



**HAL**  
open science

# Aérosols atmosphériques de haute altitude

Zoé Perrin

► **To cite this version:**

Zoé Perrin. Aérosols atmosphériques de haute altitude. Planétologie et astrophysique de la terre [astro-ph.EP]. Université Paris-Saclay, 2023. Français. NNT : 2023UPASJ028 . tel-04472487

**HAL Id: tel-04472487**

**<https://theses.hal.science/tel-04472487>**

Submitted on 22 Feb 2024

**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.

# Aérosols atmosphériques de haute altitude

*High-altitude atmospheric aerosols*

## Thèse de doctorat de l'université Paris-Saclay

École doctorale n°579 – Sciences Mécaniques et Énergétiques, Matériaux et  
Géosciences (SMEMaG)

Spécialité de doctorat : Géosciences

Graduate School : Géosciences, climat, environnement, et planètes Référent : Université de  
Versailles Saint-Quentin-en-Yvelines

Thèse préparée dans l'unité de recherche **LATMOS** (Université Paris-Saclay, UVSQ,  
CNRS), sous la direction de **Nathalie CARRASCO**, Professeure des Universités, et le  
co-encadrement de **Thomas GAUTIER**, Chargé de recherche

Thèse soutenue à Guyancourt, le 06 décembre 2023, par

**Zoé PERRIN**

## Composition du Jury

Membres du jury avec voix délibérative

### **Cyril SZOPA**

Professeur des Universités, LATMOS, Université  
de Versailles Saint Quentin-en-Yvelines

Président

### **François DULIEU**

Professeur des Universités, LERMA, Université de  
Cergy-Pontoise

Rapporteur & Examineur

### **Sandrine VINATIER**

Chargée de Recherche HDR, LESIA, Observatoire de  
Paris

Rapporteuse & Examinatrice

### **Hervé COTTIN**

Professeur des Universités, LISA, Université de Paris-  
Est Créteil

Examineur



**Titre :** Aérosols atmosphériques de hautes altitudes

**Mots clés :** aérosols, atmosphère, Titan, Expériences de laboratoire, Développement instrumental

**Résumé :** Les aérosols atmosphériques sont présents dans de nombreux environnements planétaires tels que la Terre et le plus grand satellite de Saturne, Titan. De part leurs aspects variés que ce soit au niveau de leurs propriétés physiques et chimiques, leurs présences influencent les différents processus atmosphériques. Pour comprendre leurs impacts, la caractérisation de leurs propriétés apportent les informations nécessaires, et peut se réaliser à partir d'échantillons collectés dans le milieu naturel ou synthétisés à l'aide d'expériences en laboratoire.

Au cours de ma thèse, j'ai pu allier l'approche expérimentale et le développement instrumental pour étudier des aérosols d'analogues de Titan et les aérosols stratosphériques Terrestres.

À l'aide d'un réacteur à plasma poudreux et d'un réacteur photochimique, différentes productions d'aérosols analogues de Titan ont été réalisées pour observer l'évolution de leurs propriétés optiques, morphologiques et chimiques. Certains mécanismes de formation et de croissance de ces aérosols ont pu être corrélés à la cinétique de produits gazeux issus du mélange gazeux ionisé au sein des expériences, et considérés comme précurseurs potentiels des solides.

J'ai pu participer au développement d'un collecteur d'aérosols atmosphériques pour la réalisation de campagne de mesures stratosphériques terrestres par ballon-sonde.

**Title :** High-altitude atmospheric aerosols

**Keywords :** aerosol, atmosphere, Titan, Experimental, Instrument development

**Abstract :** Atmospheric aerosols are present in many planetary environments, including the Earth and Saturn's largest satellite, Titan. With their varied physical and chemical properties, their presence influences various atmospheric processes. To understand their impact, we need to characterize their properties, using samples collected in the natural environment or synthesized through laboratory experiments.

During my thesis, I was able to combine the experimental approach with instrumental development to study aerosols from Titan analogues and terrestrial stratospheric aerosols.

Using a powder plasma reactor and a photochemical reactor, various aerosol analog of Titan productions were carried out to observe their optical properties, and the evolution of their morphology and chemical composition. Certain mechanisms of aerosol formation and growth were correlated with the kinetics of gaseous products derived from the gaseous mixture ionized in the experiments, and considered as potential precursors of solids.

I was able to take part in the development of an atmospheric aerosol collector for ground-based stratospheric balloon-borne measurements.

# REMERCIEMENTS

Un grand merci aux nombreuses personnes qui ont permis la réalisation des études présentées dans cette thèse.

Merci à Nathalie.C de m'avoir donné la possibilité de réaliser cette thèse dans le domaine qui me passionne : les expériences en laboratoire.

Merci à Ludovic pour tout ce que tu m'as appris et ton soutien, toutes ces heures de déboulonnage, reboulonnage (surtout le CF16 n'est-ce pas ?), démontage de pompes, d'instrument et tout type de matériel, branchements électriques en étoile ou en carré, toujours dans la bonne humeur et de grands moments de rire, et puis qu'est-ce qu'on ferait sans scotch et bout de ficelle, en n'oubliant jamais le fameux facteur 2.

Merci à Thomas.G pour les discussions et l'aide précieuse qui m'ont permis d'évoluer dans la réflexion scientifique, et de comprendre de nombreuses choses.

Merci à Sébastien, Fabrice, Jean-François, Frédéric pour leurs aides et de nombreux prêts/échanges/pickpocketages de matériels, toujours à la recherche d'une vis en M5.

Merci à Nathalie.R pour toutes les séances MEB et tes fabuleux clichés partis intégrantes de chaque étude de cette thèse.

Merci à Enrique pour m'avoir fait découvrir et comprendre les mystères de l'optique, et pour toute ton aide dans les mesures et les traitements.

Merci à Thomas.D pour ton aide précieuse, toutes les discussions, et les nombreuses sessions de mesures toujours dans la bonne humeur avec de grands moments de rire. En remerciant également les équipes des lignes AILES et SMIS, et du laboratoire IPAG de nous avoir accueilli et aidé pour la réalisation de ces mesures.

Merci à Julien et Isabelle qui ont rendu possible les analyses chimiques FTICR, même lorsque la quantité d'échantillon est équivalente à un poil.

Merci à Lolo et Ophélie pour l'entraide, leurs joies de vivre et ces sacrés pauses philosophiques midi-café-thé-après-midi-bar accompagnées de nombreux fou-rires et réflexions mémorables.

Merci à Audrey de m'avoir fait découvrir ces curieux tholins de Titan.

Merci à Guy pour les discussions.

Merci à Didier (Jean-Luc), grand magicien du spectro 6 min, pour ton aide et les grandes discussions futuristes, la société « Plombelec de l'espace » c'est quand tu veux. Merci à Dédé, Christophe, Vincent, Robin, Aubin et l'équipe de l'ATC pour ces grandes parties de tarot.

Merci à l'équipe du CRPG pour m'avoir donné l'opportunité de participer à des expériences réalisées dans un complexe synchrotron, en remerciant également l'équipe de la ligne DESIR pour leur accueil et leur aide.

Merci à Thomas.D, Ella, Jean-Blaise et Thomas.G pour ce dernier run de mesures optiques à Soleil et de m'avoir permis de participer à ce beau voyage parcourant le système solaire et autre à travers un sacré nombre de spectres mesurés. Un merci particulier à Ella pour toute ton soutien et ton aide au cours de cette dernière phase d'écriture du manuscrit.

Merci à toutes ces belles rencontres pour ces bons moments passés en conférences, pauses cafés et au bar au cours de ces trois années.

Merci à Sabrina, Marion et Susan pour m'avoir donné la chance de découvrir les expériences en laboratoire au cours de mon premier stage, et d'ainsi connaître la voie dans laquelle j'ai voulu poursuivre.

Merci à mes ami(e)s Amélie, Erwann, Filou, Coco, Yaël, Jojo, Lolo, Ophélie, Nico, Virgile, Ben, Steven, Dylan, Martine, Soso, Laurence, Éléonore, Annick, et j'en oublie (je m'en excuse) pour votre bonne humeur, votre soutien et ses moments de rire et de vie partagés, ainsi qu'à mes coachs sportifs et ami(e)s Renaud, Manue, François et Vanessa.

Merci à mes parents sans qui rien ne serait possible, ainsi qu'à Bollinger alias Bou-bouille ou Brutus, un grand compagnon de vie d'1m78 et 700 kg depuis 10 ans.

Merci à Sandrine.V, François.D, Hervé.C et Cyril.S d'avoir accepté de participer à mon jury de thèse.

# TABLE DES MATIÈRES

<b>INTRODUCTION GÉNÉRALE</b>	<b>1</b>
<b>CHAPITRE 1 : FORMATION ET CROISSANCE DES AÉROSOLS DE TITAN</b>	<b>6</b>
<b>I - INTRODUCTION</b>	<b>6</b>
<b>II - MISE EN ÉVIDENCE PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA CORRÉLATION ENTRE LA CROISSANCE DES PARTICULES ET LA CONSOMMATION DE CERTAINS COMPOSÉS GAZEUX</b>	<b>9</b>
An atmospheric origin for HCN-derived polymers on Titan	10
Introduction	10
Results	11
Discussion	16
Materials and Methods	17
<b>III - SIMULATIONS EXPÉRIMENTALES : PRODUCTION D'ÉCHANTILLONS</b>	<b>19</b>
<b>IV - ÉTUDE DE LA PHASE GAZEUSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE IN-SITU</b>	<b>22</b>
IV.a - Résultats : Évolutions cinétiques du méthane et certains de ses produits gazeux	24
<b>V - ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES AÉROSOLS SOLIDES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE</b>	<b>37</b>
V.a - Traitement des clichés MEB : Détermination de la distribution des diamètres	38
V.b - Résultats : Caractéristiques morphologiques des aérosols analogues	39
V.b.1 - Évolution microphysique des aérosols formés avec une décharge plasma en continue	39
V.b.2 - Évolution microphysique des aérosols formés avec une décharge plasma pulsée	43
V.b.3 - Morphologies particulières observées des aérosols solides produits	48
<b>VI - ÉTUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES AÉROSOLS SOLIDES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE HAUTE RÉOLUTION</b>	<b>51</b>
VI.a - Résultats : Caractéristiques chimiques des aérosols analogues	53
<b>VII - CONCLUSION</b>	<b>61</b>
<b>CHAPITRE 2 : PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES AÉROSOLS DE TITAN</b>	<b>69</b>
<b>I - INTRODUCTION</b>	<b>69</b>
<b>II - SIMULATIONS EXPÉRIMENTALES : PRODUCTIONS D'ÉCHANTILLONS ANALOGUES</b>	<b>70</b>
II.a - Films organiques déposés sur substrat : Caractéristique morphologique	71
II.b - Poudres en volume : Caractéristiques morphologiques	73
<b>III - MESURES OPTIQUES ELLIPSOMÉTRIQUES</b>	<b>84</b>
III.a - Ellipsométrie UV-Vis : contraintes sur l'indice de réfraction	84
III.b - Ellipsométrie MIR : constantes optiques et effet de la porosité de la pastille	88
<b>IV - RÉSULTATS</b>	<b>93</b>
IV.a - Détermination de n et k des analogues d'aérosols de Titan	93

IV.b - Effet de la porosité sur les valeurs calculées de n et k	98
<b>V – DISCUSSIONS, PERPECTIVES</b>	<b>102</b>
<b>CHAPITRE 3 : INCORPORATION D’AZOTE DANS LA COMPOSITION CHIMIQUE DES AÉROSOLS DE TITAN</b>	<b>106</b>
<b>I - INTRODUCTION</b>	<b>106</b>
<b>II - SIMULATIONS EXPÉRIMENTALES : PROTOCOLE DE PRODUCTIONS D’AÉROSOLS ANALOGUES À L’AIDE DU RÉACTEUR SURFACAT</b>	<b>108</b>
<b>III - RÉSULTATS : MORPHOLOGIE ET COMPOSITION CHIMIQUE DES AÉROSOLS PHOTOCHIMIQUES ANALOGUES</b>	<b>110</b>
<b>IV - ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE DU MÉLANGE N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> IRRADIÉ</b>	<b>114</b>
<b>V - PERSPECTIVE</b>	<b>119</b>
<b>CHAPITRE 4 : STRATOPART - DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL D’UN COLLECTEUR D’AÉROSOLS NATURELS</b>	<b>121</b>
<b>I - INTRODUCTION : MISSION BESAFE (BalloonbornE Stratospheric Aerosol Fetching Experiment)</b>	<b>121</b>
I.a - Contexte et Objectifs scientifiques	121
I.b - Cahier des charges : Développement du collecteur d’aérosols Stratopart	126
<b>II - DÉVELOPPEMENT DU SYSTÈME DE COLLECTE : SYSTÈME DE COLLECTE</b>	<b>127</b>
II.a - Tests expérimentaux de conductance des membranes du commerce	128
II.a.1 - Montage expérimental pour déterminer les pertes de charge des filtres du commerce	128
II.a.2 - Résultats des pertes de charge des membranes filtrantes	131
II.b - Tests expérimentaux d'efficacité de filtration des filtres en Quartz	133
<b>III - DÉVELOPPEMENT DU SYSTÈME DE POMPAGE À « HAUT DÉBIT »</b>	<b>135</b>
III.a - Tests du fonctionnement des pompes à transfert volumétriques dans des conditions environnantes nominales et stratosphériques	136
III.b - Pompes turbomoléculaires	137
III.b.1 - Principe de fonctionnement	137
III.b.2 - Tests de fonctionnement de la pompe turbomoléculaire (HiPace 300) aux conditions de pressions stratosphériques	139
III.b.2.a - Paramétrages du fonctionnement de la pompe HiPace 300	140
III.b.2.b - Tests de fonctionnement de la pompe HiPace 300 aux conditions de pressions stratosphériques	142
<b>IV - MONTAGE MÉCANIQUE DE L’INSTRUMENT STRATOPART</b>	<b>149</b>
IV.1 - Choix des autres éléments mécaniques permettant une collecte propre d’aérosols	149
IV.2 - Bâti de maintien du corps de de l’instrument Stratopart pour une nacelle de vol-ballon du CNES	151
IV.3 - Assemblage mécanique de l’instrument Stratopart	152
<b>V - CONCLUSION : PREMIER VOL TECHNIQUE DE L’INSTRUMENT STRATOPART</b>	<b>153</b>

<b>CONCLUSION GÉNÉRALE</b>	<b>156</b>
<b>RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES</b>	<b>176</b>
<b>ANNEXE A1 - DISTRIBUTIONS EN TAILLE DES MONOMÈRES CORRESPONDANT AUX 11 PRODUCTIONS D'ANALOGUES RÉALISÉES POUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU CHAPITRE 1</b>	<b>190</b>
<b>ANNEXE A2 - DESCRIPTION MODÈLE NUMÉRIQUE D'INTERACTIONS HÉTÉROGÈNES (CHAPITRE 1)</b>	<b>193</b>
<b>A2.I - INTRODUCTION</b>	<b>193</b>
<b>A2.II - CARACTÉRISATION DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL</b>	<b>194</b>
A2.II.a - Composition de la phase gazeuse	194
A2.II.b - Caractéristiques physiques et chimiques des aérosols solides	196
<b>A2.III - DESCRIPTION DES INTERACTIONS HÉTÉROGÈNES</b>	<b>197</b>
A2.III.a - Processus de diffusion en phase gazeuse	197
A2.III.b - Processus d'adsorption et de désorption	199
A2.III.c - Processus de réactions chimiques à la surface	201
A2.III.d - Processus d'absorption global du gaz	202
<b>A2.IV - RÉSULTATS</b>	<b>203</b>
<b>ANNEXE A3 - MESURES INTERFÉROMÉTRIQUES (CHAPITRE 2)</b>	<b>204</b>
<b>ANNEXE A4 - PARAMÈTRES AJUSTÉS <math>I_s</math> et <math>I_c</math> (MODÈLE DE LORENTZ) DE TOUS LES ÉCHANTILLONS ANALOGUES DE TITAN ANALYSÉS PAR ELLIPSOMÉTRIE DE MUELLER DANS LA GAMME SPECTRALE DU MOYEN INFRAROUGE (MIR) DU CHAPITRE 2</b>	<b>205</b>
<b>ANNEXE A5 - PROPOSITIONS DE PROJET DÉPOSÉS AU COMPLEXE SYNCHROTRON SOLEIL</b>	<b>211</b>
<b>A5.1 - PROJET DÉPOSÉ en 2021</b>	<b>211</b>
A5.1.a - Background	211
A5.1.b - Objectives	211
A5.1.c - Experimental method	211
A5.1.d - Expected results	212
A5.1.e - Beam time requested justification	212
<b>A5.2 - PROJET DÉPOSÉ en 2022</b>	<b>213</b>
A5.2.a - Background	213
A5.2.b - Objectives	214
A5.2.c - Experimental method	214
A5.2.d - Expected results	214
A5.2.f - References	215
<b>ANNEXE A6 - PARTICIPATION à UN PROJET SYNCHROTRON SOLEIL RÉALISÉ EN COLLABORATION AVEC LE LABORATOIRE CRPG</b>	<b>216</b>

<b>A6.1 - PROJET DÉPOSÉ PAR LE LABORATOIRE CRPG</b>	<b>216</b>
A6.1.a - Background	216
A6.1.b - Objectives	217
A6.1.c - Experimental method	217
A6.1.d - Expected results	217
A6.1.e - Beam time requested justification	218
A6.1.f - References	218
A6.1.f.2 - Others	218
<b>A6.2 - EXPERIMENTAL REPORT</b>	<b>218</b>
<b>ANNEXE A7 - TESTS DU FONCTIONNEMENT NOMINAL DES POMPES À TRANSFERT VOLUMÉTRIQUES DANS DES CONDITIONS ENVIRONNANTES SIMILAIRES À LA STRATOSPHERE TERRESTRE (SECTION III.a DU CHAPITRE 3)</b>	<b>223</b>
<b>ANNEXE A8 - CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES DE L'ENSEMBLE DE POMPAGE DE LA POMPE TURBOMOLÉCULAIRE HIPACE 300 / PFEIFFER VACUUM (SECTION III.b DU CHAPITRE 3)</b>	<b>228</b>
<b>ANNEXE A9 - PARAMÈTRES DE CONTRÔLE DE LA POMPE TURBOMOLÉCULAIRE FIXÉS LORS DES TESTS DE FONCTIONNEMENT EN PRESSION (SECTION III.b.2.b DU CHAPITRE 3)</b>	<b>229</b>
Liste des publications liées à cette thèse de doctorat	231
<b>TABLE DES MATIÈRES DES FIGURES</b>	<b>232</b>
<b>TABLE DES MATIÈRES DES TABLEAUX</b>	<b>239</b>

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les aérosols atmosphériques sont présents dans de nombreux environnements planétaires ou satellitaires. Ces particules en suspension provenant de corps étrangers ou directement du milieu étudié englobent un large panel de propriétés physico-chimiques. Se présentant sous état liquide ou solide, les aérosols possèdent une grande diversité de morphologies avec des tailles de l'ordre du nanomètres aux micromètres, ainsi que de compositions chimiques allant de l'organique à l'inorganique. Grâce aux interactions qu'ils réalisent avec les autres constituants environnants tels que les gaz ou la lumière solaire, leurs présences dans l'atmosphère influencent les processus dynamiques et chimiques s'y déroulant, et plus globalement le climat s'y instaurant.

Pour contraindre les effets des aérosols au sein des différents processus atmosphériques, il est nécessaire de connaître leur concentration, leur taille, leur structure et leur composition chimique. La détermination de ces paramètres principaux se réalise idéalement par des mesures in-situ dans le milieu où ils sont présents ou sur des échantillons naturels collectés.

Sur Terre, grâce aux nombreux satellites en orbite et aux campagnes de mesures et de sondages atmosphériques, la contribution de multiples aérosols a été mise en évidence dans l'équilibre énergétique, le cycle hydrologique, la circulation atmosphérique et l'abondance des gaz à effet de serre et des gaz traces réactifs (Pöschl, 2005). Cependant, le rôle de certains aérosols atmosphériques reste encore mal compris. En effet, ceux présents dans la haute atmosphère terrestre ont une accessibilité qui rend difficile leurs études. Notamment dès la stratosphère, les caractéristiques des particules présentes sous forme de gouttelettes sulfurées sont mal contraintes, et portent pourtant un intérêt pour les questions climatiques qui se posent actuellement dans notre société. L'effet du soufre au sein du bilan radiatif terrestre s'opposant aux gaz à effet de serre, aurait un potentiel pour inhiber le réchauffement anthropique que nous connaissons.

Les émissions sulfatées proviennent de sources diverses telles que les éruptions volcaniques ou les activités anthropiques, cependant le cycle du soufre terrestre est encore mal connu. Les aérosols sulfatés stratosphériques résultant de ces émissions apporteraient un témoignage pour contraindre les différents effets du soufre dans l'atmosphère terrestre notamment son fractionnement isotopique, ainsi que ces interactions avec les autres gaz tels que l'ozone O<sub>3</sub>. Cependant, la formation de ces aérosols se réalise dans la basse stratosphère (Couche de Jung), il faut donc aller sonder directement sur place pour les étudier. Pour cela, j'ai participé au développement d'un instrument nommé Stratopart permettant leurs collectes lors de vols par ballons-sonde au sein de la stratosphère terrestre. Les différentes étapes réalisées au cours du développement, ainsi que le premier prototype de ce collecteur atmosphérique inédit d'aérosols sont présentées dans le chapitre 4.

Si nous remontons dans les temps géologiques jusqu'au Précambrien (4,54 Ga à 541 Ma), lorsque la Terre était à son stade primitif. Il est également suspecté que les aérosols atmosphériques aient joué un rôle dans la mise en place d'un climat permettant l'émergence de la vie et sa préservation, voire même d'être considérés comme une source importante de molécules organiques prébiotiques (Trainer, 2013). Ces suspicions du passé et observations actuelles de la Terre montrent un intérêt d'étudier d'autres corps célestes où les processus atmosphériques font participer *et/ou* sont à l'initiative de la formation d'aérosols, tels que cela se produit au sein de l'atmosphère du plus grand satellite de Saturne : Titan (Coustenis, 1994). En effet, Titan possède de nombreuses particularités s'apparentant à celles de la Terre, dont la présence d'une épaisse atmosphère contenant majoritairement le même composé gazeux qui est le diazote N<sub>2</sub> (Lindal et al., 1983 ; Broadfoot et al., 1981). Cependant le second gaz majoritaire se différencie sur Titan par son apolarité, en la présence du méthane CH<sub>4</sub> (Samuelson et al., 1997 ; Hanel, 1982). À l'aide des photons solaires ou des particules énergétiques provenant de Saturne qui se déposent dans son atmosphère, la photolyse combinée du N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> met en place une chimie organique endogène.



Au cours des survols réalisés par les missions spatiales Voyager I et II, et Cassini-Huygens, les observations ont apportés de nombreuses informations sur les processus atmosphériques se produisant sur le satellite.

Les données acquises par les spectromètres infrarouge (IRIS) et ultraviolet (UVS) de la mission Voyager, ainsi que celles réalisées par le spectromètre de masse ionique et neutre (INMS) de l'orbiteur Cassini, ont permis de dévoiler la présence minoritaire de nombreuses espèces gazeuses neutres de la thermosphère à la troposphère (Coustenis et al., 1989 ; Wilson et Atreya, 2004 ; Baines et al., 2006 ; Strobel et al., 2009). Dès la haute atmosphère (ionosphère et thermosphère), l'instrument INMS/Cassini a détecté la présence de produits gazeux neutres dans une gamme de rapports  $m/z$  allant de 1 à 100 amu, et pouvant se répertorier selon deux grandes familles chimiques : les hydrocarbures et les espèces azotées (Waite et al., 2007 ; Coustenis et al., 2007 ; Magee et al., 2009). La chimie gazeuse du carbone sur Titan mène à la formation d'hydrocarbures légers saturés comme l'éthane  $C_2H_6$  ou insaturés comme l'acétylène  $C_2H_2$  et l'éthylène  $C_2H_4$ , et allant jusqu'à la formation d'hydrocarbures aromatiques plus lourds comme le benzène  $C_6H_6$ . Les espèces azotées détectées se présentent majoritairement sous la forme de nitrile telles que le cyanure d'hydrogène HCN, le cyanoacétylène  $HC_3N$ , et le cyanogène  $C_2N_2$ . D'autres gaz en trace possédant de l'oxygène tels que le monoxyde de carbone CO et le dioxyde de carbone  $CO_2$  ont également été détectés.

Les espèces gazeuses neutres telles que  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et HCN ont été détectées avec les rapports de mélange calculés les plus abondants (environ  $10^{-4}$ ) à une altitude ionosphérique d'environ 1000 km (Waite et al., 2009 ; Magee et al., 2009 ; Krasnopolsky, 2009 ; Carrasco et al., 2008 ; Lavvas et al., 2008.a ; De La Haye et al., 2008 ; Vuitton et al., 2007 ; 2006 ; Wilson et Atreya, 2004 ; Toubanc et al., 1995 ; Lara et al., 1996 ; Yung et al., 1984). Quant à des molécules plus lourdes comme le  $C_6H_6$ , il a été observé que sa formation est favorisée au sein de la région de haute altitude, où les rapports de mélange calculés sont les plus élevés (environ  $10^{-6}$  ; Vuitton et al., 2007 ; Magee et al., 2009) par rapport à ceux déterminés au sein des couches atmosphériques plus basses comme la stratosphère ( $10^{-9}$  -  $10^{-10}$  ; Vinatier et al., 2007 ; Mathé et al., 2018 ; Wilson et Atreya, 2004). À ces mêmes altitudes situées entre 500 - 300 km (stratosphère), les observations réalisées par le spectromètre infrarouge composite (CIRS) de Cassini ont permis également de déterminer que les rapports de mélange du  $C_2H_2$  et HCN par exemple diminuent également (entre environ  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  ; Coustenis et al., 2007 ; Vinatier et al., 2007.a ; Teanby et al., 2006 ; 2008b ; 2009 ; Mathé et al., 2020).

De plus, au niveau de la thermosphère, le spectromètre INMS/Cassini a détecté ces produits gazeux neutres sous forme de cations (Vuitton et al., 2007 ; Waite et al., 2007 ; 2009), ainsi que le spectromètre à plasma d'ions lourds chargés négativement CAPS de Cassini a pu mesuré des ions plus lourds chargés positivement jusqu'à 350 amu (Maska, 2002) et négativement jusqu'à 8 000 amu (Kumagai et al., 2006 ; Coates et al., 2007).

En parallèle, il a été observé que cette chimie organique atmosphérique ne s'arrêtait pas qu'à la production de ces espèces gazeuses, mais se complexifiait jusqu'à former des particules/aérosols solides sous l'apparence d'une brume orangée opaque. Ces aérosols organiques apparaissent donc dès la haute atmosphère (Waite et al., 2007), puis sont suspectés de sédimenter lentement vers la surface (Lavvas et al., 2011). En effet, les observations réalisées au cours de la mission Cassini-Huygens ont permis de calculer les profils de densité d'aérosols présents de la haute à la basse atmosphère de Titan (Lavvas et al., 2009 ; Bellucci et al., 2009 ; Vinatier et al., 2010.b). Différentes régions restreintes en altitudes s'y distinguent avec des quantités importantes d'aérosols, notamment une couche principale située dans la stratosphère (en dessous de 400 - 350 km d'altitude), où la densité d'aérosols est considérée comme la plus élevée.

De plus, le spectromètre de cartographie visible et infrarouge (VIMS) de Cassini a pu observer que les aérosols recouvraient à la finalité une partie de la surface de Titan (Tomasko et al., 2005 ; Clark et al., 2010 ; McCord et al., 2006).

Les données acquises par l'instrument CIRS/Cassini ont mis en avant l'existence d'un puit chimique efficace dans la stratosphère de Titan pour des espèces neutres comme  $C_2H_2$ , HCN,  $HC_3N$  (Crespin et al., 2008). Ces résultats sont en accord avec les prédictions réalisées par McKay (1996) et Lara et al. (1999) qui suggèrent que les aérosols présents en abondance pourraient s'approprier ce rôle. Le collecteur d'aérosols et pyrolyseur (ACP) présent sur la sonde Huygens lors de sa traversée atmosphérique a permis d'analyser pour la première fois la composition chimique des aérosols, et confirmé le rôle de puit d'azote des aérosols en dévoilant une forte signature azotée (Israël et al., 2005).

