, le système VMI couplé à un détecteur en position, offre la possibilité de mesurer simultanément les paramètres énergétiques et angulaires pour une spectroscopie de photoélectrons (PES) multiplexe complète.

Concrètement, la PES donne non seulement accès au seuil d'ionisation des nanoparticules étudiées, mais aussi à la distribution d'énergie cinétique des photoélectrons extraits avec une résolution de 3% (pour notre VMI) jusqu'à 20 eV.

On notera qu'avec le principe du VMI, il s'agit donc de collecter la projection de la distribution en vitesse des électrons, qui est, elle, véritablement en 3D, sur le détecteur en position 2D (Figure 59).

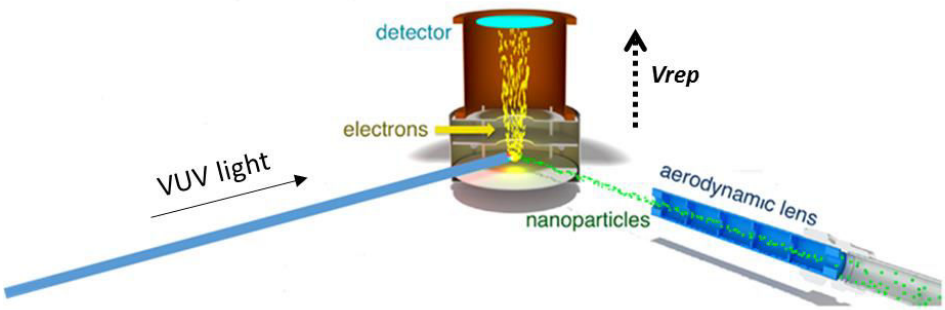

Figure 59. Schéma de la chambre d'ionisation, adapté de (Ellis et al. 2016), où le faisceau synchrotron VUV croise les nanoparticules en sortie de la lentille aérodynamique. Les photo-électrons produits sont alors accélérés vers le détecteur de position 2D couplé au VMI.

La position de l'impact de chaque électron sur le détecteur dépend alors uniquement de sa vitesse, et donc de son énergie cinétique. Nous n'avons donc, au finale, pas d'information sur la position exacte d'émission du photoélectron dans la nanoparticule photoionisée.

Finalement, nous obtenons une image sous forme de nuage de points où chaque impact est cartographié (exemple sur la Figure 60 (en haut, à gauche)).

Enfin, chaque expérience s'accompagne d'un « blanc », c'est-à-dire d'une irradiation du solvant seul, avec strictement les mêmes conditions, afin de quantifier, mais surtout de soustraire, sa contribution résiduelle. De plus, même si la chambre d'ionisation est pompée efficacement, des traces de signaux provenant des gaz résiduels peuvent se retrouver sur les données finales. Le blanc permet de les prendre compte et de s'en affranchir pour ne garder que la signature du système étudié.

Les électrons peu énergétiques et lents se retrouvent au centre de l'image tandis que les électrons à forte énergie cinétique sont plus éloignés du centre (Figure 60) selon la loi :

$$R = C \times \sqrt{\frac{E_c}{|q| \times V_{rep}}}$$

Où R correspond au rayon sur l'image finale, C un coefficient caractéristique de la géométrie du système $(C = 48.6)$, E_c l'énergie cinétique des électrons, $|q|$ la charge de l'électron et enfin V_{rep} la tension de l'électrode « repeller » qui accélère les électrons jusqu'au détecteur (Garcia et al. 2009).

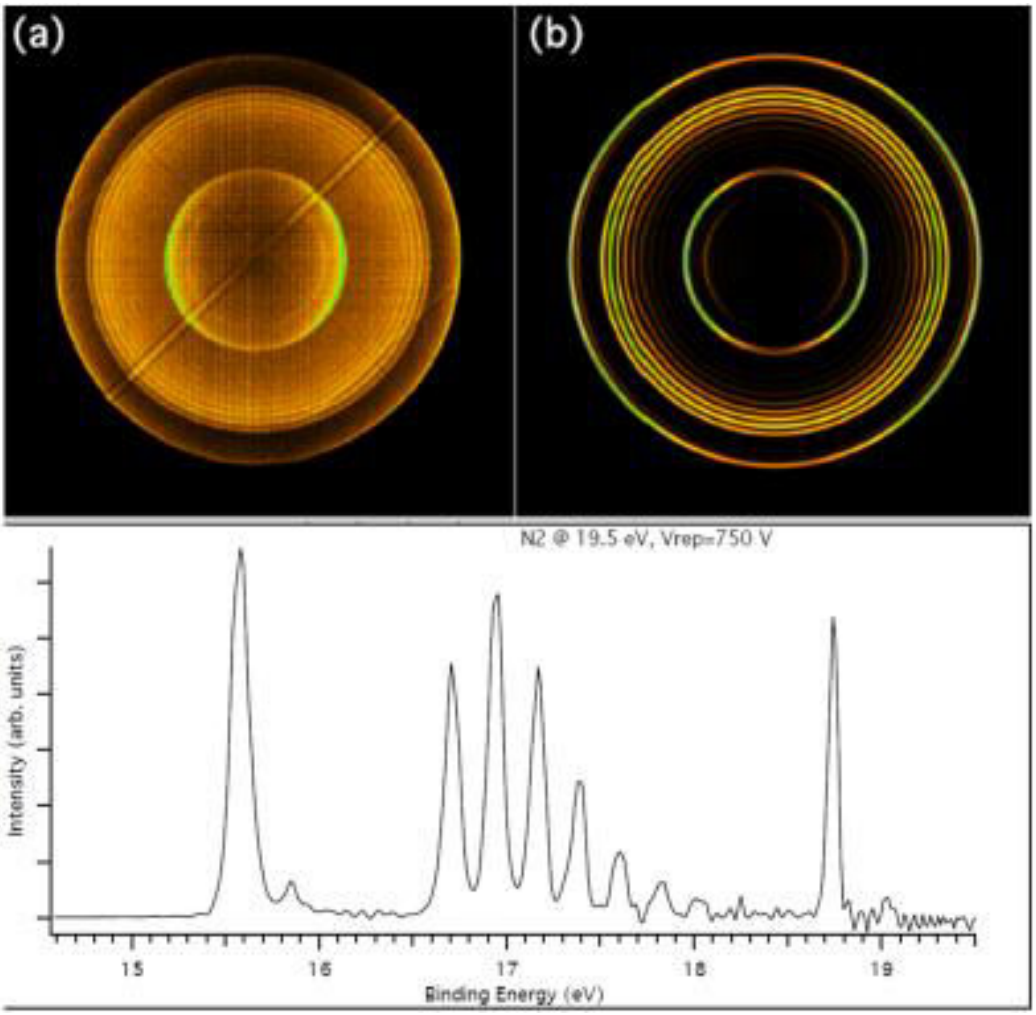

Figure 60. Image brute (haut, gauche) et inversée par transformée d'Abel (pBasex) (haut, droite) de la photoionisation de N_2 à 19.5 eV. Chaque impact des photo-électrons sur le détecteur dépend de leur énergie cinétique. Il s'agit d'une projection en 2D d'une sphère d'émission en 3D. La polarisation est linéaire horizontale dans le plan du détecteur ce qui permet d'inverser les images (symétrie cylindrique autour du vecteur polarisation). En bas : PES de N_2 obtenu par intégration angulaire de l'image inversée.

Le rayon maximal de l'image devient ainsi inversement proportionnel à la racine de la tension « repeller » : une tension trop faible ne permettra pas à 100% des électrons d'être détectés (point crucial pour la mise en œuvre de la méthode VMI). En pratique, nous ajustons la tension V_{rep} pour que le rayon maximal sur l'image (qui correspond aux électrons les plus rapides) corresponde environ à 3/4 du diamètre du détecteur en position.

3.e. L'énergie cinétique des photoélectrons

L'énergie cinétique correspond au surplus d'énergie transmis à l'électron par rapport à l'énergie nécessaire pour l'extraire appelée énergie ou seuil d'ionisation (pour une orbitale électronique donnée). Ainsi, si nous posons le bilan d'énergie du système, nous trouvons :

$$h\nu = E_i + E_C$$

Avec $h\nu$ l'énergie incidente transmise par les photons VUV, E_i l'énergie d'ionisation et enfin E_C l'énergie cinétique.

L'énergie des photons représente le paramètre d'entrée, que nous contrôlons et choisissons, et l'énergie cinétique constitue l'information à laquelle nous avons accès par analyse de la distribution radiale des images. Nous pouvons donc établir la distribution en énergie cinétique directement à partir de l'image brute corrigée du blanc. Pour cela, nous utilisons la transformation d'Abel inverse avec l'algorithme $pBASEX$ décrit en détails dans (Garcia et al. 2004) qui donne une coupe 2D de la sphère d'expansion 3D originale de particules chargée à partir de leur projection 2D dans le plan du détecteur de position. L'inversion est ici possible puisqu'il existe un axe de symétrie dans le plan du détecteur de position, qui correspond à l'axe de révolution pour la distribution en 3D.

Si nous lui donnons en entrée l'énergie des photons, la tension du repeller et la constante C, $pBasex$ traduit les distributions radiales en distributions d'énergie cinétique. L'algorithme détermine notamment l'énergie cinétique maximale du système via le rayon maximal sur le détecteur. L'écart entre ce maximum et l'énergie des photons représente le seuil d'ionisation. Il scanne ensuite les rayons plus petits (donc les énergies cinétiques plus petites) avec un pas donné et en comptant à chaque fois le nombre d'électrons associés (Figure 60).

IV.4. Les conditions expérimentales

Pour nos expériences, nous avons testé différentes énergies de photons pour ioniser les tholins produits sur PAMPRE à partir d'un plasma de 95% de N_2 et 5% de CH_4.

Puisque, a priori, nous ne connaissons pas leur seuil d'ionisation, nous choisissons de commencer par une énergie importante pour être sûrs d'obtenir du signal en sortie. C'est pourquoi nous débutons à 9 eV (137.8 nm).

Pour chaque énergie choisie, il faudra à chaque fois bien ajuster la tension du repeller pour avoir la certitude de collecter tous les électrons quelle que soit leur énergie cinétique.

Voici une synthèse des conditions expérimentales des quatre expériences que nous allons étudier ici :

Energie (eV)	$V_{repeller}$ (V)	Polarisation
9	-1000	Circulaire
9.5	-1100	Circulaire
10.2	-1200	Circulaire
11	-1400	Circulaire

Table 10. Récapitulatif des conditions utilisées sur SAPHIRS pour les quatre expériences étudiées dans ce chapitre.

Il s'agit donc de commencer à 9 eV et d'augmenter petit à petit les valeurs pour voir apparaitre des tendances. Nous ferons un saut par 10.2 eV (121.6 nm) car cela correspond à une raie d'émission de l'hydrogène Lyman-α dont est principalement composé le spectre solaire. Dans l'UV, elle est 100 fois plus lumineuse que les autres longueurs d'onde (Figure 46), elle donc susceptible d'avoir un impact majeur sur la photodynamique des atmosphères planétaires et devient donc indispensable à notre étude.

De plus, nous n'utiliserons que des polarisations circulaires pour s'assurer d'avoir les bonnes propriétés de symétrie lors du traitement des données par inversion. En effet, dans notre cas, l'axe de quantification de l'interaction rayonnement-matière correspond à l'axe de propagation des photons qui est aussi l'axe de révolution des images (à cause du phénomène de « shadowing » qui brise la symétrie avant/arrière, cf. chapitre 5). Cet axe est bien dans le plan du détecteur de position. (NB : cette configuration, qui est rendue possible grâce à la polarisation circulaire, n'est disponible que sur la ligne DESIRS)

Ici le solvant utilisé est l'eau. Son seuil d'ionisation étant à 12.6 eV, sa contribution reste négligeable pour des énergies inférieures, ce qui est le cas ici, mais peut devenir majoritaire au-dessus.

IV.5. Résultats

Voici les images corrigées obtenues pour nos expériences aux différentes énergies : Il s'agit des données obtenues lors de notre campagne de juin 2016, la cinquième depuis le début de ma thèse et celle qui a le mieux fonctionné à ce jour, avec le meilleur rapport signal/bruit. Les points expérimentaux les plus difficiles que nous avons amélioré à chaque étape sont : éviter que le nébuliser et/ou la lentille aérodynamique ne soient bouchés par les nanoparticules ; optimiser l'alignement entre le faisceau de nanoparticules, les skimmers et le faisceau VUV.

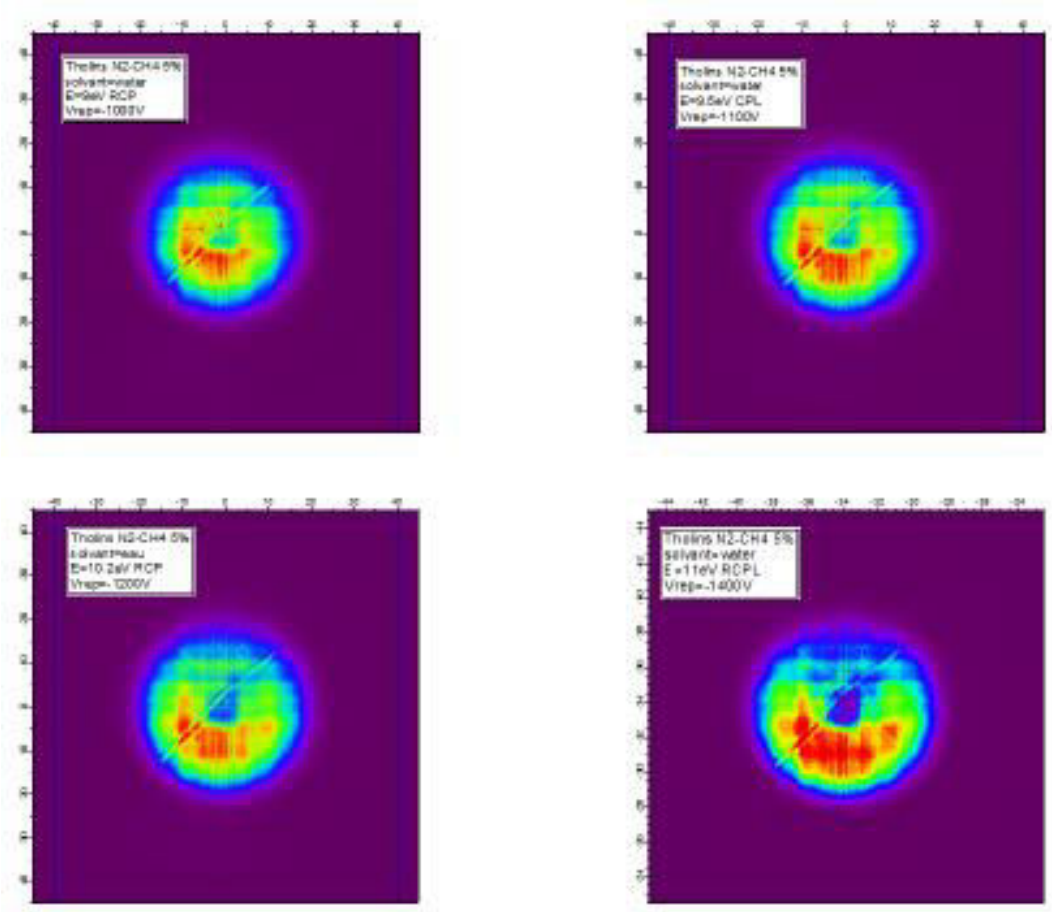

Figure 61. Images corrigées des blancs obtenues pour nos expériences à 9 eV (haut, gauche), 9.5 ev (haut, droit), 10.2 eV (bas, gauche) et 11 eV (bas, droit).

5.a. Seuil d'ionisation

La Figure 62 illustre les spectres de photoélectrons (PES) finaux obtenus après une inversion $pBASEX$ pour les images collectées aux différentes énergies (Figure 61). On trace ici le nombre de coups sur le détecteur en fonction de l'énergie d'ionisation.

On remarque alors que les premiers électrons apparaissent pour une énergie de photon minimale de 6.0 ± 0.1 eV (~200 nm), quelle que soit l'énergie incidente. Il s'agit alors du seuil d'ionisation des tholins à 5% de méthane.

Pour déterminer ce seuil, nous zoomons sur la zone alentour (encadré de la Figure 62). Ici les différentes courbes s'approximent bien par des *fits* linéaires $y = ax + b$ (courbes pointillées). L'énergie seuil d'ionisation (x) correspond alors à $y = 0$.

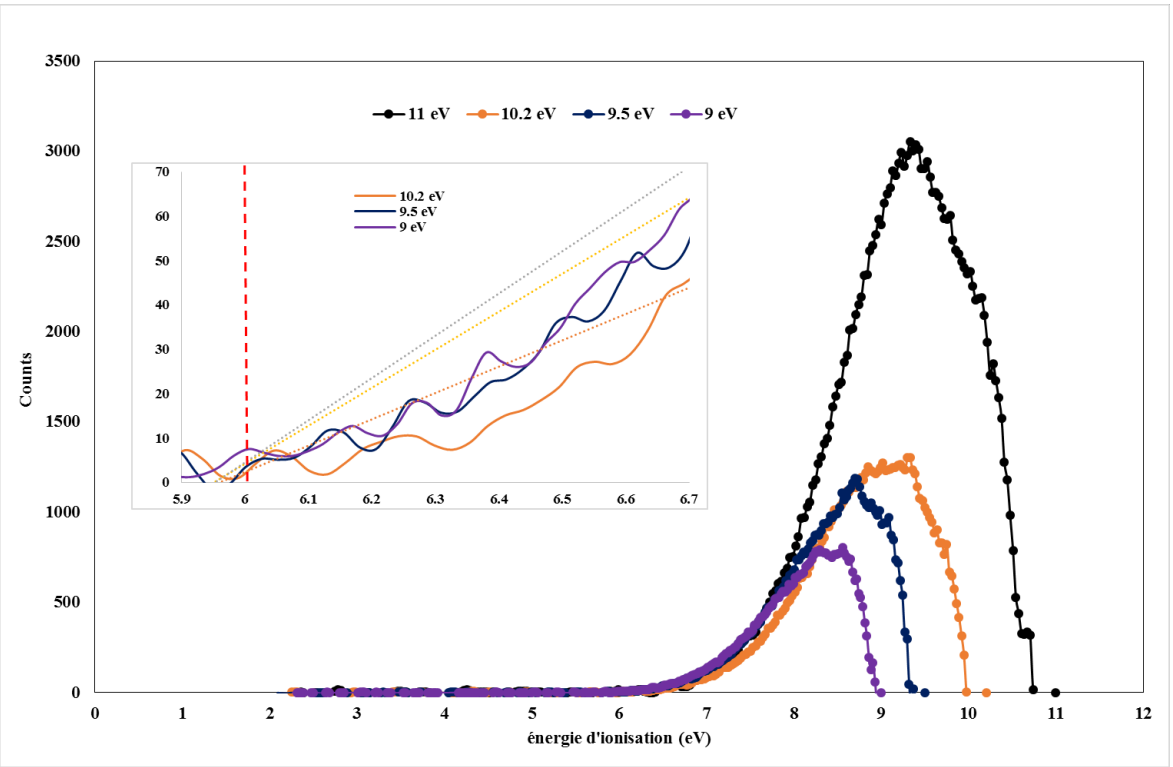

Figure 62. Spectre de photoélectrons pour différentes énergies de photons (11, 10.2, 9.5 et 9 eV). On remarque sur le zoom dans l'encadré que l'énergie minimale nécessaire pour obtenir des « coups » sur le détecteur, correspondant aux électrons produits, est d'environ 6.0 ± 0.1 eV.

5.b. Distribution d'énergie cinétique des photoélectrons

Ainsi, tout photon dont l'énergie est supérieure à ce seuil de 6.0 ± 0.1 eV est susceptible de produire des photoélectrons. Plus l'énergie des photons sera grande, et plus ces derniers seront énergétiques.

Pour mieux comprendre cette distribution d'énergie, nous pouvons aussi tracer le rendement en photoélectrons en fonction de leur énergie cinétique (Figure 63).

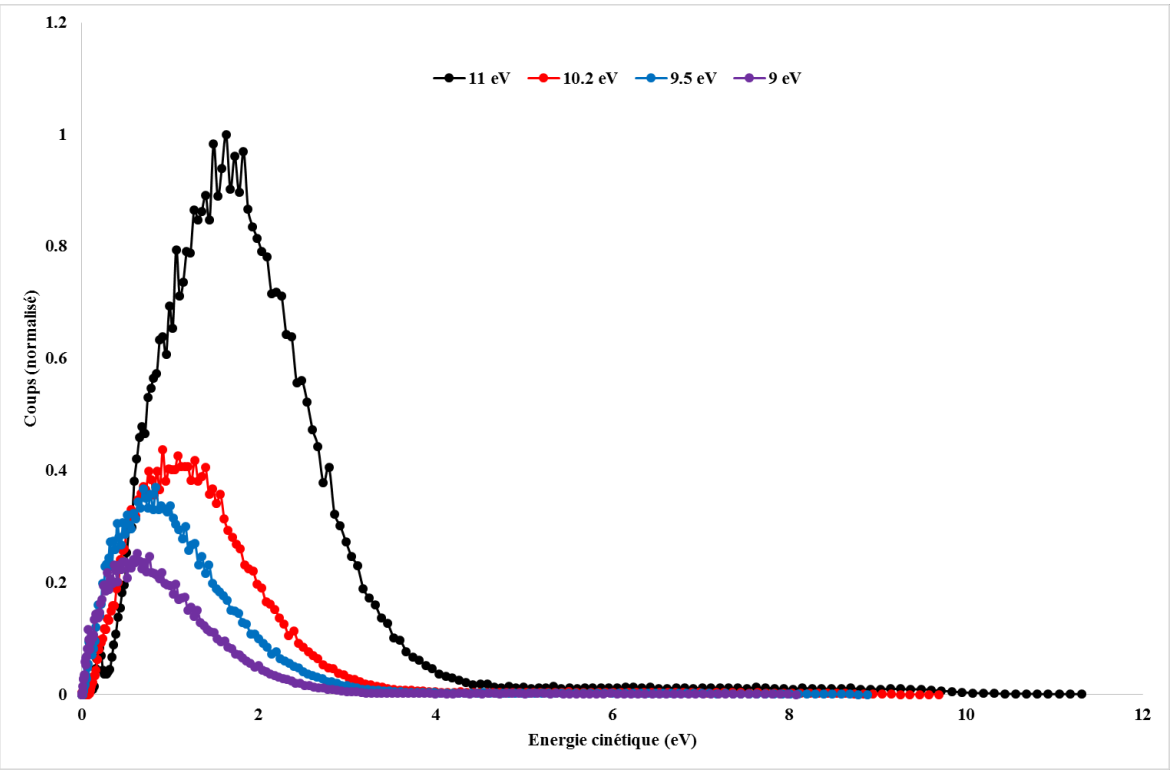

Figure 63. Distribution en énergie cinétique des électrons issus d'une photo-ionisation à différentes énergies incidente.