Le réseau chimique décrivant les nombreuses voies formant les produits gazeux détectés dès la haute atmosphère de Titan ont été mises en place dans les modèles photochimiques (Toublanc et al., 1995 ; Yung et al., 1984 ; Yung, 1987 ; Wilson et al., 2014 ; Krasnopolsky, 2014 ; Dobrijevic et al., 2016). À la suite, d'autres modèles se basant sur des voies spécifiques pour la production d'aérosols ont suggéré que différents produits gazeux pourraient concorder comme précurseurs de solides tels que des hydrocarbures, des nitriles, et des espèces gazeuses avec une structure aromatique (Liang et al., 2007 ; Lebonnois et al., 2002 ; 2005 ; Wilson et Atreya, 2003 ; Lavvas et al., 2008.a ; 2008b ; Vuitton et al., 2008). En effet, l'énergie déposée en haute altitude peut permettre de photolyser de nombreux produits gazeux formés, et d'initier des réactions chimiques de polymérisation impliquant ces gaz jusqu'à la nucléation de ceux-ci en solide organique.

La participation des aérosols a également été démontrée dans le bilan thermique et dans les forçages radiatifs et de la dynamique atmosphérique (Tomasko et West, 2009). En effet, les particules solides joueraient un rôle important dans le transfert du rayonnement solaire et thermique (Rodriguez et al., 2006 ; Rannou et al., 2010). Des observations par spectroscopie dans la gamme spectrale du visible à l'infrarouge (lointain, moyen, proche) ont été réalisées depuis le sol ou lors des nombreux survols de Titan au cours des missions spatiales. Celles-ci témoignent de l'atténuation du spectre solaire liée à l'absorption et à la diffusion des particules organiques de brume. Des bandes d'absorption dans l'infrarouge proche déterminées sur des spectres de transmission du  $CH_4$  acquis dans l'atmosphère de Titan par l'instrument VIMS/Cassini, montre la contribution d'une absorption supplémentaire. Notamment une bande à  $3,3 \mu m$ , où l'absorption y est plus profonde et importante par rapport à du  $CH_4$  pur, et liée à la présence de groupes fonctionnels méthyle attribués aux composants solides des aérosols (Bellucci et al., 2009, Rannou et al., 2010). Dans la basse atmosphère, il a été constaté que les aérosols en abondance diffuseraient fortement le rayonnement solaire. Cette forte diffusion ajoutée à la présence du méthane rend ainsi difficile l'observation de la surface de Titan, en la limitant à des petites fenêtres spectrales dans l'infrarouge (Rodriguez et al., 2006, Rannou et al., 2010).

Ces interactions réalisées par les aérosols avec le rayonnement lumineux ont été caractérisées par les modèles numériques décrivant le bilan radiatif de Titan, en dérivatisant certaines propriétés intrinsèques des particules solides à partir des observations réalisées (Vinatier et al., 2012 ; Seignovert et al., 2017 ; Rannou et al., 2022). Notamment, l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ , également appelés propriétés optiques, sont récupérées, puis utilisées pour décrire la participation des aérosols.

Notamment, il a été détecté que la circulation générale au sein de l'atmosphère de Titan se réalise à l'aide du même type de cellules convectives que sur Terre. De part cette dynamique et en prenant compte le forçage radiatif, des GCM comme celui réalisé par Rannou et al. (2004) ont montré par exemple qu'aux niveaux des latitudes polaires, une accumulation d'aérosols rayonne efficacement dans les longueurs d'ondes de l'infrarouge thermique ( $6,2 - 13,4 \mu m$ ), induisant une augmentation du taux de refroidissement aux pôles. Des modèles radiatifs-dynamique décrivant les phénomènes stratosphériques observés ont inclus également la participation des aérosols pour calculer les taux de chauffage et de refroidissement radiatifs s'y produisant (Bellucci et al. , 2009 ; Bézard et al., 2018).

La morphologie des aérosols influence la contribution de ceux-ci dans plusieurs processus, et a également été contrainte à partir des images à grand angle de phase de la mission Voyager (Rages, Pollack et Smith, 1983) et des mesures in-situ de la lumière diffusée dans une gamme spectrale allant du visible au proche infrarouge réalisées par le spectromètre et radiomètre (DISR) de Cassini (Tomasko et al., 2005 ; Tomasko et al., 2008 ; Tomasko et al., 2009 ; Lavvas et al., 2010). La fluctuation de la diffusion lumineuse a induit les modèles microphysiques à conclure que la morphologie des aérosols subissait une évolution selon l'altitude où ils sont présents. Dans la haute atmosphère, les particules solides se présenteraient sous une forme sphérique de l'ordre de quelques nanomètres. Puis en sédimentant vers les basses couches atmosphériques, les aérosols formeraient des agrégats comprenant plusieurs milliers de sphères, favorisant ainsi la diffusion vers l'avant qui a été mesurée au niveau des basses altitudes stratosphériques.

Les aérosols organiques sont quasi-omniprésents au sein de l'atmosphère du satellite de Titan. Ils sont un acteur majeur dans de nombreux processus atmosphériques, et participent à établir un échange/une connexion avec la surface en transportant des propriétés physico-chimiques caractérisant les conditions atmosphériques. En effet, des observations de la surface ont montré que les aérosols recouvrent partiellement la surface jusqu'à participer à la formation de structures géologiques telles qu'un réseau de dunes présents aux latitudes équatoriales (Rodriguez et al., 2013 ; Bonnefoy et al., 2015). Les aérosols auraient également la possibilité d'interagir/d'atterrir dans les lacs d'hydrocarbures liquides détectés aux pôles et les réseaux de rivières. En effet, une autre particularité de Titan est le fait qu'il soit le seul autre corps (pour l'instant détecté) que la Terre à posséder des liquides à sa surface au sein du système solaire. La combinaison de la présence de ces liquides et des aérosols organiques atmosphériques est intéressante à étudier dans le contexte de la Terre primitive, dont les océans sont suspectés d'être le berceau des processus prébiotiques menant à l'assemblage des premières molécules complexes de la vie terrestre et dont aucun témoignage n'a été trouvé à l'heure actuelle (surement même disparu sur Terre).

Les différents rôles portés par les aérosols de Titan sont donc essentiels et rendent nécessaire la caractérisation de leurs propriétés physiques et chimiques. Les observations réalisées ont permis de contraindre leurs propriétés physiques (McKay et al., 2001) telles que leur morphologie et leurs indices optiques, ainsi que leur composition chimique. Cependant, la détermination de ces propriétés reste restreintes par les capacités des instruments spatiaux qui sont plus limitées que celles possibles/élargies actuellement en laboratoire. De plus, la réalisation de mesures in-situ au cours de missions spatiales reste complexe, voire des retours d'échantillons impossibles. En appui aux observations, des expériences en laboratoires ont été développées pour simuler la chimie atmosphérique de Titan qui reste difficile d'accès.

Pour le cas d'étude des aérosols atmosphériques de Titan, de nombreuses expériences se basant sur l'activation de la chimie gazeuse d'un mélange de  $N_2$  et  $CH_4$ , ont pu produire des analogues solides organiques. Des analyses variées ont déterminé les propriétés physico-chimiques d'un grand nombre d'analogues, ainsi que la chimie gazeuse à l'initiative de ces solides organiques. Ces données expérimentales combinées aux simulations numériques ont présenté des corrélations avec celles réalisées à l'aide d'observations, voire ont permis de mieux contraindre certains processus dévoilés par les missions spatiales. Cependant à l'heure actuelle, des effets expérimentaux sont observés dans la détermination de propriétés sur des aérosols analogues de laboratoire, et induisent des divergences sur leur représentativité par rapport à des échantillons naturels.

Ces variations sont essentiellement dues aux conditions expérimentales qui sont propres et choisies en fonction de l'expérience considérée. En effet, pour simuler la chimie atmosphérique du satellite, plusieurs paramètres entrent en jeu avec une certaine gamme de valeurs possibles, tels que : la composition initiale du mélange gazeux, l'énergie utilisée pour activer la photolyse des gaz, et la cinétique des réactions qui s'y produisent.

Au cours de ma thèse, et développé dans le chapitre 2, je me suis intéressée aux effets expérimentaux sur la détermination de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  sur des solides analogues de Titan formés en laboratoire. En effet, les propriétés optiques permettent de caractériser le transfert de la lumière réalisé par les aérosols atmosphériques, et sont généralement déduits sur des échantillons de laboratoire se présentant sous la forme de films (couche mince), posant la question de leur représentativité pour des aérosols considérés sphériques. Je me suis focalisée sur les effets de la morphologie de l'échantillon sur la détermination de  $n$  et  $k$  dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen, où les aérosols présents dans l'atmosphère de Titan montrent une forte absorption. Pour cela, les échantillons ont été conditionnés sous la forme de films communément utilisée, mais aussi sous la forme de poudres en volume compressées.

De plus à l'heure actuelle malgré le succès des missions spatiales, la composition chimique et la microphysique/morphologie des aérosols atmosphériques de Titan restent en grande partie inconnue, ainsi que la chimie hétérogène liée à la formation et la croissance de ces particules solides et les voies exactes d'incorporation de l'azote. Des études expérimentales et des modèles numériques ont mis en évidence que la complexité de ces solides organiques relève d'une combinaison importante de processus chimiques. De nombreuses voies ont été révélées et suspectées par diverses expériences, activant la chimie du  $N_2$  et  $CH_4$  à l'aide de conditions différentes.

Dans le chapitre 1, je propose une nouvelle étude expérimentale sur la formation et l'évolution des aérosols de Titan réalisée à l'aide d'un réacteur à plasma poudreux nommé PAMPRE, en complément à ce qui a été détecté jusqu'à aujourd'hui. Dans cette étude, je me suis particulièrement intéressée à observer l'évolution microphysique et chimique d'aérosols analogues, corrélées à la cinétique gazeuse de certains produits neutres tels que le HCN et le  $C_2H_2$ . À partir de plusieurs expériences/productions, différentes étapes de formation et de croissance séquencées temporellement ont été discernées sur les solides organiques. Plusieurs mécanismes chimiques ont pu être distingués, en intervenant et se combinant de façon organisée au cours du temps avec une participation sélective des espèces gazeuses.

Pour mieux contraindre les possibles réactions hétérogènes se réalisant entre les espèces gazeuses et les aérosols solides au cours de leurs croissances, nous proposons la détermination de coefficients caractérisant ces interactions par une approche expérimentale et par une première version préliminaire d'un modèle numérique décrivant ces interactions.

Dans le chapitre 3, une étude préliminaire est proposée pour contraindre cette fois-ci les voies d'incorporation d'azote détecté comme un élément important dans la composition chimique des aérosols de Titan. Une nouvelle expérience nommée SURFACAT y est présentée avec la capacité de sélectionner la gamme énergétique de photons EUV utilisée pour photolyser un mélange gazeux de  $N_2$  et  $CH_4$ . Cette sélection nous permet d'individualiser les processus qui vont dissocier ou ioniser les molécules gazeuses à l'initiative de la chimie organique mise en place au sein de la chambre d'irradiation du réacteur. Des premières expériences ionisant seulement le  $N_2$  et le  $CH_4$  ont permis de former des aérosols analogues solides (considérés photochimiques) se différenciant des aérosols analogues formés par plasma et étudiés dans le chapitre 1.

Chaque chapitre de résultats étant basé sur des expériences et des méthodologies spécifiques, je n'ai pas développé de chapitre de méthodologie générale. Les méthodologies développées et utilisées dans cette thèse sont décrites individuellement dans chacun des chapitres.

# CHAPITRE 1 : FORMATION ET CROISSANCE DES AÉROSOLS DE TITAN

À partir des observations spatiales et expérimentales réalisées jusqu'à aujourd'hui, les aérosols organiques atmosphériques du satellite Titan sont suspectés de se former et d'évoluer microphysiquement et chimiquement par l'implication de différentes voies chimiques faisant intervenir de nombreux précurseurs gazeux possibles. Des expériences en laboratoire ont été développées pour simuler la photochimie des deux composants majoritaires atmosphériques, qui sont le diazote  $N_2$  et le méthane  $CH_4$  et à l'initiative de la chimie observée sur Titan. Différentes sources énergétiques sont capables d'activer ces processus chimiques en phase gazeuse notamment la dissociation électronique, comme réalisée au sein du réacteur à plasma poudreux PAMPRE (Szopa, Cernogora et al., 2006). L'expérience PAMPRE est une décharge plasma radiofréquence (RF) capacitif couplé à basse pression. Celle-ci est capable de simuler une chimie gazeuse du  $N_2$  et  $CH_4$  allant jusqu'à la formation de solides organiques complexes analogues aux aérosols atmosphériques de Titan. La description détaillée de l'expérience PAMPRE est donnée plus loin (p. 16). Ce chapitre se consacre à l'étude de la formation et de la cinétique de croissance des aérosols dans le contexte de l'expérience PAMPRE et à l'identification des composés gazeux impliqués dans ces mécanismes. Pour commencer, je rappelle plusieurs résultats de la littérature situant l'état des connaissances sur cette question.

## I - INTRODUCTION

La chimie organique se mettant en place au sein du plasma du réacteur PAMPRE a été étudiée en faisant varier les divers paramètres expérimentaux contrôlant la simulation tels que la composition du mélange gazeux initial, le débit d'injection, et les propriétés de la décharge plasma RF. Wattieaux et al. (2015) ont montré que certains paramètres du plasma et les concentrations de certains gaz notamment celle du méthane évoluent dans le temps de façon corrélée. Après l'amorçage de la décharge plasma, la concentration initiale du  $CH_4$  diminue avant d'atteindre un état d'équilibre (concentrations constantes), distinguant deux phases cinétiques principales pour caractériser la réactivité du méthane en phase gazeuse.

La dissociation du  $CH_4$  combinée à celle du  $N_2$  vont mener à la formation de nombreuses espèces gazeuses neutres ou ioniques (positifs/cations et négatifs/anions). Comme montré par Gautier et al. (2011), une trentaine de neutres ont été détectés tels que des nitriles, des hydrocarbures et quelques composés aromatiques. Lorsque la composition chimique gazeuse est stabilisée, les abondances calculées (rapport nitriles/hydrocarbures) peuvent augmenter d'un facteur 4 avec la diminution de la proportion du  $CH_4$  initiale. Ainsi comme dévoilé par Carrasco et al. (2012), la composition gazeuse neutre peut devenir soit prédominée par des hydrocarbures purs avec une proportion initiale de  $CH_4$  comprise entre 5 et 10%, ou soit par des molécules azotées en diminuant les proportions en dessous de 5%.

Également en parallèle de la consommation du  $CH_4$ , la densité électronique diminue simultanément avec une augmentation de la température des électrons, entraînant une accélération de la consommation du  $CH_4$  avant sa stabilisation au sein de la phase gazeuse (Wattieaux et al., 2015). Ce phénomène a été attribué à la formation de particules solides au sein du plasma (Wattieaux et al., 2015). L'apparition de ces premiers aérosols analogues induit également un changement drastique du signal de la tension de polarisation propre ( $V_{dc}$ ) de l'électrode alimentée (Boufendi et al., 2001 ; Alcouffe et al., 2009). Après la formation des premiers solides, il est considéré que ceux-ci continuent de croître au sein du plasma, avant d'en être éjectés et d'ainsi arrêter leurs croissances.

En faisant varier la composition chimique gazeuse, plusieurs études antérieures ont réalisé des productions de solides organiques, et analysé les propriétés physico-chimiques de ceux-ci (Hadamcik et al., 2009 ; Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; Gautier et al., 2012 ; 2014 ; Morisson et al., 2016 ; Carrasco et al., 2016 ; Maillard et al., 2018). Globalement, les analogues produits au cours de ces expériences présentent une composition chimique azotée, et une morphologie quasi-sphérique avec des diamètres de l'ordre de plusieurs centaines de nanomètres. Différentes voies chimiques de formation et de croissance des analogues de PAMPRE ont été proposées en prenant en compte des processus de polymérisation avec des espèces gazeuses ioniques et neutres (ou radicalux), ou bien par des processus liés à une possible chimie hétérogène se réalisant à la surface des solides (Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; Gautier et al., 2014 ; 2017 ; Dubois et al., 2018). Il a également été mis en avant que l'azote joue un rôle majeur dans les processus de croissance des radicalux formant les solides (Gautier et al., 2014).

Au sein du plasma, différentes forces vont s'appliquer sur les aérosols solides en suspension telles que la trainée des gaz, le poids de la particule, la force électrostatique, la thermophorèse, et ainsi contrôler l'éjection des aérosols hors du plasma lorsque le bilan de ces forces atteint l'équilibre. En modifiant les paramètres expérimentaux contrôlant particulièrement ces forces, plusieurs productions d'aérosols ont été analysés microphysiquement par Hadamcik et al. (2009). Il a été relevé que la force de trainée des gaz et le poids de la particule vont particulièrement impacter la croissance des poudres au sein du plasma. En effet, la diminution du débit d'injection contrôlant la force de trainée des gaz a permis d'augmenter la distribution en taille des aérosols jusqu'à quelques micromètres. Hadamcik et al. (2009) ont également fait varier les paramètres expérimentaux contrôlant la force électrostatique appliquée sur les poudres solides, et ont observé que celle-ci n'impacte pas spécifiquement la morphologie des aérosols récoltés (gamme de diamètre très similaire).

La variation de la trainée des gaz et du poids des solides vont être particulièrement reliées, et impactées la durée accordée à la croissance des aérosols au sein du plasma. Cependant, le temps de croissance exact des solides au sein du plasma n'est pas connu à l'heure actuelle, lorsque le mode/régime de la décharge plasma radio-fréquence RF du réacteur PAMPRE est continu. Pour contrôler de façon plus précise le temps de résidence des solides, le générateur RF utilisé peut fonctionner avec un courant alternatif permettant d'appliquer une durée précise accordée à l'allumage de la décharge. Pour des paramètres expérimentaux fixes, Hadamcik et al. (2009) ont réalisé différentes productions d'aérosols en modifiant la durée de la décharge de 10 à 110 secondes. Une augmentation de la gamme de diamètre est observée en augmentant la durée de la décharge, mais ne dépassant pas l'ordre nanométrique.

Les observations réalisées sur les analogues formés par l'expérience PAMPRE sont en adéquation avec les résultats obtenus sur d'autres expériences de laboratoire et des modèles numériques étudiant les processus mettant en place la chimie organique du satellite Titan observée au cours des missions spatiales telles que Voyager 1 et Cassini-Huygens, et d'observations au sol. Ces processus de formation et de croissance des aérosols atmosphériques de Titan ne sont pas simples à décrire et font intervenir de nombreuses voies différentes liées à la présence de plusieurs précurseurs gazeux possibles.

Des modèles photochimiques ont mis en place le réseau chimique décrivant les nombreuses voies formant les produits gazeux détectés dès la haute atmosphère de Titan (Yung et al., 1984 ; Yung 1987 ; Wilson et al., 2014 ; Kranopolsky 2014). En parallèle, d'autres modèles (Lebonnois et al., 2002 ; Wilson et Atreya, 2003 ; Lavvas et al., 2008.a) ont couplé certaines voies photochimiques gazeuses à la formation d'aérosols organiques apparaissant dès l'ionosphère également (Waite et al., 2007). Ces voies sont basées sur des hydrocarbures purs, des nitriles purs et des copolymères hydrocarbure/nitrile pouvant se présenter sous diverses structures chimiques plus ou moins complexes, et dont la présence a également été détectée au sein d'expériences en laboratoire. Une voie chimique de production de solides est privilégiée, faisant réagir des molécules aromatiques gazeuses simples (benzène  $C_6H_6$ ) avec des radicalux ( $C_2H$ ,  $CN$ ,

HCCN) provenant de la dissociation de molécules gazeuses neutres moins insaturées, pour former des composés aromatiques polycycliques (PAC ou PAH) et qui vont à leur tour entrer en collision pour créer des aérosols solides primaires avec une forme sphérique (Lavvas et al., 2008.a ; 2008.b ; 2011).

Dans les structures de brume (aérosols), les modèles présentent une contribution importante liée à la présence de nitriles et de copolymères azotés. Des expériences en laboratoire utilisant diverses sources énergétiques (dissociation électronique, photodissociation et photoionisation) ont produit des analogues solides constituées d'éléments azotés, et pouvant impliquer des mécanismes d'incorporation de petits hydrocarbures insaturés et de nitriles formés au sein de la phase gazeuse (Imanaka et Smith, 2010 ; Gautier et al., 2014). Ces observations ont confirmé l'incorporation d'azote dans les résultats de l'instrument ACP (Aerosol Collector and Pyrolyser) de la sonde spatiale Huygens (Israël et al., 2005). Le taux de production d'aérosols solides a aussi été mis en relation avec la présence d'autres familles de copolymères azotés ou d'hydrocarbures gazeux (Lavvas et al., 2011 ; Trainer et al., 2013 ; Yoon et al., 2014).

Après la formation de la première génération d'aérosols solides (appelées également particules primaires) dans la haute atmosphère, il est suspecté que celles-ci continuent leur croissance physico-chimique au cours de leur séjour dans les basses couches atmosphériques avant de sédimenter à la surface de Titan. Lavvas et al. (2011) ont développé un modèle simulant l'évolution physico-chimique de ces particules, en séquençant celle-ci selon trois grandes régions limitées par des altitudes atmosphériques.

Au cours de leur séjour atmosphérique, Lavvas et al. (2011) suspectent que la morphologie des aérosols peut varier, suivant l'environnement caractérisant la couche atmosphérique où ils se situent. En effet, les processus de croissance peuvent être contrôlés par des réactions chimiques impliquant des gaz environnants ou des lois microphysiques impliquant les aérosols solides directement. Lavvas et al. (2011) montrent que selon les conditions environnementales, certains processus vont être plus favorisés que d'autres, et induire une croissance différente aux aérosols, en augmentant le volume de surface des aérosols ou bien en formant des structures d'agrégats d'aérosols s'écartant d'une forme sphérique.

Certains de ces mécanismes de croissance décrivent la contribution de processus hétérogènes se produisant à la surface des particules, comme le dépôt de structures aromatiques et des réactions chimiques avec certains radicaux tels que  $C_2H$ ,  $CN$  et  $HCCN$  (Lavvas et al., 2011). Des observations expérimentales réalisées par Imanaka et Smith (2010) et Gautier et al. (2014) prennent également en compte la possibilité que des mécanismes d'incorporation direct de radicaux azotés (réactifs) se réalise par le biais de la chimie hétérogène au sein des analogues solides de laboratoire analysés. Ces études ont soulignées que la croissance chimique hétérogène des particules et les mécanismes de coagulation sont dépendant directement de la densité et de la forme des aérosols. Cependant à l'heure actuelle, l'évolution de la taille et de la forme des particules qui résulte d'une croissance chimique hétérogène sont encore mal connues.

Lavvas et al. (2008a ; 2008.b) ont déjà intégré un processus hétérogène au cours du processus de formation des particules de brume qui convertit l'hydrogène atomique en hydrogène moléculaire. En effet, ce processus a été décrit par des simulations en laboratoire réalisées par Sekine et al. (2008.a), qui ont déterminé des taux de réactions hétérogènes entre l'hydrogène atomique et la surface de leurs analogues de Titan. Ils ont pu déterminer qu'une quantité non négligeable d'hydrogène (comprise entre 60 - 75 %) pourrait être consommée par des réactions hétérogènes avec la surface des aérosols au sein de l'atmosphère de Titan, impactant directement la production et la consommation de l'hydrogène atomique considéré comme un des éléments clés contrôlant la composition chimique globale et la climatologie atmosphérique du satellite (Sekine et al., 2008.b). D'autres expériences en laboratoire ont également montré l'effet hétérogène inhibiteur de l'hydrogène atomique cette fois-ci sur la

production et la croissance d'aérosols qui serait liée à cette fixation efficace de l'hydrogène atomique à la surface des solides (Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; Carrasco et al., 2012).

Les radicaux et les espèces pris en compte dans ces processus hétérogènes ne représentent qu'un petit groupe par rapport à ceux présents dans l'atmosphère de Titan (Lavvas et al., 2011). Aujourd'hui, des pertes chimiques gazeuses liées à des processus d'interactions avec les aérosols solides couplées à leur évolution physico-chimique ne sont pas prises en compte dans les calculs des rapports de mélange des espèces gazeuses atmosphériques observées. En outre, Lavvas et al. (2011) considèrent que la validité de cette hypothèse dépend des processus photochimiques décrivant la production nette de ces espèces en phase gazeuse. En effet, les pertes de certains radicaux (CN, C<sub>2</sub>H) très réactifs peuvent être complètement contrôlées par la photochimie (contribution mineure des processus hétérogènes). Cependant, pour d'autres espèces telles que HCN, les processus de pertes photochimiques sont peu nombreux, et ne compensent pas complètement les différences entre les profils observés et ceux prédits par les modèles.

L'HCN s'est avéré également être l'une des principales signatures chimiques extraites des aérosols après leur pyrolyse et leur analyse in-situ par spectrométrie de masse (instrument ACP) au cours de la descente atmosphérique de la sonde spatiale Huygens (Israël et al., 2005). Des expériences en laboratoire ont également confirmé la présence possible de l'HCN au sein d'analogues de Titan, en l'observant se dégazer de la surface des solides due à une exposition d'érosion par plasma similaires à des processus ionosphériques se produisant sur Titan (Chatain et al., 2023). De plus, la pyrolyse d'analogues d'aérosols de Titan, combinée à des analyses GC-MS a permis d'identifier l'HCN comme un fragment pyrolytique systématique (Khare et al., 1984 ; Coll et al., 2013 ; Morisson et al., 2016). La spectrométrie de masse à haute résolution a également mis en évidence l'HCN comme unité répétitive dans les aérosols analogues de Titan (Pernot et al., 2010 ; Maillard et al., 2018), mais ces analogues se sont également révélés plus complexes que des polymères de HCN pur (Vuitton et al., 2010 ; Bonnet et al., 2013 ; Gautier et al., 2014). Ces preuves convergentes indiquent que les aérosols de Titan sont probablement formés par une structure combinant plusieurs polymères, et où le HCN participerait comme un des précurseurs solides dominants.

L'expérience PAMPRE est un réacteur ouvert dans lequel une fois la décharge allumée, un régime cinétique transitoire gazeux de quelques minutes se met en place avant d'atteindre un régime stationnaire, c'est-à-dire qu'avant d'obtenir des concentrations constantes de gaz au sein de la simulation celles-ci varient. C'est pendant cette phase transitoire, que les premières particules se forment, grossissent et sont mises en évidence visuellement par un laser vert dont la lumière diffuse une fois que les particules ont atteint un diamètre de l'ordre de quelques centaines de nanomètres.

Je me suis intéressée à cette phase transitoire pour comprendre les mécanismes de formation et de croissance des particules au sein de la phase gazeuse composant le plasma. Pour cela il m'a fallu sonder pendant cette phase transitoire à la fois la composition chimique de la phase gazeuse et l'évolution concomitante des particules solides.

## **II - MISE EN ÉVIDENCE PHÉNOMÉNOLOGIQUE DE LA CORRÉLATION ENTRE LA CROISSANCE DES PARTICULES ET LA CONSOMMATION DE CERTAINS COMPOSÉS GAZEUX**

En première étape, je me suis basée sur une première étude de l'évolution de la phase gazeuse en régime transitoire réalisée par Wattieaux et al. (2015) pour l'expérience PAMPRE. Dans ce travail, Wattieaux et al. ont montré que le suivi de la consommation du méthane était un bon proxy pour identifier l'apparition des particules dans la décharge. En effet, une fois les particules formées, la température des électrons augmente brutalement et la consommation du



méthane s'en trouve accélérée. Ce changement dans la consommation se traduit par une inflexion brutale dans la courbe de concentration du méthane. Je me suis donc servie de cette propriété pour suivre conjointement par spectrométrie de masse *in situ* : à la fois l'apparition des particules dans la décharge pendant cette phase transitoire (par suivi cinétique du méthane) et l'évolution temporelle de HCN, un produit important suspecté d'être un précurseur gazeux des particules. Ce travail a donné lieu à une publication premier auteur, décrite ci-dessous : « An Atmospheric Origin for HCN-Derived Polymers on Titan ». Perrin Z., Carrasco N., Chatain A., Jovanovic L., Vettier L., Ruscassier N., Cernogora G. *Processes*, 2021, 9, pp.965.

## **An atmospheric origin for HCN-derived polymers on Titan**

Zoé Perrin<sup>1</sup>, Nathalie Carrasco<sup>1</sup>, Audrey Chatain<sup>1</sup>, Lora Jovanovic<sup>1</sup>, Ludovic Vettier<sup>1</sup>, Nathalie Ruscassier<sup>2</sup>, Guy Cernogora<sup>1</sup>

1. Université Paris-Saclay, UVSQ, CNRS, LATMOS, 78280, Guyancourt, France

2. LGPM, Centrale-Supélec, Gif-sur-Yvette, France

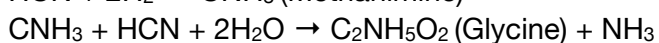
**Abstract:** Titan's haze is strongly suspected to be an HCN-derived polymer, but despite the first *in situ* measurements by the ESA-Huygens space probe, its chemical composition and formation process remain largely unknown. To investigate this question, we simulated the atmospheric haze formation process experimentally. We synthesized analogues of Titan's haze, named Titan tholins, in an irradiated N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture mimicking Titan's upper atmosphere chemistry. HCN was monitored *in situ* in the gas phase simultaneously with the formation and evolution of the haze particles. We show that HCN is produced as long as the particles are absent, and is then progressively consumed when the particles appear and grow. This work highlights HCN as an effective precursor of Titan's haze and confirms the HCN-derived polymer nature of the haze.

**Keywords:** HCN polymers; prebiotic chemistry; chemical evolution

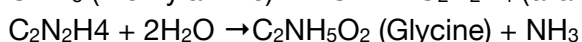
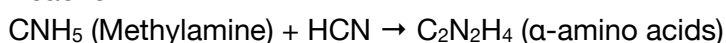
## **Introduction**

Hydrogen cyanide, HCN, is acknowledged as a key-starting ingredient for RNA synthesis [1, 2]. The complexity of RNA constrains its synthesis to have occurred through a multi-step abiotic process [3] and HCN is a central molecule in all the synthesis of the different sub-systems composing RNA, except phosphates. Besides, for molecules closer in size, HCN also participates in the formation of  $\alpha$ -amino acids and hydroxy acids, through Strecker-cyanohydrin reactions [4, 5], enabling the synthesis of nucleobases and amino acids for protein. These have been observed in irradiated interstellar analogue ices, by hydrogenation of HCN (reaction 1); as well as in meteorites, notably that of Murchison, by photochemical processes (reaction 2).

Reaction 1 – Hydrogenation of HCN:

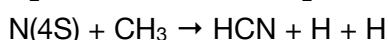


Reaction 2:



HCN is therefore of primary importance in prebiotic processes. An important question points towards the synthesis of this specific central prebiotic molecule. It requires harsh conditions involving Extreme-UV radiations or shocks [2]. An exogenous scenario, with HCN originating from meteoric impacts, is often considered because HCN is abundantly observed and produced in the interstellar medium. However Titan, the largest moon of Saturn, hosts a thick nitrogen-based atmosphere, where HCN is also efficiently produced by endogenous atmospheric photochemistry. During its flyby close to Titan, the infrared spectrometer IRIS on board Voyager 1 space probe detected nitriles, among them HCN, within Titan's atmosphere [6].

In Titan's upper atmosphere, EUV photochemistry based on methane CH<sub>4</sub> and molecular nitrogen N<sub>2</sub>, produces large amounts of atmospheric HCN in the upper atmosphere of Titan, with a mixing ratio of about ~10<sup>-3</sup> between altitudes 700 and 1000 km [7, 8] and references therein). Production processes in reducing atmospheric conditions have been studied in detail. It involves the following reactions with contributions depending on the considered altitude:



,with H<sub>2</sub>CN produced by the reaction between N(4S) and CH<sub>3</sub>, and N(4S) and CH<sub>3</sub> directly produced by photolysis of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub>.

Titan is moreover surrounded by an organic photochemical haze, which was probed by the DISR, ISS and UVIS instruments onboard the Cassini/Huygens space mission [9, 10]. The production of the first nanoparticles was found to begin in the upper atmosphere [11]. Haze particles sediment slowly towards Titan's surface during about several years [12] and are suspected to undergo chemical and microphysical evolution processes during their descent [13]. Their chemical composition has been studied by the Huygens space probe during its descent in Titan's atmosphere in January 2005 [14]. HCN was found to be one of the main chemical signatures extracted from the aerosols after their pyrolysis and analysis by mass spectrometry. Laboratory experiments confirmed this HCN possible contribution to Titan's aerosols. Pyrolysis of Titan's aerosol analogues, named Titan tholins, combined with GC-MS analyses identified HCN as a systematic pyrolytic fragment [15-17]. Plasma erosion experiments led in [18] showed a release of HCN when tholins are exposed to N<sub>2</sub>-H<sub>2</sub> plasma. High-resolution mass spectrometry similarly highlighted HCN as a repetitive unit in Titan tholins [19, 20], but Titan tholins were also found to be more complex than pure HCN polymers [21, 22]. These converging evidence point at a likely HCN polymer derivative structure for Titan's aerosols including a random production factor consistent with extra-terrestrial environments.

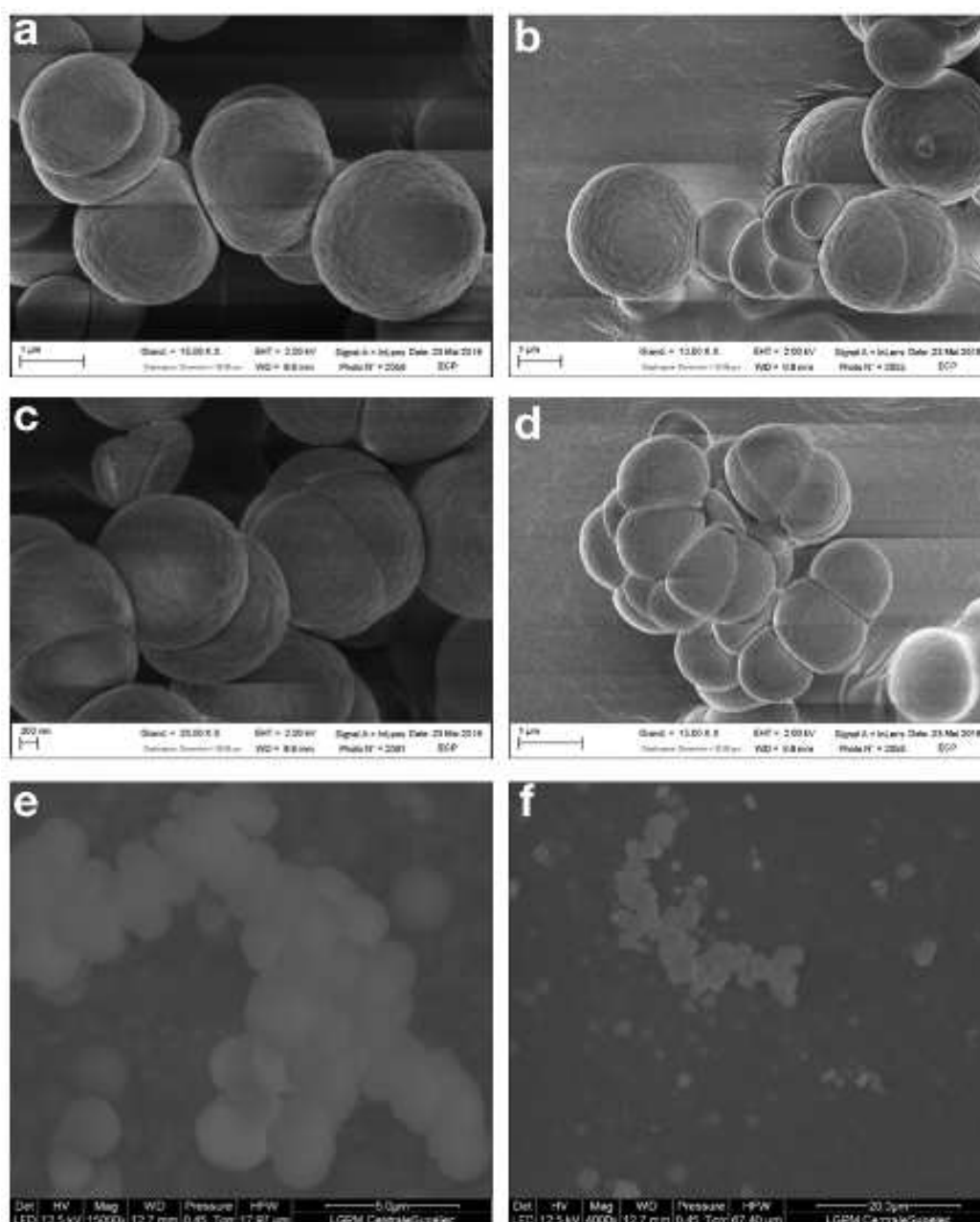
The aim of this work is to question this assumption and to investigate in the laboratory whether HCN is actually a gas phase precursor contributing to Titan's aerosol formation. During the synthesis of Titan tholins, HCN was found as an abundant gas phase product [23, 24]. In the present work, we simultaneously investigate the time evolution of HCN and the formation and growth of Titan tholins.

## Results

Titan tholins are synthesized, as nanometre to micrometre-size solid organic particles, in a gas phase mimicking Titan's upper atmospheric composition, with a 95-5% N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> initial gas mixture consistent with Cassini-INMS in situ measurements in the ionosphere of Titan [25]. Compared to a previous work led with this experiment in [26], and [27] the gas flow has been decreased from 55 down to 10 standard cubic centimetre per minute (sccm) in order to increase the residence time of the reactive gas mixture by a factor of 5.5 (residence time of 28 s at 55 sccm and 154 s at 10 sccm). The chemical growth of the solid particles is thus favoured, enabling to track simultaneously the formation and evolution of the particles and the co-evolution of the gas mixture composition.

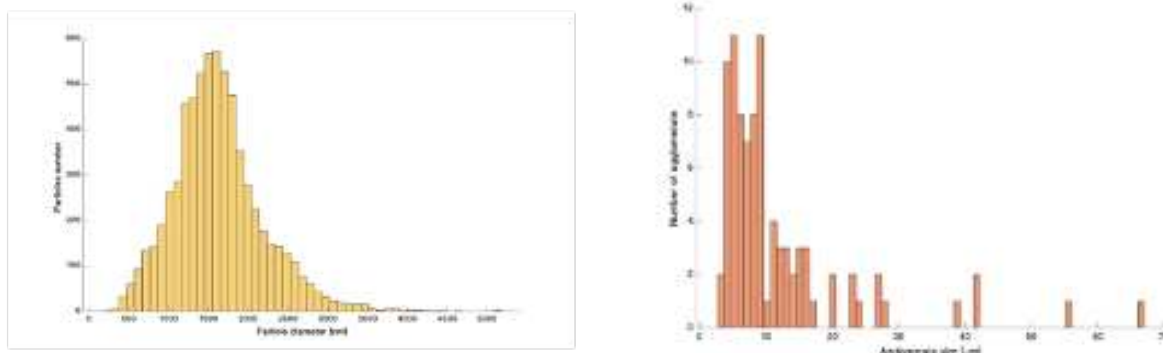
## Size and morphology of Titan's tholins

To determine their morphology, in particular their growth (size), the tholins produced were analysed by scanning electron microscopy (Figure 1). The particles presented on the SEM pictures are formed with a longer residence time than those collected in previous studies performed at 55 sccm. At 55 sccm, [27] only observed spherical independent particles, whereas we also observe agglomerates of so-called primary nanoparticles. The longer residence time used in the present work therefore enables to simulate a higher growth stage, involving microphysics of the particles.



**Figure 1** - Morphologies of Titan's tholins obtained with a FEG SEM for the images a, b, c, d; as well as a environment SEM for the images e, f; at different magnifications. (a) and (b) show primary monomers. (c) and (d) present aggregated monomers. (e) and (f) show agglomerates of spherical grains and aggregates.

The obtained images were processed to determine the size distribution of the observed monomers (Figure 2.a), as well as that of the formed agglomerates (lengths) of monomers and monomer aggregates (Figure 2.b). Primary monomers of a few hundred nanometres coagulate and form aggregates (Figures 1.c and 1.d). While continuing their growth in the plasma, these aggregates evolve until they form spherical grains (Figures 1.a and 1.b) with diameters up to a few microns (Figure 2.a). The monomers and aggregates residing in the plasma associate to form agglomerates (Figures 1.e and 1.f), with an average length of 5 to 10  $\mu\text{m}$  (Figure 2.b). The higher the residence time of tholins in the plasma, the more monomers are composing the agglomerates, which can reach lengths up to about 60  $\mu\text{m}$  (Figure 2.b).



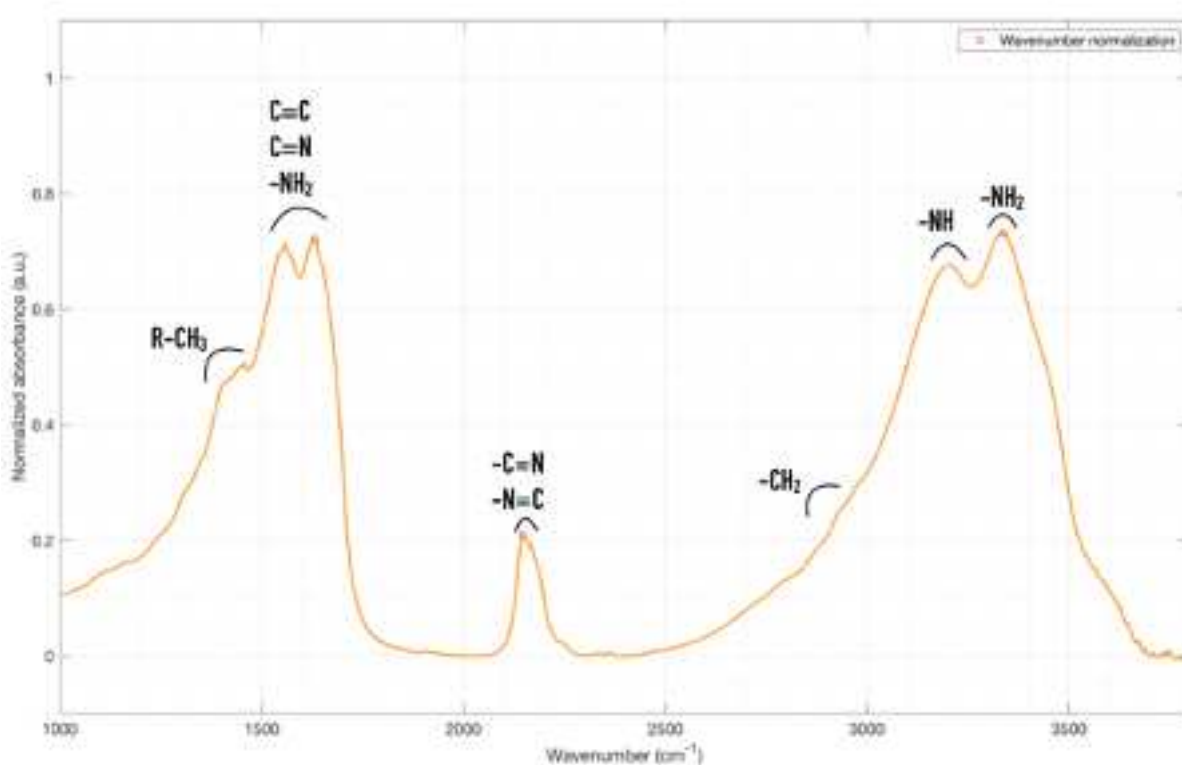
**Figure 2** - Size distributions of Titan's tholins made from images captured with SEM, then processing these images using a semi-automatic Matlab program, determining the diameter of spherical particles (manual verification). Distribution (a) accounts for 6692 monomers in total. The distribution (b) takes into account 90 agglomerates.

The micrometre-sized monomers observed in this study, exhibit growth/formation by coagulation of nanometre primary monomers. The interaction between these formed monomers and the aggregates of primary monomers can lead to the formation of agglomerates. These experimental results are in agreement with the model presented by [12] simulating the production and evolution of aerosols residing in Titan's atmosphere. They predict the presence of an aggregated growth region below a spherical production and growth region in the upper atmosphere. In Titan atmosphere, the primary particles are first expected to be initiated from the collision of aromatics, formed by reactions between benzene ( $\text{C}_6\text{H}_6$ ) and other radicals present in the gas phase. Then they coagulate to form aggregates. These aggregates evolve by chemical interaction at their surface, with radical species in the gas phase, grow, and thus form spherical particles of larger size. One of the radical species cited as possible is  $\text{H}_2\text{CN}$ , a major precursor of HCN by reaction with atomic hydrogen but no *in situ* measurement in Titan's atmosphere can sustain this assertion yet.

### *Chemical composition of Titan's tholins*

An absorption spectrum in the range of mid-IR ( $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) corresponding to Titan's tholins is shown in Figure 3.

Three absorption bands stand out on the mid-infrared absorption spectrum corresponding to Titan's tholins. In the high wavenumbers, from  $2900$  to  $3500\text{ cm}^{-1}$ , the intense bands at  $3330\text{ cm}^{-1}$  and  $3200\text{ cm}^{-1}$  correspond to the N-H stretching of secondary amines R-NH-R and primary amines R-NH<sub>2</sub> [28]. The  $2930\text{ cm}^{-1}$  band is attributed to the asymmetric stretching of -CH<sub>2</sub> and -CH<sub>3</sub> [29].



**Figure 3** - Absorption Spectrum in the range of mid-IR ( $1000\text{ cm}^{-1}$  -  $4000\text{ cm}^{-1}$ ) corresponding to Titan's tholins, realized with Infrared transmission spectroscopy. The analysed tholin sample is pressed into a pellet with a KBr matrix.

The bands at  $2240\text{ cm}^{-1}$ ,  $2170\text{ cm}^{-1}$  and  $2140\text{ cm}^{-1}$  are attributed to saturated aliphatic nitriles, conjugated nitriles stretching, unsaturated nitriles and isonitriles. In the range from  $1350$  to  $1650\text{ cm}^{-1}$ , the different bands observed correspond to the aromatic, heteroaromatic and aliphatic groups [28-30]. The bands at  $1560\text{ cm}^{-1}$  and  $1630\text{ cm}^{-1}$  correspond to different functional groups, as aromatic or aliphatic  $-\text{NH}_2$ ,  $\text{C}=\text{N}$ ,  $\text{C}=\text{C}$ , aromatics or heteroaromatics, which are difficult to distinguish from each other. The band at  $1450\text{ cm}^{-1}$  is attributed to the asymmetric bending of  $-\text{CH}_3$ , included in the aliphatic groups.

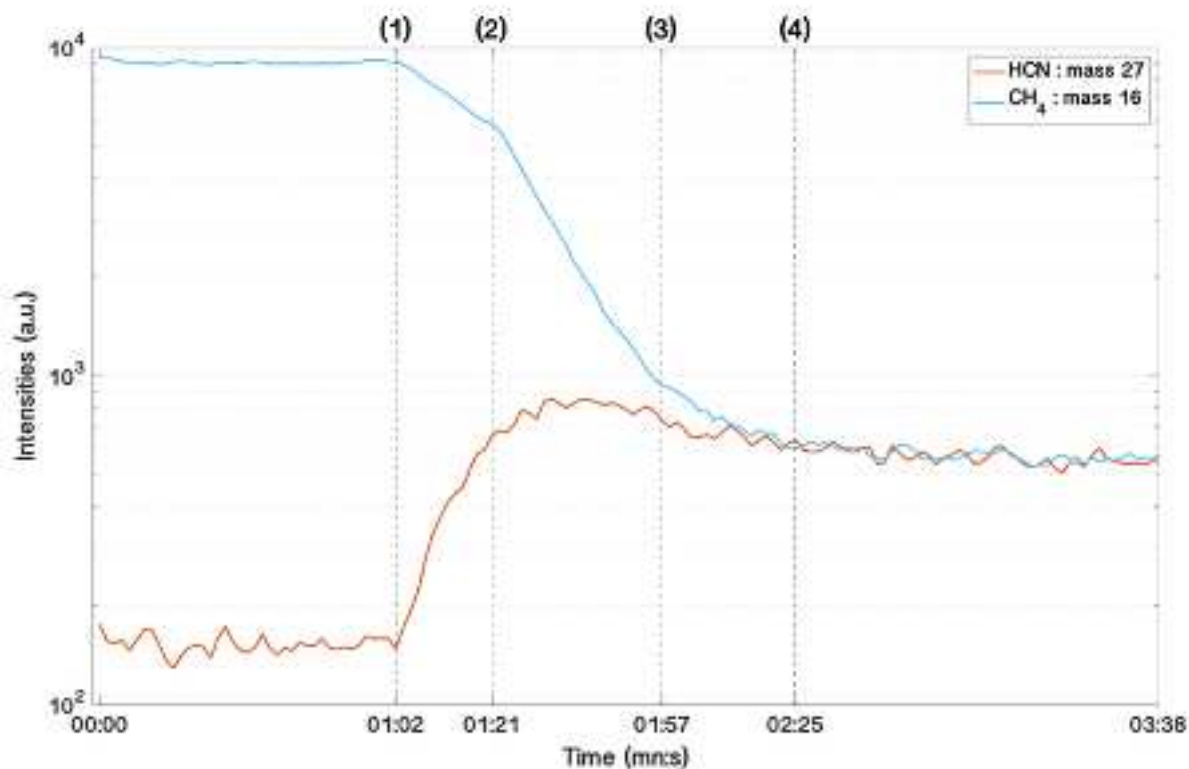
The significance of N-containing bonds suggests an efficient incorporation of nitrogen in the organic particles. The nitrile and imine functions show multiple bonds between carbon and nitrogen, which would also be in agreement with HCN as a possible precursor.

Other studies on Titan-type tholins show that these particles are structured from nitrogenous polycyclic aromatics in a matrix of carbon and nitrogen branched chain arrays, tightly linked to each other by N-H hydrogen bonds [28]. The prediction that HCN could promote the incorporation of nitrogen into particles, forming nitrogenous polycyclic aromatic compounds, is made by [28]. Aromatic groups could remove highly reactive hydrogen atoms in the form of hydrogen molecules through catalytic reactions on the aerosol surface [31-34]. The strong hydrogen bonding, caused by nitrogen-containing heteroaromatics could be an important HCN gas adsorption site on the surface of tholins from the upper to the lower atmosphere [28].

#### *Time evolution of the gas phase and formation and growth of Titan's tholins*

The evolution of the gas phase  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$  allowing the production of tholins, is observed by mass spectrometry, particularly for the masses corresponding to methane ( $m/z=16$ ), and hydrogen cyanide ( $m/z = 27$ ). Their monitoring is shown on Figure 4. Four phases are highlighted in the experiment.

Phase 1: During the ignition of the plasma discharge, the energy brought by the electrons of the plasma, ionizes and dissociates the methane, as well as the molecular nitrogen. The radicals and products formed from these two major species of Titan's atmosphere combine by a high number of reaction pathways to form more complex organic compounds and nitriles, such as hydrogen cyanide. Indeed, the curve representing the temporal evolution of CH<sub>4</sub> (Figure 4) shows a decrease in intensity associated with the ignition of the plasma discharge, and represented by a first linear slope in logarithmic scale of decrease on the curve of mass 16. In parallel, the curve corresponding to HCN shows a clear increase of its intensity.

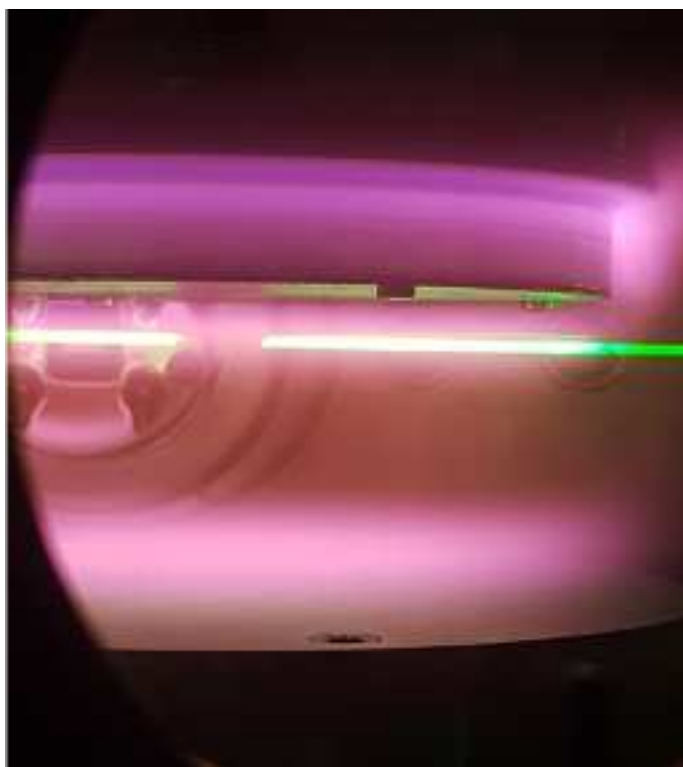


**Figure 4** - Time evolution of the masses  $m/z$  16 (CH<sub>4</sub>), 27 (HCN), obtained with a mass spectrometer. These species are formed from an initial gas mixture of N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> injected in the PAMPRE reactor. (1): From one minute, a plasma discharge is triggered and ionizes the injected gas mixture and dissociates in particular the methane (first slope of decrease CH<sub>4</sub>). (2): Apparition of primary monomers in the plasma (second decay slope of CH<sub>4</sub>). Between (2) and (3), the primary monomers grow spherically down to a few hundred nanometers. (3): Formation of aggregates of primary monomers (third decay slope of CH<sub>4</sub>). Between (3) and (4): The aggregates evolve into micrometric monomers. After (4), the formed tholins exit the plasma and sediment at the bottom of the reactor .

Phase 2: 20 s after plasma ignition, a change in the methane slope (log-scale) is observed, with a more rapid consumption of methane. This change is an indicator of the appearance of the first nanoparticles in the discharge [35]. The appearance of these nanoparticles in the plasma is shown in Figure 5. Radicals and products formed behave as nucleation sites, to allow the formation of nanoparticles (tholins). (Wattiaux et al. 2015) showed that the formation of solid particles in the plasma induces an increase in the electron temperature, which consequently implies an acceleration of CH<sub>4</sub> consumption. Simultaneously with the methane's larger consumption, HCN formation slows down. As the source of HCN is increased, this decline in HCN indicates that HCN begins to be consumed in phase 2, when the nanoparticles are formed. This correlation between the HCN consumption and the aerosols appearance shows that HCN participates to the aerosol formation and growth.

Phase 3: A second change is observed in the methane's slope (log scale). Methane consumption slows down, indicating that the number of particles decreases in the discharge: the agglomeration process occurs. During this step, the formation of HCN is even more decreased, in agreement either of the lower consumption of methane (decrease of the source) and/or a larger contribution of HCN to the particle growth during this step.

Phase 4: Finally, methane and hydrogen cyanide reach a plateau and remain stationary for the duration of tholin production.



**Figure 5** - Appearance of tholins in the  $\text{N}_2\text{-CH}_4$  plasma diffusing the light of a laser of wavelength 532 nm, during experiments carried out with the PAMPRE reactor.

## Discussion

Analysis of the gas phase of the experiment, simulating Titan's upper atmosphere (95%  $\text{N}_2$  - 5%  $\text{CH}_4$ ), using the PAMPRE dusty plasma reactor, shows a consumption of methane, as well as a net production of hydrogen cyanide HCN, after the ignition of the plasma discharge. As soon as the aerosols appear and grow in the plasma (Figures 3 and 4), a consumption of HCN present in the gas phase is observed. During this growth, the morphology of Titan tholins evolves (Figure 1). SEM images showed primary monomers coagulating to form aggregates, then continuing to grow to larger spherical grains. The micrometric aggregates and spherical grains formed can also coalesce to form even larger agglomerates. This growth may be due to chemical reaction on their surface with gas phase radicals. In addition the aggregates formed provide a larger reaction surface. The spectrum in the mid-infrared range (Figure 2) reveals the presence of bonds linked to nitrile, isonitrile, aromatic, heteroaromatic and aliphatic moieties, in the organic polymers produced in this study. This nitrogenous structure may be due to the incorporation of HCN chemistry during the growth of tholins.

Our experimental work confirms the models predictions suggesting that aerosols are formed by HCN chemistry in Titan's atmosphere, while undergoing a chemical-morphological



evolution in different steps, and partly realized by reaction with hydrogen cyanide. In the case of Titan's atmosphere, photochemical models have had difficulties reproducing the observed vertical distribution of HCN [36-38] involving the stratospheric layer, where a decrease in the HCN ratio is measured. The reduction of this nitrile may be due to its transformation into complex nitrogen-containing molecules [39]. To represent the lower atmosphere, the photochemical model of [8] took into account a loss of HCN induced by aerosol haze, present in large quantities in this atmospheric layer (main layer). In this lower atmosphere, the aerosol morphology predicted by the models [12], undergoes an evolution. The primary particles formed in the upper atmosphere will coagulate into aggregates. These aggregates will continue their growth towards larger spherical particles.