Cette approche phénoménologique consiste à approximer la forme de la distribution par des gaussiennes. Plus l'énergie des photons augmente, et plus le pic maximal se décale vers la droite (Figure 63 et Table 11) : pour $h\nu = 9\ eV$, il est atteint à $E_{c,max} = 0.6\ eV$ tandis que pour $h\nu = 11\ eV$ on trouve $E_{c,max} = 1.6\ eV$. En parallèle de l'énergie, la largeur de la distribution augmente aussi : pour $h\nu = 9\ eV$, la FWHM (largeur à mi-hauteur) est de 0.69 ± 0.02 , et de 1.04 ± 0.02 pour $h\nu = 11\ eV$. En augmentant l'énergie initiale, on produit des électrons globalement plus énergétiques mais dont la répartition en énergie est aussi plus large car plus d'orbitales sont alors ionisées. En d'autres termes, à basse énergie, l'énergie des électrons devient plus concentrée autour d'une valeur qui elle-même diminue (Figure 64).

Energie (eV)	$\mathbf{E_{c,max}}$	FWHM
9	0.77 ± 0.01	0.69 ± 0.02
9.5	0.92 ± 0.01	0.73 ± 0.01
10.2	1.19 ± 0.01	0.82 ± 0.01
11	1.70 ± 0.01	1.04± 0.02

Table 11. Paramètres des fits gaussiens des distributions en énergie cinétique: énergie maximale et largeur à mi-hauteur

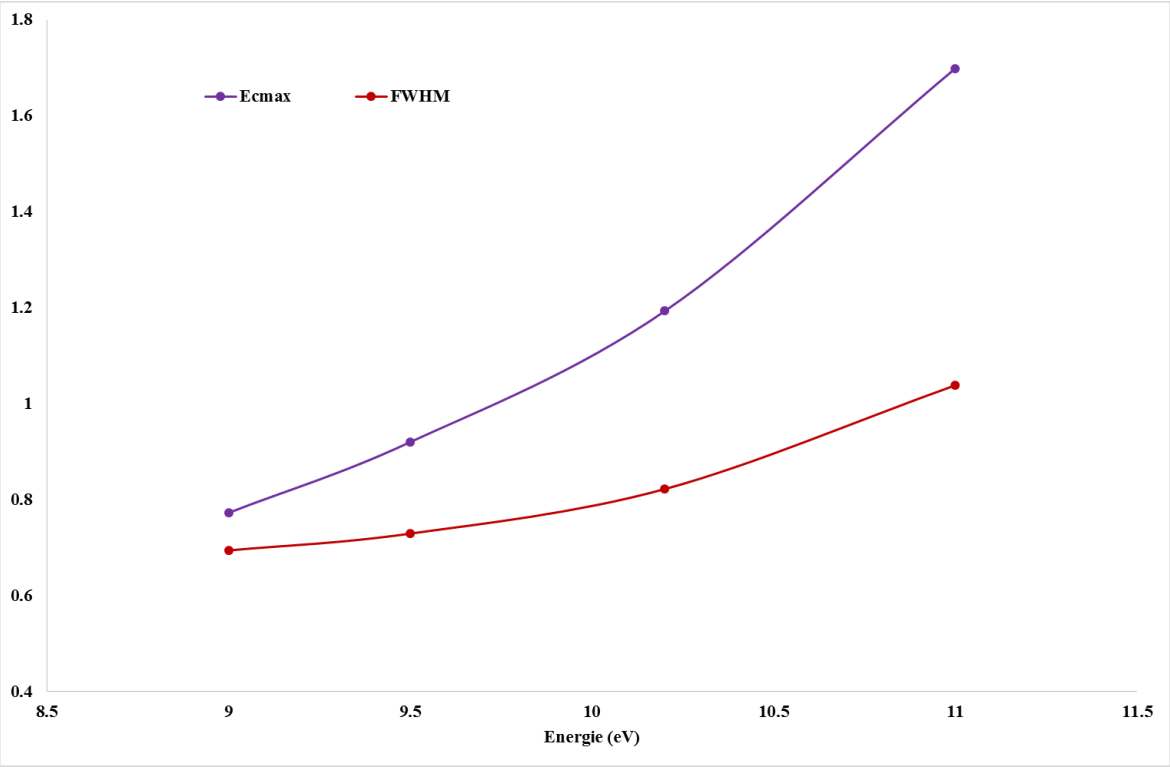

Figure 64. Evolution du pic d'énergie cinétique et de la FWHM en fonction de l'énergie des photons

On notera aussi la nette hausse du taux de production des photoélectrons à partir de 11 eV.

Enfin, la distribution en énergie cinétique de l'ionisation à 11 eV peut en fait être approximée par deux gaussiennes : en effet, on remarque un épaulement de la courbe vers 0.8 eV représentatif de cette structure bi-modale. Il existe sans doute une double contribution : les électrons lents sont alors des électrons secondaires dus à la diffusion des photoélectrons primaires à l'intérieur des aérosols ; tandis que les électrons rapides dits « primaires » sont dus à l'ionisation directe et a priori plutôt de surface des tholins.

5.c. Les sections efficaces d'ionisation

Les images brutes collectées grâce au détecteur et au VMI sont donc très utiles quand on s'intéresse au bilan d'énergie de la photo-ionisation des tholins. Nous avons vu que cette dernière s'avère être assez efficace avec une forte production de photoélectrons possédant des énergies cinétiques non négligeables. Si nous voulons mesurer cette efficacité pour l'inclure dans les modèles, il nous faut alors calculer la section efficace de photoionisation des tholins et sa dépendance en énergie.

i. Définition

En notant σ cette section efficace, nous la définissons comme :

$$\sigma = \frac{taux\ de\ photoélectron}{flux\ de\ photons \times densité\ de\ nanoparticules \times longueur\ d'interaction}$$

Pour la mesurer expérimentalement, il nous faut alors déterminer ces quatre paramètres pour notre système.

Longueur d'interaction : Concrètement, il s'agit de la section transverse du faisceau (cylindrique) de nanoparticules. Ce facteur a été déterminé expérimentalement dans (Gaie-Levrel et al. 2011). Les mesures de diffusion par laser ont donné une **section de 420 µm**.

Densité de nanoparticules: Grâce à des mesures expérimentales, nous savons que le flux de matière à travers la lentille aérodynamique est de 3.17 $cm^3.s^{-1}$. De plus, la distribution en taille des tholins et la transmission de la lentille en fonction de la taille nous font estimer une concentration de 3.5 $\times 10^6\ particules.cm^{-3}$.

A l'entrée de la chambre d'expansion, nous avons donc 1.37 $\times 10^7\ particules.s^{-1}$.

Au niveau de la zone d'interaction, le faisceau de nanoparticules forme un cylindre de diamètre 420 µm et pour une taille moyenne de 80 nm, leur vitesse est estimée à 180 $m.s^{-1}$. A chaque seconde, nous avons donc 1.37 $\times 10^7\ particules$ dans un cylindre de 420 µm de diamètre et 180 m de longueur. Soit un volume de 25 cm^3.

On trouve ainsi une **densité d'aérosols dans la zone d'interaction de $5.5 \times 10^5\ particules.cm^{-3}$**.

Flux de photons : Comme vu précédemment, le flux de photons sur DESIRS a été précisément mesuré à l'aide d'une photodiode AXUV 100 (similaire à celle utilisée dans le chapitre 2 sur le monochromateur VUV pour caractériser la source VUV de laboratoire) dont la réponse est connue dans une large gamme d'énergie. Nous pouvons donc déterminer le nombre de photons par seconde qui interagissent avec nos nanoparticules de tholins aux énergies choisies (Table 12) et dans les conditions de nos mesures.

energie (eV)	flux photons (ph/s)
9	1.5E+12
9.5	1.4E+12
10.2	7.6E+11
11	1.1E+12

Table 12. Flux de photons émis sur DESIRS en fonction de l'énergie dans les conditions de nos mesures

Taux de photoélectrons : Enfin, il nous faut obtenir le taux de photoélectrons pour chaque expérience, qui correspond au nombre total d'électrons émis divisé par la durée totale de l'irradiation. Puisque chaque coup sur le détecteur représente le signal d'un électron, nous avons accès à ces informations via l'image finale récupérée. Nous ferons aussi attention à bien prendre en compte la réponse du détecteur qui est de 70 %.

De cette manière :

Energie (eV)	Nombre total de photoélectrons	Durée de l'irradiation (s)	Taux de photoélectrons corrigé ($\boldsymbol{e^{-}.s^{-1}}$)
9	24948900.00	4918	7247
9.5	35915500.00	4916	10436
10.2	45004500.00	5182	12406
11	100315000.00	5272	27182

Table 13. Tableau récapitulatif des photoélectrons récoltés pour chaque valeur d'énergie et pour une certaine durée d'expérience.

ii. Les sections efficaces d'ionisation des tholins dans le VUV

Maintenant que nous avons en notre possession tous les paramètres de l'équation, nous pouvons alors calculer les sections efficaces d'ionisation des tholins dans le VUV (Figure 65). Nous les exprimerons en Mb ($1\,barn = 1{,}07639104 \times 10^{-24}\,cm^2$) qui est l'unité ad hoc en photodynamique moléculaire. Pour mémoire les sections efficaces d'ionisation en couche de valence des atomes et petites molécules, quelques eV au-dessus de leur seuil d'ionisation est de l'ordre de quelques Mb à quelques dizaines de Mb, comme par exemple, pour l'azote moléculaire N_2 dont les valeurs ont été mesurées par (Samson et al. 1987).

Les valeurs augmentent à partir de 9.5 eV (130.5 nm) pour atteindre $1 \times 10^6\,Mb$ à 11 eV. Cette évolution est quasi-similaire à celle de l'énergie cinétique des photoélectrons produits. Il

devient alors, non seulement, plus facile de produire des électrons en nombre mais en plus, ils auront de plus en plus d'énergie.

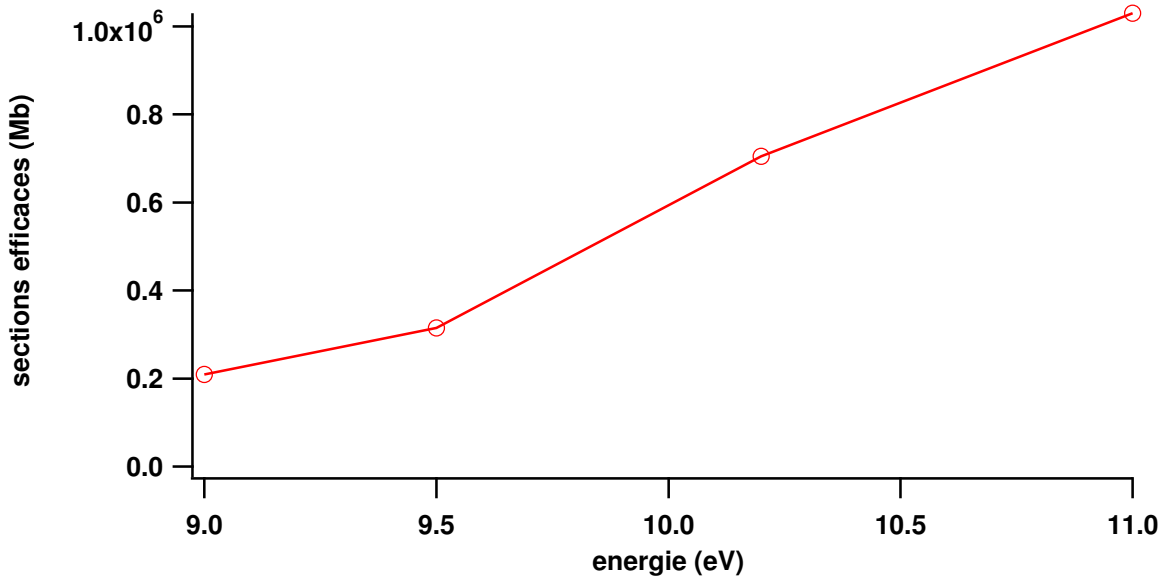

Figure 65. Sections efficaces d'ionisation des tholins dans le VUV (en Mb)

Ce sursaut se produit juste avant Lyman-α, qui rappelons le contribue majoritairement en termes de flux pour des longueurs d'onde supérieures à 100 nm. Son effet peut donc être renforcé.

Les sections efficaces des tholins se situent alors environ cinq ordres de grandeur au-dessus des sections efficaces des molécules standards (quelques dizaines de Mb en général). Nous noterons de plus ici, qu'à notre connaissance, il s'agit des premières mesures de sections efficaces absolues sur des nanoparticules.

IV.6. Les modèles de conductivité électrique de l'atmosphère de Titan

Le seuil de photoionisation constitue un paramètre clé dans les modèles de conductivité électrique de l'atmosphère de Titan.

(Borucki & Whitten 2008) ont essayé différentes valeurs pour *fitter* les données (Hamelin et al. 2007) de l'instrument PWA (Permittivity, Wave and Altimetry) à bord de l'atterrisseur Huygens : 6.0, 6.6, 7.2 et 7.8 eV. Ils partent de l'idée que l'ionisation des aérosols par le rayonnement VUV doit se faire à partir d'un seuil bas ($E \leq 7\ eV$) pour être conséquente car les énergies plus importantes seront majoritairement absorbées par les composés dits « mineurs » tels que C_2H_2, C_2H_4, C_2H_6, HCN, HC_3N…

En effet, aucune espèce en phase gaz n'est photoionisée en dessous de 7 eV (par exemple : seuil de N_2 =15.6 eV, CH_4 =12.6 eV, C_2H_2 = 11.4 eV, C_2H_4 = 10.5 eV).

Pour un seuil haut ($E \geq 7\ eV$), la photo-ionisation des aérosols deviendrait un phénomène négligeable dans l'atmosphère de Titan, avec une production d'électrons entre 10^8 et 10^5 $électrons.m^{-3}$ (Figure 66), puisque ce rayonnement serait alors déjà absorbé par la phase gaz en compétition à ces altitudes.

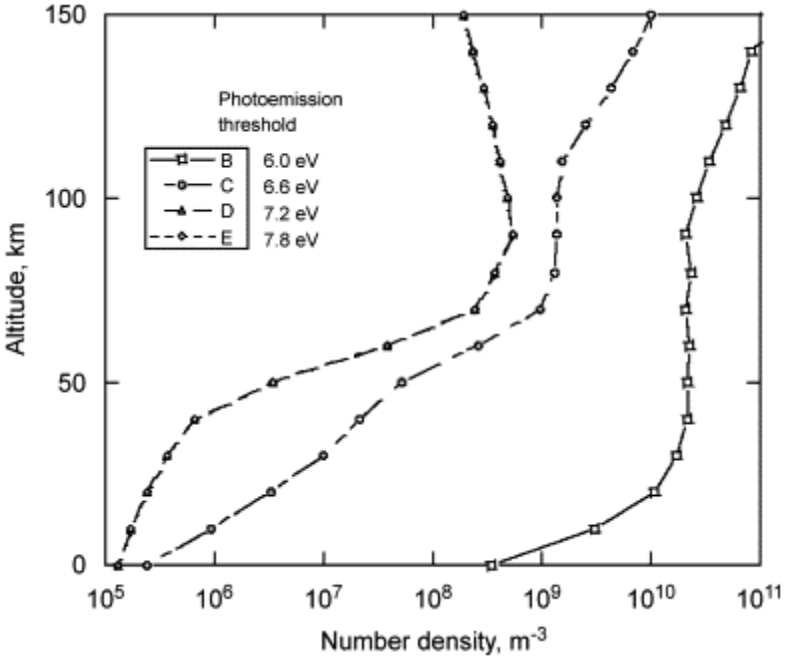

Figure 66. Profils de densités de photoélectrons en fonction de l'altitude associés à des seuils d'ionisation des aérosols entre 6 et 7.8 eV (Borucki & Whitten 2008). Les courbes à 7.2 et 7.8 eV sont confondues.

De plus, leurs calculs impliquent que, pour une forte ionisation des aérosols par le VUV (donc un seuil d'ionisation faible), un pic en conductivité électronique devrait apparaître à environ 100 km d'altitude (Borucki et al. 2006). Cependant, ce pic n'est pas visible sur les données PWA/Huygens ce qui va dans le sens d'un seuil d'ionisation $E \geq 7\ eV$. La photo-ionisation serait-elle négligeable dans le bilan énergétique? Les auteurs nuancent en avançant l'hypothèse d'une couche superficielle entourant les tholins, composée d'éthane (seuil à environ 11 eV) ou de méthane (seuil à plus de 12 eV) par exemple, et qui pourrait augmenter un seuil d'ionisation intrinsèquement bas de tholins.

(Mishra et al. 2014) ont repris ce modèle en se penchant sur les paramètres les plus sensibles, c'est-à-dire la concentration en aérosols et le seuil de photo-ionisation. Selon eux, puisque la nature des tholins change au cours de la descente dans l'atmosphère (taille, composition chimique), il devient pertinent de penser que le seuil d'ionisation varie en fonction de l'altitude.

Entre 160 et 80 km d'altitude, ils le font varier entre 6 et 7 eV, ce qui reproduit assez bien les données de PWA à partir de 100 km d'altitude (Figure 67).

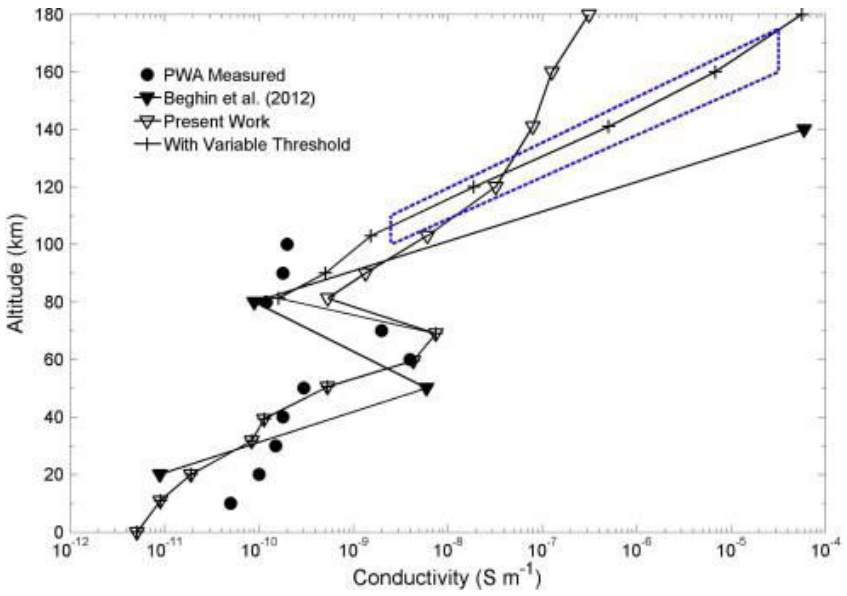

Figure 67. Comparaison entre différents profils de conductivité dans l'atmosphère de Titan, dont les données de l'instrument PWA/Huygens et les valeurs de (Mishra et al. 2014) qui fait varier le seuil d'ionisation en fonction de l'altitude.

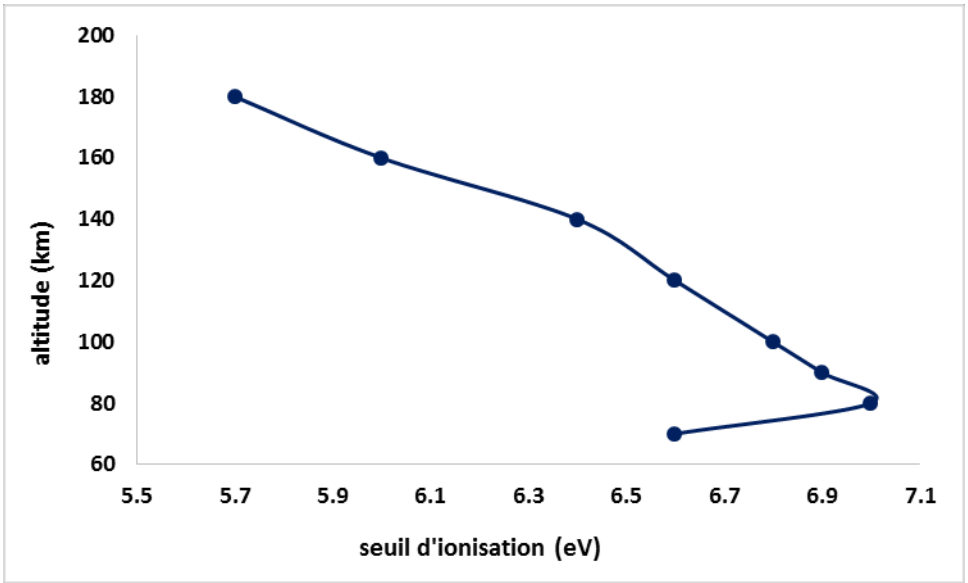

Figure 68. Variations du seuil de photo-ionisation VUV des tholins choisies par (Mishra et al. 2014).

Notons que notre valeur expérimentale de $6.0 \pm 0.1\, eV$ pour le seuil d'ionisation correspondrait ici à une altitude de 160 km.

IV.7. Bilan de charge atmosphérique

Dans ce contexte, la photo-ionisation VUV des aérosols redevient alors une source importante d'électrons dans l'atmosphère de Titan.

Cette photoionisation concerne à la fois les nanoparticules neutres ou déjà ionisées puisqu'il a été montré que le seuil d'ionisation de larges édifices moléculaires ne dépend pas de la charge au-delà de quelques nanomètres (Giuliani et al. 2012).

L'impact est donc loin d'être négligeable puisque l'on s'intéresse ici à la densité totale d'aérosols (qu'ils soient neutres ou chargés) et que ces derniers possèdent un seuil d'ionisation bas et des sections efficaces d'ionisation cinq ordres de grandeur plus importantes que la phase gaz environnante.

Un seuil d'ionisation faible permet aux photoélectrons d'acquérir plus d'énergie cinétique comme nous avons pu le voir. Cette énergie les rend mobiles dans l'atmosphère, d'autant plus qu'ils sont légers par rapport aux ions environnants. Ils peuvent bien évidemment se recombiner avec des aérosols même si le nombre maximal d'électrons qu'une nanoparticule peut recevoir dépend, de manière générale, de sa taille. (Lavvas et al. 2013) se focalisent par exemple sur le pic d'ionisation présent à 1100 km d'altitude et trouvent que les aérosols y sont globalement chargés négativement et n'ont la capacité, à cette altitude, de ne capter qu'un électron libre. Ils montrent, de plus, qu'en deçà de 1000 km, la densité en électrons diminue alors qu'en parallèle, la quantité d'aérosols chargés négativement connait une hausse. L'effet s'accentue avec la descente dans l'atmosphère puisque la taille des aérosols augmente, ce qui augmente aussi leur affinité électronique et donc leur capacité à « capter » des électrons.

Les aérosols seraient donc le principal « puit à électrons » des électrons qu'ils produisent eux-mêmes dans l'atmosphère, ce qui a pour conséquence une hausse de la densité des ions positifs (en phase gaz) qui se recombinent moins et qui continuent à être formés par ionisation VUV des espèces neutres.

Les photoélectrons peuvent aussi être source d'ionisation dite « secondaire », par impact électronique, pour les espèces chimiques neutres environnantes. Si leur énergie cinétique initiale est assez grande, ils constitueront le point de départ d'une « cascade d'ionisation » qui continuera tant qu'ils demeureront au-dessus des seuils d'ionisation des molécules proches. Selon (Lavvas, Galand, et al. 2011), les photoélectrons dont l'énergie est inférieure à 10 eV (comme c'est le cas ici) subiront des collisions plutôt avec les autres électrons présents par interaction Coulombienne car les sections efficaces des espèces neutres restent faibles à ces énergies. Ils peuvent aussi servir à chauffer le milieu. Puisque le seuil d'ionisation est de $6.0 \pm 0.1\ eV$, obtenir des électrons d'énergie supérieure à 10 eV nécessite des radiations initiales d'au moins 16 eV (77 nm). Ces hautes énergies sont rapidement absorbées par la phase gaz de la

haute atmosphère et ont peu de chances d'atteindre les altitudes où se forment et se cumulent les aérosols. Cette contribution d'électrons rapides proviendrait donc plus de la photo-ionisation des molécules diverses et variées dans la haute atmosphère que des aérosols.

Enfin, les électrons plutôt « lents » avec une énergie cinétique inférieure à 10 eV, représentent les candidats idéaux pour des réactions de recombinaisons dissociatives avec des cations environnants ou d'attachement électronique dissociatif sur des neutres. Ces réactions, importantes pour expliquer les densités de neutres dans l'atmosphère de Titan (Plessis et al. 2012) et des ions négatifs respectivement, possèdent des sections efficaces importantes pour des électrons avec des énergies $\leq 10\ eV$ (Dobrijevic et al. 2016).

Plus les photoélectrons auront d'énergie, et plus ils seront susceptibles de la perdre par excitation, dissociation ou encore ionisation des molécules et/ou aérosols présents.

IV.8. Manque de données de sections efficaces dans les modèles

Concernant les sections efficaces d'ionisation, pour les modèles, le schéma de travail est inversé : c'est à partir des tables de sections efficaces d'ionisation, qu'ils en déduisent le taux de photoélectrons provenant des aérosols en intégrant sur une gamme de longueurs d'onde (ou d'énergies).

(Borucki et al. 2006) définissent leur « taux d'éjection photoélectrique » comme :

$$\nu_p = \int_{\lambda_{min}}^{\lambda_{max}} W(\lambda) f_{uv}(z,\lambda)[\sigma_x(\lambda)]\, d\lambda\ \ electrons.s^{-1}$$

Où $[\sigma_x(\lambda)]$ représente la section efficace de photo-production d'électrons par les aérosols (et les ions négatifs dans leur étude), et $W(\lambda)f_{uv}(z,\lambda)$ le flux solaire à Titan pondéré par les absorptions à différentes altitudes. Ils ne fournissent pas leurs valeurs de sections efficaces d'ionisation, mais donnent le taux de photoionisation VUV en fonction de l'altitude qui culmine à environ $5\ \times 10^5\ coups.s^{-1}$ vers 100 km, altitude à laquelle, selon leur modèle, seules les radiations supérieures à 180 nm (i.e inférieures à 6.9 eV) sont transmises de manière non négligeable.

Le seuil d'ionisation choisit pour ce calcul n'étant pas précisé, nous ne pouvons pas comparer pleinement nos données aux leurs.

De même, dans (Mishra et al. 2014), il est fait référence à des sections efficaces d'ionisation dans la description du modèle mais aucune valeur n'est présentée.

Ce que nous pouvons alors comparer serait plutôt les taux de production de photoélectrons couplés à un transfert radiatif afin de traduire les énergies (ou longueurs d'onde) en altitude. Enfin, l'idéal serait que ces modèles utilisent nos valeurs dans leurs calculs pour les confronter aux données de Huygens.

IV.9. Conclusion

Dans tous les cas, nos expériences de photo-ionisation VUV d'analogues aux aérosols de l'atmosphère de Titan ont apporté les premières déterminations expérimentales de seuil d'ionisation, de distribution en énergie des photoélectrons crées et de sections efficaces.

Les modèles photochimiques pourront prendre en compte ces données : un seuil d'ionisation des tholins à $6.0 \pm 0.1\ eV$; une distribution en énergie cinétique dont la forme et le maximum dépendent de l'énergie initiale, de même pour la section efficace de l'ordre de $10^6\ Mb$.

Les photoélectrons produits par ionisation VUV ont généralement une énergie inférieure à 10 eV et vont donc majoritairement se recombiner soit avec les aérosols dont ils sont eux-mêmes issus ou chauffer le milieu environnant (par diffusion électronique) ou encore initier des réactions de recombinaisons dissociatives particulièrement efficaces avec électrons de faible énergie.

Les sections efficaces, elles, sont élevées par rapport à celles de la phase gaz ce qui laisse à penser que la photoionisation dans le VUV des aérosols est loin d'être négligeable et constitue notamment une source d'électrons notable à prendre en compte dans les modèles de conductivité électrique de Titan.

Dans notre étude, nous avons utilisé un type précis de tholins, produits à partir de 95% d'azote et 5% de méthane. Nous connaissons leur distribution en taille, cependant, nous n'effectuons pas encore de sélection. Les résultats observés sont donc le fruit de l'interaction du VUV avec des particules de différentes tailles (distribution bi-modale).

Les modèles ont montré leur sensibilité à ce paramètre qui peut faire varier le seuil d'ionisation, et donc l'énergie cinétique des photoélectrons ainsi produits : plus les nanoparticules seront grandes et plus elles offriront de surface pouvant interagir avec le VUV et émettre des électrons… ou en capter ! De même pour la composition avec un effet de « coating » en méthane ou éthane qui augmenterait le seuil.

Il serait donc intéressant de sélectionner en taille les tholins (avant leur photoionisation) d'une part, et de l'autre de modifier leur composition (interne en modifiant les conditions de PAMPRE

ou avec une couche superficielle) afin de tester la sensibilité, expérimentale ici, et de comparer le tout aux sorties de modèles et surtout aux données de Huygens.

CHAPITRE V: ASYMETRIES ET CONSTANTES OPTIQUES

Dans ce chapitre, nous allons nous pencher sur l'analyse angulaire des images de projection 2D de la distribution des photoélectrons obtenues sur le détecteur sensible en position grâce au Velocity Map Imager de la plateforme SAPHIRS (Figure 61).

La Figure 69 illustre un exemple obtenu par interaction de nanoparticules de tholins avec des photons de $11\ eV$. Nous représentons sur la figure à la fois l'axe de propagation de la lumière ($h\nu$) ainsi que celui du faisceau de nanoparticules (p) (flèches jaunes) qui se croisent selon un angle droit dans la chambre d'ionisation de SAPHIRS. Le détecteur sensible en position se trouve dans le plan formé par l'axe de propagation de la lumière et celui des nanoparticules (NP).

Cette géométrie permet de mettre en évidence une asymétrie marquée dans la distribution angulaire des photoélectrons : on détecte plus d'électrons dans le plan du faisceau de nanoparticules directement éclairée par les photons VUV (« plan inférieur » sur l'image) par rapport à l'autre demi-plan (« plan supérieur »).

Comme déjà observé par (Wilson et al. 2007), cette dichotomie marque une asymétrie angulaire dans l'émission de photoélectrons provenant des nanoparticules de tholins irradiés, et que l'on ne rencontre pas sur des molécules en phase gaz.

Ainsi, ce que nous observons sur le détecteur est le résultat final d'un phénomène qui se déroule au sein même des nanoparticules photoexcitées.

Nous noterons dès à présent qu'elle ne peut pas provenir d'un éventuel défaut du détecteur de SAPHIRS. En effet, la Figure 69 montre une image corrigée du blanc mais l'asymétrie, typique du comportement des nanoparticules comme nous allons le voir ici, est déjà visible sur l'image brute non corrigée. Enfin, l'image du blanc (injection d'eau, aucune nanoparticule ionisée) ne présente, elle, aucune asymétrie (Figure 70).

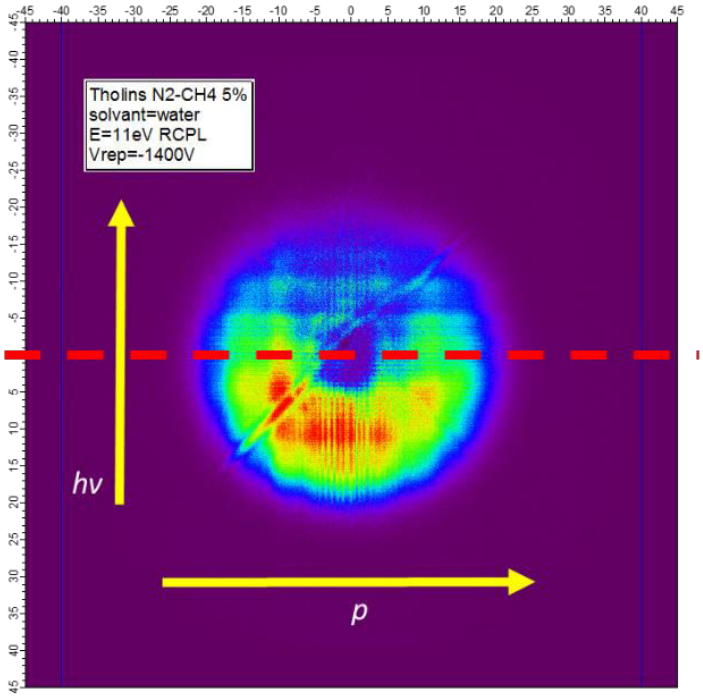

Figure 69. Projection 2D de la photo-émission des nanoparticules de tholins à 11 eV obtenue avec le VMI sur SAPHIRS. La ligne rouge pointillée sépare le détecteur de position en deux demi disques symétriques par rapport à l'axe de propagation de la lumière indiqué, lui, par la flèche jaune (hv). La seconde flèche jaune (p) indique la direction de propagation des nanoparticules.

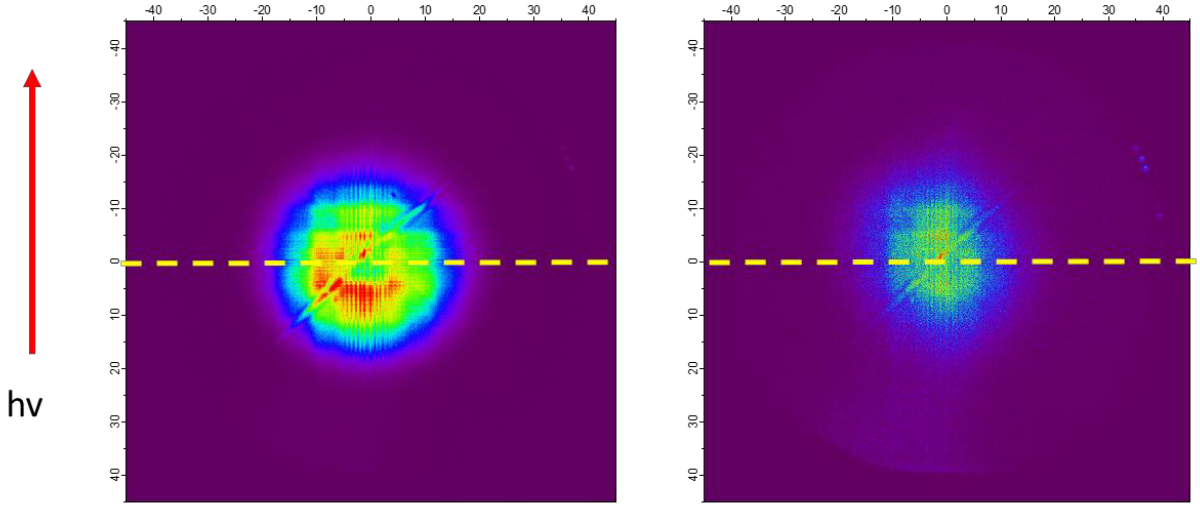

Figure 70. (A) Image brute non corrigée de la distribution des électrons issus de la photoionisation des tholins à 9 eV. On remarque bien que l'image n'est pas symétrique par rapport à l'axe de propagation de la lumière. (B) Image du blanc (eau) toujours à 9 eV. L'absence d'asymétrie avant/arrière est corrélée à l'absence de nanoparticules. Notons que l'image (B) n'est plus circulaire car la région d'interaction devient très étendue (le gaz résiduel photoionisé n'est pas confiné)

Pour mieux le comprendre, nous devons nous pencher en détails sur les mécanismes d'interaction entre les photons VUV et les aérosols. Quel comportement optique (absorption, diffusion) ces derniers adoptent-ils face à ce rayonnement énergétique ? Quels paramètres vont s'avérer les plus déterminants dans cette interaction ? Et enfin, quelles sont les répercussions sur les photoélectrons émis et leur distribution angulaire ?

Au vu de la bonne qualité des images obtenues lors de nos expériences sur la plateforme SAPHIRS avec les tholins 95% (N_2) + 5% (CH_4), nous avons donc voulu leur appliquer ces méthodes afin de mieux comprendre leur interaction avec la lumière VUV une fois formés dans l'atmosphère de Titan. L'interaction photoélectrique a déjà été étudiée dans le chapitre 4; nous allons ici nous intéresser au comportement optique de ces grains en tentant d'extraire l'indice imaginaire de réfraction k.

Nous verrons que cette donnée existe pour des films organiques de composition similaire aux tholins, mais est extrêmement difficile à contraindre pour des nanoparticules libres, plus représentatives des aérosols dans une atmosphère.

La méthodologie expérimentale utilisée pour répondre à ces questions sera la même que celle du chapitre 4 avec la photoionisation VUV des tholins sur la plateforme SAPHIRS de la ligne DESIRS à SOLEIL. Dans cette partie, il s'agira de détailler, dans un premier temps, les différentes étapes d'interaction entre un photon VUV et une nanoparticule pour mettre en évidence celles qui sont responsables de cette photoémission asymétrique. Puis nous analyserons la distribution angulaire des photoélectrons à différentes énergies à partir des images obtenues et corrigées. Enfin, les informations sur le comportement optique que nous pourrons déduire de la modélisation théorique seront appliquées à une atmosphère de type Titan avec implications en planétologie.

V.1. Définition

Penchons-nous d'abord sur l'asymétrie dans la distribution angulaire et tentons de l'analyser.

Analytiquement, cette asymétrie représente le ratio entre le nombre de photoélectrons dans le plan « supérieur » par rapport au nombre de photoélectrons dans le plan « inférieur » dans l'image finale corrigée du blanc. Pour la quantifier, nous introduisons le paramètre d'asymétrie α, que nous définissons comme :

$$\alpha = \frac{I_{sup}}{I_{inf}}$$

Avec :

$$I_{sup} = nombre\ total\ d'électrons\ dans\ le\ plan\ supérieur$$

$$I_{inf} = nombre\ total\ d'électrons\ dans\ le\ plan\ inférieur$$

De cette manière, si $\alpha = 1$, l'image est symétrique (même nombre d'électrons dans les deux plans, c'est le cas pour la photoionisation en phase gaz) ; tandis que plus α tend vers 0 et plus l'asymétrie s'accentue, donc moins de photoélectrons sont émis dans le plan opposé au faisceau de lumière.

V.2. Interprétation théorique de l'asymétrie

2.a. Première approche : Wilson 2007

Une première interprétation de cette asymétrie dans la photoémission VUV est proposée dans (Wilson et al. 2007).

Leur équipe choisit de travailler sur des nanoparticules de NaCl (du sel !), à trois énergies entre 9.4 (131.9 nm) et 10.9 eV (113.8 nm), tout en faisant varier la taille des grains grâce à un DMA (modèle TSI 3081) couplé à un CPC (modèle TSI 3025A) (le principe du Differential Mobility Analyzer couplé à un Compteur de Particules est expliqué dans le Chapitre 4) installé en amont de leur lentille aérodynamique et qui permet d'obtenir un flux de nanoparticules quasi monodispersé avec un $\Delta D = 11\ nm$. Pour leur solution de NaCl à 0.5 g/L, le rayon moyen est alors de 78 nm.

Leurs expériences ont été réalisées à l'Advances Light Source (ALS) de Berkeley sur la ligne Chemical Dynamics Beamline. Comme DESIRS, cette ligne VUV est basée sur onduleur avec une période de 10 cm et délivre un flux monochromatique dans la gamme 7.5-30 eV grâce à un monochromateur de focal 3 m de type off-plane Eagle. Le flux de photons est estimé à $10^{13}\ ph.s^{-1}$ à 10 eV. Enfin, ils utilisent une polarisation horizontale.

Leur plateforme expérimentale est, de même, équipée d'un système de lentille aérodynamique. A sa sortie, le faisceau de nanoparticules, d'un diamètre de 1.5 mm, passe dans un double skimmer afin de s'affranchir de la phase gaz, avant d'arriver dans la zone d'interaction avec le rayonnement VUV, qui est située à 25 cm de la fin de la lentille et qui demeure à une pression d'environ $10^{-7}\ mbar$.

La chambre d'ionisation est équipée d'un VMI couplé à un détecteur de position sur un principe similaire à celui de SAPHIRS pour la détection de photoélectrons (sans la partie de DELICIOUS 3 qui comporte en plus un imageur 3D pour les coïncidences par i²PEPICO).

Comme pour nos images obtenues avec des tholins, celles de NaCl présentent aussi une asymétrie marquée selon l'axe de propagation du rayonnement synchrotron VUV. Cette asymétrie avant/arrière dépend fortement de la taille des nanoparticules, comme montré sur la

Figure 71 (attention, ici la direction de propagation de lumière est vers le bas !), mais aussi de l'énergie incidente. Si l'on fixe cette dernière, plus le diamètre des particules augmente, et plus l'émission apparaît asymétrique. Réciproquement, pour une taille donnée, plus l'énergie des photons croît, et plus alpha diminue.

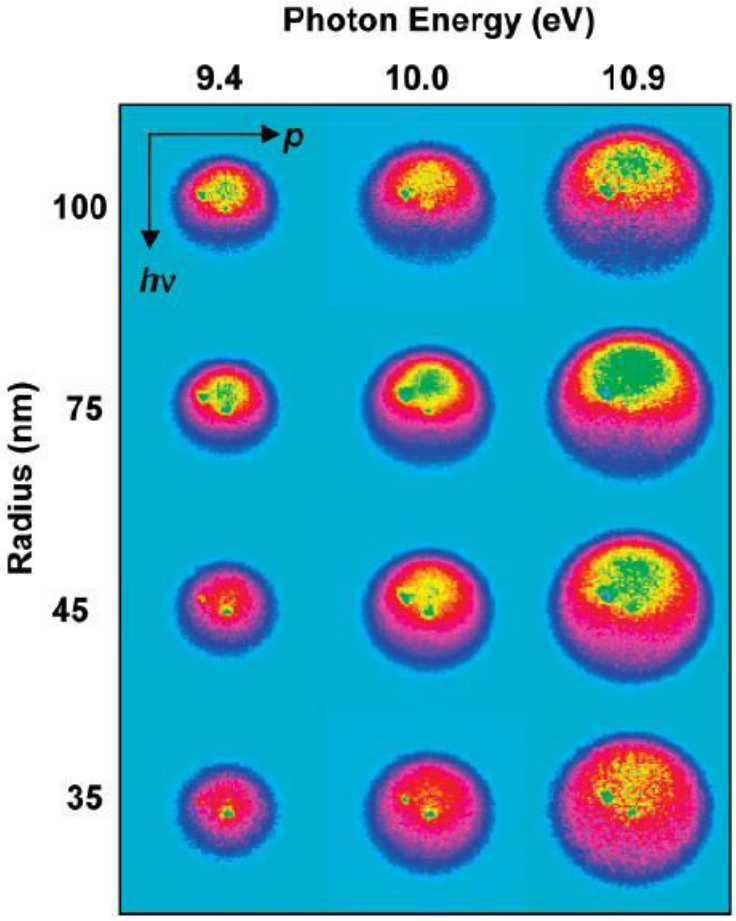

Figure 71. Images de la photoionisation VUV de nanoparticules de NaCl de différentes tailles (échelle verticale) et pour différentes énergies (échelle horizontale). La dépendance en taille et en énergie de l'asymétrie α est ici très claire. Extrait de (Wilson et al. 2007).