This formation of atmospheric HCN on Titan, and its efficient incorporation in Titan's haze to produce large organic polymers can be interestingly compared to the sequential chemistry synthesizing different subsystems of RNA, presented in the experiments of [1, 2]. During the different stages of chemical growth of tholins, HCN interacts differently with the surfaces of increasingly complex molecules, such as its intervention in some ribose or amino acid synthesis for RNA (in abiotic environment). This work highlighted various phenomena involving the contribution of HCN in both steps of evolution of the nanoparticles: 1/ during the generation and growth of the first nanoparticles in the discharge, and 2/ when the nanoparticles begin to agglomerate. These processes depend on multiple parameters coupling dynamics, microphysics, and heterogeneous chemistry, which will need to be carefully decoupled in the future.

## Materials and Methods

### *Experimental simulation of Titan's upper atmospheric chemistry*

The atmospheric chemistry occurring in Titan's upper atmosphere is simulated with the PAMPRE experiment [24, 40]. The reactor is composed of a cylindrical stainless-steel chamber measuring 40 cm in height and 30 cm in diameter. Before each experiment, the reactor is pumped down to  $10^{-6}$  mbar. The reactor is then flowed at room temperature and at a total gas pressure of 0.9 mbar, ensured by the addition of the 95-5%  $N_2$ - $CH_4$  reactive gas mixture flux at 10 sccm (standard cubic centimetres per minute). The gas mixture is permanently extracted from the chamber by a primary vane pump ensuring the experiments to be led in an open system, like photochemistry occurring in natural atmospheres.

The energy is provided by a Radio-Frequency Capacitively Coupled Plasma (RF CCP) generated in a gas mixture by a 13.56 MHz generator, with a 30 W power. The electrons, going from one electrode to the other, induce a cascade of reactions involving the molecules of the reactive gas mixture. The energy distribution of the electrons is similar at first order to the energy distribution of solar photons, with a maximum at  $\sim 1$ -2 eV [24, 41].

The electrodes are shaped as a cylindrical box, 13.7 cm in diameter and 5 cm in height. The top electrode is plane and the bottom one constitutes the sides and bottom. Both electrodes are grids: the top one in order to let a laminar shower-like gas flow pass through the "plasma box"; and the bottom one to let the tholins produced in the plasma be ejected from the plasma. The tholins are then deposited onto a glass vessel (or crystallizer) for further collection and *ex situ* analysis. 1.2 g of Titan's tholins is collected after 54 hours of plasma duration.

A comparison between the experimental conditions and the environmental conditions in Titan's ionosphere are given in Table 1.



**Table 1** - Comparison of the environmental conditions encountered in our experiment and in Titan's ionosphere. \*with an incident power of 30 W, then after loss of charge, the power is about 12 W coupled to the plasma.

Parameters	Titan (1000 km altitude)	PAMPRE Experience	Sources
Temperature (K)	200	293	HASI instrument (Huygens probe) [42]
Pressure (mbar)	10 <sup>-6</sup>	0.9	
Chemical composition	97 % N <sub>2</sub> – 2% CH <sub>4</sub>	95 % N <sub>2</sub> – 5% CH <sub>4</sub> (mélange initial injecté)	INMS instrument (Cassini Orbiter) [43]
Ionization Energy	-Solar photons -Energetic particles from Saturn	Electrons initiated by radiofrequency discharge*	[24, 41]

Since ion-molecule reaction rates are relatively insensitive to low temperatures [44, 45], the lower temperature of Titan's upper atmosphere (200 K instead of 293 K in the presented experiment) is not an issue in our case. Moreover, the choice to perform the experiment at room temperature avoids heterogeneous chemistry due to condensation effects, as pointed out by [46]. The pressure of Titan's upper atmosphere is not reproducible in the PAMPRE experiment. The higher pressure during the experiment induces a shorter mean free path for the molecules, whose main implication is faster kinetics, favouring termolecular reactions, which are not very present in Titan's upper atmosphere. However, at a pressure lower than a few mbar, termolecular reactions are minimized and limited, and then taken into account in the interpretations.

The initial gas mixture injected is composed of 95% nitrogen and 5% methane. After consumption by methane reaction, the stationary CH<sub>4</sub> rate decreases to 0.4% in the experiment (about 2% of N<sub>2</sub> is dissociated).

The radiofrequency discharge, with a power of about 12 W coupled to the plasma (incident power of 30 W), induces electrons whose energy distribution is similar to the 1st order maxwellian energy distribution of solar photons, with a maximum at about 1.2 eV [18, 24, 41].

### *Gas phase diagnosis with mass spectrometry*

Neutrals produced by irradiation of the N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> gas mixture are detected in the 1-200 u mass range with a mass resolution of 1 u by quadrupole mass spectrometry. A Hiden Analytical EQP 200 quadrupole mass spectrometer is thus coupled to the reactor through a 100 μm pinhole. A turbo pump enables a secondary vacuum of 10<sup>-9</sup> mbar inside the MS chamber, and 10<sup>-8</sup> mbar during neutrals extraction, avoiding secondary reactions in the ionization chamber of the mass spectrometer. Neutrals are ionized in the ionization chamber by electron impact at 70 eV. In all the spectra presented below, counts <10 cps correspond to background noise. Thus, the presented mass spectra thereafter show the direct signal registered without background subtraction. The experiments are performed three times to ensure repeatability.

### *Size and morphology of Titan's tholins: SEM analysis*

The size and morphology of Titan's tholins are analysed by means of Scanning Electron Microscopy (SEM). The instruments used are an environment SEM Quanta 200 from FEI (x25 to x10000, with a LFD detector, a high voltage of 12.5kV and at 0.5 mbar) and a Field Emission Gun SEM LEO1530 from GEMINI (x1000 to x40000, with a high voltage of 2kV, at 0.6 mbar). Scanning electron microscopy gives information on the structure of sample surfaces. Especially when

secondary electrons are detected it gives a map of the surface according to the different electronic properties of the materials.

### *Chemical analysis of Titan's tholins: mid-infrared spectroscopy*

Infrared transmission spectroscopy was used to get information on the chemical composition of the sample, with a similar technique as in [18].

Titan's tholins were conditioned for IR measurement as pressed pellets with a KBr matrix. A pressure of 5 tons was applied to form pellets of 0.17 g, 1.3 cm in diameter and about 0.5 mm in thickness. A mass-mixing ratio of 0.4% tholins - 99.6% KBr thin grains has been found optimal for both mechanical solidity and IR transmission. KBr is totally transparent at IR wavelengths. The sample pellet was put inside a reactor under vacuum with CaF<sub>2</sub> windows, itself inserted in the sample compartment of a Nicolet 6700 FTIR from Thermo. The reactor including the sample pellet was then degassed at 80-100°C under vacuum during 40 min to remove possible water traces adsorbed on the sample.

The spectra were acquired by a DTGS detector between 900 and 4000 cm<sup>-1</sup>, this range being limited by the CaF<sub>2</sub> windows used on the FTIR and the reactor. We chose a spectral resolution of 2 cm<sup>-1</sup>, and averaged 250 scans. The width of the IR beam at the focal point is a few millimetres.

Transmission spectra were converted into absorption spectra by dividing by a reference spectrum obtained with a pure KBr pellet. The spectra were corrected from water and CO<sub>2</sub> atmospheric contributions with the OMNIC software. Baseline was corrected with an adjusted polynomial function using two reference wavelength ranges where tholins do not absorb: 1990-2030 cm<sup>-1</sup> and 3700-4000 cm<sup>-1</sup>.

**Author Contributions:** Z.P. supervised and treated all the experimental data. N.R. led the SEM measurements. N.C. and Z.P. drafted the article. All authors discussed the results and commented on the manuscript

En conclusion, ce premier jeu d'expériences a mis en évidence des corrélations entre l'évolution de la composition chimique gazeuse, notamment HCN, et l'apparition des particules.

Pour aller plus loin, j'ai engagé une étude quantitative beaucoup plus poussée, décrite dans la suite de ce chapitre. Les poudres en volume analysées ont été produites en utilisant plusieurs conditions expérimentales faisant varier la composition chimique gazeuse. D'autres productions d'analogues ont également été réalisées en contrôlant cette fois-ci le stade de croissance atteint par les poudres, c'est-à-dire en limitant la durée accordée à la croissance des poudres en suspension dans le plasma. Ces différentes productions représentent de manière séquentielle la croissance globale permise par une seule condition expérimentale pour l'expérience PAMPRE.

## **III - SIMULATIONS EXPÉRIMENTALES : PRODUCTION D'ÉCHANTILLONS**

Les productions d'aérosols solides analogues de Titan ont été réalisées à l'aide du réacteur à plasma poudreux PAMPRE. Les études antérieures produisant des solides analogues de Titan ont montré des concordances entre les variations de la composition chimique gazeuse et l'évolution des propriétés physico-chimiques des solides formés. D'autres études ont montré également que les différentes forces appliquées sur chaque particule solide individuelle en lévitation dans le plasma (la force de traînée des gaz, la force électrostatique, le poids de la particule solide et la thermophorèse) impactaient la croissance des aérosols analogues. En effet, il est suspecté que l'évolution des solides dépend des interactions se réalisant avec certaines espèces gazeuses (neutres ou ioniques) présentes au sein du plasma. Ces interactions vont être limitées par la composition chimique gazeuse ainsi que par le temps de résidence des solides au

sein du plasma que l'on peut considérer également comme le temps accordé à la croissance de ceux-ci.

En effet, à partir d'une certaine durée, le bilan des forces appliquées sur une particule en suspension atteint l'équilibre, et va permettre l'éjection de celle-ci en dehors du plasma. À la suite, les particules vont sédimenter au sein d'un cristalliseur entourant la cage plasma. Nous considérons que la formation et la croissance des particules solides se réalisent au sein du plasma. La croissance est sûrement mineure ou complètement arrêtée dans le cristalliseur.

À l'aide de conditions expérimentales variées, onze productions d'aérosols analogues de Titan ont été réalisées au total dans cette étude (chapitre 1). Avant chaque production d'échantillons, les parois extérieures de la chambre sont étuvées à 120°C. En parallèle, au sein du réacteur, un plasma de N<sub>2</sub> pur est allumé permettant la désorption de l'eau située sur les parois de la cage mise à la terre (possédant un volume cylindrique de 392,5 cm<sup>3</sup>), et où sont produits les échantillons (cage confinant le plasma). Cette première étape est réalisée sur une durée d'environ 3 heures. À la suite, le réacteur est mis sous vide secondaire (10<sup>-6</sup> - 10<sup>-7</sup> mbar) pendant minimum 12 heures. Pour vérifier la propreté du réacteur, des mesures in-situ par spectrométrie de masse (QMS) sont réalisées (avec un étuvage et nettoyage équivalent du QMS en parallèle du réacteur). Ces spectres de masse serviront également dans la suite de l'étude à prendre en compte les contaminations déjà présentes sur les mesures effectuées lors des simulations.

Tout au long de chaque production, le flux de gaz est continu, et régulé grâce à un système d'injection composé d'un débitmètre massique (Modèle G, fournisseur MKS) pour chaque gaz individuel et d'un système de pompage primaire. Après stabilisation du système à une pression de 0,9 mbar, une décharge RF d'une puissance incidente de 30 W (des pertes de charge dans le circuit électrique induit une puissance injectée égale à la moitié de la valeur incidente) et d'une fréquence de 13,56 MHz est déclenchée entre les deux électrodes constituant le toit et le socle de la cage. Comme montré par Alcouffe et al. (2008), l'échauffement du gaz est négligeable et on peut supposer que sa température est d'environ 300 K.

Avec une décharge plasma allumée de façon continue, cinq productions d'aérosols ont été réalisées, en faisant varier la composition chimique gazeuse à l'aide de deux paramètres expérimentaux différents. Pour trois productions, la proportion initiale de CH<sub>4</sub> a été fixée à 20%, en injectant celui-ci à trois débits différents : 10, 5 et 2,5 sccm (standard centimeters cube per minute). Pour maintenir la pression à 0,9 mbar au sein du réacteur avec des débits d'injection inférieurs au débit standard de l'expérience PAMPRE (qui est de 55 sccm), le système de pompage a été régulé à l'aide de vannes d'étranglement disposées entre la chambre et la pompe. La teneur en CH<sub>4</sub> a été augmentée (habituellement entre 1 et 10 %) pour permettre que celui-ci ne soit pas entièrement consommé avant que le régime chimique gazeux se stabilise avec le plus faible débit d'injection (2,5 sccm). Pour les deux autres productions d'aérosols, le débit a été fixé à 10 sccm ou 2,5 sccm, en diminuant la proportion initiale de CH<sub>4</sub> (inférieure à 20%). Les paramètres expérimentaux fixés pour ces cinq productions sont récapitulés dans le tableau 2.

**Tableau 2** - Paramètres expérimentaux fixés pour les cinq productions d'aérosols analogues de Titan avec une décharge plasma fonctionnant en continu. Le temps de résidence des gaz correspond à la durée qu'il faut pour transporter le gaz de l'entrée d'injection à la sortie de pompage au sein de la chambre (avec la vitesse d'advection fixée au gaz par le débit d'injection).

Conditions expérimentales					Productions d'analogues solides	
Noms	Mélange gazeux injecté	Débit d'injection des gaz (sccm)	Vitesse d'advection des gaz	Temps de résidence des gaz	Temps de production	Masse d'aérosols récoltés ( $\pm 0,1$ mg)
1	80% N <sub>2</sub> 20% CH <sub>4</sub>	2,5	$6,63 \times 10^{-4}$ m.s <sup>-1</sup> (~ 4 cm.min <sup>-1</sup> )	10 min (602 s)	49h	120,0
2		5	$1,32 \times 10^{-3}$ m.s <sup>-1</sup> (~ 8 cm.min <sup>-1</sup> )	5 min (301 s)		
3		10	$2,65 \times 10^{-3}$ m.s <sup>-1</sup> (~ 16 cm.min <sup>-1</sup> )	2min 30s (150 s)		
4	85% N <sub>2</sub> 15% CH <sub>4</sub>	2,5	$6,63 \times 10^{-4}$ m.s <sup>-1</sup> (~ 4 cm.min <sup>-1</sup> )	10 min (602 s)	5h10min	86,6
5	95% N <sub>2</sub> 5% CH <sub>4</sub>	10	$2,65 \times 10^{-3}$ m.s <sup>-1</sup> (~ 16 cm.min <sup>-1</sup> )	2min 30s (150 s)	54h	1216,7

En fixant la condition expérimentale n°1 (du tableau 2), six autres productions d'aérosols ont été réalisées mais cette fois-ci avec une décharge plasma où la durée d'allumage est contrôlée (mode dit pulsé). En mode pulsé, le signal produit par le générateur RF à la forme d'une onde carrée, alternant régulièrement et instantanément l'allumage (période dite ON) et l'arrêt de la décharge (période OFF). La forme du signal et la durée précise de chaque période (ON et OFF) sont contrôlées à l'aide d'un générateur de fonction. Ce mode de décharge va permettre de contrôler le temps de résidence des aérosols solides au sein du plasma. À la coupure de la décharge, les solides formés vont sédimenter dans le cristalliseur situé en dessous de la cage plasma. La description expérimentale de ces six productions est récapitulée dans le tableau 3.

Entre chaque production en plasma pulsé, une durée différente est fixée au temps où la décharge RF plasma est allumée (période ON). Au cours d'une production, la durée d'une décharge va être répétée un grand nombre de fois pour récolter une quantité d'aérosols solides suffisantes pour les analyses. Pour toutes les productions, la durée où la décharge est éteinte est constante entre chaque période ON, et fixée à 10 minutes. Ce temps correspond à celui du renouvellement entier des gaz au sein du réacteur PAMPRE avec un débit d'injection de 2,5 sccm (transport du gaz de l'entrée d'injection à la sortie de pompage au sein de la chambre).

Au cours des cinq productions décrites dans le tableau 2, la phase gazeuse a été analysée in-situ par spectrométrie de masse, en parallèle de la formation et croissance des aérosols analogues. La morphologie des 11 productions d'analogues a été analysée par microscopie électronique à balayage (MEB). La composition chimique des sept productions d'aérosols réalisées en fixant la condition expérimentale n°1 a été analysée par spectrométrie de masse à très haute résolution (FTICR-LDI).

**Tableau 3** - Paramètres expérimentaux des six productions d'aérosols analogues de Titan, où la durée de l'allumage de la décharge plasma RF a été limitée en fixant la condition expérimentale n°1 (tableau 2).

Conditions expérimentales			Productions d'aérosols			
Mélange gazeux injecté	Débit d'injection des gaz (sccm)	n°	Noms	Durée où la décharge RF est allumée (s)	Temps de production total	Masse d'aérosols solides récoltés ( $\pm 0,1$ mg)
80% N <sub>2</sub> 20 % CH <sub>4</sub>	2,5	1	Pul20s	20	91h47min	0,4
			Pul35s	35	8h	1,0
			Pul50s	50	6h	14,2
			Pul75s	75	14h25 min	4,4
			Pul100s	100	8h24min	6,2
			Pul145s	145	16h4min	24,2

#### **IV - ÉTUDE DE LA PHASE GAZEUSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE IN-SITU**

Au sein du réacteur à plasma poudreux PAMPRE, il a été démontré que la dissociation du CH<sub>4</sub> se déroulait en deux phases cinétiques différentes : une première phase où le CH<sub>4</sub> est consommé et une seconde où sa concentration se stabilise au cours du temps (Wattieux et al., 2015). La première phase cinétique peut être contrôlée par différents paramètres expérimentaux dont les propriétés du plasma (Wattieux et al., 2015) ou la proportion initiale de CH<sub>4</sub> au sein du mélange gazeux injecté (Sciamma O'-Brien et al., 2010). La modification de la cinétique de dissociation du CH<sub>4</sub> va directement impacter la composition globale lorsque la chimie gazeuse se stabilise dont la proportion de CH<sub>4</sub> restante (Sciamma O'-Brien et al., 2010) et les abondances des produits gazeux formés (Gautier et al., 2011 ; Carrasco et al., 2012). En effet, la dissociation électronique du CH<sub>4</sub> combinée à celle du N<sub>2</sub> au sein de l'expérience PAMPRE vont permettre de produire de nombreuses espèces gazeuses similaires à celles détectées dans l'atmosphère de Titan (Gautier et al., 2011). Certaines correspondent à des gaz neutres qui ont été identifiés comme des précurseurs potentiels pour participer aux processus de polymérisation menant à la formation de particules solides au sein du plasma, et sont semblables à ceux considérés pour la formation de la brume organique de Titan.

Au cours des cinq conditions expérimentales réalisées avec une décharge plasma allumée en continue (tableau 2), nous mesurons les intensités (coups d'ions/seconde) des gaz présents en parallèle de la formation et croissance des poudres au sein du plasma, à l'aide d'un spectromètre de masse (MS) couplé in-situ au réacteur PAMPRE. Dans cette étude, je me suis seulement intéressée aux espèces neutres.

Les molécules gazeuses présentes au sein du plasma sont pompées via un trou de 150  $\mu$ m dans un spectromètre de masse quadripolaire (QMS EQP-300, fournisseur Hiden Analytical). Au sein du spectromètre, ces gaz vont être ionisés par interaction avec un faisceau d'électrons émis d'un filament (d'iridium recouvert d'oxyde) dans une cage d'ionisation (source d'ionisation EQP : Ionisateur à impact électronique intégral), avec une énergie des électrons fixée à 70 eV et un courant d'émission à 0,2  $\mu$ A.

Les ions formés dans la cage vont ensuite être séparés en fonction de leur rapport masse/charge (m/z), par un analyseur en énergie des neutres rapides (Analyseur EQP : Analyseur

d'énergie électrostatique à plaques parallèles à 45°). La sensibilité en abondance de l'analyseur est de 0,1 ppm. Pour chaque m/z transmis, un détecteur SEM (Secondary Electron Multiplier) converti les ions impactant le détecteur en un courant mesuré qui peut être transformé en c/s (coups d'ions/seconde).

Dans cette étude, deux modes d'acquisition du signal du spectromètre de masse sont utilisés : le mode RGA (Residual Gas Analysis) et le mode MID (Multiple Ion Detection). Le mode RGA représente les intensités mesurées (coups d'ions/seconde) pour chaque rapport m/z détecté à l'aide d'un graphique en barre. L'acquisition de ces spectres de masse est fixée dans une gamme de rapport m/z entre 1 et 100. Le mode MID quant-à-lui permet de suivre l'évolution temporel de l'intensité d'un rapport m/z fixe. Pour chaque mode d'acquisition, le temps que passe le détecteur sur chaque point de mesure est fixé à 200 ms (dwell time). Pour s'assurer qu'il ne se passe pas de réactions secondaires dans la chambre d'ionisation du spectromètre de masse pouvant altérer la composition du mélange gazeux, la pression au sein de la chambre ne dépasse pas  $10^{-6}$  mbar (vérifiée à l'aide d'une jauge de pression située au niveau du quadripôle).

Le spectromètre de masse est pompé continuellement en pompage secondaire, à une pression limite de  $10^{-9}$  mbar lorsqu'il n'est pas en acquisition, grâce à une pompe turbomoléculaire (HiPACE 300, fournisseur Pfeiffer-Vacuum). Au cours de l'étuvage du réacteur PAMPRE, les parois extérieures de la partie correspondant à l'optique ionique du spectromètre de masse sont étuvées également à 120°C durant trois heures, puis le tout est pompé en secondaire pendant au moins 24 heures, par la pompe turbomoléculaire du QMS ainsi que celle du réacteur PAMPRE (QMS ouvert sur le réacteur).

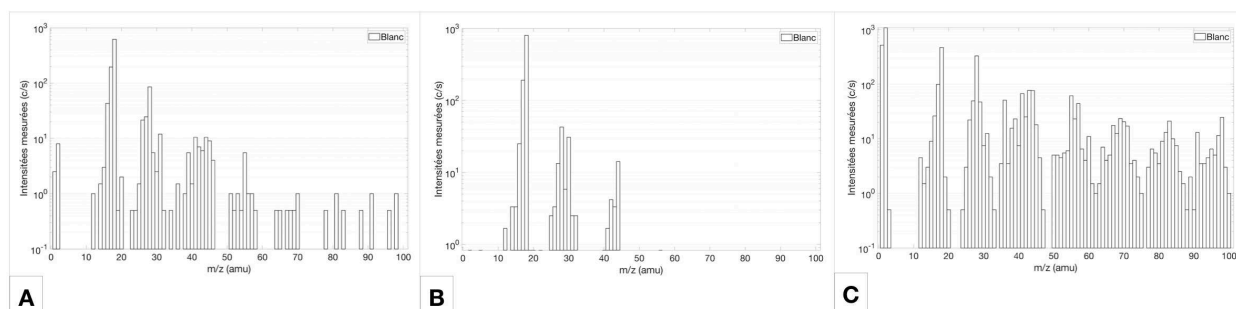
Avant le lancement des expériences, pour prendre en compte la possible contamination restante au sein de l'instrument et du réacteur PAMPRE (air ambiant oxygéné), dix cycles de mesures en mode RGA (appelés spectres de masse RGA Blancs) sont réalisés au sein du spectromètre de masse en vide secondaire fermé sur lui-même, puis ouvert sur le réacteur PAMPRE en vide secondaire.

Après l'injection du mélange gazeux initial de  $N_2 - CH_4$  et avant l'amorçage de la décharge plasma, nous réalisons 10 cycles de mesures en mode RGA correspondant au mélange gazeux  $N_2 - CH_4$  initial non ionisé (spectres de masse RGA OFF).

À la suite de ces mesures et toujours décharge éteinte, nous lançons des mesures de suivis temporels (mode MID) de plusieurs rapports m/z correspondant à différentes espèces neutres ciblées dans cette étude. Après une minute d'acquisition, nous déclenchons la décharge plasma tout en continuant de suivre l'évolution temporel de ces masses jusqu'à ce que les intensités mesurées soient constantes dans le temps. D'après Sciamma O'-Brien et al. (2010), il est considéré qu'il n'y aura plus de variations d'intensités mesurées dans la suite de la simulation expérimentale lorsque la chimie gazeuse s'est stabilisée.

À la fin et toujours décharge allumée, nous réalisons 10 cycles de mesures des espèces présentes au sein du mélange gazeux ionisé et stable (spectres de masse RGA ON).

Les intensités retenues pour chaque m/z sur un spectre de masse RGA (Blanc, OFF et ON) sont obtenues par la moyenne des dix cycles de mesures réalisés. Pour chaque condition expérimentale, le spectre de masse RGA Blanc concordant à la contamination présente en amont de la simulation est soustrait des spectres de masse RGA OFF et ON. La figure 6 présente les spectres de masse RGA Blancs obtenus. Ceux-ci montrent la présence d'un résidu d'eau (pic principal à m/z 18), cependant celle-ci est considérée faible avec une intensité légèrement au dessus des limites de détection considérées pour le QMS utilisé ( $10^2$ ). Le reste des pics détectés se situent en dessous des limites de détection et sont considérés comme le bruit de fond de l'instrument.

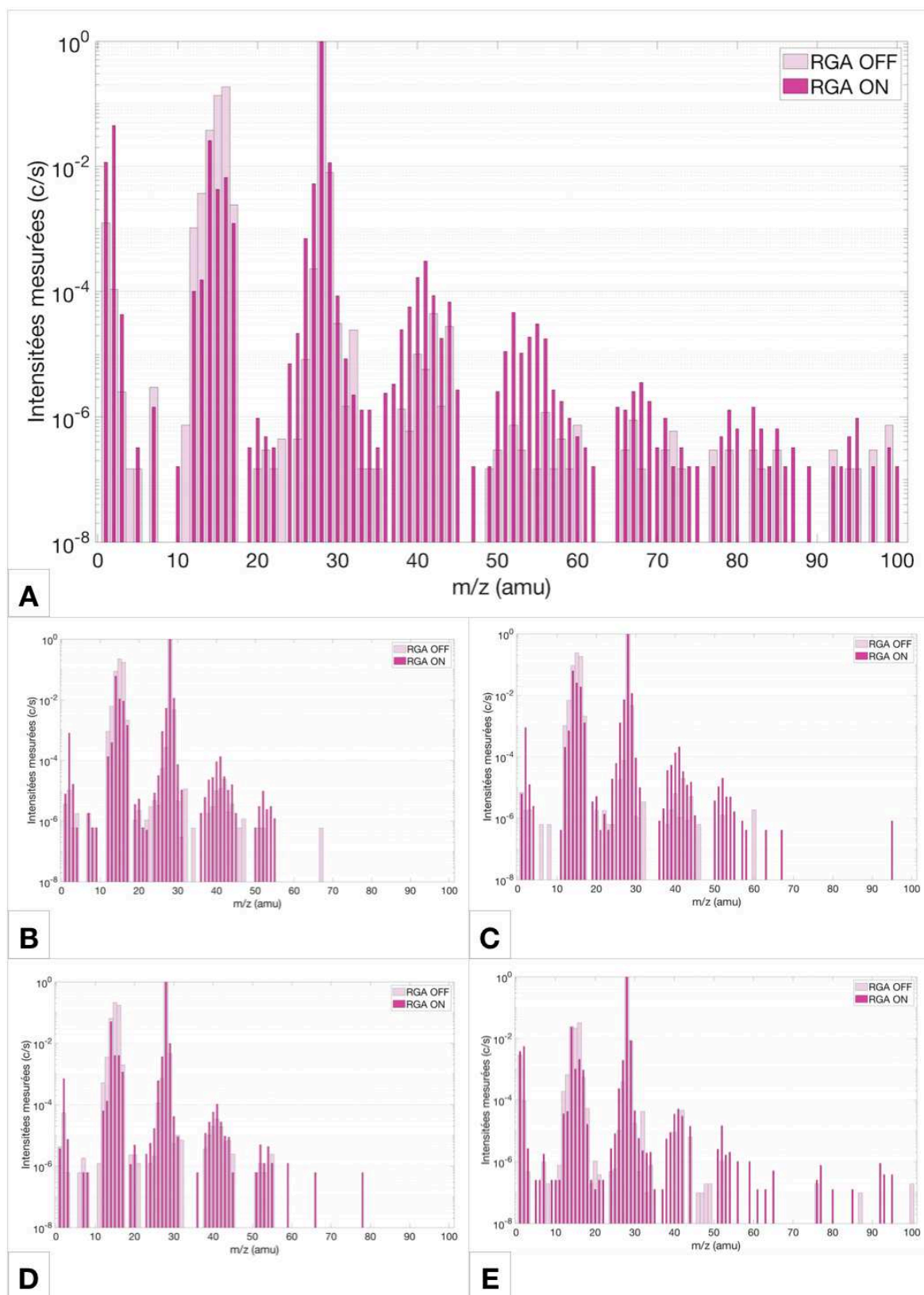


**Figure 6** - Spectres de masse correspondant à la contamination présente au sein de l'instrument et du réacteur Pampre en vide secondaire (avant le lancement des expériences). Les spectres proviennent de la moyenne de 10 cycles de mesures. **(A)** : Blanc avant la condition expérimentale n°1. **(B)** : Blanc avant les conditions expérimentales n°2, 3 et 4. **(C)** : Blanc avant la condition expérimentale n°5.