Effectivement, l'explication réside dans le rapport entre la taille des grains de quelques dizaines à quelques centaines de nanomètres et la longueur d'onde de ce rayonnement VUV autour de 10 eV soit aussi de l'ordre de la centaine de nm. Lorsque l'on dit que « le rayon des nanoparticules augmente » cela reste ainsi relatif : le rayon augmente (ou diminue) par rapport à la longueur d'onde incidente λ.

Le rapport entre ces deux paramètres va ainsi déterminer le comportement optique des nanograins que l'on peut évaluer grâce à la profondeur d'absorption d'un rayonnement pour le matériau donné L_{abs} et la partie imaginaire de l'indice de réfraction k.

Les deux sont d'ailleurs reliés par la relation :

$$L_{abs} = \frac{\lambda}{4\pi k}$$

Qui stipule que la profondeur d'absorption du matériau est linéairement proportionnelle à la longueur d'onde du rayonnement incident.

De cette manière, si la taille de la particule est du même ordre, ou est plus faible, que la profondeur de pénétration (et donc de la longueur d'onde), les électrons seront générés de façon homogène au sein de la nanoparticule et l'image sera plutôt symétrique. Inversement, si le diamètre de la NP est grand par rapport à L_{abs}, seule une fraction du volume total du grain sera source de photoélectrons (sur la face avant vis-à-vis du rayonnement VUV) ce qui créera une asymétrie dans l'émission.

A cette dépendance entre la taille et la longueur d'onde, il faut ajouter la prise en compte du libre parcours moyen des électrons, qui va lui, dépendre de leur énergie cinétique. Il va, en effet, déterminer les probabilités d'émission. En d'autres termes, il s'agit de regarder si les photoélectrons possèdent suffisamment d'énergie cinétique pour atteindre la surface des grains, s'en échapper puis atteindre le détecteur. Dans l'approche de (Wilson et al. 2007), seuls les libres parcours moyens élastiques sont modélisés, ce qui signifie que l'électron ne perd pas une partie son énergie initiale par collisions lors de sa marche aléatoire vers la surface. Encore ici, le ratio entre la taille des nanoparticules et le libre parcours moyen élastique (LPM) compte : s'ils sont équivalents, l'électron considéré n'aura aucune peine à atteindre la surface puis le détecteur ; par contre, si les grains sont grands par rapport au LPM, il y aura là aussi, une asymétrie dans l'émission.

Pour résumer :

Si le diamètre des nanoparticules équivaut ou est plus petit que la profondeur de pénétration L_{abs} et au LPM, alors l'émission sera homogène et l'image symétrique ($\alpha \rightarrow 1$).

Si le diamètre des nanoparticules est grand par rapport à L_{abs} et au LPM, alors l'interaction sera fera préférentiellement depuis la face avant vis-à-vis du rayonnement et l'asymétrie sera visible sur l'image finale ($\alpha \rightarrow 0$) obtenue dans l'espace des vitesses.

Pour mieux comprendre ce phénomène, (Wilson et al. 2007) supposent une forme sphérique pour les nanoparticules afin d'utiliser la théorie de Mie et de modéliser la distribution du champ

électrique $\vec{E}$ à l'intérieur de ces particules. Le modèle est détaillé dans l'article. Brièvement, l'intensité $|\vec{E}(x,y,z)|^2$ donne la probabilité de photoexcitation à un emplacement précis dans le volume du grain considéré (la probabilité augmente en même temps que l'intensité du champ électrique). En utilisant la théorie de (Watson 1973), ils supposent que la probabilité d'absorption de la lumière à une position x dans la particule est du type $\exp(-{}^{x}/_{L_{abs}})$. La profondeur d'absorption correspond ainsi à la distance à laquelle l'intensité lumineuse atteint $1/e$ (37%) de son intensité initiale. Puis, du point de vue de la photoémission, la probabilité d'émettre un électron à une position donnée se trouve en pondérant l'intensité du champ électrique $|\vec{E}(x,y,z)|^2$ par le facteur $\exp(-{}^{d}/_{LPM})$ où d représente la distance à la surface et LPM le libre parcours moyen élastique.

Plus la taille des grains diminue, et plus cette probabilité sera répartie de façon homogène résultant en une émission isotrope. A contrario, pour des nanoparticules de NaCl de rayon supérieur à 100 nm, l'intensité $|\vec{E}|^2$ aura elle-même une distribution inhomogène avec un maximum sur la face éclairée et les photoélectrons auront tendance à être émis dans la direction « opposée » à celle de l'axe de propagation : le caractère asymétrique du champ électrique se retrouve alors dans l'émission des photoélectrons.

Malgré un certain nombre d'hypothèses (forme sphérique des nanoparticules et LPM toujours élastique), leur modèle offre des résultats pour des nanoparticules de NaCl qui sont en accord avec leurs expériences menées à l'ALS mais aussi avec la littérature (comme pour la valeur du LPM déjà calculée précédemment dans (Akkerman et al. 1994) et retrouvée). On comprend cependant que la prise en compte des libres parcours moyens inélastiques (avec perte progressive et aléatoire de l'énergie cinétique initiale à chaque collision) peut jouer un rôle crucial dans le bilan énergétique des photoélectrons ainsi que dans leur distribution angulaire puisque leur énergie cinétique au moment de l'émission va déterminer leur position sur le détecteur couplé au VMI.

C'est pourquoi nous allons maintenant nous pencher sur l'approche de (Goldmann et al. 2015) qui modélise aussi la distribution du champ électrique au sein des nanoparticules, mais en tenant compte, cette fois ci, du libre parcours moyen inélastique des photoélectrons.

2.b. Seconde approche : Goldmann 2015

Le modèle de (Goldmann et al. 2015) comporte trois étapes pour décrire le processus de photoémission de la manière la plus exhaustive possible. Pour leur étude, ils utilisent des nanoparticules de KCl.

Les expériences de photoionisation correspondantes sur ces nanoparticules ont été réalisées par l'équipe de l'ETH au Swiss Light Source de l'Institut Paul Scherrer en Suisse sur des aérosols de tailles différentes et à des énergies VUV de 10, 11.4 et 12.4 eV. La sélection en taille des NP s'effectue en sortie de l'atomiser (TSI, modèle 3076) couplé à un dryer grâce à un DMA (TSI, modèle 3080). La densité de nanoparticules après sélection en taille varie alors entre 0.6×10^5 et $3.8 \times 10^5\, particules.cm^{-3}$ (contre $7 \times 10^6\, particules.cm^{-3}$ dans nos mesures SMPS sur SAPHIRS). La spectroscopie de photoélectrons s'effectue sur un dispositif similaire au notre (et à celui de (Wilson et al. 2007)) avec un détecteur d'électrons 2D couplé à un VMI. Cependant, les auteurs mettent en garde contre des données peu fiables, notamment à cause d'un fort signal de fond qui perturbe la mesure, surtout pour les particules les plus petites. Malgré cela, l'équipe s'est focalisée sur la mise au point d'un modèle dont le but est de comparer ses prédictions aux données expérimentales.

C'est ce modèle que nous présentons ici.

i. Le modèle photonique

La partie décrivant l'interaction entre le rayonnement VUV et la nanoparticule sphérique sous vide est très proche du formalisme utilisé par (Wilson et al. 2007) : il s'agit aussi de calculer l'intensité du champ électrique $\left|\vec{E}(\vec{a})\right|^2$ à la position $\vec{a} = (x, y, z)$ en utilisant la théorie de Mie. Concrètement, ils utilisent la « dipole discret approximation » (DDA) introduite par (DeVoe 1964) avec la suite ADDA décrite dans (Yurkin et al. 2007). Cet outil permet de calculer numériquement la diffusion d'un champ électromagnétique dans des particules de différentes tailles et formes, en les décomposant en une suite discrète de points ayant chacun un moment dipolaire en fonction du champ local.

Les résultats obtenus ici restent les mêmes que précédemment : la distribution du champ électrique dépend fortement de la taille des nanoparticules. A une longueur d'onde fixée, plus les nanoparticules seront grandes, et plus la distribution sera inhomogène.

ii. Le modèle d'émission et de transport des électrons

Ici aussi, le processus est subdivisé en trois étapes successives : l'électron doit d'abord être généré à la position $\vec{a}$; s'ensuit une diffusion aléatoire vers la surface de la nanoparticule qui aboutira finalement à une émission vers le vide puis vers le détecteur.

Ils définissent la probabilité d'obtenir un photoélectron à la position $\vec{a}$ (interne à la particule) comme :

$$p(\vec{a}, \theta) \propto \left|\vec{E}(\vec{a})\right|^2 \cos^2(\theta)$$

Où θ représente l'angle entre la direction du champ $\vec{E}(\vec{a})$ et le vecteur vitesse initial de l'électron $\vec{v}(\vec{a})$. Ainsi, à une position donnée, la probabilité d'émettre un électron est directement proportionnelle à l'intensité du champ électrique (qui dépend elle-même de la taille de la nanoparticule par rapport à la longueur d'onde incidente).

Cet électron possède une énergie cinétique initiale dont la distribution est modélisée par une gaussienne. Les valeurs sont choisies aléatoirement parmi cette distribution en respectant la condition :

$$0 < E_{k,initial} \leq h\nu - EI$$

Quand l'électron est généré avec une certaine énergie cinétique initiale, il débute sa marche aléatoire vers la surface. On prend en compte ici les LPM élastiques mais aussi inélastiques (avec transfert d'énergie) via les probabilités :

$$p_e = \frac{s}{s+1} \; et \; p_i = \frac{1}{s+1}$$

Où $p_e \; et \; p_i$ correspondent respectivement aux probabilités d'évènements de diffusion élastique ou inélastique, et s exprime le ratio entre le LPM élastique (LPME) et le LPM inélastique (LPMI). D'après (Akkerman et al. 1994), la part des collisions élastiques reste minoritaire face aux inélastiques, ave s de l'ordre de 10% au plus.

iii. La projection de l'électron vers le vide et le détecteur

Enfin, l'électron arrive à la surface et s'échappe vers le vide. En notant E_a l'affinité électronique (l'énergie qui le retient) et E_k l'énergie cinétique de l'électron à la surface, on comprend que, pour s'échapper, $E_k \geq E_a$.

Selon les théories de (Krolikowski & Spicer 1969), les électrons qui parviennent à s'échapper font alors partie du « cône de vitesse » dont l'angle d'ouverture vérifie :

$$\theta_0 \leq \cos^{-1}\sqrt{\frac{E_a}{E_k}}$$

Où θ_0 représente l'angle entre la normale à la surface et le vecteur vitesse de l'électron.

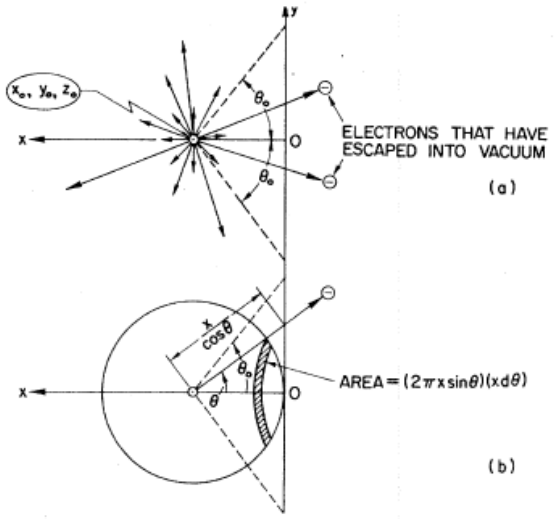

Figure 72. Processus de photoémission et d'échappement des photoélectrons dans le vide décrit dans (Krolikowski & Spicer 1969). La longueur des flèches indique le LPM des électrons avec une vitesse initiale donnée. Seuls les électrons dans le cône pointillé pourront s'échapper.

Grâce aux deux modèles de (Wilson et al. 2007) et (Goldmann et al. 2015), les différents phénomènes responsables de l'asymétrie visible sur nos images de photoélectrons sont désormais mieux compris. Cette asymétrie est sensible à plusieurs paramètres tels que la taille des nanoparticules irradiées ainsi que la longueur d'onde incidente qui détermineront la distribution du champ électrique dans les grains. Nous avons vu aussi le rôle joué par les paramètres optiques de nanoparticules, tels que la profondeur de pénétration de la lumière (L_{abs}) liée à la partie imaginaire de l'indice de réfraction (k), sur l'interaction entre le rayonnement et la matière sous forme de NPs.

De plus, les libres parcours moyens élastiques et inélastiques présentent aussi une importance cruciale sur la distribution d'énergie cinétique finale des électrons mais pas sur l'asymétrie angulaire observée sur le détecteur de position.

C'est pourquoi, dans notre première approche, nous considérons, pour simplifier, des électrons émis dans le volume, suivant la longueur de pénétration à l'énergie donnée et la taille des nanoparticules, mais à énergie cinétique constante (sans perte d'énergie).

Une analyse détaillée du paramètre d'asymétrie α permet donc d'extraire bon nombre de paramètres intrinsèques aux nanoparticules étudiées.

Analysons maintenant nos données obtenues pour les tholins.

V.3. Résultats :

Pour nos expériences, nous reprenons les énergies utilisées dans le chapitre 4, à savoir 9, 9.5, 10.2 et 11 eV. Pour rappel, sur la plateforme SAPHIRS, il n'a pas été possible, à ce jour, de sélectionner en taille avant leur injection dans la lentille aérodynamique. Nous connaissons en revanche la distribution en taille des tholins grâce à une mesure « off-line » avec le SMPS.

La distribution en taille des tholins étudiés, déjà présentée dans le chapitre 4 mais rappelée ici, s'avère être bimodale avec un premier pic, très important, centrée à 60 nm et un second à 350 nm (Figure 73) pour une densité totale de nanoparticules de $7 \times 10^6\ particules.cm^{-3}$.

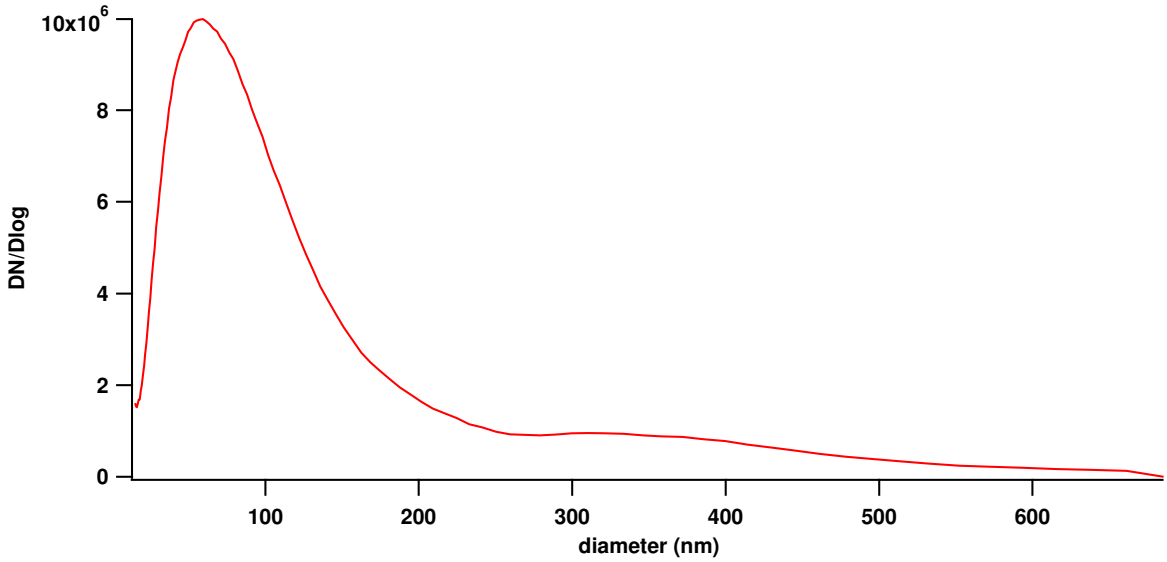

Figure 73. Distribution en taille des tholins mesurée par SMPS.

Nous ne pourrons donc pas explorer, a priori, l'influence de la taille des nanoparticules ici (comme c'était le cas pour de sels dans (Wilson et al. 2007) et (Goldmann et al. 2015)). Néanmoins, nous pouvons tout à fait étudier les effets d'une variation en énergie, et donc en longueur d'onde pour une distribution de taille donnée.

L'image d'exemple d'asymétrie sur la Figure 69 a été prise à une énergie de 11 eV mais cet effet s'observe aussi aux autres énergies de photons (Figure 74) où le plan inférieur contient bien plus d'électrons que le plan supérieur.

3.a. Evolution de l'asymétrie avec l'énergie

De plus, en regardant plus attentivement, nous nous rendons compte que l'asymétrie varie avec l'énergie : elle devient, en effet, de moins en moins marquée à mesure que l'énergie diminue. L'image obtenue à 9 eV apparait plus symétrique que celle à 11 eV. Qualitativement, l'asymétrie α dépend donc bien de l'énergie des photons incidents.

Pour la quantifier, sous le logiciel IGOR, nous intégrons les intensités en photoélectrons dans chaque plan et, en prenant leur ratio, nous déterminons α pour chaque énergie (Figure 75).

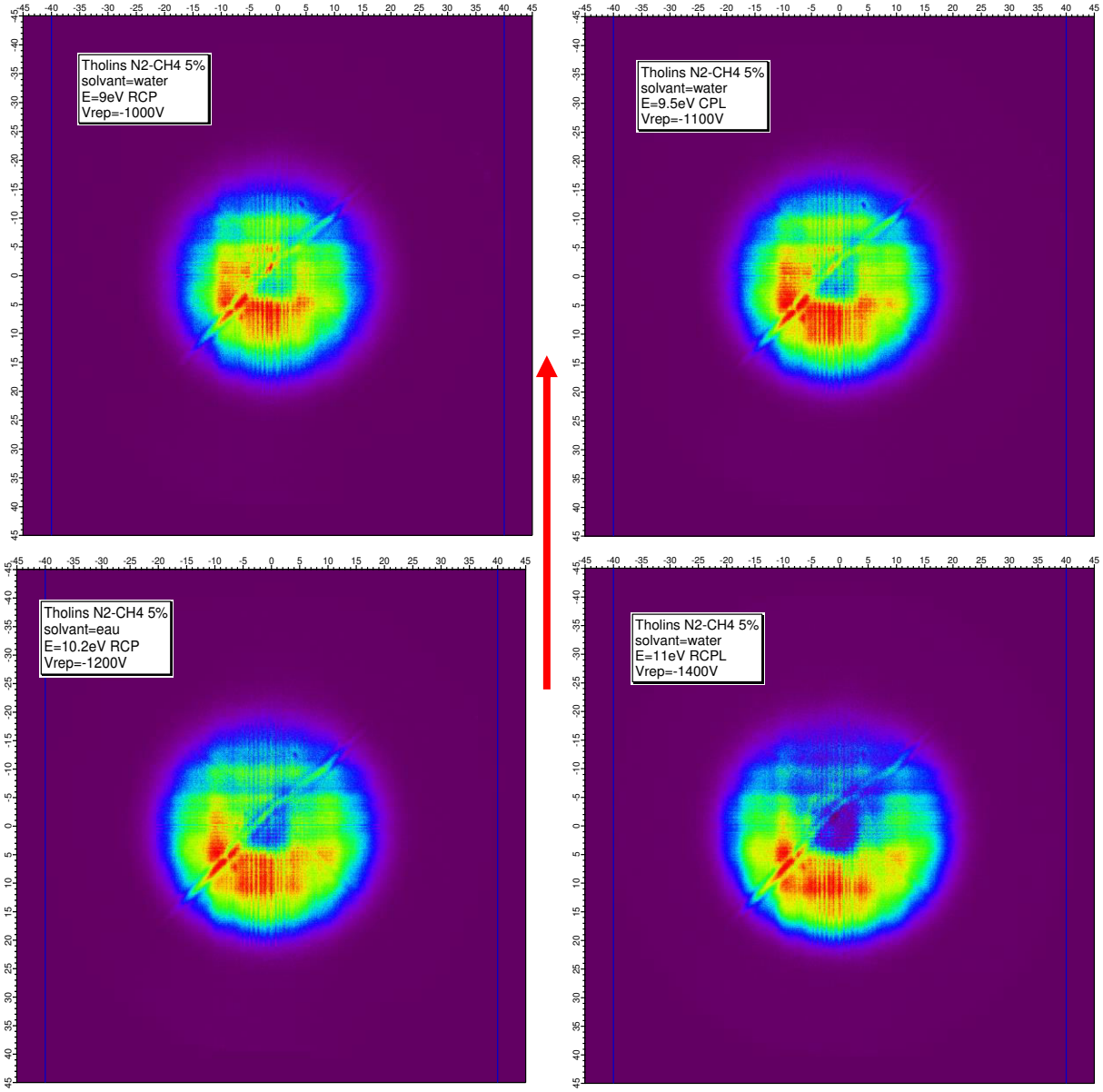

Figure 74. On retrouve les asymétries avant/arrière à différentes énergies d'irradiation. Ici de gauche à droite et de bas en haut: 9 eV, 9.5 eV, 10.2 eV et 11 eV. La flèche rouge sur le côté indique le sens de propagation de la lumière VUV.

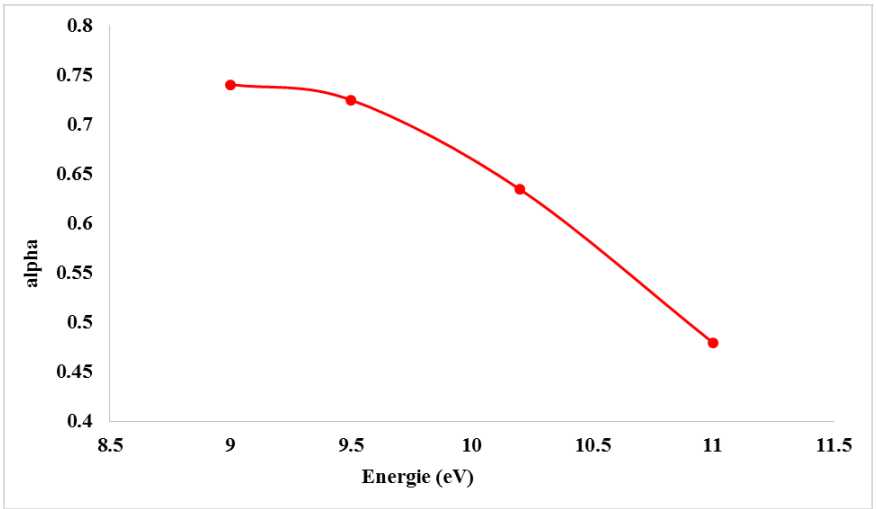

Figure 75. Dépendance en énergie du paramètre d'asymétrie α mesuré expérimentalement pour les tholins N_2-CH_4 injectés dans SAPHIRS avec la distribution en taille de la Figure 73.

A partir de 9.5 eV, le facteur d'asymétrie α diminue rapidement pour atteindre un ratio de 0.48 à 11 eV contre 0.72 à 9.5 eV. A contrario, pour les énergies entre 9 et 9.5 eV, α dépend peu de la variation en énergie.

Théoriquement et selon nos explications précédentes, cela signifie que la distribution du champ électrique reste homogène dans nos nanoparticules pour des énergies inférieures à 9.5 eV ($\lambda \geq 130.5\ nm$), mais devient inhomogène et asymétrique pour des énergies plus importantes.

Il semblerait donc que le ratio entre la taille des nanograins et la longueur d'onde incidente commence à devenir favorable à une asymétrie dans l'émission de photoélectron vers 9.5 eV.

Mais… Nous ne travaillons pas ici avec un faisceau monodispersé comme dans les autres études mais bien avec une distribution en taille bimodale. Il devient alors moins évident de déterminer l'origine de l'asymétrie : les « petites » nanoparticules, de diamètre inférieur à 100 nm, apparaissent ici majoritaires en termes de densité. Cependant, nous avons vu que l'asymétrie est plus marquée pour des particules de tailles importantes. Sont-elles malgré tout assez grandes pour être responsables de cette asymétrie ? Ou serait-ce le résultat de l'interaction entre le VUV et les particules du second pic ($diamètre \sim 350\ nm$), qui auraient un fort impact sur le comportement d'émission globale, même en petit nombre ?

3.b. Distribution en volume

Pour répondre à ces interrogations, changeons de point de vue : et si nous regardions le volume au lieu du diamètre ? Comme l'interaction de la lumière VUV et des nanograins s'effectue en 3

dimensions, le poids respectif des contributions des nanograins sur les photoélectrons émis doit tenir compte de leur contribution en volume plutôt qu'en diamètre.

Sur la Figure 76 nous commençons par reprendre la distribution en taille des tholins (PSD), à confronter à la transmission de la lentille aérodynamique (LT) de SAPHIRS.

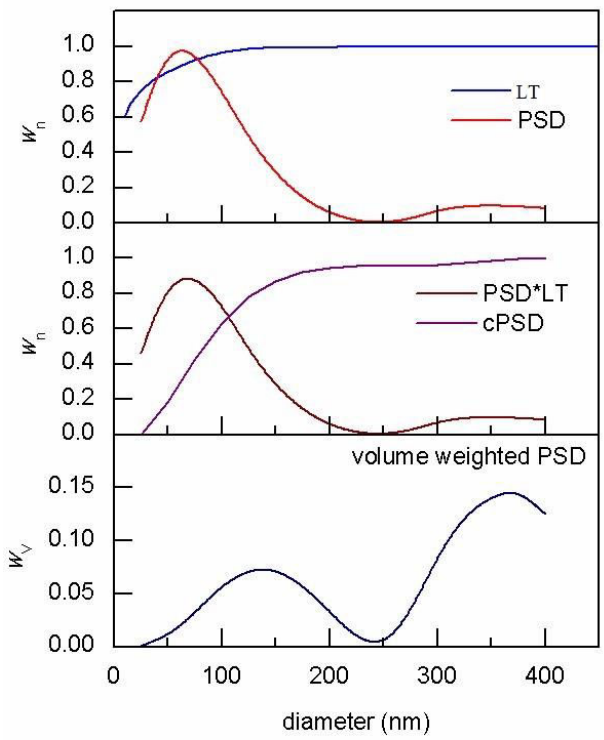

Figure 76. De haut en bas : (1) distribution en taille des tholins étudiés (rouge) et transmission de la lentille aérodynamique (bleu). (2) Distribution en taille pondérée par la transmission de la lentille (rouge foncé) et distribution en taille cumulée (violet). (3). Distribution en volume des tholins

Puisque nous considérons les tholins comme des nanoparticules sphériques, leur volume correspond à $V_p = \frac{4}{3}\,\pi\, {r_p}^3$ avec r_p le rayon de la particule.

En pondérant cette quantité par le nombre de grains possédant ce rayon (et donc ce volume), nous obtenons le W_v du dernier graphe de la Figure 76. Cette distribution est, de même, bimodale, avec un premier pic centré vers 140 nm de diamètre ($largeur$ à $mi - hauteur = 50nm$) et un second à 360 nm ($largeur$ à $mi - hauteur = 70nm$).

Ces tailles sont considérées comme « grandes » dans le cadre de notre étude, elles peuvent donc être, sans surprise, responsables des asymétries observées dans nos données.

De cette manière, en prenant en compte leur volume, la distribution en taille des tholins fait ressortir deux contributions principales : une à 140 nm et une seconde (plus

importante) à 360 nm. L'effet d'asymétrie, observé quelle que soit la longueur d'onde incidente, serait donc le résultat de l'interaction du rayonnement VUV avec une distribution pondérée (volumique) correspondant à la structure bi-modale de la Figure 76 **(3) avec des pics à 140 et 360 nm.**

Dans la suite, nous simplifierons la problématique de la distribution en taille bimodale de nos nanograins en une contribution à deux diamètres dominants, pondérés par leurs volumes respectifs.

V.4. Application des théories aux tholins

Dans un premier temps, nous voulons calculer la distribution du champ électrique dans les tholins aux quatre énergies étudiées.

Pour cela, nous les assimilons à des nanoparticules sphériques, aux deux tailles fixes de 140 nm et 360 nm, afin d'utiliser la méthode DDA.

En première approximation, nous allons négliger les libres parcours moyens inélastiques et fixer un LPME de 10 nm pour nos électrons de quelques eV (valeur en accord avec (Seah & Dench 1979) pour des matériaux organiques).

Comme déjà expliqué, l'atténuation du champ électrique au sein de la nanoparticule sphérique dépend de la profondeur de pénétration L_{abs} qui dépend elle-même de la partie imaginaire de l'indice de réfraction k. Ce sont les données que nous voulons déterminer ici pour des nanoparticules de tholins libres mais aussi les paramètres d'entrée du modèle. Nous allons donc avoir besoin de valeurs initiales afin de trouver, au final, le meilleur *fit* avec les données expérimentales.

Pour cela, nous prenons les valeurs obtenues par une étude de L. Gavilan menée sur des films organiques de type tholins par ellipsométrie dans le VUV au synchrotron de Bessy. Les films sont aussi produits sur la plateforme PAMPRE dans les mêmes conditions et reposent sur des substrats en SiO_2. Une comparaison entre les poudres et les films produits sur PAMPRE se trouve dans (Carrasco et al. 2016) et la description de la méthode d'ellipsométrie pour déterminer les indices optiques de film organiques dans (Mahjoub et al. 2012) (gamme de l'UV avec $\lambda \geq 200\ nm$). Les valeurs d'indices n'ont pas été publiées et m'ont été transmises par communication personnelle.

Voici les valeurs utilisées ici :

Energie (eV)	Longueur d'onde (nm)	Partie réelle (n)	Partie imaginaire (k)
9	113	1.5	0.41
9.5	121.6	1.7	0.32
10.2	130	1.5	0.19
11	138	1.5	0.18

Table 14. Parties réelles et imaginaire des films de tholins produits sur PAMPRE, aux énergies utilisées dans notre étude. Ces valeurs serviront de point de départ dans notre étude dans le but de *fitter* au mieux les données obtenues expérimentalement.

4.a. Distribution du champ électrique dans les tholins

Nous utilisons ici la suite DDScat[4] pour calculer la distribution $\left|\vec{E}(x,y,z)\right|^2$, qui fonctionne sur le même principe qu'ADDA utilisé par l'équipe de Goldmann.

Les résultats figurent sur la Figure 77 pour différentes énergies de photons et pour les deux diamètres. Sur ces sorties de modèles, la lumière se propage de la gauche vers la droite.

Le modèle DDScat calcule les distributions en 3D sur les trois axes (x,y,z) mais, pour les présenter ici, nous intégrons sur l'axe des z.

Les variations dans la distribution du champ électrique sont visibles, à la fois en fonction de l'énergie mais aussi en fonction de la taille des nanoparticules : plus l'énergie augmente et plus le champ électrique est asymétrique par rapport à l'axe de propagation de la lumière, avec une intensité croissante sur la face incidente. L'effet s'accentue aussi si la taille des nanoparticules augmente en parallèle : à une énergie donnée, la distribution dans la particule de 360 nm de diamètre sera plus asymétrique que dans celle de 140 nm.

[4] http://www.ddscat.org/

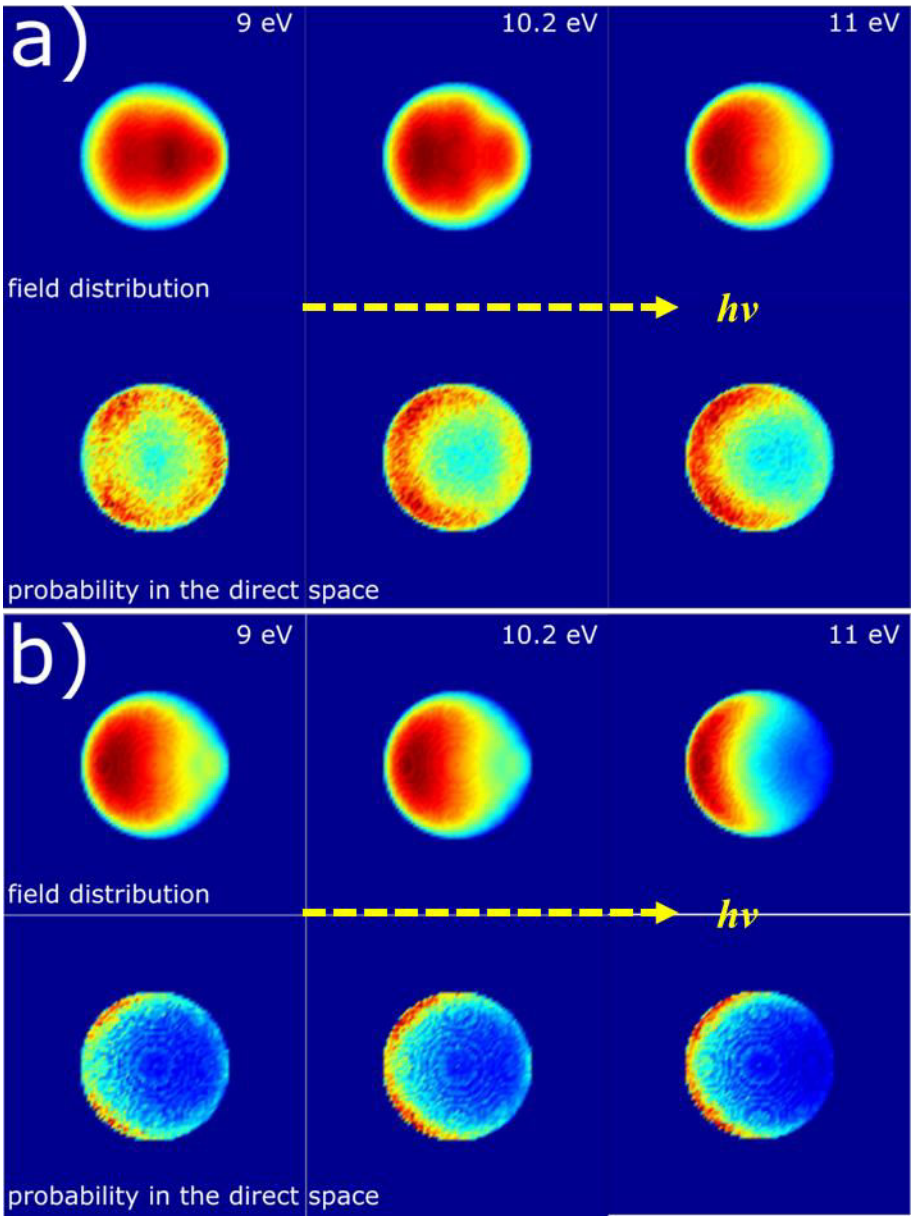

Figure 77. Distribution du champ électrique $|\vec{E}(x,y,z)|^2$ et probabilités de photoémission pour des nanoparticules de tholins sphériques aux différentes énergies et aux deux diamètres majoritaires 140 nm (a) et 360 nm (b). Les flèches jaunes pointillées indiquent l'axe de propagation de la lumière (hv).

C'est ainsi que la distribution la plus asymétrique se retrouve pour les grains de 360 nm de diamètre à une énergie de 11 eV.

Ces résultats sont en accord avec les théories précédentes.

4.b. Probabilités d'émission

L'effet se retrouve aussi pour les probabilités de photoémission : en fonction de la taille des particules et de l'énergie incidente, l'émission des photoélectrons se fera donc à partir d'une position privilégiée (nous sommes ici dans l'espace direct, pas dans celui des moments),

toujours par rapport à l'axe de la lumière, ce qui aura une incidence sur la distribution angulaire des électrons dans l'espace des moments associé au VMI.

La probabilité de photoémission Π_e se définit ici sur le même modèle que dans (Wilson et al. 2007) par la formule :

$$\Pi_e \sim |E(r_e)|^2 e^{-\frac{d}{LPM}} \sin^2 \delta \sin\theta \, \bar{\theta}(\theta_{esc} - \xi)$$

Où l'on considère que l'électron se trouve à la position r_e et doit traverser, élastiquement, la distance d pour atteindre la surface. De plus, δ désigne l'angle entre son vecteur vitesse $\overrightarrow{v_e}$ et la polarisation de la lumière ; tandis que θ indique l'angle entre $\overrightarrow{v_e}$ et l'axe de propagation de la lumière (Figure 78).

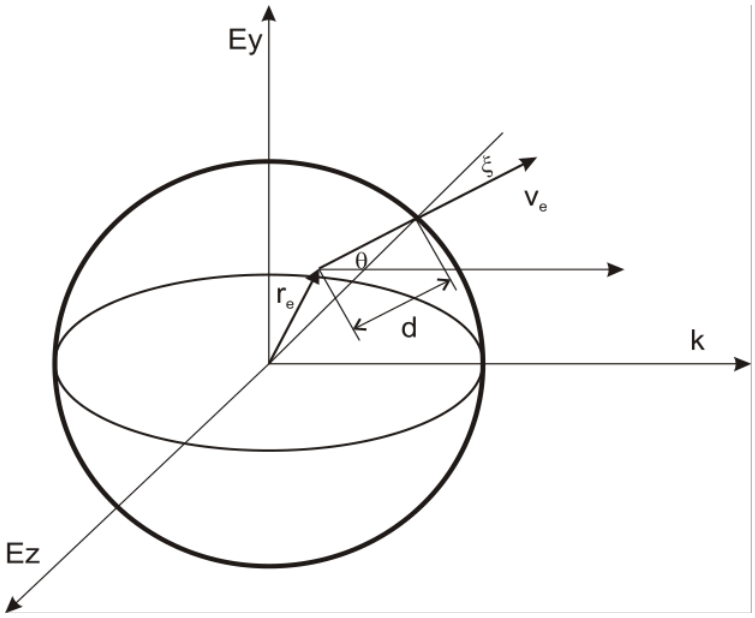

Figure 78. Schéma de photoémission élastique d'un électron provenant de la position r_e dans une nanoparticule sphérique.

La condition d'échappement impose que l'angle ξ entre la normale à la surface et le vecteur vitesse $\overrightarrow{v_e}$ soit plus petit qu'une certaine valeur θ_{esc}, que nous fixons arbitrairement à 1 rad pour commencer. C'est pourquoi nous utilisons la fonction escalier $\bar{\theta}(\theta_{esc} - \xi)$ dans notre probabilité d'émission (si $\xi > \theta_{esc}$ alors $\bar{\theta} = 0$, sinon $\bar{\theta} = 1$).

Maintenant que l'électron est généré à partir de sa position r_e, nous devons passer dans l'espace des moments afin de simuler les résultats obtenus avec le VMI.

4.c. Asymétries

Là encore, l'asymétrie angulaire est observée, et là encore, elle dépend de la taille de la particule et de l'énergie initiale (Figure 79).

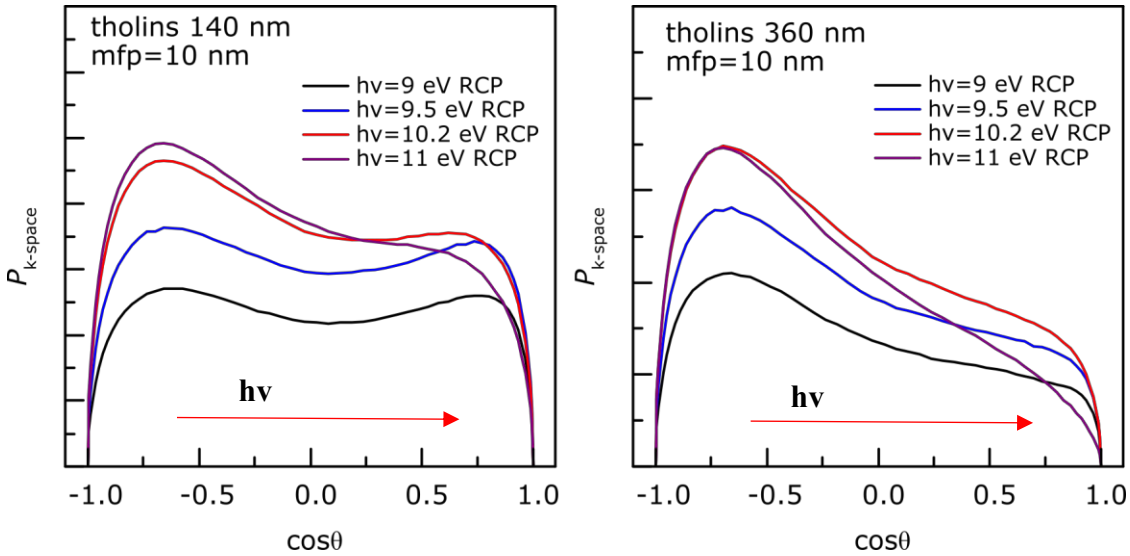

Figure 79. Distribution angulaire en cos θ de l'émission des photoélectrons dans l'espace des moments pour nos deux tailles de tholins et aux différentes énergies. Les asymétries sont ici clairement visibles. L'axe de propagation de la lumière est ici gauche → droite.

Grâce à ces distributions, nous pouvons enfin quantifier le paramètre d'asymétrie α donné par le modèle afin de le comparer à celui des expériences sur les tholins (Figure 75).

Nous le calculons d'abord pour chaque diamètre (140 et 360 nm) et chaque énergie puis nous moyennons les valeurs obtenues pour regarder l'effet global (Figure 80).

La correspondance entre cette moyenne et les données expérimentales s'avère très satisfaisante. Nos observations reflètent donc le comportement optique combiné des particules de 140 et de 360 nm de diamètre.

De cette manière, nous pouvons assimiler nos observations aux effets combinés de ces deux diamètres de nanoparticules, sans prendre en compte toute la distribution en taille, ce qui justifie notre modèle simplifié à deux tailles

De plus, cela signifie que nos hypothèses et paramètres d'entrée fonctionnent aussi : pour rappel, nous n'avons considéré ici qu'un libre parcours moyen fixe à 10 nm ainsi que des indices optiques trouvés pour des films et non pour des nanograins libres.