Nous notons que certains composants du quadripôle du QMS ne fonctionnaient plus de façon nominale au cours des mesures réalisées pour les conditions expérimentales n°2, n°3 et n°4 (figure 6.B). Avec un nombre d'heures d'acquisitions importante de l'instrument, la sensibilité du détecteur n'était plus optimale, impactant les valeurs d'intensités récupérées et la détection de certains rapports  $m/z$  comme on peut l'observer sur les spectres de masse RGA Blanc (figure 6). Les mesures des conditions n°1 et n°5 ont été réalisées temporellement après celles des conditions n°2, n°3 et n°3 (figures 6.A et 6.C), où le QMS a subi une jouvence chez le constructeur entre temps. Nous considérons donc que l'instrument fonctionnait de façon optimale lors des sessions de mesures des conditions n°1 et n°5, par rapport aux trois autres.

#### **IV.a - Résultats : Évolutions cinétiques du méthane et certains de ses produits gazeux**

Des études ont montré que certains paramètres expérimentaux impactaient la cinétique de la dissociation du  $\text{CH}_4$ , ainsi que la composition globale lorsque la chimie gazeuse se stabilise. Au cours des cinq conditions expérimentales réalisées avec une décharge plasma en continue (tableau 2), nous avons fait varier deux paramètres : le débit d'injection et la proportion de  $\text{CH}_4$  dans le mélange gazeux initial. La figure 7 représente les spectres de masse RGA OFF et ON obtenus au cours des cinq conditions, où les intensités  $y$  sont normalisées par la plus intense mesurée à un  $m/z$  28 correspondant à la présence du  $\text{N}_2$  (composant majoritaire du mélange gazeux). La présence du fragment  $\text{O}^+$  de  $\text{H}_2\text{O}$  peut être comptabilisée dans l'intensité mesurée au pic principal du  $\text{CH}_4$  ( $m/z$  16). Les intensités mesurées au  $m/z$  15 correspondant au fragment principal de dissociation du  $\text{CH}_4$  ( $\text{CH}_3$ ) peuvent également permettre de caractériser la cinétique du  $\text{CH}_4$  en évitant le chevauchement avec  $\text{O}^+$ , d'après Sciamma O'-Brien et al. (2010).



**Figure 7** - Spectres de masse RGA correspondant au mélange gazeux  $N_2 - CH_4$  initial (OFF en rose poupre) et à celui ionisé lorsque la chimie gazeuse est stable dans le plasma (ON en vieux rose). Les spectres proviennent de la moyenne de 10 cycles de mesures, puis normalisés à l'intensité maximale mesurée à  $m/z$  28 (présence  $N_2$ ). **(A)** : Condition expérimentale n°1. **(B)** : Condition expérimentale n°2. **(C)** : Condition expérimentale n°3. **(D)** : Condition expérimentale n°4. **(E)** : Condition expérimentale n°5.



Pour décrire la cinétique du CH<sub>4</sub> au cours de nos expériences, les proportions de CH<sub>4</sub> initiales sont fixées et représentées par les intensités mesurées à son pic principal (m/z 16) sur les spectres RGA OFF. La proportion de CH<sub>4</sub> restante lorsque la chimie gazeuse se stabilise dans le plasma est obtenue par les intensités mesurées à m/z 16 sur les spectres RGA ON, et rapportées à la proportion initiale de CH<sub>4</sub> et son intensité mesurée sur les spectres RGA OFF. La différence entre les quantités initiales et stables de CH<sub>4</sub> vont quantifier la proportion de CH<sub>4</sub> consommée, ainsi que l'efficacité de consommation du CH<sub>4</sub> ( $e_{CH_4}$  en %) donné par l'équation (1) de Sciamma O'-Brien et al. (2010). Le tableau 4 récapitule les valeurs caractérisant les proportions du CH<sub>4</sub> présentes au cours de ces différentes phases cinétiques (consommation et stabilisation) déterminées dans nos expériences, ainsi que celles déterminées par une étude réalisée par Sciamma O'-Brien et al. (2010) avec des proportions initiales plus faibles de CH<sub>4</sub> (entre 1 - 10%) et un débit d'injection fixé plus élevée (55 sccm).

**Tableau 4 - (A) :** Proportions de CH<sub>4</sub> déterminées à partir des spectres de masse RGA OFF et ON, caractérisant la réactivité de celui-ci dans le plasma au cours des cinq conditions expérimentales (tableau 1). Les incertitudes sont données relatives, et calculées à partir de l'écart-type de la moyenne des intensités mesurées à m/z 16 (pic principal du CH<sub>4</sub>) sur chaque cycle de mesure pris en compte dans la moyenne et la normalisation d'un spectre de masse acquis en mode RGA (Spectres RGA OFF et ON). **(B) :** Proportions de CH<sub>4</sub> déterminées pour d'autres conditions expérimentales réalisées dans une étude antérieure par Sciamma O'-Brien et al. (2010).

Conditions expérimentales		Intensités mesurées à m/z 16 sur les spectres de masse RGA OFF et ON			
N°	Débit d'injection des gaz (sccm)	% CH <sub>4</sub> initiale	% CH <sub>4</sub> consommée	$e_{CH_4}$ (%)	% CH <sub>4</sub> constante
1	2,5	20,00 ± 0,46	19,29 ± 0,02	96,43 ± 0,77	0,71 ± 0,01
2	5	20,00 ± 0,86	18,94 ± 0,05	94,71 ± 2,10	1,06 ± 0,02
3	10	20,00 ± 0,80	17,96 ± 0,07	89,79 ± 2,55	2,04 ± 0,06
4	2,5	15,00 ± 1,28	14,65 ± 0,09	97,65 ± 1,55	0,35 ± 0,01
5	10	5,00 ± 0,13	4,68 ± 0,03	93,52 ± 1,27	0,32 ± 0,01
<b>B</b>	55	1,00 ± 0,02	0,82 ± 0,02	81,9 ± 2,8	0,12 ± 0,01
		2,00 ± 0,04	1,58 ± 0,02	78,9 ± 2,7	0,42 ± 0,01
		4,00 ± 0,08	2,89 ± 0,08	72,2 ± 2,5	1,11 ± 0,02
		6,00 ± 0,12	3,79 ± 0,12	63,1 ± 2,4	2,21 ± 0,03
		8,00 ± 0,16	4,39 ± 0,16	54,9 ± 2,3	3,61 ± 0,03
		10,00 ± 0,20	4,47 ± 0,20	44,7 ± 2,3	5,53 ± 0,05

Comme observé par Sciamma O'-Brien et al. (2010), la proportion constante du CH<sub>4</sub> dépend de la proportion initiale de celui-ci et de son efficacité de consommation. Pour une proportion de CH<sub>4</sub> initiale identique (par exemple 20%), la diminution du débit d'injection permet d'augmenter l'efficacité de consommation du CH<sub>4</sub>, avec  $e_{CH_4}$  augmentant de 89,79 ± 2,55 % à 96,43 ± 0,77 % respectivement à 10 et 2,5 sccm. Ainsi la concentration constante de CH<sub>4</sub> diminue de 2,04 ± 0,06 % à 0,71 ± 0,01 % respectivement, avec une quantité de CH<sub>4</sub> consommé augmentant de 17,96 ± 0,07 % à 19,29 ± 0,02 % respectivement.

Pour une valeur de débit fixe (par exemple 10 sccm), la diminution de la proportion initiale de CH<sub>4</sub> permet également d'augmenter l'efficacité de consommation du CH<sub>4</sub>, avec  $e_{CH_4}$  augmentant de  $89,79 \pm 2,55\%$  à  $93,52 \pm 1,27\%$  en injectant 20 % et 5 % de CH<sub>4</sub> respectivement. La proportion de CH<sub>4</sub> constante va également diminuer (de  $2,04 \pm 0,06\%$  à  $0,32 \pm 0,01\%$  respectivement), cependant la quantité de CH<sub>4</sub> consommé est plus importante lorsque la proportion initiale de CH<sub>4</sub> est la plus élevée (passe de  $17,96 \pm 0,07\%$  à  $4,68 \pm 0,03\%$  respectivement).

Des proportions constantes de CH<sub>4</sub> similaires (inférieure à 1%) sont obtenues à l'aide de conditions expérimentales différentes dont celles avec les plus faibles teneurs initiales de CH<sub>4</sub> (1 et 2 %) et un débit de 55 sccm, et d'autres avec des débits plus faibles (10 et 2,5 sccm) et des teneurs initiales de CH<sub>4</sub> plus élevées (5, 15 et 20 %). Pour atteindre ces proportions stables de CH<sub>4</sub>, différentes quantités de CH<sub>4</sub> ont été consommées, variant entre  $19,29 \pm 2,78\%$  et  $0,82 \pm 0,02\%$  selon la condition expérimentale fixée. Ces observations indiquent probablement que la cinétique de dissociation du CH<sub>4</sub> s'y déroule différemment, ainsi que la formation des produits gazeux neutres associée, comme montré par des études antérieures.

Des massifs (blocs) de molécules se distinguent sur les spectres de masse RGA ON de la figure 7, comme montré par Carrasco et al. (2012) et Dubois et al. (2018). Dans leurs études, ils ont défini ces massifs comme des familles C<sub>n</sub> correspondant à des classes moléculaires avec une nomenclature C<sub>x</sub>H<sub>y</sub>N<sub>z</sub> pour les espèces porteuses de N et les hydrocarbures, où  $x+z=n$  (n est lié à la présence de composés aliphatiques lourds et porteurs de N). Comme dans ces études, nous nommerons ces massifs C1, C2, C3, C4 et C5 (concordant avec les valeurs de m/z détectées). Pour les conditions expérimentales qu'ils ont simulé, les massifs C1 (contenant les pics d'ions du CH<sub>4</sub> et la signature de la contamination d'H<sub>2</sub>O) et C2 (présence de produits gazeux légers) sont toujours présents avec une diminution des intensités mesurées en corrélation avec la diminution de la quantité de CH<sub>4</sub> initiale par exemple (de 10 à 1 %). Les massifs comprenant des composés plus lourds (C3, C4 et C5) peuvent apparaître ou disparaître selon la condition expérimentale fixée (Dubois et al., 2018).

En variant la proportion initiale de CH<sub>4</sub> avec de faibles débits, nous observons un effet similaire avec une variation d'abondances des produits gazeux au sein des différents massifs, cependant les principaux pics mesurés sont similaires entre les cinq conditions et à ceux identifiés ultérieurement. Le massif C2 présente de fortes intensités de pics à m/z 26, 27 et 30 qui ont été attribués aux espèces neutres suivantes : l'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, le cyanure d'hydrogène HCN et l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (Gautier et al., 2011 ; Carrasco et al., 2012 ; Dubois et al., 2018). Les massifs C3 et C4 sont dominés respectivement par m/z 41 correspondant à l'acétonitrile C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N (Dubois et al., 2018), et par m/z 52 attribué au cyanogène C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ainsi qu'un pic minoritaire à m/z 51 correspondant au cyanoacétylène HC<sub>3</sub>N (Gautier et al., 2011 ; Carrasco et al., 2012).

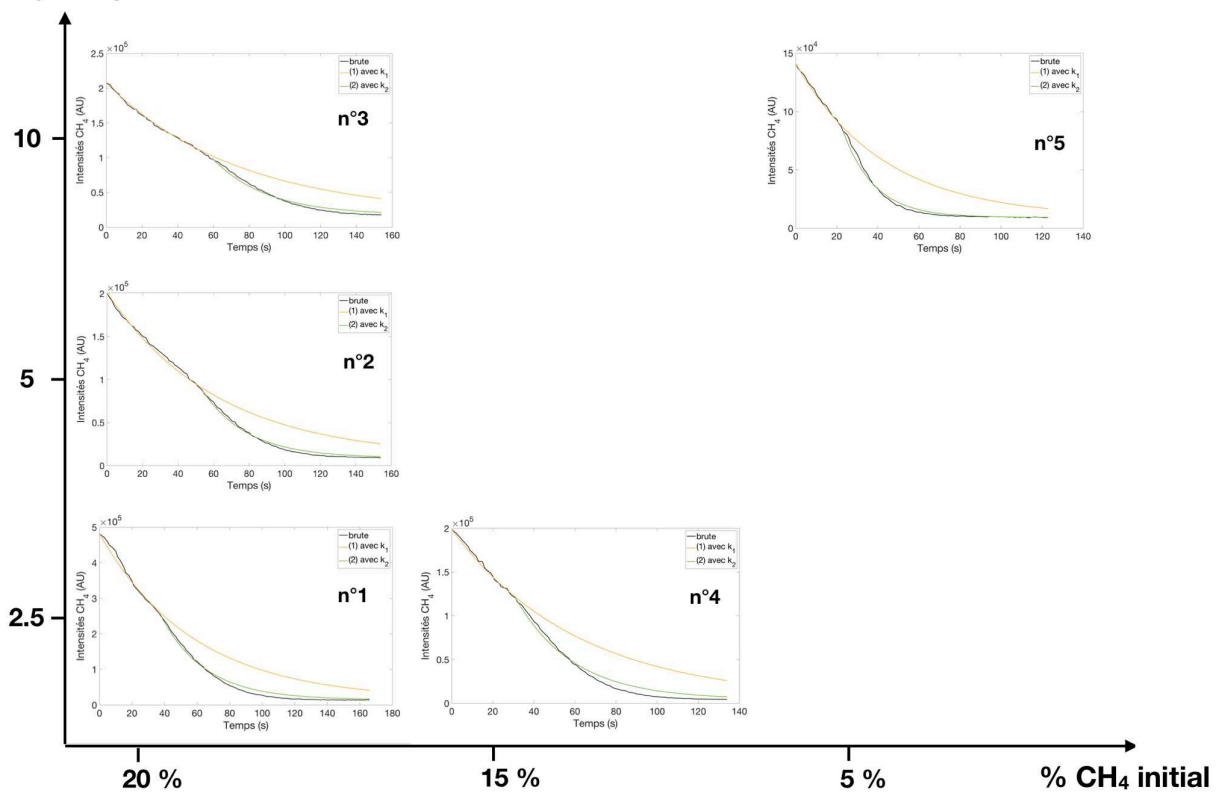
Dubois et al. (2018) ont pris en compte la consommation du CH<sub>4</sub> pour fournir des estimations de rendement sur la conversion du carbone en produits gazeux organiques neutres. Ils ont défini que le nombre de molécules gazeuses présentes lorsque la chimie gazeuse est stable telles que HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> représente chacune une certaine proportion de la conversion du CH<sub>4</sub> en carbone lors de sa consommation. Pour une proportion initiale de 10%, Dubois et al. (2018) ont montré que HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> représentent respectivement environ 0,4 % et 0,3 % du taux de consommation/conversion du CH<sub>4</sub>, et font partis des produits azotés et hydrocarbures gazeux majoritairement formés respectivement, en corrélation avec les études réalisées par Gautier et al. (2011) et Carrasco et al. (2012). Ces études ont montré également que lorsque l'efficacité de consommation du CH<sub>4</sub> est supérieure à environ 70% (tableau 4), la composition chimique gazeuse stable devient prédominée par la présence de molécules azotées à l'encontre des hydrocarbures purs (Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; Carrasco et al., 2012).

En s'appuyant sur ces observations, nous considérons qu'au cours des 5 conditions simulées dans cette étude, la composition gazeuse neutre stabilisée est plutôt prédominée par la présence de molécules azotées, avec une  $e_{CH_4}$  supérieure à 70 % (tableau 4). HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> seront

considérés comme les produits neutres de la famille des espèces azotées et hydrocarbures gazeux les plus abondamment formés, en corrélation avec les observations réalisées par Dubois et al. (2018).

Pour mieux comprendre l'évolution de la consommation du CH<sub>4</sub>, les suivis temporels du CH<sub>4</sub> (fixé à m/z 16) réalisés in-situ par QMS sont représentés sur la figure 8. Comme Wattieaux et al. (2015), deux phases cinétiques principales se distinguent : une première phase où le CH<sub>4</sub> est consommée, et une seconde où celui-ci atteint une concentration constante au cours du temps. Cependant, nos expériences réalisées à plus bas débit que les expériences de Wattieaux et al. (2015) mettent en évidence la présence d'un point d'inflexion pendant la première phase. La cinétique de consommation du méthane n'est pas constante, mais composée de deux sous-phases caractérisées par différentes constantes de vitesse de réaction expérimentale appelées  $k_{1,CH_4}$  et  $k_{2,CH_4}$ .

### Débit d'injection (sccm)



**Figure 8** - Suivis temporels des intensités correspondant au rapport m/z 16 fixé comme le pic principal du CH<sub>4</sub>. À t=0, la décharge plasma est déclenchée au sein de la simulation expérimentale. La courbe noire correspond au suivi des intensités brutes mesurées. Les courbes jaune et verte correspondent aux intensités calculées à partir des relations (1) et (2) en y fixant les valeurs moyennes calculées des constantes de vitesse de réaction expérimentale  $k_{1,CH_4}$  et  $k_{2,CH_4}$  (tableau 5).

La première phase de consommation suit une fonction exponentielle décroissante permettant de caractériser la constante de vitesse de réaction expérimentale  $k_{1,CH_4}$  (s<sup>-1</sup>) par la relation (1) :

$$I = (I_0 - I_{stable}) \times e^{-k_{1,CH_4}t} + I_{stable} \quad (1)$$

où  $I$  (U.A) est l'intensité mesurée de chaque espèce respectivement.  $I_0$  est l'intensité initiale mesurée du mélange gazeux non ionisé (avant l'amorçage de la décharge).  $I_{\text{stable}}$  est l'intensité mesurée à l'infini (intensité constante) extrapolée pour cette première phase de consommation du méthane avant le point d'inflexion.  $t$  correspond au temps (s).

L'exponentielle décroissante représentée sur les suivis du  $\text{CH}_4$  (courbes jaunes sur la figure 8) montre qu'à partir d'une certaine durée la constante moyenne de  $k_{1,\text{CH}_4}$  fixée (tableau 5) n'est plus représentative des points de mesure (apparition d'un point d'inflexion), distinguant une seconde sous phase cinétique de la consommation du  $\text{CH}_4$ . À partir de ce point d'inflexion, la constante de vitesse  $k_{2,\text{CH}_4}$  ( $\text{s}^{-1}$ ) est calculée d'après la relation (2) :

$$I = (I_{\text{flexion}} - I_{\text{stable}}) \times e^{-k_2(t-t_{\text{flexion}})} + I_{\text{stable}} \quad (2)$$

où  $t_{\text{flexion}}$  correspond au temps (s) où est positionné le point d'inflexion, dépendant de l'espèce gazeuse.  $I_{\text{flexion}}$  correspond à l'intensité mesurée concordant à ce point.

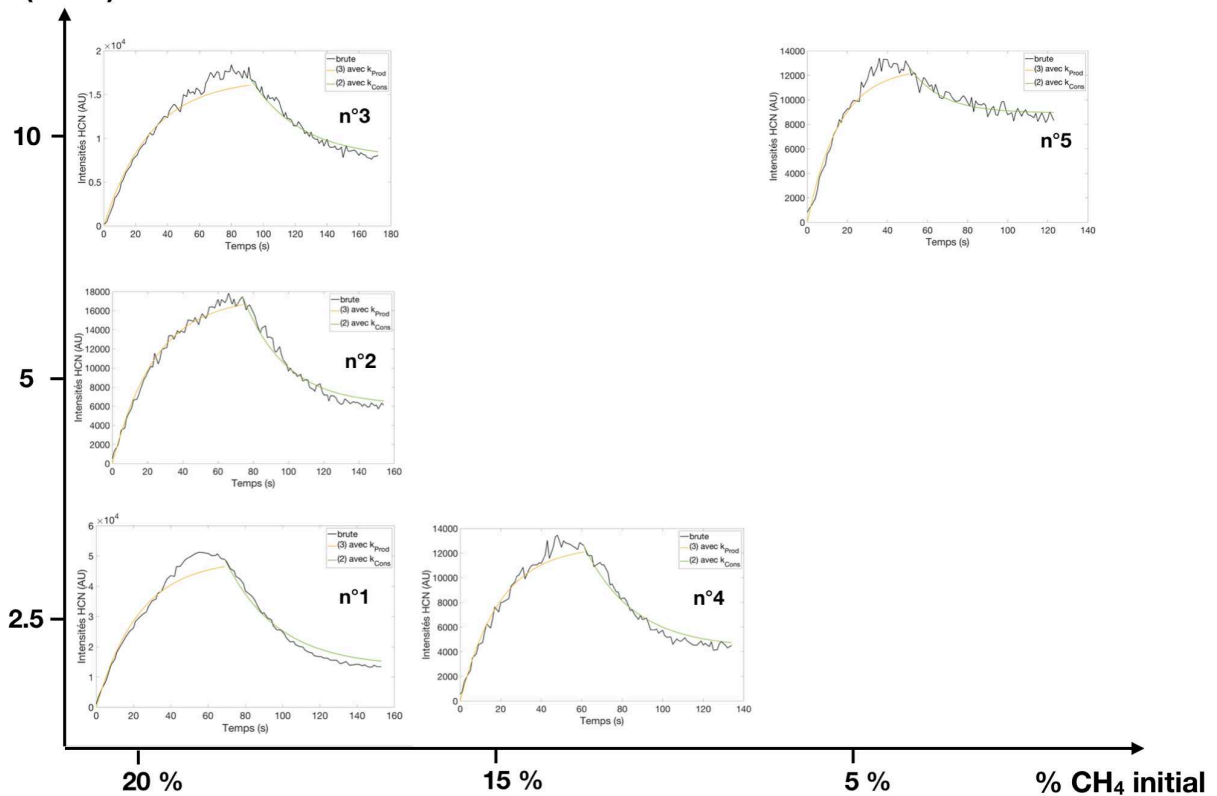
Pour toutes les conditions expérimentales, la valeur de la constante de vitesse du  $\text{CH}_4$  augmente en doublant à partir du point d'inflexion avec  $k_{2,\text{CH}_4} > k_{1,\text{CH}_4}$  (tableau 5), concordant avec l'accélération de la consommation du  $\text{CH}_4$  observé sur les paramètres du plasma par Wattieaux et al. (2015). Entre toutes les conditions, les valeurs moyennes de  $k_{1,\text{CH}_4}$  et  $k_{2,\text{CH}_4}$  sont assez similaires (environ  $2 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  et  $4 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  respectivement), cependant nous observons une certaine corrélation entre les valeurs de ces constantes (tableau 5) et l'efficacité de consommation du  $\text{CH}_4$  calculée (tableau 4), où celles-ci sont plus élevées dans les conditions expérimentales où il a été observé une augmentation de l'efficacité de consommation du  $\text{CH}_4$ .

Au cours de toutes nos conditions expérimentales (tableau 2), les suivis temporels des intensités concordant à la présence des produits gazeux neutres  $\text{HCN}$  ( $m/z$  27) et  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $m/z$  26) ont été mesurés en parallèle. Les intensités mesurées pour ces deux produits présentent deux phases cinétiques similaires à celles du  $\text{CH}_4$  sur les figures 9 et 10 pour le  $\text{HCN}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  respectivement, cependant deux sous régimes cinétiques se distinguent en parallèle de la consommation du  $\text{CH}_4$ .

Au rapport  $m/z$  considéré principal pour le  $\text{C}_2\text{H}_2$  (26), nous prenons en compte également la présence d'une autre espèce gazeuse, qui est  $\text{HCN}$ . En effet, en spectrométrie de masse (quadripolaire), sur un spectre de masse, une espèce gazeuse précise possède un pic principal à un rapport  $m/z$  fixe (maximum d'intensité), mais également d'autres pics minoritaires positionnés à différents  $m/z$ , qui sont dus à la fragmentation de l'espèce gazeuse au sein de la chambre d'ionisation du QMS (Gautier et al., 2020). Pour une même espèce gazeuse, la position (rapport  $m/z$ ) des différents pics ne change pas, et leurs intensités représentent chacune une proportion différente de celle du pic principal (considérée équivalente à 100%).

D'après la base de données extérieure du NIST, le  $\text{HCN}$  possède une contribution à un  $m/z$  26, représentant environ 17% de son intensité principale fixée à un  $m/z$  27. Sur les intensités mesurées au cours du temps (suivi temporel) avec un  $m/z$  fixé à 26, nous avons soustrait la contribution possible du  $\text{HCN}$ , en y retirant 17% des intensités mesurées sur le suivi temporel à  $m/z$  27, pour ainsi observer uniquement la cinétique de l'espèce gazeuse  $\text{C}_2\text{H}_2$  sur le suivi temporel à  $m/z$  26.

## Débit d'injection (sccm)



**Figure 9** - Suivis temporels des intensités correspondant au rapport m/z principal du HCN fixé à m/z 27. À t=0, la décharge plasma est déclenchée au sein de la simulation expérimentale. La courbe noire correspond au suivi des intensités brutes mesurées. Les courbes jaune et verte correspondent aux intensités calculées à partir des relations (3) et (2) en y fixant les valeurs moyennes calculées des constantes de vitesse de réaction expérimentale  $k_{Prod,HCN}$  et  $k_{Cons,HCN}$  (tableau 5).

Le HCN et le  $C_2H_2$  apparaissent simultanément dès le début de la consommation du  $CH_4$ , puis leurs intensités augmentent en corrélation avec la diminution de celle du  $CH_4$ , présentant un premier sous régime cinétique, que nous avons nommé la sous-phase cinétique de production des produits gazeux par simplification. En effet, nous notons que malgré l'observation d'une augmentation des intensités de ces produits démontrant une production, les gaz peuvent en parallèle de leur formation interagir et être consommés dans des réactions en phase gazeuse par exemple.

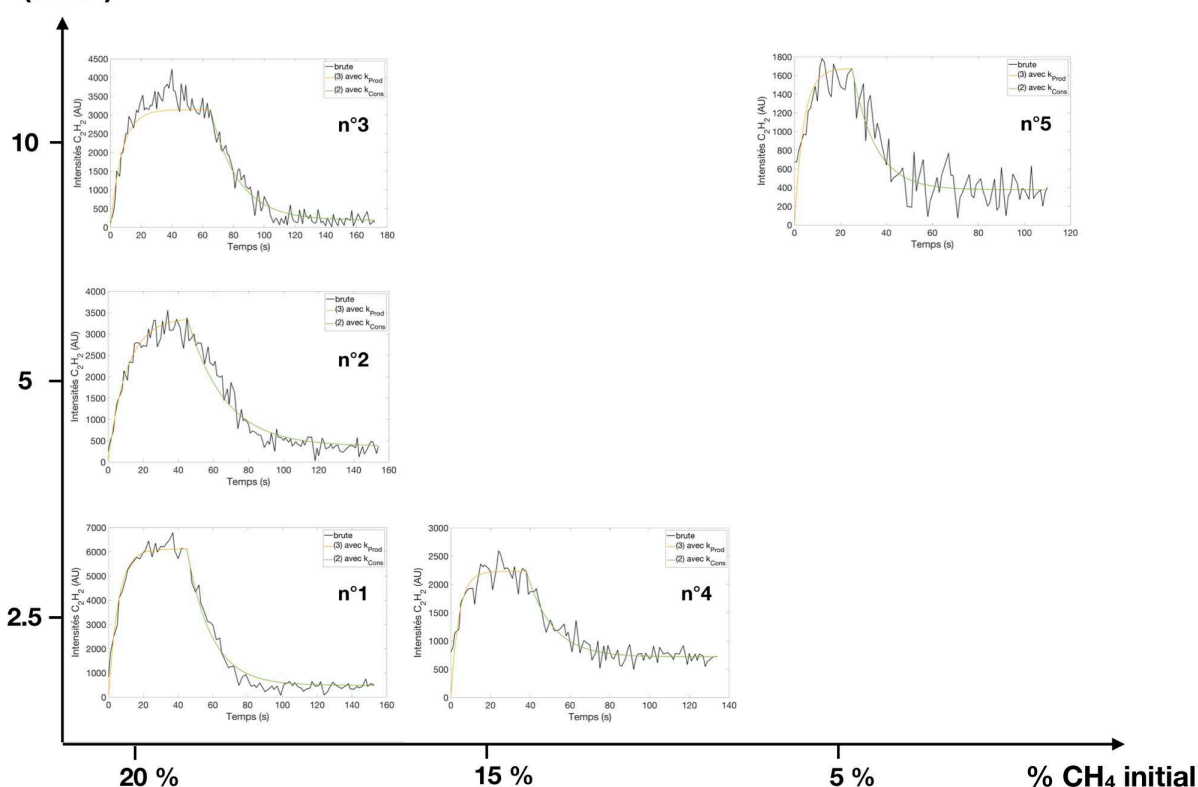
À la fin de cette première phase de production, les gaz neutres présentent les intensités mesurées les plus élevées sur leur suivi MID (ainsi que les spectres de masse RGA). L'augmentation de l'efficacité de consommation du  $CH_4$  ainsi qu'une accélération plus rapide de sa consommation ( $k_{2,CH_4}$ ) revenant à consommer une quantité de  $CH_4$  plus importante à l'air d'induire une production de produits gazeux neutres plus intense en parallèle (jusqu'au pic de production). Corrélant avec les observations réalisées par Wattieaux et al. (2015), qui ont montré que l'augmentation de l'efficacité de consommation du  $CH_4$  permet également d'augmenter la production des ions.