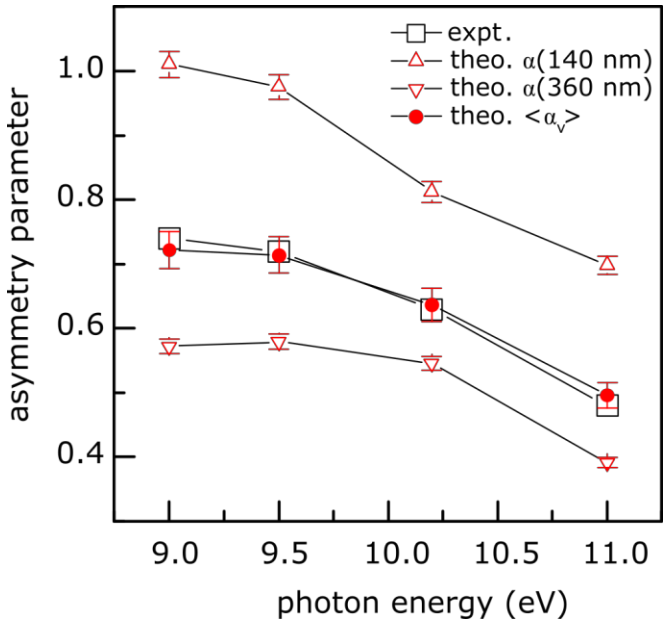

Figure 80. Comparaison entre les valeurs d'asymétrie α calculées par le modèle aux deux diamètres majoritaires à 140 (triangles haut rouges) et 360 nm (triangles bas rouges) par rapport aux données expérimentales (carrés noires). Les points rouges représentent la moyenne pondérée des asymétries générées par les deux diamètres et se superposent aux données expérimentales. Les indices optiques utilisés ici sont ceux de L. Gavilan.

4.d. Comparaison avec les données de (Khare et al. 1984)

Si ce lot de paramètres fonctionne, comment pouvons-nous être certains que d'autres ne donnent pas des résultats similaires ? Quels sont les paramètres sensibles du modèle ?

Déterminer les indices optiques de nanoparticules de tholins dans le VUV représente un enjeu majeur dans l'étude de Titan et de son atmosphère.

Outre nos données, les seuls autres résultats sur le sujet proviennent de (Khare et al. 1984), qui travaillait aussi sur des films organiques produits à partir d'un mélange de $90\%\ N_2 + 10\%\ CH_4$. Dans le domaine VUV, la méthode utilisée pour déterminer les indices optiques est aussi l'éllipsométrie. Ses données d'indices optiques sont légèrement différentes des nôtres (Figure 81, Figure 82) dans la gamme d'énergie étudiée ce qui peut s'expliquer par la différence de composition initiale.

Nous modifions donc les valeurs d'indices optiques par celles de Khare et recalculons l'asymétrie α par la même méthode.

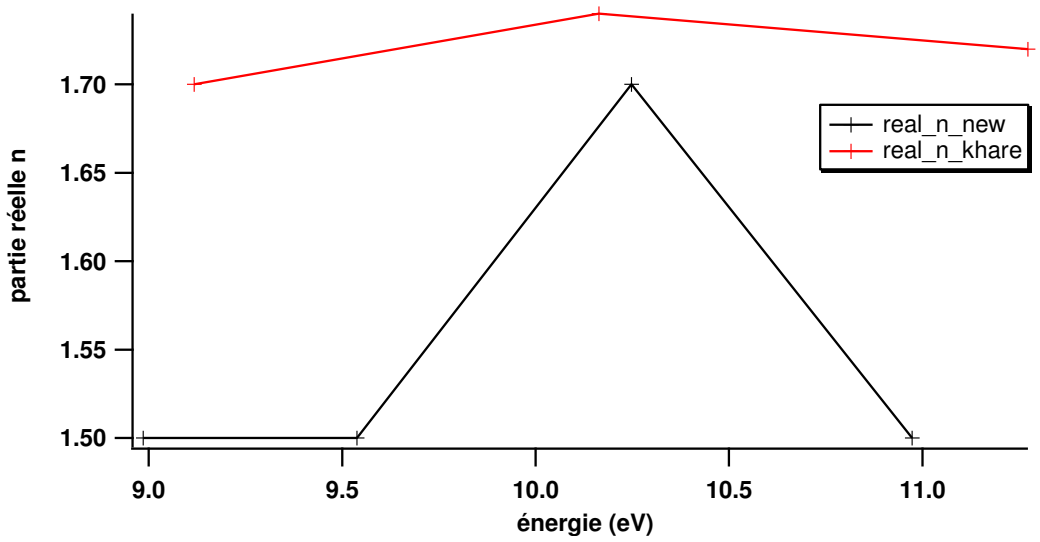

Figure 81. Comparaison des parties réelles des indices optiques VUV obtenues pour des films organiques de type tholins entre (Khare et al. 1984) (courbe rouge) et notre étude (Gavilan, communication personnelle) (courbe noire).

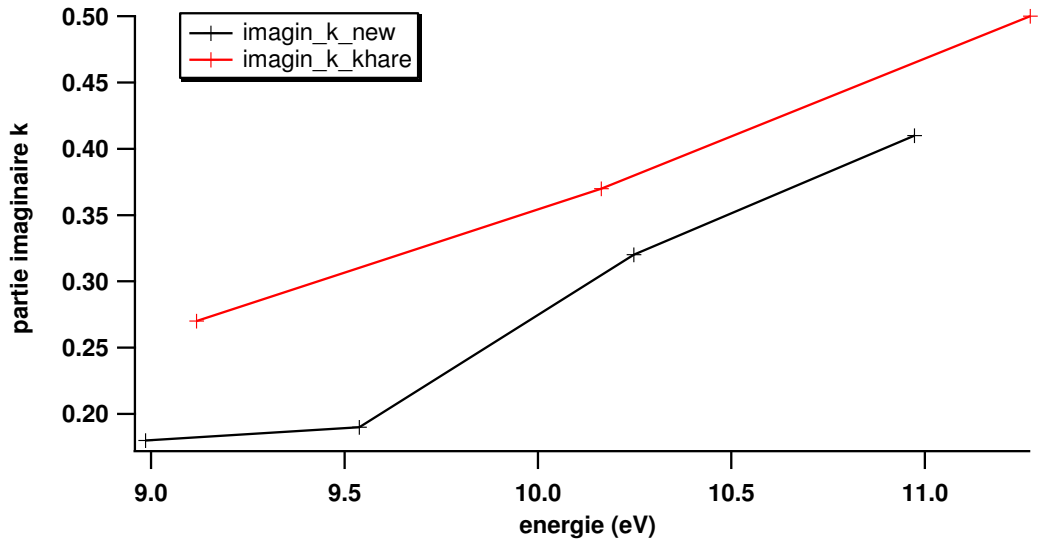

Figure 82. Comparaison des parties imaginaires des indices optiques VUV obtenues pour des films organiques de type tholins entre (Khare et al. 1984) (courbe rouge) et notre étude (Gavilan, communication personnelle) (courbe noire).

Les résultats d'asymétrie modélisée à partir des données de (Khare et al. 1984) se trouvent sur la Figure 83. Nous remarquons qu'ils sont différents de ceux obtenus avec les indices de L. Gavilan notamment pour le α pondéré (courbe aux points rouges). Les valeurs sont globalement plus faibles que dans le premier cas, et les évolutions en fonction de l'énergie ne présentent pas les mêmes formes.

De plus, les données théoriques obtenues ici ne concordent plus avec les données expérimentales (courbe aux carrés blancs).

La variation dans les indices optiques a donc affecté les valeurs et l'évolution des asymétries pour les tholins.

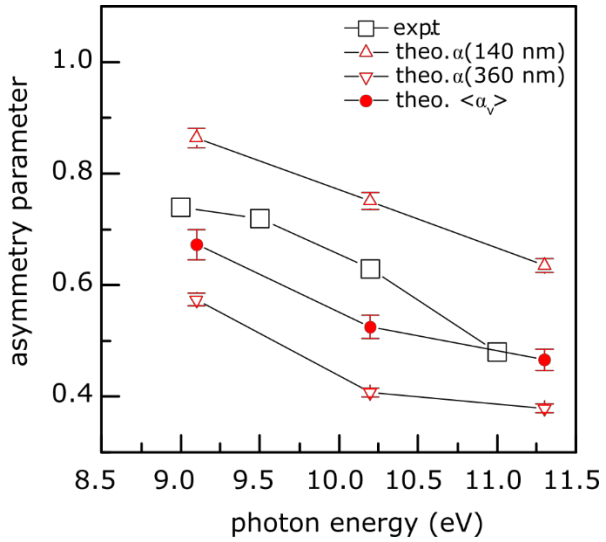

Figure 83 Comparaison entre les valeurs d'asymétrie α calculées par le modèle aux deux diamètres majoritaires à 140 (triangles haut rouges) et 360 nm (triangles bas rouges) par rapport aux données expérimentales (carrés noires). Les points rouges représentent la moyenne des asymétries générées par les deux diamètres et se superposent aux données expérimentales. Les indices optiques utilisés ici sont ceux de (Khare et al. 1984).

4.e. Conclusion

i. Influence de la composition

Rappelons aussi que les tholins utilisés par Khare étaient composés de 10% de méthane, tandis que les données de Gavilan et nos échantillons concernent des tholins à 5% de méthane.

La composition initiale des tholins peut donc avoir un impact sur leurs indices optiques qui vont alors modifier leur comportement optique global notamment en termes de photoemission.

L'étude de (Mahjoub et al. 2012) a déjà mis en évidence la variation des indices optiques avec la concentration initiale de méthane de PAMPRE dans l'UV, il s'agit donc d'une piste d'explication à ne pas négliger pour le VUV cette fois ci.

Il serait, de plus, intéressant d'effectuer des tests sur la plateforme SAPHIRS avec des tholins à 10 % méthane et de comparer ces données expérimentales aux données simulées obtenues à partir des indices de Khare.

Cela servirait notamment à mettre en avant l'efficacité de notre modèle simplifié, qui a déjà fait ses preuves pour les tholins à 5% de méthane, même sans prise en compte d'éventuelles diffusions inélastiques au sein de la nanoparticule, dont le rôle est non négligeable.

ii. Importance des LPM inélastiques

Dans leur étude, (Goldmann et al. 2015) comparent leur modèle aux quelques données expérimentales obtenues au Swiss Light Source, avec un accent sur la prise en compte des libres parcours moyens inélastiques, point fort de ce modèle.

La Figure 84 compare les valeurs du paramètre d'asymétrie α obtenues à la fois par le modèle et par les expériences à 10 eV (croix noires) en fonction de la taille des nanoparticules. Différents LPMI sont testés entre 0.2 et 10 nm.

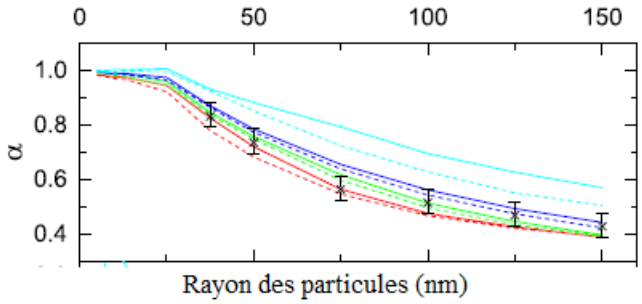

Figure 84. Comparaison entre les sorties du modèle de (Goldmann et al. 2015) et leurs résultats expérimentaux à 10 eV (croix noires) en fonction du rayon des nanoparticules. Les différentes courbes correspondent aux modèles avec différents LPMI entre 0.2 (rouge, pointillée) et 10 nm (courbe cyan, pleine).

On remarque que pour des petites particules ($r < 25\,nm$), l'asymétrie est proche de 1 (distribution du champ électrique homogène) et ne varie pas en fonction du LPMI choisie, puisque la marche aléatoire de l'électron vers la surface est courte. A l'inverse, quand la taille des nanoparticules augmente, α diminue (l'asymétrie augmente) et devient de plus en plus sensible au LPMI choisi, ce qui traduit l'inhomogénéité du champ électrique dans des gros grains.

On notera que le LPMI reste constant ici pour chaque simulation, alors qu'en réalité il dépend de l'énergie cinétique de l'électron à une position initiale donnée. Cependant, les barres d'erreur sur les α expérimentaux incluent un LPMI entre 0.2 nm (courbe rouge pointillée) et 2.5 nm (courbe bleue foncé), il peut donc varier dans cette gamme sans grande répercussion sur l'asymétrie mesurée

En dépit de cette approximation, la comparaison entre les jeux de données expérimentales et simulées est bonne : l'asymétrie varie bien avec la taille des aérosols irradiés avec des LPMI compris entre 0.2 et 2.5 nm.

Pour un libre parcours moyen de 10 nm, ce qui correspond à la valeur choisie pour notre propre modèle (même si nous négligeons les diffusions inélastiques), la cohérence avec les valeurs expérimentales diminue surtout pour des grandes nanoparticules de taille proche des nôtres (rayon de 150 nm donc un diamètre de 300 nm).

L'asymétrie deviendrait donc plus sensible au choix du LPMI dans ces conditions (LPMI important pour de larges nanoparticules).

Cependant, notre modèle simplifié, seulement basé sur une diffusion élastique des électrons, semble en adéquation avec nos valeurs expérimentales d'asymétrie.

Au vu des résultats de (Goldmann et al. 2015), il serait tout de même intéressant de tester différents LPMs élastiques, puis de prendre en compte une diffusion inélastique des électrons, dans notre modèle afin de mieux comprendre la photophysique liée à l'interaction entre le rayonnement VUV et les aérosols de Titan.

Dans tous les cas, notre étude permet de valider les indices optiques de L. Gavilan dans le VUV pour des tholins à 5% de méthane, données inédites pour l'atmosphère de Titan.

Obtenir des indices optiques pour différentes compositions est d'un intérêt majeur puisque le changement de composition est lié à la descente dans l'atmosphère.

Si nous validons le modèle, nous pourrons travailler avec des tholins de différentes compositions sur SAPHIRS afin de modéliser leur comportement optique et traduire ces données en profil atmosphérique d'indices optiques dans le VUV.

CONCLUSION GENERALE

Pour rappel, l'objectif général de cette thèse est, par des méthodes expérimentales, de s'intéresser à l'interaction entre le rayonnement VUV solaire et la haute atmosphère de Titan, siège d'une photochimie riche et complexe, que ce soit avec ses composés gazeux neutres et majoritaires ou avec les aérosols formés dès les plus hautes couches. La chimie ionosphérique, longtemps négligée avant l'arrivée de la mission Cassini-Huygens, reste encore mal connue malgré les données in situ collectées et les modèles photochimiques continuent de manquer de données précises, notamment sur le couplage entre les espèces neutres et les ions, les voies de réaction d'un système azote-méthane ou encore sur l'influence de ce rayonnement sur les aérosols.

Ces problématiques imposent, cependant, de travailler dans le domaine du VUV, notamment à cause des sections efficaces des espèces chimiques considérées. Expérimentalement, il n'est pas aisé de mettre au point des plateformes expérimentales pour de la lumière VUV notamment à cause des contraintes de vide liées. C'est pourquoi il existe très peu d'expériences de ce type, et que celles présentées dans cette thèse sont inédites et apportent des données à la fois sur le couplage photochimique N_2/CH_4 mais aussi sur les processus de photoionisation des aérosols.

Dans le chapitre 2, **nous avons mis au point une nouvelle source VUV de laboratoire**, dans le but de s'affranchir des contraintes techniques (adaptation à l'ultravide de la ligne) et logistiques (appels d'offres biannuels) du synchrotron, mais aussi de se placer à des longueurs d'onde $< Ly - \alpha$ afin d'activer l'azote moléculaire. En effet, cette source, novatrice, doit servir pour nos expériences de photochimie effectuées avec le réacteur APSIS, dans lequel est injecté le mélange réactif composé à 95% de N_2 et 5% de CH_4. **En utilisant les techniques de décharge micro-onde dans un gaz rare, notre source peut émettre principalement à trois longueurs d'onde différentes selon le choix du gaz : 58.4 nm pour de l'hélium, 73.6 nm pour du néon et enfin 104.8 nm pour l'argon.** Les flux de photons dans ces trois configurations ont été caractérisés expérimentalement et dans des conditions précises pour lesquelles seront effectuées nos expériences de photochimie. **De cette manière, nous obtenons $5.3 \times 10^{12}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$ à 58.4 nm, $1.1 \times 10^{14}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$ à 73.6 nm et enfin $3.5 \times 10^{14}\, ph.s^{-1}.cm^{-2}$ à 104.8 nm.** Un des enjeux de ce chapitre fut aussi de s'assurer que les

photons VUV constituaient bien la seule source d'énergie fournit par la lampe au mélange réactif. En effet, les décharges micro-onde produisent aussi des électrons énergétiques ou des atomes métastables qui peuvent initier une chimie parasite à la photochimie désirée. Notre diagnostic expérimental, notamment par spectroscopie d'émission UV, a permis de s'en assurer et de **conclure favorablement quant aux qualités de notre source pour réaliser des expériences de photochimie VUV de type Titan.**

Dans le chapitre 3, **nous avons donc couplé cette source VUV au réacteur APSIS aux trois longueurs d'onde disponibles**. Ces dernières présentent des caractéristiques très intéressantes par rapport aux sections efficaces de nos deux réactifs et que nous avons pu mettre en évidence ici, en nous focalisant notamment sur la consommation du méthane ainsi que sur trois C_2 à savoir C_2H_2, C_2H_4 et HCN. En effet, à 104.8 nm, l'azote moléculaire est inerte tandis que le méthane se situe dans un régime dissociatif. Nous avons ainsi exploré des voies de formation neutres pour nos hydrocarbures, sans incorporation d'azote dans les produits. Puis à 73.6 nm, nous entrons dans un régime mi dissociatif, mi ionisé pour l'azote et complètement ionisé pour le méthane. L'azote neutre commence donc à être incorporé dans les produits, avec formation de HCN par exemple ; tandis que son ion N_2^+ est suspecté de favoriser la consommation de CH_4 et donc la formation d'hydrocarbures. Nos expériences à 58.4 nm vont dans ce sens, puisqu'à cette longueur d'onde là, ionisante pour à la fois N_2 et CH_4, nous observons la plus forte consommation de méthane, pour un flux de photons 100 fois plus bas que dans les deux autres cas. **Surtout, à 73.6 nm et 58.4 nm, cette consommation est plus importante que si 100 % des photons provenant de la source VUV étaient absorbés. Nous pensons donc que le rôle de l'ion N_2^+ contribue significativement à la consommation du méthane**, que ce soit de manière directe par la réaction $N_2^+ + CH_4 \rightarrow N_2 + CH_3^+ + H$, ou indirecte en ouvrant la voie d'un cycle catalyseur de consommation. Ce point reste ouvert à ce stade et nécessitera des expériences supplémentaires pour explorer cette consommation hors photolyse. Une prochaine étape serait par exemple de n'irradier que du méthane à ces longueurs d'onde : une comparaison avec nos résultats mettraient en évidence le rôle supposé de l'azote.

Pour nos deux derniers chapitres, nous n'irradions plus la phase gaz azote-méthane mais nous nous intéressons à l'action du VUV sur des analogues d'aérosols produits sur la plateforme PAMPRE au LATMOS. Pour cela, nous n'utilisons plus la source VUV de laboratoire mais la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL puisqu'elle permet l'injection de nanoparticules libres (comme nos tholins) sur la plateforme SAPHIRS pour les photoioniser avec le faisceau synchrotron dans le VUV.

C'est ainsi que dans le chapitre 4, nous étudions la photoionisation VUV des tholins. **Nous avons déterminé le seuil d'ionisation des tholins à $\mathbf{6.0 \pm 0.1}\ \boldsymbol{eV}$.** Ce seuil, bas, correspond à des énergies qui peuvent atteindre les couches basses de l'atmosphère de Titan. Ainsi, ce résultat confortent les estimations établies par les modèles pour expliquer la couche ionisée détectée lors de la descente de Huygens De plus, la distribution radiale des photoélectrons sur le détecteur en position couplé à un VMI permet de déduire une **distribution en énergie cinétique pour ces électrons,** qui dépend fortement de l'énergie d'ionisation initiale. De par son seuil d'ionisation bas, **la photoionisation VUV des aérosols ne peut être négligée dans l'atmosphère de Titan, notamment comme source d'électrons lents** ($E \leq 10\ eV$), idéaux pour des réactions d'attachement sur des neutres ou encore de recombinaisons dissociatives sur des cations. **De plus, nous avons aussi eu accès, via le taux de photoélectrons, aux sections efficaces d'ionisation VUV des tholins qui sont de l'ordre de $\mathbf{10^6}\ \boldsymbol{Mb}$ soit environ cinq ordres de grandeur au-dessus des valeurs pour la phase gaz, dont le degré de compétition dépendra aussi du rapport de densité entre les deux phases.**

Enfin, dans le chapitre 5, **la modélisation des processus de photoionisation de nanoparticules a permis d'accéder aux indices optiques de ces dernières** via une analyse de l'asymétrie avant/arrière dans la distribution angulaire des photoélectrons. En effet, la distribution du champ électrique au sein des NPs est directement liée à la profondeur d'absorption, elle-même liée à l'indice optique k. Ces indices manquent cruellement dans le VUV puisque les seules données disponibles à ce jour datent de 1984 et portent sur des films organiques et non des particules libres. Nous avons donc modélisé le comportement optique des tholins et un *fit* avec les données expérimentales **a apporté les premières valeurs d'indices optiques VUV pour des tholins de composition initiale 95% N_2- 5% CH_4.** Ces valeurs avaient été mesurées par ellipsométrie sur des films organiques, ce qui valide cette approche, plus simple, pour obtenir les indices optiques de tholins. Une comparaison avec les valeurs de (Khare et al. 1984) a aussi mis en avant **l'importance de la teneur en méthane pour ces valeurs d'indices optiques,** phénomène déjà remarqué dans la gamme UV-Visible par d'autres études.