Les constantes de vitesses de réaction expérimentale  $k_{Prod}$  ( $s^{-1}$ ) caractérisant l'exponentielle croissante de la cinétique de production du HCN et  $C_2H_2$  sont données par la relation (3) :

$$I = I_{flexion} \times (1 - e^{-k_{Prod}t}) \quad (3)$$

À partir d'une durée dépendant de l'espèce gazeuse, celles-ci débutent une phase de consommation nette (représentée par un point d'inflexion sur les courbes des figures 9 et 10), où les intensités mesurées pour le HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> diminuent en anti-corrélation avec celle du CH<sub>4</sub>, pour finir par se stabiliser à une durée identique pour les trois espèces gazeuses. La consommation des deux produits gazeux peut être caractérisée par une constante de vitesse  $k_{\text{Cons}}$  (s<sup>-1</sup>), suivant la même exponentielle décroissante que celle décrite pour  $k_{2,\text{CH}_4}$  du CH<sub>4</sub> par la relation (2). Les constantes de vitesse de réaction expérimentale moyennes déterminées à partir des suivis temporels, avant le point d'inflexion ( $k_{1,\text{CH}_4}$ ,  $k_{\text{Prod}}$ ) et après celui-ci ( $k_{2,\text{CH}_4}$ ,  $k_{\text{Cons}}$ ) sont récapitulées dans le tableau 5 pour le CH<sub>4</sub>, le HCN et le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Les fonctions exponentielles concordantes sont représentées sur les figures 8, 9 et 10 respectivement pour chaque espèce.

### Débit d'injection (sccm)



**Figure 10** - Suivis temporels des intensités correspondant au rapport m/z principal du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> fixé à m/z 26. À t=0, la décharge plasma est déclenchée au sein de la simulation expérimentale. La courbe noire correspond au suivi des intensités brutes mesurées. Les courbes jaune et verte correspondent aux intensités calculées à partir des relations (3) et (2) en y fixant les valeurs moyennes calculées des constantes de vitesse de réaction expérimentale  $k_{\text{Prod,C}_2\text{H}_2}$  et  $k_{\text{Cons,C}_2\text{H}_2}$  (tableau 5).

Concernant le cyanure d'hydrogène, les valeurs des constantes caractérisant les taux de production ( $k_{\text{Prod,HCN}}$ ) et de consommation ( $k_{\text{Cons,HCN}}$ ) sont assez similaires ( $k_{\text{Prod,HCN}} \sim k_{\text{Cons,HCN}}$ ) pour les conditions expérimentales où la proportion initiale de CH<sub>4</sub> est identique (conditions n°1, 2 et 3). Pour un débit fixe, en diminuant la proportion initiale de CH<sub>4</sub>, les taux de production du HCN ont l'air influencé, en augmentant par exemple d'environ 3 à  $6 \cdot 10^{-2} \text{ s}^{-1}$  avec une diminution de 20 à 5% du CH<sub>4</sub> initialement injecté (conditions n°3 et n°5).

Pour l'acétylène, la constante caractérisant le taux de production est au moins deux fois plus élevée que celles caractérisant son taux de consommation ( $k_{\text{Prod,C}_2\text{H}_2} > k_{\text{Cons,C}_2\text{H}_2}$ ), et également plus importante que la constante de la production du HCN ( $k_{\text{Prod,C}_2\text{H}_2} > k_{\text{Prod,HCN}}$ ). La

production du  $C_2H_2$  présente un comportement similaire à celui du HCN avec l'influence de la quantité initiale injectée de  $CH_4$ . La constante de consommation du  $C_2H_2$  diminue vers des valeurs se rapprochant de celle du HCN, mais reste supérieure ( $k_{Cons,HCN} < k_{Cons,C_2H_2}$ ).

**Tableau 5** -  $k_{1,CH_4}$  correspond à la constante moyenne de vitesse de réaction expérimentale (1) au cours de la durée entre l'amorçage de la décharge plasma ( $t=0$ ) et le point d'inflexion présent sur les suivis MID du  $CH_4$ .  $k_{2,CH_4}$  correspond à la constante moyenne de vitesse de réaction expérimentale (2) au cours de la durée après le point d'inflexion et jusqu'à la stabilisation de la chimie gazeuse.  $k_{Prod,HCN}$  et  $k_{Prod,C_2H_2}$  sont les constantes moyennes de vitesse de réaction expérimentale (3) caractérisant le sous régime cinétique de production (avant point d'inflexion).  $k_{Cons,HCN}$  et  $k_{Cons,C_2H_2}$  sont les constantes moyennes de vitesse de réaction expérimentale (2) caractérisant le sous régime cinétique de consommation jusqu'à la stabilisation de la phase gazeuse (après le point d'inflexion). Les incertitudes des constantes sont données par la somme quadratique des incertitudes associées aux mesures servant au calcul, en prenant l'écart-type de la moyenne des intensités QMS mesurées comprises dans chaque sous-phase cinétique (fluctuation des mesures par acquisition MID du QMS) et une précision de 0,2s pour la mesure temporelle du QMS.

N°	CH <sub>4</sub>		HCN		C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	
	$k_{1,CH_4}$ (s <sup>-1</sup> ) $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$	$k_{2,CH_4}$ (s <sup>-1</sup> ) $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$	$k_{Prod,HCN}$ (s <sup>-1</sup> ) $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$	$k_{Cons,HCN}$ (s <sup>-1</sup> ) $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$	$k_{Prod,C_2H_2}$ (s <sup>-1</sup> ) $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$	$k_{Cons,C_2H_2}$ (s <sup>-1</sup> ) $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$
1	1,73 ± 0,48	3,66 ± 0,66	4,39 ± 0,13	3,54 ± 0,96	18,32 ± 4,50	7,08 ± 1,19
2	1,61 ± 0,36	3,94 ± 0,74	4,10 ± 0,79	4,07 ± 0,87	9,57 ± 1,90	4,71 ± 0,95
3	1,36 ± 0,27	3,30 ± 0,66	3,43 ± 0,65	3,08 ± 0,81	13,64 ± 2,64	5,53 ± 0,86
4	2,33 ± 0,67	6,51 ± 1,15	5,22 ± 1,12	4,09 ± 1,06	25,29 ± 4,63	7,77 ± 1,17
5	1,64 ± 0,42	3,56 ± 0,71	6,27 ± 1,44	6,25 ± 1,34	25,53 ± 4,96	9,97 ± 1,89

L'efficacité de la consommation du  $CH_4$  a l'air d'influencer les taux de production des produits gazeux, en accélérant ou ralentissant les processus de formation selon sa vitesse de consommation.

La constante de vitesse de réaction de production  $k_{Prod}$  est plus rapide/élevée pour  $C_2H_2$  par rapport à HCN, et peut s'expliquer par le nombre de réactions chimiques en phase gazeuse qu'il faut pour former le  $C_2H_2$ . En parallèle de la dissociation du  $CH_4$ , il faut combiner nécessairement deux réactions chimiques pour former le HCN gazeux, alors qu'il n'en faut qu'une seule pour former le  $C_2H_2$  pouvant expliquer la formation plus rapide de celui-ci (Wilson et Atreya, 2004 ; Lavvas et al., 2008.a ; Torokova et al., 2015).

Le débit d'injection a l'air d'influencer la durée de chaque sous-phase cinétique, permettant une production et une consommation plus ou moins longue de HCN et  $C_2H_2$  avec les valeurs calculées des constantes moyennes de vitesse de réaction expérimentale (tableau 5).

À partir des suivis MID mesurés pour le  $CH_4$  (figure 8), HCN (figure 9) et  $C_2H_2$  (figure 10), les durées caractérisant les différentes sous-phases cinétiques (consommation et production) ont été reportées dans le tableau 6. La quantité de  $CH_4$  consommé avant l'accélération de sa consommation a également été quantifiée en rapportant la baisse d'intensités mesurées entre le point d'inflexion et avant l'amorçage de la décharge plasma (à  $t=0$  sur la figure 8). La consommation des deux produits a été quantifiée en rapportant la baisse d'intensité du HCN et du  $C_2H_2$  mesurée lorsqu'elles deviennent constantes par rapport à l'intensité maximale mesurée au pic de production (caractérisant la proportion maximale de HCN et  $C_2H_2$  présente au sein de chaque simulation).



**Tableau 6** -  $\Delta t$  1ère sous-phase de consommation du  $\text{CH}_4$  correspond à la durée où le  $\text{CH}_4$  est consommé avec la constante de vitesse  $k_{1,\text{CH}_4}$  (avant le point d'inflexion). Le pourcentage de  $\text{CH}_4$  calculé est celui consommé au cours de cette même période temporelle.  $\Delta t$  2ème sous-phase de consommation du  $\text{CH}_4$  correspond à la durée où le  $\text{CH}_4$  est consommé plus rapidement avec la constante de vitesse moyenne  $k_{2,\text{CH}_4}$  (après le point d'inflexion ; accélération de la consommation du  $\text{CH}_4$ ).  $\Delta t$  Production des produits gazeux  $\text{HCN}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  correspondent à la durée où les deux produits présentent une augmentation des intensités mesurées en parallèle de la consommation du  $\text{CH}_4$  (sous-phase cinétique de production).  $\Delta t$  Consommation des produits gazeux  $\text{HCN}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  correspondent à la durée où les deux produits présentent une diminution des intensités mesurées en parallèle de la consommation du  $\text{CH}_4$  (sous-phase cinétique de consommation). Les proportions consommées de  $\text{HCN}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  au cours de la période  $\Delta t$  Consommation sont calculées à partir de la différence entre l'intensité maximale mesurée (pic de production) et celle stabilisée au cours du temps sur les suivis MID (figures 9 et 10). Les incertitudes sur les proportions consommées d'espèces sont données relatives, et calculées par la somme quadratique des incertitudes associées aux mesures servant au calcul, en prenant l'écart-type de la moyenne des intensités QMS mesurées comprises dans chaque sous-phase cinétique (fluctuation des mesures QMS).

N°	Phase cinétique de consommation du $\text{CH}_4$ avec différents $\Delta t$ ( $\pm 0,2\text{s}$ )					
	$\Delta t$ totale de consommation ( $\pm 0,2\text{s}$ )	$\Delta t$ 1ère sous-phase de consommation du $\text{CH}_4$ ( $\pm 0,2\text{s}$ )	% $\text{CH}_4$ consommée au cours 1ère sous-phase	$\Delta t$ 2ème sous-phase de consommation du $\text{CH}_4$ ( $\pm 0,2\text{s}$ )		
1	2min 30s	38 s	9,69 $\pm$ 0,64	112 s		
2	2min 35s	54 s	11,40 $\pm$ 0,49	101 s		
3	2min 37s	60 s	10,61 $\pm$ 0,45	97 s		
4	2min 15s	31 s	5,89 $\pm$ 0,38	104 s		
5	1min 25s	23 s	2,05 $\pm$ 0,14	62 s		
N°	Production des produits gazeux		Consommation des produits gazeux			
	$\Delta t$ $\text{HCN}$ ( $\pm 0,2\text{s}$ )	$\Delta t$ $\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\pm 0,2\text{s}$ )	$\Delta t$ $\text{HCN}$ ( $\pm 0,2\text{s}$ )	$\Delta t$ $\text{C}_2\text{H}_2$ ( $\pm 0,2\text{s}$ )	% $\text{HCN}$ consommée	% $\text{C}_2\text{H}_2$ consommée
1	69 s	45 s	81 s	105 s	73,55 $\pm$ 3,12	92,03 $\pm$ 2,87
2	74 s	45 s	81 s	110 s	65,01 $\pm$ 2,68	89,04 $\pm$ 2,86
3	92 s	65 s	65 s	92 s	54,20 $\pm$ 2,39	94,02 $\pm$ 3,05
4	61 s	43 s	74 s	92 s	65,82 $\pm$ 2,94	67,86 $\pm$ 2,08
5	51 s	25 s	34 s	60 s	29,27 $\pm$ 1,43	77,47 $\pm$ 2,75

Avec un débit d'injection plus élevé (55 sccm), Sciamma O'-Brien et al. (2010) ont montré que la durée de dissociation de  $\text{CH}_4$  s'étendait de 28s à 1min40s en augmentant la proportion initiale de  $\text{CH}_4$  de 1 à 10 %. Dans notre cas, en diminuant les débits d'injection (de 10 à 2,5 sccm) et en augmentant la proportion initiale de  $\text{CH}_4$  (jusqu'à 20%), nous avons allongé la sous-phase cinétique de la consommation du  $\text{CH}_4$  jusqu'à une durée d'environ 2min30s. La période totale où se déroule sa consommation à l'air dépendant de la proportion initiale de  $\text{CH}_4$  en augmentant avec celle-ci (conditions n°1, n°4 et n°5 ; tableau 6), comme montré au préalable.



En injectant initialement des proportions similaires de CH<sub>4</sub> mais à deux débits différents (un débit élevé et un débit faible), la durée de dissociation du CH<sub>4</sub> est similaire, d'environ 1min12s pour la condition expérimentale avec 6% de CH<sub>4</sub> à 55 sccm de Sciamma O'-Brien et al. (2010), et d'environ 1min25s pour la condition n°5 du tableau 6. Cependant l'efficacité de la consommation du CH<sub>4</sub> est plus importante avec la valeur de débit la plus faible (10 sccm) permettant de consommer une quantité de CH<sub>4</sub> plus importante au cours de la même durée.

En effet, nous remarquons que pour une même proportion initiale de CH<sub>4</sub> (20%), la transition où la consommation du CH<sub>4</sub> accélère se réalise plus tôt au cours du temps en diminuant le débit, et où à la finalité la quantité consommée de CH<sub>4</sub> est plus importante (conditions n°1, n°2 et n°3 ; tableaux 4 et 6). Pour ces 3 conditions (n°1, n°2, n°3), la proportion de CH<sub>4</sub> consommée avant la transition de sa vitesse de consommation est similaire d'environ 10 % (tableau 6). En diminuant le débit, cette proportion est consommée au cours d'une durée plus courte avec une constante de vitesse  $k_{1,CH_4}$  plus élevée (tableau 5).

La seconde sous-phase cinétique de consommation du CH<sub>4</sub> (accélération) s'allonge donc temporellement avec la diminution du débit, permettant de consommer une quantité plus importante de CH<sub>4</sub> avec une constante de vitesse  $k_{2,CH_4}$  qui augmente également avec la diminution du débit.

Ces observations ont l'air de corrélérer avec celles réalisées par Wattieaux et al. (2015). Les valeurs du Vdc étant liées à la concentration et à la mobilité des ions positifs formés par la conversion du CH<sub>4</sub>, celles-ci vont être dépendantes de la densité d'électrons et ont montré un retard de la durée où l'accélération se produit au cours de la consommation du CH<sub>4</sub> lorsque sa quantité initiale augmente initiant une consommation moins efficace (Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; Wattieaux et al., 2015).

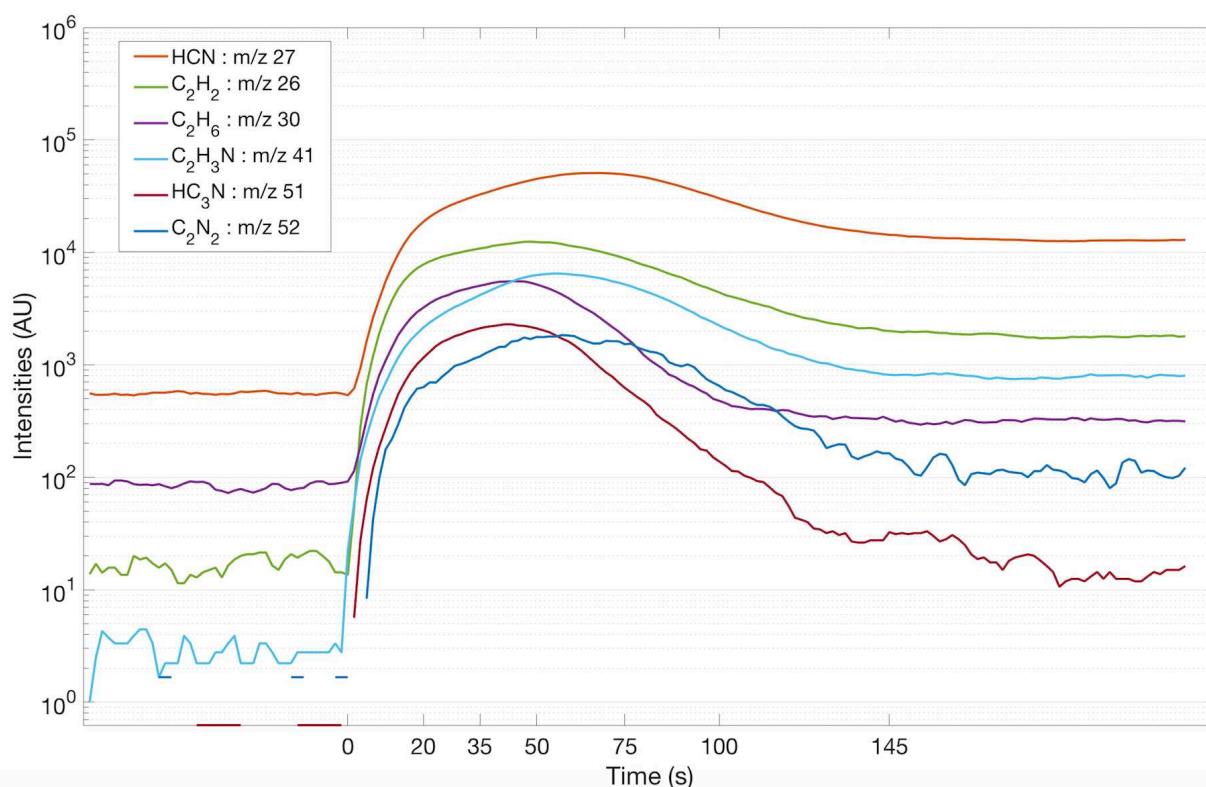
Concernant les deux produits gazeux HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, la durée où se réalise la transition cinétique entre leurs production et consommation est différente selon la condition expérimentale et l'espèce gazeuse (tableau 6), mais débute généralement après la transition de la consommation du CH<sub>4</sub>. Cependant, des effets similaires sont observés : une accélération de la consommation du CH<sub>4</sub> qui débute plus tôt au cours du temps provoque une diminution de la durée de production du HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ainsi que l'allongement de la durée de leurs consommations ; la phase de production du HCN est toujours plus longue que celle du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ; la phase de consommation du HCN est donc toujours plus courte que celle du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Ces observations montrent également que pour chaque condition expérimentale, la proportion consommée de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> est souvent plus importante que celle de HCN (tableau 6). Malgré le fait que la constante de production  $k_{Prod}$  du HCN soit bien inférieure à celle du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, la durée de production du HCN est toujours supérieure d'en moyenne une vingtaine de secondes par rapport à celle du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> dans la même condition (tableau 6). De plus, avec des constantes de consommation  $k_{Cons}$  qui sont plus faibles pour HCN par rapport à C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> ainsi qu'une durée de consommation plus courte pour HCN, la quantité de HCN consommée est plus faible par rapport à celle du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, ainsi la concentration de HCN doit être supérieure à celle du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> lorsque la chimie gazeuse est stabilisée.

Pour une proportion initiale de CH<sub>4</sub> fixe, la quantité consommée de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> varie légèrement en diminuant le débit, mais reste proche par exemple d'environ 90% entre les conditions n°1, n°2 et n°3 (tableau 6). En effet, les sous-phases cinétiques de production et de consommation observées pour le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (durée, constantes de vitesse  $k$ ) sont similaires entre ces 3 conditions expérimentales. Cependant, pour un débit fixe, en diminuant la quantité initiale de CH<sub>4</sub>, celle consommée de C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> diminue également, avec une durée de production et de consommation s'accroissant et des taux de production  $k_{Prod}$  et de consommation  $k_{Cons}$  pouvant s'élever d'un facteur 2 (conditions n°3 et n°5 ; tableaux 5 et 6).

Entre des conditions expérimentales identiques, la proportion consommée de HCN montre plus de variations, où celle-ci augmente avec la diminution du débit pour une proportion initiale de CH<sub>4</sub> fixe, variant par exemple d'environ 54 à 74 % entre les conditions n°3 et n°1 respectivement. En effet, entre ces deux conditions (n°1 et n°3), la durée de production du HCN s'allonge avec la diminution du débit, permettant de consommer une quantité moins importante en diminuant la durée de la seconde sous-phase cinétique (avec des constantes de consommation  $k_{\text{Cons,HCN}}$  similaires). Un comportement similaire du HCN est observé, où sa quantité consommée diminue également lorsque la quantité initiale de CH<sub>4</sub> diminue pour un débit fixe.

La condition expérimentale n°1 (injection de 20% de CH<sub>4</sub> à 2,5 sccm) présente la chimie gazeuse évoluant avec les processus cinétiques les plus avancés (consommation et production) par rapport aux études réalisées sur l'expérience PAMPRE jusqu'à aujourd'hui. Cette condition expérimentale simplifie ainsi l'observation de d'autres espèces neutres plus lourdes telles que l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (m/z 30), l'acétonitrile C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N (m/z 41), le cyanoacétylène HC<sub>3</sub>N (m/z 51) et le cyanogène C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (m/z 52). Ces espèces étant produites moins abondamment que le HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, celles-ci peuvent se situer dans la limite de détection du QMS pour d'autres conditions expérimentales fixées. Au cours de la condition n°1, les intensités des rapports m/z fixés à ces produits gazeux ont donc été également suivies temporellement par acquisition MID et sont représentées sur la figure 11. À partir de ces suivis temporels, les constantes moyennes de vitesse de réaction expérimentale caractérisant leurs production et consommation ont été calculées de la même manière que pour le HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (récapitulées dans le tableau 7).



**Figure 11** - Suivis temporels MID bruts mesurés en parallèle pour le cyanure d'hydrogène HCN (m/z 27), l'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (m/z 26), l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (m/z 30), l'acétonitrile C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N (m/z 41), le cyanoacétylène HC<sub>3</sub>N (m/z 51) et le cyanogène C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (m/z 52), au cours de la condition expérimentale n°1 (80% N<sub>2</sub> - 20 % CH<sub>4</sub> injecté à 2,5 sccm).

Le C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, HC<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> suivent une cinétique similaire à celle du HCN et du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, cependant leurs intensités mesurées restent plus faibles que pour le HCN et le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>. Leurs

productions débutent dès le début de la consommation du CH<sub>4</sub>, ainsi que leurs consommation s'arrêtent à la même durée que celle du CH<sub>4</sub>, HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (tableau 6).

Les cinétiques du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et du HC<sub>3</sub>N ont l'air de corrélérer temporellement plutôt à celle du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> avec une consommation nette débutant à une durée comprise entre 40 et 50 secondes, et se déroulant au cours d'une durée supérieure à 100s (tableau 7). Pour C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>, leurs cinétiques ont l'air de suivre plutôt celle du HCN avec une durée de production plus longue comprise entre 60 - 70 secondes, et une durée de consommation inférieure à 100s (tableau 7).

**Tableau 7** - Constantes moyennes de vitesse de réactions expérimentales, caractérisant la sous-phase cinétique de « production » des produits gazeux  $k_{\text{Prod}}$  (Eq. 3), et la sous-phase cinétique de « consommation » des produits gazeux  $k_{\text{Cons}}$  (Eq. 2), calculées à partir des suivis MID réalisés au cours de la condition expérimentale n°1, par spectrométrie de masse QMS. Les incertitudes des constantes de vitesse expérimentale sont données par la somme quadratique des incertitudes associées aux mesures servant au calcul, en prenant l'écart-type de la moyenne des intensités QMS mesurées comprises dans chaque sous-phase cinétique (fluctuation des mesures QMS) et une précision de 0,2 s pour la mesure temporelle du QMS.

Espèces gazeuses	Rapport m/z suivis	$k_{\text{Prod}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$	$\Delta t$ Production des produits gazeux ( $\pm 0,2\text{s}$ )	$k_{\text{Cons}} \text{ (s}^{-1}\text{)}$ $1.10^{-2} \pm .10^{-2}$	$\Delta t$ Consommation des produits gazeux ( $\pm 0,2\text{s}$ )
C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>	26	18,32 $\pm$ 4,50	45	7,08 $\pm$ 1,19	105
HCN	27	4,39 $\pm$ 0,13	69	3,54 $\pm$ 0,96	81
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	30	10,76 $\pm$ 2,78	47	6,40 $\pm$ 1,29	103
C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> N	41	4,14 $\pm$ 1,1	62	4,10 $\pm$ 0,85	88
HC <sub>3</sub> N	51	5,71 $\pm$ 1,42	42	5,67 $\pm$ 1,00	108
C <sub>2</sub> N <sub>2</sub>	52	3,64 $\pm$ 0,80	64	4,40 $\pm$ 1,95	86

Les constantes de vitesse de production  $k_{\text{Prod}}$  des deux hydrocarbures neutres (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) sont les plus élevées parmi les six espèces gazeuses, cependant la constante  $k_{\text{Prod}}$  du C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> reste supérieure à celle du C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Les nitriles tels que HCN, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, HC<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ont des constantes de vitesses de production similaires et plus faibles par rapport aux hydrocarbures, cependant leur durée de production est nettement supérieure à l'exception du HC<sub>3</sub>N.

Les pentes de consommation des hydrocarbures neutres (C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>) et du nitrile HC<sub>3</sub>N ont l'air d'être caractérisées par une constante de vitesse  $k_{\text{Cons}}$  plus élevée (environ  $6.10^{-2}$ ) par rapport aux nitriles HCN, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (environ  $4.10^{-2}$ ).

Les variations cinétiques observées sur les différents produits gazeux notamment azotés n'ont pas l'air d'être corrélées à celles du CH<sub>4</sub>, où l'évolution des proportions de ces espèces au cours du temps a plutôt l'air contrôlé par la cinétique mise en place par le débit d'injection fixé.

Au cours de la sous-phase cinétique de production des différents produits gazeux (figure 11), la pente caractérisant l'augmentation des intensités mesurées s'atténue pour commencer à former un plateau (avant le pic de production). Cette atténuation laisse penser qu'un autre processus consommant les produits gazeux interagit en parallèle de leur production et devient de plus en plus dominant jusqu'à convertir la production cinétique des produits gazeux en une consommation nette.

Cependant, l'influence et l'interaction avec ce nouveau facteur consommateur a l'air différente selon l'espèce neutre, influençant peut être les variations temporelles de cinétique observées entre les hydrocarbures gazeux comme C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> et les nitriles tels que HCN, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub>.