Toutes les expériences présentées ici ont été réalisées pour la première fois dans ces conditions. De nombreux développements sont envisagés tant pour les expériences sur APSIS que sur SAPHIRS. Par exemple, une analyse des ions (avec un SM ionique) pour la photochimie serait cruciale, surtout aux longueurs d'onde ionisantes, où une simple étude des neutres ne répond pas à toutes les questions. Ou encore, une sélection en taille des nanoparticules avant

photoionisation permettrait de mieux comprendre la photodynamique VUV, puisque dans l'atmosphère, la taille des aérosols est aussi liée à l'altitude.

Pour finir, le VUV, de par ses photons énergétiques, joue un rôle majeur dans la physico-chimie d'une atmosphère planétaire. Nos expériences ont été réalisées à partir d'un mélange d'azote et de méthane (gaz ou mélange initiale pour la synthèse des tholins) afin de reproduire les conditions de l'atmosphère de Titan. Avec le fly-by de la mission New Horizons en juillet 2015, nous savons maintenant que ces conditions (et les problématiques associées) concernent aussi l'atmosphère de Pluton, pour laquelle nous avons encore moins de données in situ que pour Titan. De manière plus générale, la flexibilité de ces montages permettrait aussi de modifier la composition ou encore la pression afin de simuler des environnements encore mal connus du système solaire… ou d'ailleurs.

TABLE DES FIGURES

Figure 1. Photographie de Titan prise par l'instrument ISS à bord de Cassini (caméra grand angle) à une distance de 191 000 km. Crédits: NASA/JPL-Caltech/Space Science Institute.... 2
Figure 2. Vue d'artiste de la sonde Cassini autour du système Saturnien (ici : Titan, Encelade et Saturne) 4
Figure 3. Spectre de masse provenant des mesures INMS du flybys T_a entre 1174 et 1230 km d'altitude. Les segments au-dessus représentent les différents fragments de dissociation des espèces dus à la mesure par spectrométrie de masse. Extrait de (Waite et al. 2005)..... 6
Figure 4. Schéma de formation des aérosols dans la haute atmosphère de Titan. 6
Figure 5. Signatures des aérosols dans l'atmosphère de Titan mesurées par l'instrument CIRS dans l'infra-rouge lointain jusqu'à 1500 $\boldsymbol{cm-1}$. Extrait de (Gautier et al. 2012) avec des données de (Vinatier et al. 2010) et (Anderson & Samuelson 2011)..... 8
Figure 6. Spectre de masse du gaz issu de la pyrolyse des aérosols dans l'instrument ACP publié dans (Israël et al. 2005). 9
Figure 7. Flux solaire à la distance moyenne de Titan par rapport au Soleil (10 UA) dans la gamme de longueur d'onde inférieure à 150 nm qui correspond au VUV. Adapté de (Thuillier et al. 2004)..... 10
Figure 8. Sections efficaces totales d'absorption du méthane CH_4 (courbe rouge) et de l'azote moléculaire N_2 (courbe verte). La coupure est nette pour N_2 à 100 nm, la molécule devient alors totalement transparente pour des longueurs d'onde supérieures. La diminution est plus progressive pour le méthane, la valeur de sa section efficace devenant quasi négligeable à partir de 150 nm. (Données de la base de données du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/)..... 11
Figure 9. Schéma de l'expérience PAMPRE et de ses différents diagnostics. 14
Figure 10. Fonction de distribution des électrons d'un plasma d'azote pur similaire à celui de PAMPRE calculé par (Alves et al. 2012) et adapté par (Fleury 2016). Les barres rouges marquent les seuils d'activation des réactions de dissociation et d'ionisation de N_2..... 15
Figure 11. Comparaison entre les flux de photons solaire (ligne bleue, pleine) et celui délivré par la ligne DISCO du synchrotron SOLEIL (ligne bleue, pointillée). En rouge sont tracées les sections efficaces de N_2 et CH_4..... 17
Figure 12. Vue d'artiste adaptée de la Figure 4 et récapitulant la cohérence et la progression des chapitres de ma thèse vis-à-vis d'un profil atmosphérique de l'atmosphère de Titan. 21

Figure 13. Photographie de notre lanceur d'onde type « surfatron ». L'onde micro-onde arrive par l'antenne branchée en haut de l'appareil ; les deux piquages latéraux permettent la circulation du système de refroidissement (ici de l'eau). L'onde de surface se déplace le long des parois du tube de quartz placé au centre du surfatron et où s'effectue la décharge. 24
Figure 14. Raies d'émission principales disponibles avec notre source VUV de laboratoire pour l'hélium, le néon et l'argon (lignes verticales et pointillées). Elles sont ici mises en perspective par rapport aux sections efficaces de nos réactifs N_2 (courbe bleue) et CH_4 (courbe verte), ainsi que par rapport au flux solaire incident à la distance moyenne de Titan (courbe rouge). 28
Figure 15. Photo du montage de calibration de la source VUV branchée sur le monochromateur VUV (à gauche). 29
Figure 16. Les deux raies de résonance principales du néon à 73.6 nm et 74.3 nm, mesurées par notre système d'acquisition. Le signal de sortie est donc ici en volts. Pour ces intensités mesurées, la pression en néon est de 1.5 mbar et la puissance micro-onde de 70 W..... 30
Figure 17. Schéma descriptif du montage expérimental de la source VUV (à droite) couplée sans séparation au réacteur APSIS (au centre) avec le spectromètre UV (face au hublot de sortie, à gauche)..... 32
Figure 18. Spectre d'émission du néon dans l'UV (courbe noire), toutes les raies observées sont répertoriées dans la base de données du NIST. En rouge, nous avons le même spectre, mais avec ici le plasma qui pénètre intentionnellement le réacteur APSIS : nous pouvons alors identifier les bandes du SPS de l'azote moléculaire. L'échelle est ici normalisée. 33
Figure 19. Spectre d'émission d'une décharge néon non couplée au réacteur APSIS (courbe bleue) comparé au spectre de la décharge branchée au réacteur (courbe orange) : le fait que les deux coïncident parfaitement indique que dans cette configuration expérimentale N_2 ne subit aucune excitation électronique, donc le plasma ne pénètre pas dans le réacteur. 34
Figure 20. Spectre des raies d'émission principales de l'argon à 104.8 et 106.6 nm. 35
Figure 21. Spectre d'émission UV de l'argon seul (courbe noire) puis de l'argon face au mélange N_2-CH_4 dans les conditions d'utilisation pour de la photochimie sur APSIS (courbe rouge). L'intensité est normalisée. 36
Figure 22. Spectre de la raie d'émission de l'hélium à 58.4 nm. Le signal de l'autre raie de résonance se devine à peine d à 53.7 nm. On remarque aussi la déformation de la ligne de base, qui n'apparaît que pour des longueurs d'onde inférieures à 70 nm, et reste à date inexpliquée. Cependant, elle ne perturbera pas les mesures d'intensité des raies dans notre étude. 38

Figure 23. Spectre d'émission UV de l'hélium seul (courbe noire) puis de l'hélium face au mélange N_2-CH_4 dans les conditions d'utilisation pour de la photochimie sur APSIS (courbe rouge pointillée). La superposition des courbes est parfaite. L'intensité est normalisée. 39
Figure 24. Flux de photons ($\boldsymbol{ph.s-1.cm-2}$) délivrés par la source VUV aux différentes longueurs d'onde d'émission des gaz rares utilisés dans la décharge. 41
Figure 25. Sections efficaces partielles de l'azote N_2 dans le VUV : en rouge, la section efficace d'ionisation pour former l'ion N_2^+, en bleu la dissociation en N+N, et enfin en vert, l'ionisation dissociative pour former N^++N. Données de la base du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/ 44
Figure 26. Sections efficaces partielles d'ionisation dissociatives du méthane CH_4. Les valeurs ont été déterminées expérimentalement avec une incertitude estimée à environ 15%. Données de la base du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/ 44
Figure 27. Spectre de masse du SM HIDEN isolé sur lui-même. On reconnait les signatures de l'eau et de l'air résiduels qu'il faut prendre en compte lors de l'étude des spectres. 46
Figure 28. Suivi temporel du signal m/z 15, correspond au fragment du méthane CH_3^+, pour une irradiation à 73.6 nm. On observe bien une diminution, donc une consommation du réactif durant l'irradiation avec un état stationnaire final. La barre bleue verticale et pointillée indique le début de l'irradiation VUV. La courbe noire représente le fit trouvé avec le logiciel IGOR. 48
Figure 29. Spectres de masse analogues de notre milieu réactionnel avant (courbe noire) et après (courbe rouge) irradiation à 73.6 nm. 54
Figure 30. Suivi MID de la masse m/z 41 pour une irradiation à 73.6 nm. 56
Figure 31. Suivi MID de la masse m/z 27 pour une irradiation à 73.6 nm. 56
Figure 32. Suivi MID de la masse m/z 52 pour une irradiation à 73.6 nm. 57
Figure 33. Suivi temporel du signal m/z 15 pour une irradiation à 58.4 nm. La courbe noire indique le fit exponentiel décroissant. 61
Figure 34. Suivis MID des masses $\boldsymbol{m/z\ 26}$ (courbe verte, échelle de gauche) et $\boldsymbol{m/z\ 27}$ (courbe violette, échelle de droite) pour une irradiation à 58.4 nm. 63
Figure 35. Suivi MID de la masse $\boldsymbol{m/z\ 52}$ pour une irradiation à 58.4 nm. 64
Figure 36. Suivi MID de la masse $\boldsymbol{m/z\ 41}$ pour une irradiation à 58.4 nm. 64
Figure 37. Spectre de masse de l'éthylène C_2H_4 (NIST) 66
Figure 38. Spectre de masse de l'acetylène C_2H_2 (NIST) 67
Figure 39. Spectre de masse du cyanide d'hydrogène HCN (NIST) 67

Figure 40. Sections efficaces partielles de dissociation du méthane CH_4. Données de la base du SWRI : http://phidrates.space.swri.edu/ 68
Figure 41. Suivi temporel de la consommation de méthane, via son fragment CH_3^+ à m/z = 15 uma, pour une irradiation à 104.8 nm. 70
Figure 42. Suivi MID des masses $\boldsymbol{m/z}$ **26** (courbe rouge, échelle de gauche) et $\boldsymbol{m/z}$ **27** (courbe bleue, échelle de droite). 72
Figure 43. Schéma de formation de HCN et C_2H_4 à partir des photolyses de N_2 et CH_4. (De La Haye et al. 2008) 78
Figure 44. Spectre en masse (m/z) fourni par l'instrument CAPS à bord de Cassini à une altitude de 1000 km. Des ions lourds, jusqu'à 8 000 Da, et de charge négative sont observés. Ces tailles correspondent aux agrégats de PAHs précurseurs des aérosols (Waite et al. 2007). 81
Figure 45. Evolution de la taille des ions négatifs lourds (triangles) en fonction de l'altitude mesurée par l'instrument CAPS/ELS. Les croix dans l'encadré représentent les ions positifs (Lavvas et al. 2013). 82
Figure 46. Flux solaire VUV jusqu'à 200 nm à la distance de Titan (10 UA)..... 83
Figure 47. Profils $\tau(\lambda)=1$ du rayonnement VUV dans la haute atmosphère de Titan pour les composés principaux à savoir N_2, CH_4, C_2H_2 et C_2H_4 à partir de leurs profils de densités respectifs ainsi que leurs sections efficaces d'absorption. La courbe noire représente l'absorption totale. 84
Figure 48. Taux de production des tholins dans PAMPRE en fonction de la concentration initiale en méthane dans le mélange réactif du plasma. Les mesures et les fits ont été fait à deux pressions 0.9 mbar et 1.7 mbar et présentent le même comportement parabolique. 86
Figure 49. Photographie des tholins de PAMPRE à 5% de méthane prise au microscope électronique à balayage (communication personnelle d'E. Hadamcik). 87
Figure 50. Spectre d'absorption des tholins dans l'infra-rouge lointain et moyen provenant de (Gautier et al. 2012). La courbe noire représente la signature des tholins à 5% de PAMPRE, la courbe bleue provient des données de (Khare et al. 1984), les données de Cassini-CIRS de (Anderson & Samuelson 2011) et (Vinatier et al. 2012) ainsi que celles de Cassini-VIMS (Kim et al. 2011) sont représentées avec les lignes rouges (pleines et pointillées). 88
Figure 51. Schéma de fonctionnement d'un SMPS : le DMA (analyse de la mobilité) couplé au CPC (compteur de nanoparticules) pour obtenir la distribution en taille. 89
Figure 52. Distribution en taille des tholins obtenue par la méthode SMPS. 90

Figure 53. Distributions en taille des tholins à 5% de méthane obtenues par SMPS avec différents solvants pour la mise en solution initiale : l'eau (courbe noire), le méthanol (rouge) et l'acétonitrile (vert). 91
Figure 54. Flux de photons délivré par la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL en polarisation linéaire verticale et en fonction de l'énergie des photons. Les symboles (points, carrés, triangles, losanges) correspondent au flux mesuré par une photodiode AXUV 100 (comme pour le monochromateur VUV du Chapitre 1) ; tandis que les lignes pleines représentent les simulations optiques. Tiré de (Nahon et al. 2012). 92
Figure 55. Schéma de l'onduleur OPHELIE 2 illustrant les trois jeux de bobines rouges, bleues et vertes 92
Figure 56. Aval de la ligne DESIRS avec les quatre réseaux (zoom en bas à gauche), les différents miroirs et la branche SAPHIRS. 93
Figure 57. L'enceinte expérimentale SAPHIRS sur la branche A de DESIRS. A gauche se trouve la lentille aérodynamique d'injection de l'échantillon. A droite se trouvent les chambres d'expansion et d'ionisation. Le faisceau synchrotron arrive par derrière. 94
Figure 58. Schéma du dispositif d'ionisation des nanoparticules sur la plateforme SAPHIRS de la ligne DESIRS. La lentille aérodynamique permet l'injection de nanoparticules libres dans la chambre d'ionisation sous vide où arrive de façon perpendiculaire le rayonnement synchrotron VUV. Les électrons et/ou les ions ainsi crées sont séparés par un champ électrique constant pour atteindre les détecteurs sensibles en position. Tiré de (Gaie-Levrel et al. 2011)..... 95
Figure 59. Schéma de la chambre d'ionisation, adapté de (Ellis et al. 2016), où le faisceau synchrotron VUV croise les nanoparticules en sortie de la lentille aérodynamique. Les photo-électrons produits sont alors accélérés vers le détecteur de position 2D couplé au VMI. 97
Figure 60. Image brute (haut, gauche) et inversée par transformée d'Abel (pBasex) (haut, droite) de la photoionisation de N_2 à 19.5 eV. Chaque impact des photo-électrons sur le détecteur dépend de leur énergie cinétique. Il s'agit d'une projection en 2D d'une sphère d'émission en 3D. La polarisation est linéaire horizontale dans le plan du détecteur ce qui permet d'inverser les images (symétrie cylindrique autour du vecteur polarisation). En bas : PES de N_2 obtenu par intégration angulaire de l'image inversée. 98
Figure 61. Images corrigées des blancs obtenues pour nos expériences à 9 eV (haut, gauche), 9.5 ev (haut, droit), 10.2 eV (bas, gauche) et 11 eV (bas, droit). 101
Figure 62. Spectre de photoélectrons pour différentes énergies de photons (11, 10.2, 9.5 et 9 eV). On remarque sur le zoom dans l'encadré que l'énergie minimale nécessaire pour obtenir

des « coups » sur le détecteur, correspondant aux électrons produits, est d'environ $\mathbf{6.0 \pm 0.1}$ eV. 102
Figure 63. Distribution en énergie cinétique des électrons issus d'une photo-ionisation à différentes énergies incidente. 103
Figure 64. Evolution du pic d'énergie cinétique et de la FWHM en fonction de l'énergie des photons 104
Figure 65. Sections efficaces d'ionisation des tholins dans le VUV (en Mb) 107
Figure 66. Profils de densités de photoélectrons en fonction de l'altitude associés à des seuils d'ionisation des aérosols entre 6 et 7.8 eV (Borucki & Whitten 2008). Les courbes à 7.2 et 7.8 eV sont confondues. 108
Figure 67. Comparaison entre différents profils de conductivité dans l'atmosphère de Titan, dont les données de l'instrument PWA/Huygens et les valeurs de (Mishra et al. 2014) qui fait varier le seuil d'ionisation en fonction de l'altitude. 109
Figure 68. Variations du seuil de photo-ionisation VUV des tholins choisies par (Mishra et al. 2014). 109
Figure 69. Projection 2D de la photo-émission des nanoparticules de tholins à 11 eV obtenue avec le VMI sur SAPHIRS. La ligne rouge pointillée sépare le détecteur de position en deux demi disques symétriques par rapport à l'axe de propagation de la lumière indiqué, lui, par la flèche jaune (hv). La seconde flèche jaune (p) indique la direction de propagation des nanoparticules. 116
Figure 70. (A) Image brute non corrigée de la distribution des électrons issus de la photoionisation des tholins à 9 eV. On remarque bien que l'image n'est pas symétrique par rapport à l'axe de propagation de la lumière. (B) Image du blanc (eau) toujours à 9 eV. L'absence d'asymétrie avant/arrière est corrélée à l'absence de nanoparticules. Notons que l'image (B) n'est plus circulaire car la région d'interaction devient très étendue (le gaz résiduel photoionisé n'est pas confiné) 116
Figure 71. Images de la photoionisation VUV de nanoparticules de NaCl de différentes tailles (échelle verticale) et pour différentes énergies (échelle horizontale). La dépendance en taille et en énergie de l'asymétrie α est ici très claire. Extrait de (Wilson et al. 2007). 119
Figure 72. Processus de photoémission et d'échappement des photoélectrons dans le vide décrit dans (Krolikowski & Spicer 1969). La longueur des flèches indique le LPM des électrons avec une vitesse initiale donnée. Seuls les électrons dans le cône pointillé pourront s'échapper. . 124
Figure 73. Distribution en taille des tholins mesurée par SMPS. 125

Figure 74. On retrouve les asymétries avant/arrière à différentes énergies d'irradiation. Ici de gauche à droite et de bas en haut: 9 eV, 9.5 eV, 10.2 eV et 11 eV. La flèche rouge sur le côté indique le sens de propagation de la lumière VUV. 126
Figure 75. Dépendance en énergie du paramètre d'asymétrie $\boldsymbol{\alpha}$ mesuré expérimentalement pour les tholins N_2-CH_4 injectés dans SAPHIRS avec la distribution en taille de la Figure 73..... 127
Figure 76. De haut en bas : (1) distribution en taille des tholins étudiés (rouge) et transmission de la lentille aérodynamique (bleu). (2) Distribution en taille pondérée par la transmission de la lentille (rouge foncé) et distribution en taille cumulée (violet). (3). Distribution en volume des tholins 128
Figure 77. Distribution du champ électrique $\boldsymbol{E(x,y,z)}^2$ et probabilités de photoémission pour des nanoparticules de tholins sphériques aux différentes énergies et aux deux diamètres majoritaires 140 nm (a) et 360 nm (b). Les flèches jaunes pointillées indiquent l'axe de propagation de la lumière (hv). 131
Figure 78. Schéma de photoémission élastique d'un électron provenant de la position $\boldsymbol{re}$ dans une nanoparticule sphérique. 132
Figure 79. Distribution angulaire en cos θ de l'émission des photoélectrons dans l'espace des moments pour nos deux tailles de tholins et aux différentes énergies. Les asymétries sont ici clairement visibles. L'axe de propagation de la lumière est ici gauche → droite..... 133
Figure 80. Comparaison entre les valeurs d'asymétrie α calculées par le modèle aux deux diamètres majoritaires à 140 (triangles haut rouges) et 360 nm (triangles bas rouges) par rapport aux données expérimentales (carrés noires). Les points rouges représentent la moyenne pondérée des asymétries générées par les deux diamètres et se superposent aux données expérimentales. Les indices optiques utilisés ici sont ceux de L. Gavilan..... 134
Figure 81. Comparaison des parties réelles des indices optiques VUV obtenues pour des films organiques de type tholins entre (Khare et al. 1984) (courbe rouge) et notre étude (Gavilan, communication personnelle) (courbe noire)..... 135
Figure 82. Comparaison des parties imaginaires des indices optiques VUV obtenues pour des films organiques de type tholins entre (Khare et al. 1984) (courbe rouge) et notre étude (Gavilan, communication personnelle) (courbe noire)..... 135
Figure 83 Comparaison entre les valeurs d'asymétrie α calculées par le modèle aux deux diamètres majoritaires à 140 (triangles haut rouges) et 360 nm (triangles bas rouges) par rapport aux données expérimentales (carrés noires). Les points rouges représentent la moyenne des asymétries générées par les deux diamètres et se superposent aux données expérimentales. Les indices optiques utilisés ici sont ceux de (Khare et al. 1984)..... 136

Figure 84. Comparaison entre les sorties du modèle de (Goldmann et al. 2015) et leurs résultats expérimentaux à 10 eV (croix noires) en fonction du rayon des nanoparticules. Les différentes courbes correspondent aux modèles avec différents LPMI entre 0.2 (rouge, pointillée) et 10 nm (courbe cyan, pleine). 136

BIBLIOGRAPHIE

Akkerman, A. et al., 1994. Low-energy electron transport in alkali halides. *Journal of applied physics*, 76(8), pp.4656–4662.

Alcouffe, G. & et al., 2010. Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry. *Plasma Sources Science and Technology*, 19(1), p.15008. Available at: http://stacks.iop.org/0963-0252/19/i=1/a=015008.

Alves, L.L. et al., 2012. Capacitively coupled radio-frequency discharges in nitrogen at low pressures. *Plasma Sources Science and Technology*, 21(4), p.45008.

Anderson, C.M. & Samuelson, R.E., 2011. Titan's aerosol and stratospheric ice opacities between 18 and 500??m: Vertical and spectral characteristics from Cassini CIRS. *Icarus*, 212(2), pp.762–778. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2011.01.024.

NIST Database. Available at: http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.