Wattieaux et al., 2015 ont montré que l'élévation de température des électrons induisant l'accélération au cours de la consommation du CH<sub>4</sub> était due à l'apparition des premières particules solides au sein du plasma. La présence de ces particules solides avait déjà montré leurs impacts sur la dissociation du CH<sub>4</sub> au cours d'une l'étude réalisée sur la décharge plasma du réacteur PAMPRE par Alcouffe et al. (2009). D'autres études ont montré que selon la consommation du CH<sub>4</sub>, le mélange gazeux est plus favorable à la formation d'aérosols solides au détriment des produits gazeux (Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; Carrasco et al., 2012).

Une première étude de la conversion du gaz en particules solides au sein de l'expérience PAMPRE réalisée par Sciamma-O'Brien et al. en 2010 ont quantifié le taux de production en masse des aérosols solides en fonction du taux de conversion en carbone issu de la dissociation du CH<sub>4</sub>. Ils ont démontré que le taux de production d'aérosols solides peut être représenté par une fonction parabolique, mettant en évidence deux régimes chimiques compétitifs contrôlant l'efficacité de la production d'aérosols différemment. Lorsque les molécules contenant de l'azote domine la composition chimique gazeuse, les mécanismes ont plutôt de l'air de favoriser la croissance des solides plutôt que leur production (Carrasco et al., 2012), dont un des mécanismes décrits par Sciamma-O'Brien et al. (2010) fait intervenir le produit gazeux HCN. D'autres études ont montré également le rôle des espèces gazeuses comme précurseurs clés de la phase solide, notamment le HCN et le C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (Gautier et al., 2014 ; Dubois et al., 2018).

Les constantes moyennes de vitesse de réaction expérimentale déterminées pour certains produits gazeux et le CH<sub>4</sub> peuvent représenter les taux d'interactions impliquant les gaz dans des réactions chimiques gazeuses menant à leur production ou consommation, mais également avec un ordre de grandeur proche (environ 10<sup>-2</sup> s<sup>-1</sup>) celles-ci peuvent témoigner de l'influence d'un processus commun impactant la cinétique des espèces gazeuses et impliquant l'apparition des aérosols solides.

Comme mis en évidence pour HCN dans l'étude phénoménologique présentée précédemment (Perrin et al., 2021), nous pouvons supposer que ces réactions de consommation sont liées à des processus hétérogènes d'interaction de ces composés gazeux avec les particules solides en formation. Dans ce cas, ces constantes de vitesse sont directement dépendantes de plusieurs grandeurs : <sup>1/</sup> une caractéristique intrinsèque de l'interaction entre le gaz et la particule : le coefficient de collage, et <sup>2/</sup> des caractéristiques extrinsèques de cette interaction liées notamment à la taille et à la concentration moyenne de particules au sein du plasma. La suite du chapitre va nous permettre de caractériser ces propriétés extrinsèques propres aux conditions expérimentales choisies afin dans un second temps d'en déduire le coefficient de collage des réactions potentielles entre les gaz et solides. À l'aide de ces cinq conditions expérimentales, des productions d'aérosols ont été réalisées, dont les propriétés physico-chimiques ont été étudiées dans la suite.

## **V - ÉTUDE DE LA MORPHOLOGIE DES AÉROSOLS SOLIDES PAR MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE**

Comme Tomasko et ses collaborateurs (2005 ; 2008), les aérosols solides en tant qu'entités individuelles seront appelés des monomères (autrement nommés grains par Hadamcik et al., 2009). À l'aide de l'expérience PAMPRE, des études produisant différents analogues de Titan ont observé des monomères avec une morphologie généralement quasi-sphérique et une surface rugueuse (Hadamcik et al., 2009). La variation de certains paramètres expérimentaux a impacté la distribution en taille, en formant des monomères avec des diamètres compris entre 0,01 - 6 µm. En augmentant la proportion initiale de CH<sub>4</sub> (de 2 à 10 %), il a été montré que la distribution gaussienne représentant les diamètres mesurés s'élargit avec une distribution centrale s'écartant vers des diamètres moyens de plus en plus élevés (Hadamcik et al., 2009). La taille moyenne des monomères a d'avantage augmenté lorsque le flux de gaz a été diminué (Alcouffe et al., 2008), où les plus gros monomères formés jusqu'à aujourd'hui par l'expérience PAMPRE ont

été obtenus avec un débit d'injection de 10 sccm (Hadamcik et al., 2009). La distribution en taille des monomères a l'air corrélé également avec l'augmentation de la durée de la décharge plasma lorsque celle-ci a été contrôlée avec des paramètres expérimentaux fixés (Alcouffe et al., 2008).

La morphologie propre des onze productions d'aérosols analogues de Titan a été observée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) au laboratoire LGPM (Centralesupelec, Université Paris-Saclay). Les clichés ont été obtenus à l'aide d'un MEB LEO GEMINI 1530 (fournisseur Gemini) avec un canon à émission de champ (FEG). Cette technique d'observation fournit une carte de la structure de surface de l'échantillon en fonction des différentes propriétés électroniques des matériaux le constituant. Au sein du canon, un champ électrique très intense (de l'ordre de  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ ) est produit, fixant une tension d'accélération à des électrons dits primaires (variant entre 1 kV et 12 kV), qui vont ensuite être bombardés à la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires (de plus basses énergies) arrachés de l'échantillon sont mesurés par un détecteur d'électrons secondaires (type Everhart-Thornley). La couche de la surface est sondée jusqu'à une profondeur inférieure à 10 nm.

Pour les mesures, les aérosols analogues de Titan considérés comme un matériau isolant sont d'abord déposés sur une grille en aluminium avec une maille très fine (0,038/0,038 mm), puis disposés au sein d'un métalliseur déposant une très fine couche de chrome ou de tungstène à la surface des grilles. Au sein de la chambre du MEB, les mesures se réalisent sous vide secondaire ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar), après un nettoyage par plasma d'Ar des échantillons.

Pour chaque production, nous avons déterminé la distribution des diamètres des monomères observés sur les clichés MEB correspondant, à l'aide d'un code de traitement écrit sous le terminal Matlab décrit dans la section suivante.

## **V.a - Traitement des clichés MEB : Détermination de la distribution des diamètres**

Pour déterminer la distribution en taille des différents aérosols, les clichés MEB obtenus ont subi un certain traitement à l'aide de la librairie « Image Processing Toolbox™ » développé sur le terminal Matlab. À première vue, la majorité des monomères solides produits ont une forme sphérique (figure 12.A), comme ceux observés dans des études antérieures (Hadamcik et al., 2009). La sphéricité des monomères permet leur détection et leur modélisation par des cercles (parfaits), pour ainsi déterminer leur diamètre. Pour faciliter encore plus leur détection, les images ont subi plusieurs traitements pour encore plus démarquer les courbes semi-sphériques des aérosols par rapport aux autres éléments compris sur l'image.

Les images (figure 12.C) ont été retraitées en augmentant le contraste d'intensité et par segmentation entre l'arrière plan et le premier plan (fonctions `true`, `stdfilt` et `rexales`). À la suite, l'application d'un autre filtre (fonction `edge`) permet de détecter les contours des objets de l'image (figure 12.D) grâce aux discontinuités de luminosité, et de les représenter plus clairs (brillants) par rapport au fond.

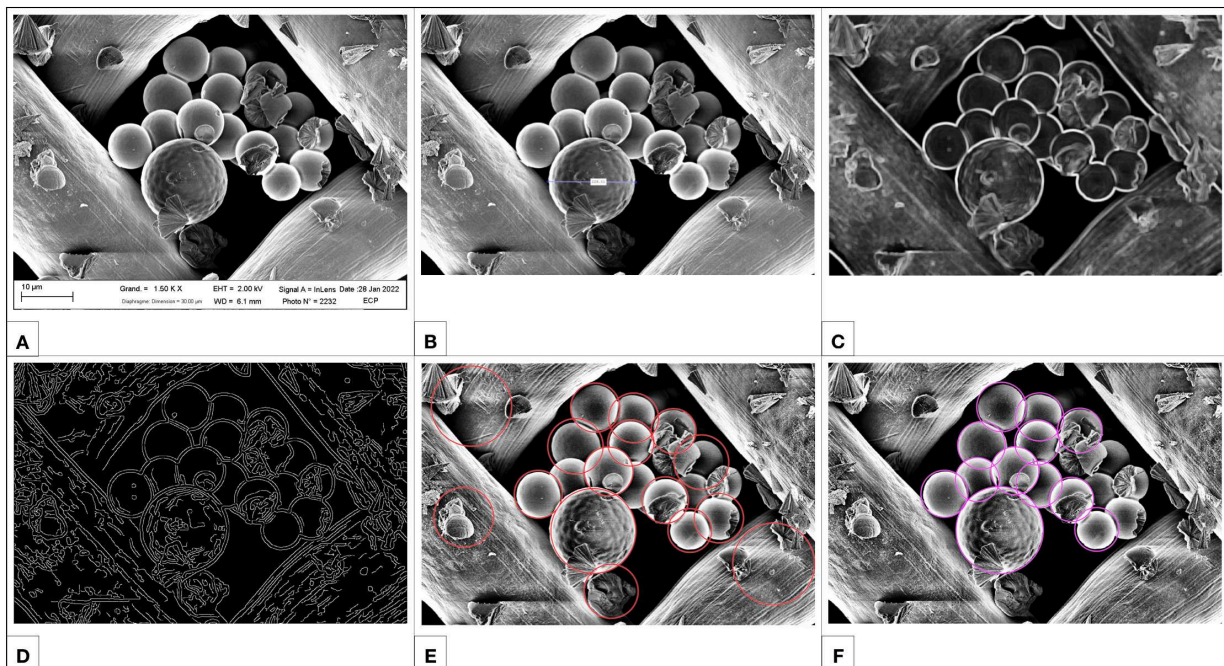
Dans un troisième temps, la transformée de Hough (fonction `imfindcircles`) est appliquée à l'image filtrée. Celle-ci permet de former des cercles à partir de la détection d'arc de cercle (contours des aérosols détectés), en indiquant le rayon et la position du centre de chaque cercle détecté (en pixels). Cette fonction peut être paramétrée en contraignant par exemple la plage des diamètres des cercles (maximum et minimum) que la fonction doit détecter. Pour se donner une idée de la plage des diamètres, la fonction `indistline` permet de mesurer directement sur le cliché original les diamètres en pixels des particules (figure 12.B).

Une vérification à la main des cercles détectés est réalisée pour chaque image. En effet, comme le montre la figure 12.E, malgré les pré-traitements la fonction peut confondre dans certaines régions les monomères et le fond, ou ne pas détecter certains monomères sphériques



ou agglomérés. Les cercles ne correspondant pas à des monomères sont supprimés, et les monomères non détectés par la fonction de Hought sont rajoutés à la main. Le cliché modifié manuellement est retraité par la même fonction de Hought. Le résultat final obtenu est présenté sur la figure 12.F.

En fonction du grandissement d'observation fixé (x 5, 10, 20, 30, 50, 80K), l'échelle métrique concordant (donnée en nanomètre ou en micromètre) a été rapportée au nombre de pixels équivalents. Les diamètres des cercles (donnés en pixels) correspondant aux monomères sont convertis dans le système métrique. Les distributions en taille déterminées pour chaque production d'aérosols analogues comptabilisent plus de 150 monomères (de 150 à 550 monomères en fonction de la facilité de détection de ceux-ci sur les clichés MEB), et sont représentées sur l'annexe 1.



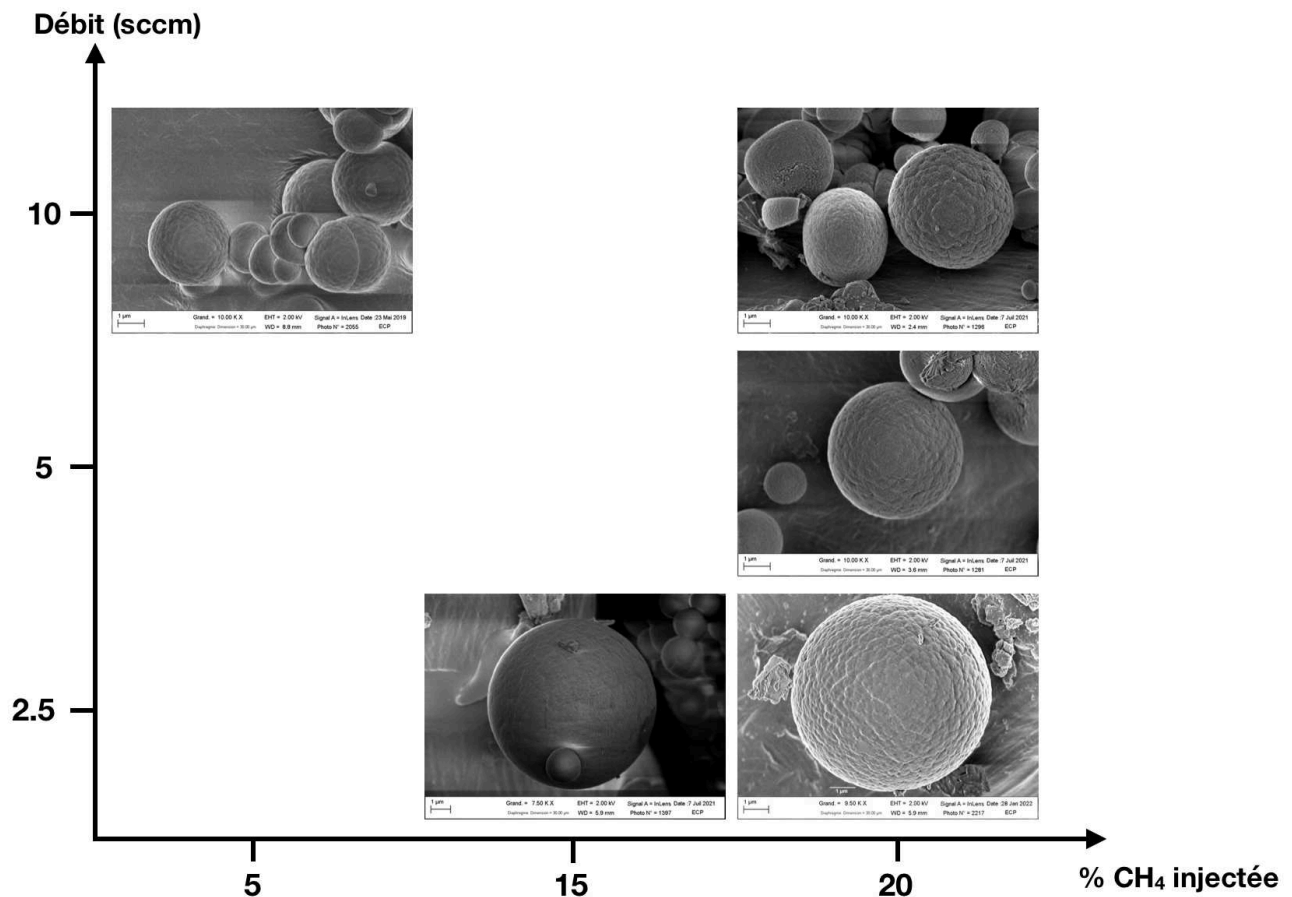
**Figure 12** - Traitement d'une image MEB pour déterminer la distribution des diamètres des onze productions d'aérosols analogues de Titan. **(A)** - Image originale. **(B)** - Image avec augmentation du contraste d'intensité (fonction true), et avec la présence d'une échelle amovible (fonction indistline) permettant des mesures (en pixels) directement sur l'image. **(C)** - Image où l'arrière plan est segmenté du premier plan (fonctions stdfilt et rexales). **(D)** - Image où les contours des objets détectés sont amplifiés par une augmentation du contraste de luminosité (fonction edge). **(E)** - Image recontrastée avec les premiers résultats des cercles détectés par la transformée de Hought (fonction imfindcircles). On peut observer que cette première détection comporte des erreurs (attribution de cercles sur des structures ne correspondant pas à des aérosols, et non détection de certains aérosols présents). **(F)** - Résultat final après retraitement à la main.

## **V.b - Résultats : Caractéristiques morphologiques des aérosols analogues**

### **V.b.1 - Évolution microphysique des aérosols formés avec une décharge plasma en continue**

Pour les analogues produits au cours des conditions expérimentales réalisées avec une décharge plasma en continu (tableau 2), la figure 13 présente les clichés MEB obtenus. Avec une

décharge RF fonctionnant en continu, il a été considéré que la formation des aérosols solides se réalise avec des concentrations minimums de gaz (Dubois et al., 2018) et que la croissance de ceux-ci se termine lorsque les concentrations des gaz sont constantes au sein du plasma (Sciamma O'Brien et al., 2010). Majoritairement, les aérosols se présentent sous la forme de monomères sphériques de taille micrométrique. Des morphologies particulières d'agrégations correspondant à plusieurs dizaines de monomères coagulant sont observées également et décrites plus en détails dans la section V.b.3.



**Figure 13** - Clichés MEB obtenus pour les productions d'aérosols analogues produits avec une décharge plasma continue (tableau 2). Les clichés sont représentés en fonction des deux paramètres expérimentaux modifiés : le débit d'injection du mélange gazeux (en sccm) et la proportion de CH<sub>4</sub> initialement injectée (%).

Les distributions mesurées des diamètres sont récapitulées dans le tableau 8, ainsi que celles déterminées sur des aérosols analogues de Titan produits à l'aide de d'autres conditions expérimentales fixées au réacteur PAMPRE par Hadamcik et al. (2009). Avec des quantités initiales de CH<sub>4</sub> plus élevées et injectées encore plus lentement au sein du réacteur qu'auparavant, les analogues de Titan présentent une évolution microphysique beaucoup plus développée en taille, avec des diamètres minimaux supérieurs aux diamètres maximaux des monomères produits dans des études antérieures (Hadamcik et al., 2009).

Pour une proportion initiale de CH<sub>4</sub> fixée à 20%, le diamètre moyen des monomères ainsi que la gamme de diamètres mesurés (minimal et maximal) augmente en diminuant le débit de 10 à 2,5 sccm, passant en moyenne d'environ 1,5 à 9,52 µm respectivement, avec des diamètres maximums ne dépassant pas 4,73 µm à 10 sccm et allant jusqu'à environ 16,68 µm à 2,5 sccm.

En fixant le débit d'injection à 10 sccm, des productions différentes ont été réalisées avec des proportions initiales de CH<sub>4</sub> variant entre 2, 5 et 20 %, les différents aérosols sphériques présentent un diamètre moyen équivalent d'environ 1 - 1,5 µm, cependant la distribution des

diamètres s'élargit vers des valeurs plus élevées en augmentant la proportion initiale de CH<sub>4</sub> comme montré par Hadacimk et al. (2009).

**Tableau 8 - (A)** : Gammes de diamètres mesurés sur les clichés MEB des particules solides produits à l'aide des cinq conditions expérimentales avec une décharge plasma continue. Les incertitudes sur les diamètres moyens retenus sont données par l'écart-type de la moyenne de l'ensemble des mesures de diamètres réalisées pour chaque production d'aérosols analogues (comptabilisant au minimum 200 particules par distribution, à l'exception de la condition expérimentale n°1 où il y en a qu'une dizaine de comptabiliser). Les proportions de CH<sub>4</sub> initiale, consommée et constante ont été déterminées dans la section IV.a (tableau 4). **(B)** : Distributions de diamètres obtenues sur des productions d'aérosols analogues de Titan réalisées par Hadamcik et al. (2009), ainsi que les proportions de CH<sub>4</sub> déterminées pour les mêmes conditions expérimentales par Sciamma O'-Brien et al. (2010).

\*Diamètres minimaux et maximaux

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES					MEB	
n°	Débit (sccm)	% CH <sub>4</sub> initiale	% CH <sub>4</sub> consommée	% CH <sub>4</sub> constante	Gamme de diamètres mesurés* (nm)	Diamètre moyen retenu (nm)
1	2,5	20,00 ± 0,46	19,29 ± 0,02	0,71 ± 0,01	7630 - 16680	9520 ± 874
2	5	20,00 ± 0,86	18,94 ± 0,05	1,06 ± 0,02	752 - 7771	2751 ± 35
3	10	20,00 ± 0,80	17,96 ± 0,07	2,04 ± 0,06	849 - 4726	1735 ± 36
4	2,5	15,00 ± 1,28	14,65 ± 0,09	0,35 ± 0,01	1307 - 8434	2821 ± 52
5	10	5,00 ± 0,13	4,68 ± 0,03	0,32 ± 0,01	338 - 3470	1450 ± 14
<b>(B)</b>	55	2	1,58 ± 0,04	0,42 ± 0,01	1400 max	315 ± 185
		10	4,47 ± 0,21	5,53 ± 0,05	2500 max	595 ± 390
	27,5	2	< 5 %	-	6000 max	720 ± 130
	10	2	< 5 %	-	1000 max	1070 ± 440

Malgré des quantités de méthane injectées et consommées différentes ainsi qu'une durée de sa consommation variant, le débit a l'air de limiter le temps de croissance jusqu'à former des aérosols avec une morphologie moyenne semblable. La diminution du débit d'injection a l'air de former des monomères avec un volume dont le diamètre est de plus en plus important. La gamme de diamètres mesurés a l'air également d'être influencée par la phase cinétique de consommation des produits gazeux, notamment celle des espèces azotées comme HCN.

En effet, en reprenant les observations cinétiques gazeuses réalisées auparavant, pour le plus petit débit d'injection fixé à 2,5 sccm, les quantités initiales et consommées de CH<sub>4</sub> sont différentes entre les conditions expérimentales n°1 et n°4 (tableau 8), ainsi que la quantité consommée de HCN (tableau 6). Pour la condition où les quantités consommées de ces deux espèces gazeuses (CH<sub>4</sub> et HCN) sont les plus importantes (n°1), la gamme observée de diamètres sur les monomères produits est également la plus importante (tableau 8).

En augmentant le débit de 2,5 à 5 sccm entre les conditions expérimentales n°1 et n°2, la quantité initiale de méthane est identique et celle consommée varie très peu (tableau 8), avec une cinétique de consommation de celui-ci quasi-identique (tableau 5). Cependant, la gamme des diamètres mesurés sur les monomères augmente fortement au cours de la condition n°1 par rapport à la n°2 (tableau 8). En plus de la variation du débit entre ces deux conditions, nous remarquons également une différence dans la sous-phase cinétique de consommation du HCN,



où sa durée est allongée et permet de consommer une proportion de HCN plus importante au cours de la condition n°1 (tableau 6).

Si maintenant on compare les conditions expérimentales n°2 et n°4 où le débit est fixé à 2,5 et 5 sccm respectivement, les diamètres moyens retenus pour les deux productions de monomères sont assez similaires avec une gamme un peu plus élargie en diminuant le débit (tableau 8). En plus de la variation du débit, nous remarquons qu'entre les conditions n°2 et n°4, la quantité consommée de HCN est proche (tableau 6), cependant celle du CH<sub>4</sub> varie entre environ 14 et 18% (tableau 8).

La sous-phase cinétique de production de ces produits gazeux doit influencer également la morphologie, en variant par exemple la proportion maximale de HCN disponible avant sa consommation. Après les observations réalisées de la phase gazeuse, nous suspectons que l'évolution temporelle de la cinétique des produits gazeux est influencée/limitée par la valeur du débit d'injection fixée. Au sein de l'expérience PAMPRE, le débit doit jouer dans la croissance maximale qu'il est possible d'atteindre par les aérosols, en variant la quantité disponible de produits gazeux considérés précurseurs dans les mécanismes de formation et croissance des solides, ainsi qu'en permettant aux monomères solides de résider plus longtemps dans le plasma.

En effet, le temps de croissance des monomères est considéré équivalent à la durée de séjour de ceux-ci au sein du plasma qui est inconnue à l'heure actuelle sur l'expérience PAMPRE avec une décharge RF continue. Au sein de plasma poudreux, l'éjection des particules solides se réalise lorsque le bilan des forces appliquées sur celle-ci atteint l'équilibre. En diminuant le débit d'injection, la trainée des gaz va également l'être, permettant d'augmenter proportionnellement la valeur du poids de la particule à l'équilibre, d'après Alcouffe et al. (2008) et Hadamcik et al. (2009). Le poids est directement relié au rayon et à la masse volumique de la particule comme décrit par la relation (4) donnée par Kathleen de Blecker pour un plasma poudreux (« Modeling of the formation and behaviour of nanoparticles in dusty plasmas »), par conséquent les monomères peuvent atteindre une taille plus importante avant d'être expulsés du plasma. En augmentant la valeur maximale du poids qu'une particule solide peut atteindre, cela revient sûrement à allonger la durée temporelle avant d'atteindre cet équilibre.

$$P_{\text{Part}} = \frac{4}{3} \times \pi \times r_{\text{Part}}^3 \times \rho_{\text{Part}} \times g \quad (4)$$

où  $g$  est l'accélération de pesanteur (9,81 m.s<sup>-2</sup>).  $r_{\text{Part}}$  est le rayon moyen (m) des monomères solides produits.

Avec un débit de 2,5 sccm, la force de trainée des gaz a été encore plus diminuée qu'auparavant, le temps de résidence des aérosols au sein du plasma a du certainement s'allonger encore plus, permettant d'observer des étapes de croissance supplémentaire jusqu'à des volumes pluri-micrométriques. Au cours de nos conditions expérimentales, la composition chimique gazeuse varie, mais est considérée prédominée par des molécules azotées. Comme montré par Hadamcik et al. (2009) ; Sciamma O'-Brien et. (2010) ; Carrasco et al. (2012), nous observons certainement une participation significative de ces molécules favorisant la croissance des monomères solides observés.

En fixant certains paramètres expérimentaux, des productions antérieures d'aérosols analogues de Titan ont été réalisées en limitant la durée temporelle accordée à l'allumage de la décharge plasma. Comme montré par Alcouffe et al. (2008) et Hadamcik et al. (2009), la taille des aérosols formés augmente avec celle de la durée mais jusqu'à un diamètre limité et considéré comme le maximum possible avec les autres paramètres expérimentaux fixés.

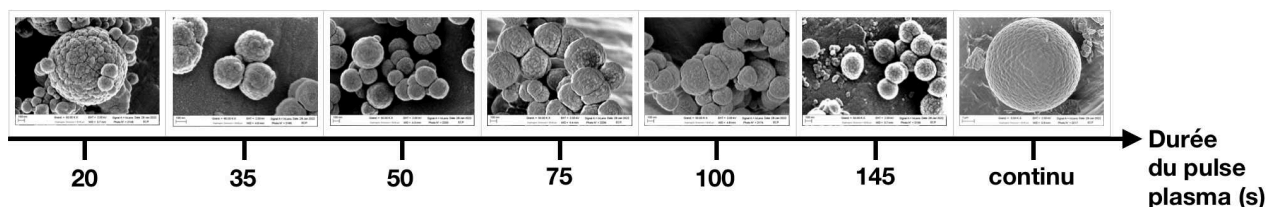
En fixant la condition expérimentale n°1, où la cinétique des gaz observée est la plus évoluée et qui a permis de former les monomères solides avec l'évolution microphysique la plus poussée en taille, différentes productions d'aérosols analogues de Titan ont été réalisées, en

limitant la durée d'allumage de la décharge de 20 à 145 secondes (tableau 3). Au cours de ces productions, dès que la décharge plasma s'éteint, nous considérons que les monomères s'y trouvant en suspension vont sédimenter dans le cristalliseur situé en dessous de la cage plasma, et ainsi stopper leurs croissances. Nous supposons donc contrôler le temps de croissance atteint par les aérosols au cours de chaque production en le considérant équivalent à la durée fixée à la décharge plasma.

Nous avons observé qu'au cours de la condition n°1, la chimie gazeuse se stabilise à environ 150s, ce qui implique que les différentes productions d'aérosols se sont formés au sein d'une phase gazeuse dont la composition chimique a évolué (variations des concentrations), et ainsi les monomères ont stoppé leur croissance à différentes étapes temporelles de l'évolution cinétique gazeuse.

## **V.b.2 - Évolution microphysique des aérosols formés avec une décharge plasma pulsée**

La figure 14 présente les clichés MEB obtenus des aérosols analogues de Titan en fonction du temps où la décharge plasma était allumée (tableau 3). Les monomères produits se présentent également majoritairement sous une forme quasi-sphérique, mais avec des tailles de l'ordre nanométrique. Avec les paramètres expérimentaux fixés de la condition n°1 et le temps le plus court accordé à la décharge (20s), la production Pul20s est considérée représenter la première génération de monomères formés. En effet, lors de tests avec des temps de décharge plus courts (< 20s), aucunes productions d'aérosols ni même de films organiques sur les parois de la cage plasma n'ont été observées (à l'oeil nu). Cette première génération de solides apparaît en parallèle de la sous-phase cinétique de production des produits gazeux, et avant l'accélération de la vitesse de consommation du CH<sub>4</sub> en phase gazeuse. Pour la production d'aérosols analogues réalisée avec une durée de 145s fixée à la décharge plasma (Pul145s), la fin de la croissance des monomères corrèle temporellement au moment où la chimie gazeuse commence à se stabiliser au cours de la condition expérimentale n°1 (environ 150 secondes).