Atreya, S.K., Donahue, T.M. & Kuhn, W.R., 1978. Evolution of a nitrogen atmosphere on Titan. *Science*, 201(4356), pp.611–613.

Borucki, W.J. et al., 2006. Predictions of the electrical conductivity and charging of the aerosols in Titan's atmosphere. *Icarus*, 181(2), pp.527–544.

Borucki, W.J. & Whitten, R.C., 2008. Influence of high abundances of aerosols on the electrical conductivity of the Titan atmosphere. *Planetary and Space Science*, 56(1), pp.19–26.

Bourgalais, J. et al., 2015. The c(^{3} p) + nh $_3$ reaction in interstellar chemistry. I. Investigation of the product formation channels. *The Astrophysical Journal*, 812(2), p.106. Available at: http://stacks.iop.org/0004637X/812/i=2/a=106?key=crossref.47eeaec8033e2c89d28b2b78a8e9fa7e.

Broadfoot, A.L. et al., 1981. Extreme ultraviolet observations from Voyager 1 encounter with Saturn. *Science*, 212(4491), pp.206–211.

Cable, M.L. et al., 2012. Titan tholins: Simulating Titan organic chemistry in the Cassini-Huygens era. *Chemical Reviews*, 112(3), pp.1882–1909.

Carrasco, N. et al., 2016. Laboratory analogues simulating Titan's atmospheric aerosols: Compared chemical compositions of grains and thin films. *Planetary and Space Science*, 128, pp.52–57. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2016.05.006.

Carrasco, N. et al., 2008. Sensitivity of a Titan ionospheric model to the ion-molecule reaction parameters. *Planetary and Space Science*, 56(12), pp.1644–1657.

Carrasco, N. et al., 2012. Volatile products controlling Titan's tholins production. *Icarus*, 219(1), pp.230–240. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.02.034.

Carrasco, N. et al., 2013. VUV photochemistry simulation of planetary upper atmosphere using synchrotron radiation. *Journal of Synchrotron Radiation*, 20(4), pp.587–589.

Coll, P. et al., 2013. Can laboratory tholins mimic the chemistry producing Titan's aerosols? A review in light of ACP experimental results. *Planetary and Space Science*, 77, pp.91–103.

Coustenis, A. et al., 2009. Earth-based perspective and pre-Cassini–Huygens knowledge of Titan. In *Titan from Cassini-Huygens*. Springer, pp. 9–34.

Cravens, T.E. et al., 2010. Composition and structure of the ionosphere and thermosphere. *Titan from Cassini-Huygens*, pp.259–295.

Cui, J. et al., 2009. Analysis of Titan's neutral upper atmosphere from Cassini Ion Neutral Mass Spectrometer measurements. *Icarus*, 200(2), pp.581–615. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2008.12.005.

Cunha de Miranda, B. et al., 2016. Molecular Isomer Identification of Titan's Tholins Organic Aerosols by Photoelectron/Photoion Coincidence Spectroscopy Coupled to VUV Synchrotron Radiation. *The Journal of Physical Chemistry A*, 120(33), pp.6529–6540.

Danielson, R.E., Caldwell, J.J. & Larach, D.R., 1973. An inversion in the atmosphere of Titan. *Icarus*, 20(4), pp.437–443.

DeVoe, H., 1964. Optical properties of molecular aggregates. I. Classical model of electronic absorption and refraction. *The Journal of chemical physics*, 41(2), pp.393–400.

Dobrijevic, M. et al., 2016. 1D-coupled photochemical model of neutrals, cations and anions in the atmosphere of Titan. *Icarus*, 268, pp.313–339. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2015.12.045.

Dutuit, O. et al., 2013. Critical review of N, N +, N + 2, N ++, and N++ 2 main production processes and reactions of relevance to Titan's atmosphere. *The Astrophysical Journal Supplement Series*, 204(2), p.20. Available at: http://stacks.iop.org/0067-0049/204/i=2/a=20?key=crossref.23de8c3395d21023ed686fde089380fb.

Ellis, J.L. et al., 2016. Materials Properties and Solvated Electron Dynamics of Isolated Nanoparticles and Nanodroplets Probed with Ultrafast Extreme Ultraviolet Beams. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7(4), pp.609–615. Available at: http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpclett.5b02772.

Eppink, A.T.J.B. & Parker, D.H., 1997. Velocity map imaging of ions and electrons using electrostatic lenses: Application in photoelectron and photofragment ion imaging of molecular oxygen. *Review of Scientific Instruments*, 68(9), pp.3477–3484.

Fleury, B., 2016. The upper atmopshere of the early Earth , a source of prebiotic organic compounds.

Gaie-Levrel, F. et al., 2011. VUV state-selected photoionization of thermally-desorbed biomolecules by coupling an aerosol source to an imaging photoelectron/photoion coincidence spectrometer: case of the amino acids tryptophan and phenylalanine. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(15), pp.7024–7036.

Gans, B. et al., 2013. Impact of a new wavelength-dependent representation of methane photolysis branching ratios on the modeling of Titan's atmospheric photochemistry. *Icarus*, 223(1), pp.330–343. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.11.024.

Gans, B. et al., 2011. Photolysis of methane revisited at 121.6 nm and at 118.2 nm: quantum yields of the primary products, measured by mass spectrometry. *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, 13(18), pp.8140–52. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21340077.

Garcia, G.A. et al., 2013. DELICIOUS III: A multipurpose double imaging particle coincidence spectrometer for gas phase vacuum ultraviolet photodynamics studies. *Review of Scientific Instruments*, 84(5).

Garcia, G.A., Nahon, L. & Powis, I., 2004. Two-dimensional charged particle image inversion using a polar basis function expansion. *Review of Scientific Instruments*, 75(11), pp.4989–4996.

Garcia, G.A., Soldi-Lose, H. & Nahon, L., 2009. A versatile electron-ion coincidence spectrometer for photoelectron momentum imaging and threshold spectroscopy on mass selected ions using synchrotron radiation. *Review of Scientific Instruments*, 80(2), pp.1–12.

Gautier, T. et al., 2013. Experimental simulation of Titan's aerosols formation.

Gautier, T. et al., 2012. Mid- and far-infrared absorption spectroscopy of Titan's aerosols analogues. *Icarus*, 221(1), pp.320–327. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.025.

Gautier, T. et al., 2011. Nitrile gas chemistry in Titan's atmosphere. *Icarus*, 213(2), pp.625–635.

Gillett, F.C., 1975. Further Observations of the 8-13 micron spectrum of titan. *The Astrophysical Journal*, (201), pp.L41–L43.

Giuliani, A. et al., 2011. A differential pumping system to deliver windowless VUV photons at atmospheric pressure. *Journal of synchrotron radiation*, 18(4), pp.546–549.

Giuliani, A. et al., 2009. DISCO: a low-energy multipurpose beamline at synchrotron SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 16(6), pp.835–841.

Giuliani, A. et al., 2012. Structure and Charge-State Dependence of the Gas-Phase Ionization Energy of Proteins. *Angewandte Chemie International Edition*, 51(38), pp.9552–9556.

Goldmann, M. et al., 2015. Electron mean free path from angle-dependent photoelectron spectroscopy of aerosol particles. *Journal of Chemical Physics*, 142(22), pp.0–8.

Hadamcik, E. et al., 2009. Laboratory light-scattering measurements with Titan's aerosols analogues produced by a dusty plasma. *Planetary and Space Science*, 57(13), pp.1631–1641. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2009.06.013.

Hamelin, M. et al., 2007. Electron conductivity and density profiles derived from the mutual impedance probe measurements performed during the descent of Huygens through the atmosphere of Titan. *Planetary and Space Science*, 55(13), pp.1964–1977.

Hébrard, E. & Marty, B., 2014. Coupled noble gas-hydrocarbon evolution of the early Earth atmosphere upon solar UV irradiation. *Earth and Planetary Science Letters*, 385, pp.40–48. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.epsl.2013.10.022.

Imanaka, H. & Smith, M.A., 2010. Formation of nitrogenated organic aerosols in the Titan upper atmosphere: SI. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 107(28), pp.12423–8. Available at: http://www.pnas.org/content/107/28/12423.short.

Imanaka, H. & Smith, M.A., 2007. Role of photoionization in the formation of complex organic molecules in Titan's upper atmosphere. *Geophysical Research Letters*, 34(2), pp.1–5.

Israël, G. et al., 2005. Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis. *Nature*, 438(7069), pp.796–799. Available at: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature04349.

Khare, B.N. et al., 1984. Optical constants of organic tholins produced in a simulated Titanian atmosphere: From soft x-ray to microwave frequencies. *Icarus*, 60(1), pp.127–137.

Kim, S.J. et al., 2011. Retrieval and tentative indentification of the 3 μm spectral feature in Titans haze. *Planetary and Space Science*, 59(8), pp.699–704. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2011.02.002.

Krasnopolsky, V.A., 2010. The photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere: A version without hydrodynamic escape. *Planetary and Space Science*, 58(12), pp.1507–1515. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2010.07.010.

Krolikowski, W.F. & Spicer, W.E., 1969. Photoemission Studies of the Noble Metals. I. Copper. *Physical Review*, 185(3), pp.882–900.

Kuiper, G.P., 1944. Titan: a Satellite with an Atmosphere. *The Astrophysical Journal*, 100, p.378.

De La Haye, V. et al., 2008. Coupled ion and neutral rotating model of Titan's upper atmosphere. *Icarus*, 197(1), pp.110–136.

Lavvas, P. et al., 2013. Aerosol growth in Titan's ionosphere. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 110(8), pp.2729–2734. Available at: http://www.pnas.org/content/110/8/2729.short%5Cnhttp://www.pnas.org/cgi/doi/10.1073/pnas.1217059110.

Lavvas, P., Galand, M., et al., 2011. Energy deposition and primary chemical products in Titan's upper atmosphere. *Icarus*, 213(1), pp.233–251. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2011.03.001.

Lavvas, P., Sander, M., et al., 2011. Surface chemistry and particle shape: processes for the evolution of aerosols in Titan's atmosphere. *The Astrophysical Journal*, 728(2), p.80. Available at:

http://stacks.iop.org/0004637X/728/i=2/a=80?key=crossref.adc0f8869944edc750e49ab736d54347.

Lavvas, P.P., Coustenis, A. & Vardavas, I.M., 2008. Coupling photochemistry with haze formation in Titan's atmosphere, Part II: Results and validation with Cassini/Huygens data. *Planetary and Space Science*, 56(1), pp.67–99.

Lewis, J.S., 1971. Satellites of the outer planets: Their physical and chemical nature. *Icarus*, 15(2), pp.174–185.

Lindal, G.F. et al., 1983. The atmosphere of Titan: An analysis of the Voyager 1 radio occultation measurements. *Icarus*, 53(2), pp.348–363.

Lofthus, A. & Krupenie, P.H., 1977. The spectrum of molecular nitrogen. *Journal of physical and chemical reference Data*, 6(1), pp.113–307.

Loison, J.C. et al., 2015. The neutral photochemistry of nitriles, amines and imines in the atmosphere of Titan. *Icarus*, 247, pp.218–247. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2014.09.039.

Magee, B.A. et al., 2009. INMS-derived composition of Titan's upper atmosphere: Analysis methods and model comparison. *Planetary and Space Science*, 57(14–15), pp.1895–1916. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.pss.2009.06.016.

Maguire, W.C. et al., 1981. C3H8 and C3H4 in Titan's atmosphere. *Nature*, 292(5825), pp.683–686. Available at: http://www.nature.com/doifinder/10.1038/292683a0.

Mahjoub, A. et al., 2012. Influence of methane concentration on the optical indices of titan's aerosols analogues. *Icarus*, 221(2), pp.670–677. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.08.015.

Mishra, A. et al., 2014. Reviited modeling of titan's middle atmosphere electrical conductivity. *Icarus*, 238(May), pp.230–234.

Moisan, M., Beaudry, C. & Lepprince, P., 1974. A new HF device for the production of long plasma columns at a high electron density. *Physics Letters A*, 50(2), pp.125–126. Available at: http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/0375960174909037.

Moisan, M., Beaudry, C. & Leprince, P., 1975. A Small Microwave Plasma Source for Long Column Production without Magnetic Field. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 3(2), pp.55–59.

Moisan, M. & Zakrzewski, Z., 1991. Plasma sources based on the propagation of electromagnetic surface waves. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 24(7), p.1025. Available at: http://stacks.iop.org/0022-3727/24/i=7/a=001.

Mutsukura, N., 2001. Deposition of Diamondlike Carbon Film and Mass Spectrometry Measurement in CH4/N2 RF Plasma. *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 21(2), pp.265–277. Available at: http://dx.doi.org/10.1023/A:1007052415772.

Nahon, L. et al., 2012. DESIRS: A state-of-the-art VUV beamline featuring high resolution and variable polarization for spectroscopy and dichroism at SOLEIL. *Journal of Synchrotron Radiation*, 19(4), pp.508–520.

Peng, Z. et al., 2013. Titan's atmosphere simulation experiment using continuum UV-VUV synchrotron radiation. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 118(4), pp.778–788. Available at: http://dx.doi.org/10.1002/jgre.20064.

Peng, Z., Carrasco, N. & Pernot, P., 2014. Modeling of synchrotron-based laboratory simulations of Titan's ionospheric photochemistry. *GeoResJ*, 1–2, pp.33–53. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.grj.2014.03.002.

Phelps, A. V, 1955. Absorption Studies of Helium Metastable Atoms and Molecules. *Physical Review*, 99(4), pp.1307–1313. Available at: http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.99.1307.

Pilling, S. et al., 2009. DNA nucleobase synthesis at Titan atmosphere analog by soft X-rays. *Journal of Physical Chemistry A*, 113(42), pp.11161–11166.

Plessis, S. et al., 2012. Production of neutral species in Titan's ionosphere through dissociative recombination of ions. *Icarus*, 219(1), pp.254–266. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.02.032.

Quirico, E. et al., 2008. New experimental constraints on the composition and structure of tholins. *Icarus*, 198(1), pp.218–231. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2008.07.012.

Rannou, P. et al., 2004. A coupled dynamics-microphysics model of Titan's atmosphere. *Icarus*, 170(2), pp.443–462.

Robertson, I.P. et al., 2009. Structure of Titan's ionosphere: Model comparisons with Cassini data. *Planetary and Space Science*, 57(14–15), pp.1834–1846.

Romanzin, C. et al., 2010. Combined experimental and theoretical studies on methane photolysis at 121.6 and 248 nmimplications on a program of laboratory simulations of Titan's atmosphere. *Planetary and Space Science*, 58(13), pp.1748–1757.

Samson, J.A.R. et al., 1987. Total and dissociative photoionization cross sections of N2 from threshold to 107 eV. *The Journal of chemical physics*, 86(11), pp.6128–6132.

Sciamma-O'Brien, E. et al., 2010. Titan's atmosphere: An optimal gas mixture for aerosol production? *Icarus*, 209(2), pp.704–714. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.04.009.

Seah, M.P. & Dench, W.A., 1979. Quantitative electron spectroscopy of surfaces: a standard data base for electron inelastic mean free paths in solids. *Surface and interface analysis*, 1(1), pp.2–11.

Smith, M. et al., 2010. Complex Organic Carbon on Abiotic Solar System Bodies : Titan as a model. , 142.

Solá, J.C., 1908. Observations des satellites principaux de Jupiter et de Titan. *Astronomische Nachrichten*, 179(18), pp.289–290. Available at: http://dx.doi.org/10.1002/asna.19081791807.

Szopa, C. et al., 2006. PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study. *Planetary and Space Science*, 54(4), pp.394–404.

Tang, X. et al., 2015. Vacuum upgrade and enhanced performances of the double imaging electron/ion coincidence end-station at the vacuum ultraviolet beamline DESIRS. *Review of Scientific Instruments*, 86(12), pp.0–8. Available at: http://dx.doi.org/10.1063/1.4937624.

Thuillier, G. et al., 2004. Solar irradiance reference spectra for two solar active levels. *Advances in Space Research*, 34(2), pp.256–261.

Tigrine, S. et al., 2016. A microwave plasma source for VUV atmospheric photochemistry. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 49(39), p.395202.

Trainer, M.G. et al., 2006. Organic haze on Titan and the early Earth. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 103(48), pp.18035–18042.

Vinatier, S. et al., 2010. Analysis of Cassini/CIRS limb spectra of Titan acquired during the nominal mission II: Aerosol extinction profiles in the 600-1420cm-1 spectral range. *Icarus*, 210(2), pp.852–866. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2010.06.024.

Vinatier, S. et al., 2012. Optical constants of Titan's stratospheric aerosols in the 70-1500cm - 1 spectral range constrained by Cassini/CIRS observations. *Icarus*, 219(1), pp.5–12. Available at: http://dx.doi.org/10.1016/j.icarus.2012.02.009.

Vuitton, V., Yelle, R. V. & Anicich, V.G., 2006. The Nitrogen Chemistry of Titan's Upper Atmosphere Revealed. *The Astrophysical Journal*, 647(2), pp.L175–L178. Available at: http://iopscience.iop.org/article/10.1086/507467.

Vuitton, V., Yelle, R. V. & McEwan, M.J., 2007. Ion chemistry and N-containing molecules in Titan's upper atmosphere. *Icarus*, 191(2), pp.722–742.

Waite, J.H. et al., 2005. Ion neutral mass spectrometer results from the first flyby of Titan. *Science*, 308(5724), pp.982–986.

Waite, J.H. et al., 2007. The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere. *Science (New York, N.Y.)*, 316(5826), pp.870–875. Available at: http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17495166%5Cnhttp://www.sciencemag.org/cgi/doi/10.1126/science.1139727.

Watson, W.D., 1973. Photoelectron emission from small spherical particles*. *Journal of the Optical Society of America*, 63(2), pp.164–165. Available at: http://www.osapublishing.org/abstract.cfm?URI=josa-63-2-164.

Westlake, J.H. et al., 2012. Titan's ionospheric composition and structure: Photochemical modeling of Cassini INMS data. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 117(1), pp.1–21.

Wilson, E.H. & Atreya, S.K., 2004. Current state of modeling the photochemistry of Titan's mutually dependent atmosphere and ionosphere. *Journal of Geophysical Research E: Planets*, 109(6).

Wilson, K.R. et al., 2007. Size-dependent angular distributions of low-energy photoelectrons emitted from NaCI nanoparticles. *Nano Letters*, 7(7), pp.2014–2019.

Yurkin, M.A., Maltsev, V.P. & Hoekstra, A.G., 2007. The discrete dipole approximation for simulation of light scattering by particles much larger than the wavelength. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 106(1–3), pp.546–557.

ÉCOLE DOCTORALE
Sciences mécaniques et énergétiques, matériaux et géosciences (SMEMAG)

Titre : Simulations de laboratoire de la photodynamique VUV de l'atmosphère de Titan

Mots clés : Titan, photochimie, photoémission, VUV

Résumé : Titan, le plus grand satellite de Saturne, possède une atmosphère dense, majoritairement composée d'azote moléculaire (N_2) et de méthane (CH_4) et qui s'étend sur environ 1500 km d'altitude. L'interaction entre ces espèces chimiques et le rayonnement solaire ouvre la voie à des réactions de photodissociation et de photoionisation qui constituent le point de départ d'une croissance moléculaire très rapide et efficace dès les plus hautes couches de l'atmosphère. Cette croissance aboutira à la synthèse d'aérosols à environ 1000 km d'altitude qui précipiteront ensuite dans l'atmosphère.
L'objectif de cette thèse est, par voie expérimentale, de s'intéresser à l'interaction entre la haute atmosphère de Titan et le rayonnement solaire énergétique dans la gamme du Vacuum Ultraviolet (VUV) qui correspond à des longueurs d'onde inférieures à 150 nm.
Tout d'abord, nous étudions l'interaction avec les espèces chimiques neutres et majoritaires grâce à une nouvelle source VUV spécialement conçue pour cette thèse couplée au réacteur photochimique APSIS. Ce dispositif met en lumière la photochimie du système couplé azote-méthane, encore très mal connue. Dans un second temps, nous nous penchons sur l'effet du VUV sur les aérosols formés dès les plus hautes couches, en photoionisant sur la branche SAPHIRS de la ligne VUV DESIRS des analogues à ces aérosols. Cette méthode permet d'obtenir des informations sur leur photodynamique (seuil d'ionisation, énergie cinétique des photoélectrons) ainsi que sur leur comportement optique.

Title : Laboratory simulations of the VUV photodynamique of Titan's atmosphere

Keywords : Titan, photochemistry, photoemission, VUV

Abstract: Titan, Saturn's biggest satellite, possesses a dense atmosphere, mainly composed of nitrogen (N_2) and methane (CH_4), which goes up to 1500 km in altitude. The interaction between those chemical species and the solar light leads to some photodissociation and photoionization reactions that are the starting point of a fast and efficient molecular growth in the upper layers of the atmosphere. This growth ends with the synthesis of aerosols around an altitude of 1000 km that will then precipitate into the atmosphere.
The aim of this thesis is to experimentally study the interaction between the species present in the upper atmosphere and the energetic solar radiations in the vacuum ultraviolet (VUV) range (wavelength below 150 nm).
First, we looked at the interaction with the small, neutral and most abundant species thanks to a new VUV source specially designed for this thesis and coupled to photochemical reactor called APSIS. This new platform sheds some light on the photochemistry of a coupled nitrogen-methane system, which remains poorly understood. Then, we focused on the effects of the VUV light on the aerosols formed in the upper layers, by photoionizing, with synchrotron light from the DESIRS beamline, analogs of those aerosols produced on the PAMPRE platform. This method gives information about their photoionization (threshold and cross sections, photoelectron spectra) but also about their optical properties.

Université Paris-Saclay
Espace Technologique / Immeuble Discovery
Route de l'Orme aux Merisiers RD 128 / 91190 Saint-Aubin, France