**Figure 14** - Clichés MEB représentant les monomères produits avec une décharge plasma limitée temporellement (Pul20s, Pul35s, Pul50s, Pul75s, Pul100s, Pul145s) et avec une décharge continue dans le temps (continu) avec les paramètres expérimentaux de la condition n°1 (20 % de CH<sub>4</sub> initial injecté à 2,5 sccm). Pour toutes les productions, le temps de croissance des monomères est considéré équivalent au temps de résidence de ceux-ci au sein du plasma (durée décharge plasma).

À partir du traitement de ces clichés MEB, les distributions des diamètres ont été déterminées et récapitulées dans le tableau 9. La première génération de monomères (Pul20s) possède la gamme de diamètres mesurés la plus restreinte avec le diamètre moyen le plus petit (environ 190 nm). L'augmentation de la durée de la décharge plasma permet de former des aérosols avec une gamme de diamètre plus étendue allant de 286 jusqu'à 640 nm (Pul35s et Pul145s respectivement), cependant les diamètres moyens mesurés restent très proches entre 350 - 400 nm pour les productions Pul35s, Pul50s, Pul75s, Pul100s et Pul145s.

Les diamètres moyens retenus pour les productions réalisées avec un temps de décharge limité restent très largement inférieurs aux monomères micrométriques produits à l'aide de la même condition expérimentale mais avec une décharge plasma continue, ce qui revient à dire

que ces monomères (production Continue) ont probablement résidé au sein du plasma au cours d'une durée supérieure à 145 - 150 secondes, et ont bien fini leur croissance lorsque les concentrations de gaz étaient constantes.

**Tableau 9** - Gammes de diamètres mesurés sur les clichés MEB des aérosols analogues de Titan produits avec une durée de décharge limitée et continue, en fixant les paramètres expérimentaux de la condition n°1 (20 % de CH<sub>4</sub> initial injecté à 2,5 sccm). Les incertitudes sur les diamètres moyens retenus sont données par l'écart-type de la moyenne de l'ensemble des mesures de diamètres réalisées pour chaque production d'aérosols.

\*par rapport à % CH<sub>4</sub> initial fixé à 20% dans la condition n°1, \*\* Diamètres minimaux et maximaux

CONDITION EXPÉRIMENTALE n°1				MEB	
Durée de la décharge plasma (s)	Noms production	% CH <sub>4</sub> consommée*	% CH <sub>4</sub> présente*	Gamme de diamètres mesurés** (nm)	Diamètre moyen retenu (nm)
20	Pul20s	5,54 ± 0,50	14,46 ± 0,50	131 - 254	193 ± 6
				803 nm - 1460	1230 ± 38
35	Pul35s	8,94 ± 0,63	11,06 ± 0,63	295 - 400	335 ± 9
50	Pul50s	12,84 ± 0,71	7,16 ± 0,71	286 - 485	381 ± 15
75	Pul75s	17,18 ± 0,79	2,83 ± 0,79	332 - 597	430 ± 16
100	Pul100s	18,91 ± 0,77	1,09 ± 0,77	293 - 564	399 ± 12
145	Pul145s	19,42 ± 0,66	0,58 ± 0,66	311 - 640	429 ± 18
continue	Continue	19,41 ± 0,62	0,59 ± 0,62	7630 - 16680	9520 ± 874

Au cours des études antérieures sur le réacteur PAMPRE, d'autres productions d'aérosols analogues de Titan présentent une gamme de diamètres similaires à celle des aérosols produits avec une décharge contrôlée/limitée. En injectant à un débit plus élevée (55 sccm) une quantité initiale de CH<sub>4</sub> variant entre 2 et 10%, les diamètres moyens mesurés sur les monomères sont compris entre 315 ± 185 nm et 595 ± 390 nm (Hadamcik et al., 2009 ; tableau 8). Au cours de ces conditions réalisées avec une décharge plasma en continu, les aérosols sont considérés avoir fini leur croissance lorsque la chimie gazeuse était stabilisée après une durée variant entre environ 28 et 128 secondes, avec des quantités consommées de CH<sub>4</sub> allant de 1,58 ± 0,04 % à 4,47 ± 0,21 % (Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; tableau 3).

Les proportions de CH<sub>4</sub> présentes jusqu'aux différentes durées de décharge fixées pour réaliser nos productions ont été calculées à partir du suivi MID du CH<sub>4</sub> réalisé au cours de la condition n°1 (figure 8). Chaque proportion de CH<sub>4</sub> est caractérisée par l'intensité mesurée au point temporel considéré, puis rapportée à la proportion initiale de CH<sub>4</sub> (20%) et son intensité concordante (à t=0). Les proportions consommées et présentes de CH<sub>4</sub> au cours de chaque durée fixée à la décharge plasma sont rapportées dans le tableau 9.

On observe qu'à partir d'une durée de 20 secondes de décharge plasma, la quantité consommée de CH<sub>4</sub> est déjà supérieure à celles des études antérieures (> 5%). Avec des quantités de CH<sub>4</sub> présentes inférieures à 1 %, différentes productions d'aérosols analogues présentent un diamètre moyen similaire d'environ 300 - 400 nm, telles que la production Pul145s de cette étude et la production avec 2% de CH<sub>4</sub> initial de Sciamma O'-Brien et al. (2010) ;

Hadamcik et al. (2009), cependant la quantité consommée de CH<sub>4</sub> est différente entre ces différentes productions d'analogues, où celle-ci est plus importante de nos conditions. De plus, les diamètres maximaux mesurés sur la production d'aérosols avec 2% de CH<sub>4</sub> initial sont deux à trois fois supérieurs à la gamme maximale mesurée sur notre production Pul145s, où pourtant une quantité moins importante de CH<sub>4</sub> est consommée au cours d'une durée de consommation de celui-ci plus courte. Au cours de la production Continue de cette étude, la quantité présente de CH<sub>4</sub> est inférieure également à 1%, cependant les diamètres mesurés sur les monomères sont beaucoup plus élevés de quelques micromètres par rapport aux autres conditions de production.

Ces observations peuvent faire penser que le CH<sub>4</sub> ne tient pas un rôle majeur dans les processus de croissance des aérosols, mais que d'autres acteurs gazeux neutres ou ioniques doivent les influencer, ainsi que d'autres paramètres expérimentaux, comme montré par des études antérieures (Gautier et al., 2014 ; Dubois et al., 2018).

Comme observé dans la section précédente, la composition chimique gazeuse a évolué en allongeant la durée de la croissance des monomères produits au cours des différentes productions. Comme montré par Sciamma O'-Brien et al. (2010) et Carrasco et al. (2012), selon la nature chimique des espèces gazeuses prédominant la composition de la phase gazeuse, les mécanismes chimiques se réalisant au cours de nos différentes productions d'aérosols favorisent peut être plutôt les processus de production de solides que ceux de leur croissance ou inversement.

Pour se donner une idée du déroulement de l'évolution microphysique observée sur les aérosols analogues de Titan en fixant la condition expérimentale n°1 (Productions Pul), nous caractériserons la croissance sphérique en taille/volume des monomères par l'évolution temporelle de la gamme de diamètre mesurée de la première génération de monomères (Pul20s) jusqu'à la production d'aérosols plus évolués réalisée avec une durée de 145s (représentée sur la figure 15.A). Pour caractériser le taux de production d'aérosols solides en fonction de la durée de la décharge plasma RF, nous allons estimer le nombre moyen de monomères solides présents au sein du plasma.

Pour cela, chaque monomère individuel récolté est considéré avoir résidé le temps fixé à la décharge plasma appelé  $t_{ON}$ . La durée totale (s) où la décharge est réellement restée allumée  $t_{Tot,ON}$  (Eq. 5) est considérée celle qui a permis de produire la masse (g) totale récoltée d'aérosols  $m_{Tot,récoltée}$ , au cours du temps total de production  $t_{Tot,Prod}$  prenant en compte que les durées d'arrêt de la décharge (tableau 3). Le nombre total d'aérosols récoltés  $N_{Part,tot}$  ainsi que le nombre moyen d'aérosols présents au sein du plasma  $N_{Part,moy}$  sont obtenus par les relations (6) et (7) respectivement, où le volume d'un monomère  $V_{aérosol}$  (cm<sup>3</sup>) est calculé en considérant les diamètres moyens mesurés par MEB sur les monomères sphériques concordant.

$$t_{Tot,ON} = \left( \frac{t_{Tot,Prod}}{t_{ON} + 600} \right) \times t_{ON} \quad (5)$$

$$N_{Part,tot} = \frac{m_{Tot,récoltée}}{(\rho_{aérosol} \times V_{aérosol})} \quad (6)$$

$$N_{Part,moy} = \frac{N_{Part,tot} \times t_{ON}}{t_{Tot,ON}} \quad (7)$$

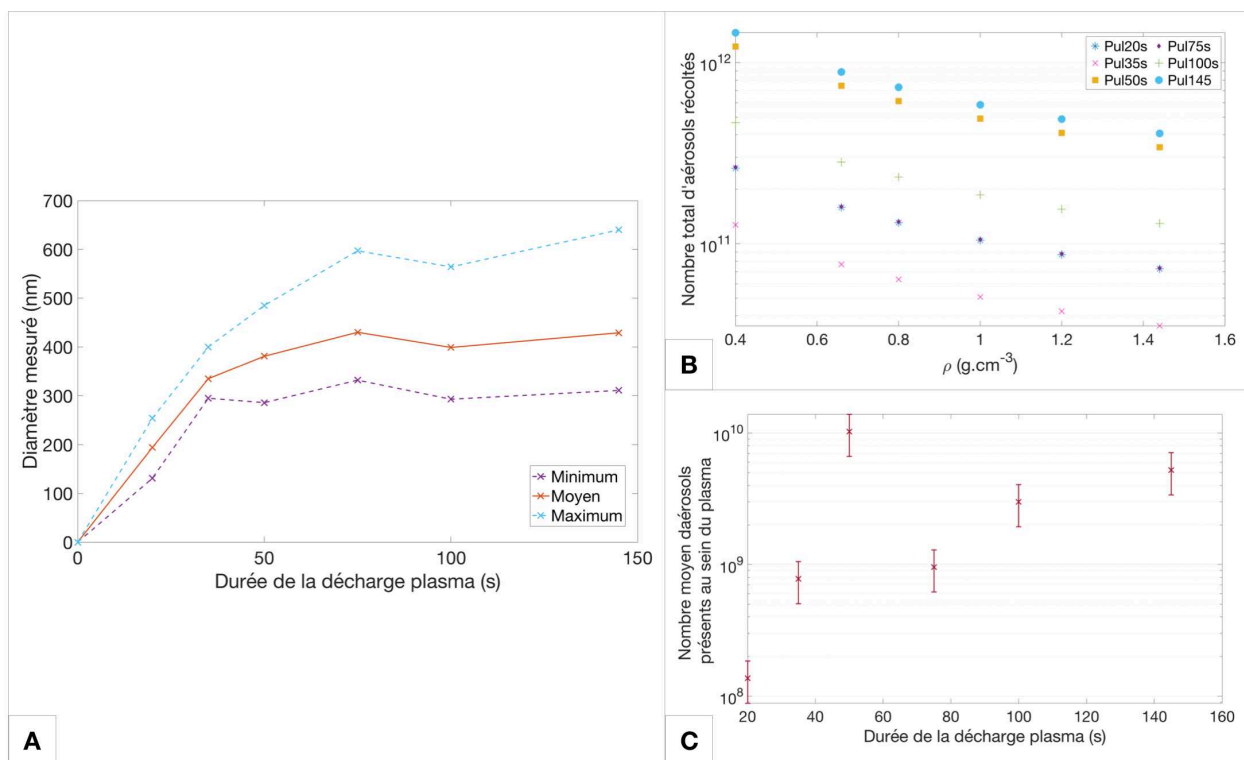
où  $\frac{t_{\text{Tot,Prod}}}{(t_{\text{ON}} + 600)}$  correspond au nombre de cycles (périodes ON et OFF) qui s'est réalisé au cours de la durée totale d'une production d'aérosols  $t_{\text{Tot,Prod}}$ . La constante 600 correspond aux secondes où le plasma reste éteint entre chaque période ON (constante pour toutes les productions et égale à 10 min).

Nous ne connaissons pas la masse volumique des différents aérosols produits au cours de cette étude. D'autres études expérimentales produisant des analogues de Titan avec d'autres expériences plasma, ainsi que ceux produits par le réacteur PAMPRE ont calculé leurs densités à l'aide de différentes techniques et sont récapitulées dans le tableau 10 (Trainer et al., 2006 ; Imanaka et al., 2012 ; Hörst et al., 2013 ; Brouet et al 2016). Celles-ci varient entre 0,4 et 1,4 g.cm<sup>-3</sup> selon la condition expérimentale fixée (proportion de CH<sub>4</sub> initiale, pression au sein du plasma). Pour la suite des calculs, nous allons nous baser sur ces valeurs de densité pour nos aérosols.

**Tableau 10** - Valeurs de densité effective déterminées sur des analogues solides de Titan formés à l'aide d'expériences plasma par Hörst et Tolbert (2013 ) et Imanaka et al. (2012), et de l'expérience PAMPRE (Brouet al., 2016).

Études	% CH <sub>4</sub> initiale	Diamètres moyens monomères (nm)	Densité effective (g.cm <sup>-3</sup> )
Hörst et Tolbert, 2013	2	42,3 ± 1,9	1,13 ± 0,1
	5	20,0 ± 1,2	0,66 ± 0,1
	10	14,4 ± 0,6	0,4 ± 0,1
Imanaka et al., 2012	10	-	1,3 - 1,4
Brouet et al., 2016	5	400 - 500	1,44 ± 0,01

Pour chaque production d'aérosols analogues (volume d'un monomère individuel connu), le  $N_{\text{Part,tot}}$  a été calculé avec la relation (6) pour différentes valeurs de masse volumique déterminées dans la littérature. Représenté sur la figure 15.B, le nombre total de particules récoltées diminue avec l'augmentation de la masse volumique, cependant la variation n'est même pas d'un ordre de grandeur entre la plus petite et la plus grande valeur de masse volumique (0,4 et 1,4 g.cm<sup>-3</sup>). Pour le calcul du  $N_{\text{Part,moy}}$ , une valeur moyenne de masse volumique a été fixée à 1,44 g.cm<sup>-3</sup> dans la relation (7) pour toutes les populations d'aérosols (correspondant à celle déterminée sur des analogues produits par l'expérience PAMPRE ; Brouet et al., 2016). Pour chaque durée fixée à la décharge plasma, le  $N_{\text{Part,moy}}$  est représenté sur la figure 15.C. L'incertitude de  $N_{\text{Part,moy}}$  est donnée par une somme quadratique, prenant en compte l'écart-type de la moyenne des valeurs de  $N_{\text{Part,tot}}$  calculé avec les différentes valeurs de masse volumique.



**Figure 15 - (A) :** Évolution temporelle de la croissance sphérique en taille/volume des aérosols analogues de Titan produits avec un temps de résidence différent au sein du plasma de l'expérience PAMPRE, caractérisée par la gamme de diamètres (minimal, moyen et maximal) mesurés au cours des analyses MEB. **(B) :** Nombre total d'aérosols récoltés  $N_{Part,tot}$  déterminé par la relation (6) en fonction de la variation de la masse volumique, pour chaque production d'aérosols analogues réalisée. **(C) :** Nombre moyen d'aérosols solides présents au sein du plasma au cours de chaque production déterminé par la relation (7). La masse volumique a été fixée à  $1,44 \text{ g.cm}^{-3}$  avec le  $N_{Part,tot}$  concordant.

Jusqu'à une durée d'environ 50s, les monomères produits présentent une croissance en volume avec une gamme de diamètres nanométriques doublant (maximum, moyen, minimum ; figure 15.A). De plus, le nombre moyen calculé de monomères solides présents au sein du plasma augmente de quasiment deux ordres de grandeurs (temps < 50s sur la figure 15.C). De 50s à 145s, la croissance sphérique en volume des monomères produits continue de s'étendre légèrement, mais la majorité des aérosols présentent des diamètres moyens retenus similaires et restant pluri-centi-nanométriques. En parallèle, le nombre moyen calculé de monomères présents  $N_{Part,moy}$  reste à peu près constant, avec une tendance à diminuer légèrement. L'évolution de la croissance en volume et de la production des monomères solides ont l'air de dissocier différentes périodes temporelles favorisant la formation et/ou la croissance de ceux-ci, et se corrélant avec l'évolution temporelle cinétique observée des produits gazeux.

Au cours d'une période temporelle comprise entre 45 et 50 secondes, les produits gazeux particulièrement les hydrocarbures présentent une sous-phase cinétique de production où leurs abondances augmentent au sein de la phase gazeuse (figures 10 et 11), et dont la présence peut favoriser la production de nouveaux noyaux d'aérosols solides plutôt que la croissance des noyaux déjà formés, comme montré par Sciamma O'-Brien et al. (2010) et Carrasco et al. (2012).

À partir de 35s, les monomères présentent également le début d'une croissance en volume qui reste assez restreinte lorsque les concentrations de gaz varient, puis devient très importante lorsque les concentrations sont constantes au cours du temps. D'après les observations réalisées ici et corrélant avec celles réalisées dans des études antérieures, les mécanismes de croissance des solides sont certainement influencés plutôt par les espèces gazeuses azotées. Les constantes moyennes calculées de vitesse de réaction expérimentale

varient très légèrement au cours du temps pour les nitriles par exemple (tableau 7), celles-ci pourrait être interprétées comme une participation constante de ceux-ci le long de la croissance des aérosols qui débute tôt au cours du temps au sein de nos expériences. De plus, la croissance en volume très importante atteinte par les monomères résidant au cours d'une période inconnue lorsque les concentrations des gaz sont constantes, se réalisent après qu'une quantité importante de produits gazeux ait été consommée, notamment HCN.

Au cours du temps, le nombre de monomères solides présents au sein du plasma se stabilise autour de  $10^{+10}$ , avec une tendance à diminuer lorsque les produits gazeux entrent en phase cinétique de consommation. En parallèle, des morphologies particulières se forment et présentent plusieurs monomères coagulant entre eux pouvant mener à une diminution du nombre de monomères. À partir d'un certain nombre de monomères présents au sein du plasma ( $10^{+10}$ ), la probabilité que les particules solides collisionnent doit certainement augmenter. Les morphologies décrites dans la section suivante peuvent faire penser également à d'autres voies de croissance possibles des solides, mais contrôlées par les lois microphysiques comme montré par Lavvas et al. (2011).

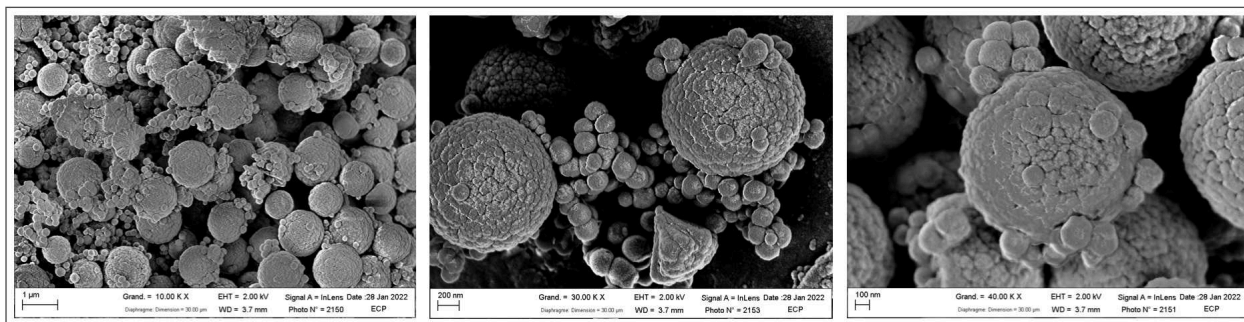
### **V.b.3 - Morphologies particulières observées des aérosols solides produits**

Au cours de productions d'analogues de Titan à l'aide du réacteur PAMPRE, certaines morphologies ont déjà été observées. Hadamcik et al. (2009) ont constaté que des monomères sphériques de taille micrométrique semblaient représenter des agrégats grossiers et fragiles composés d'éléments plus petits probablement orientés pendant leur croissance par des charges électrostatiques leur procurant une structure radiale.

Sciamma O'-Brien et al. (2017) ont également observé la morphologie d'aérosols analogues de Titan produits à l'aide d'une expérience à plasma froid (Sciamma O'-Brien et al., 2014). Ils ont observé que les aérosols produits présentent trois grandes classes de structures microphysiques : des particules nanométriques dont les dimensions sont comprises entre 10 et 50 nm, des grains quasi-sphériques avec des diamètres mesurés entre 100 et 500 nm, et plusieurs grains agrégés (agrégat) atteignant des dimensions entre 1 et 5  $\mu\text{m}$ . Ils suspectent que les grains de plusieurs centaines de nanomètres soient constitués d'un amas de particules nanométriques dont certains fragments (arrachés) ont été observés individuellement.

Une morphologie particulière est apparue seulement pour la production d'aérosols Pul20s, et est représentée sur la figure 16. En effet, la distribution des diamètres mesurés sur les clichés MEB est scindée en deux, comme indiqué par le tableau 9. Une première distribution de diamètres nanométriques se situent à environ 193 nm, et une seconde est positionnée à des diamètres moyens micrométriques d'environ 1,23  $\mu\text{m}$  (tableau 9). Certains monomères solides ont du sédimenter sur les bordures de la cage plasma, puis remis en suspension un nombre de fois inconnu lors de l'allumage de la décharge plasma en mode contrôlée, permettant de continuer leur croissance.





**Figure 16** - Morphologies particulières des poudres produites avec un temps de résidence de 20 secondes, en injectant 20% de CH<sub>4</sub> initial à un débit de 2,5 sccm (Productions Pul20s).

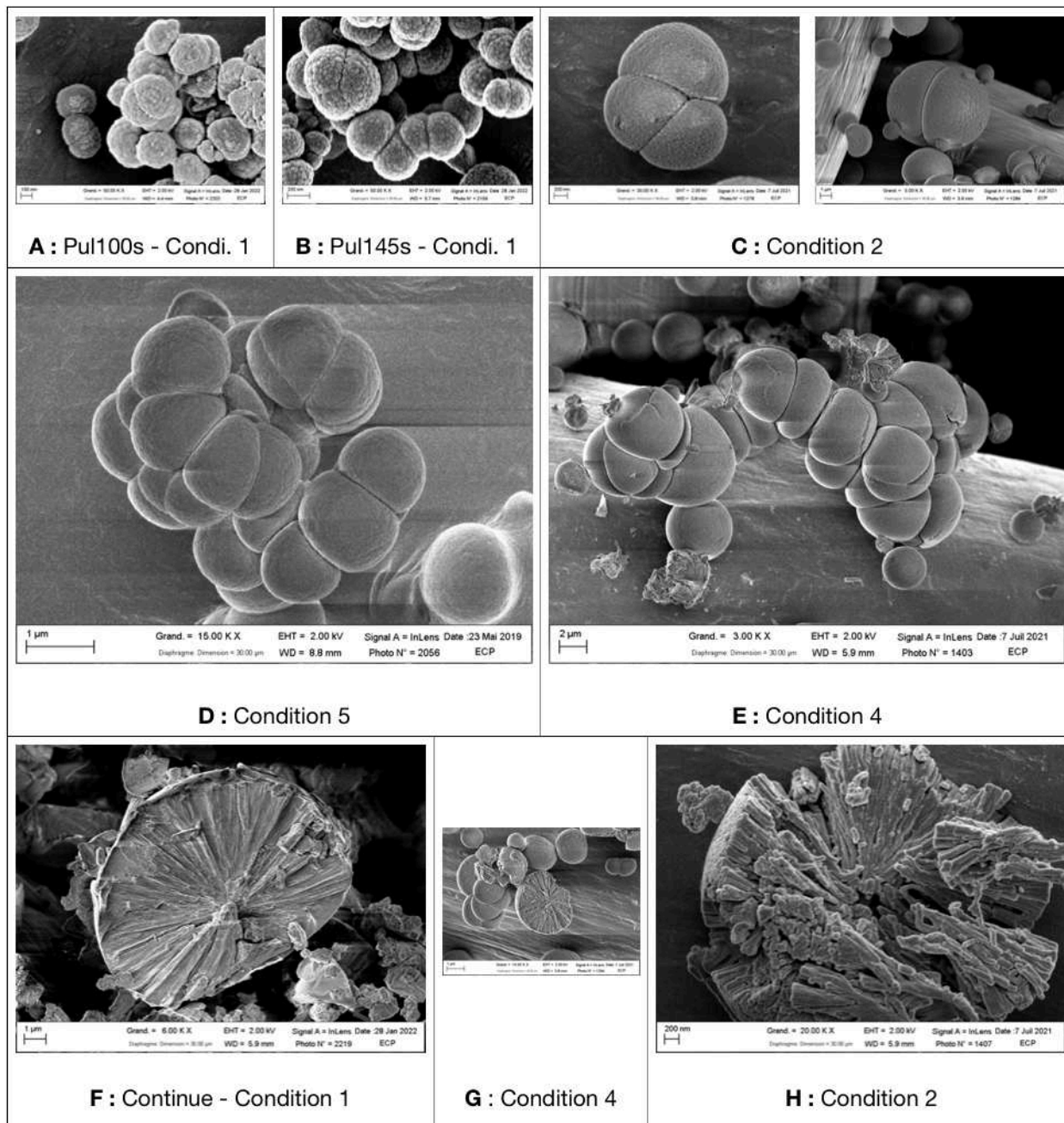
Ces clichés MEB (figure 16) dévoilent des particules sphériques nanométriques incorporées directement à la surface de particules sphériques micrométriques. Les premières générations d'aérosols de taille nanométrique sont peut être attirées à la surface des particules micrométriques plus volumineuses/attractives. Jusqu'à une durée de décharge de 20s, les produits gazeux sont de plus en plus abondants (sous-phase cinétique de production), aidant certainement à la réalisation d'une chimie de surface permettant la coagulation d'agrégats de monomères primaires jusqu'à reformer un nouveau monomère plus volumineux conservant une forme quasi-sphérique, comme décrit par Lavvas et al. (2011).

D'autres morphologies particulières et répétitives constituées de monomères solides sont observées sur les clichés MEB des onze productions d'aérosols analogues (figure 17). Les monomères solides produits avec un temps de résidence équivalent ou supérieur à 50s au sein du plasma, présentent des structures microphysiques d'agrégats comprenant plusieurs monomères individuels coagulant jusqu'à ne former plus qu'un unique monomère sphérique de taille plus importante (clichés A,B et C de la figure 17). Ce mécanisme est semblable à celui observé pour la production Pul20s (figure 16), cependant les monomères coagulant sont plus volumineux (passant d'un diamètre moyen d'environ 190 nm pour Pul20s à environ 300 - 400 nm pour les autres) et ont l'air moins nombreux à y participer. Ce processus microphysique de croissance par coagulation de monomères solides doit sûrement se réaliser plus lentement que des réactions chimiques au cours du temps et peut expliquer la légère augmentation de la croissance en volume des aérosols analogues observée sur la figure 15.A.

Seulement pour des productions réalisées en plasma continu, la formation d'agrégats composés de plus d'une dizaine de monomères individuels est observée sur les clichés D et E de la figure 17. Les monomères individuels compris dans ces agrégats possèdent des diamètres moyens d'environ 2 µm. Au sein des agrégats mêmes, des monomères ont l'air de continuer leur croissance sphérique par coagulation.

Ce processus de coagulation a l'air de se répéter régulièrement, en faisant participer des monomères sphériques possédant des diamètres similaires et plus volumineux avec l'augmentation de la durée de croissance. La coagulation de ces monomères mènent à la formation d'agrégats qui ont l'air de revenir à une géométrie sphérique lorsque les monomères possèdent un diamètre inférieur au micromètre. À partir d'un diamètre micrométrique, les monomères ont l'air de former des agrégats dont la forme évolue en s'écartant d'une sphère. Ce processus de coagulation a l'air d'entraîner une certaine croissance en volume des monomères solides. Nous notons également que la formation d'agrégats est de plus en plus favorisée avec l'augmentation du temps de résidence des monomères au sein du plasma.





**Figure 17** - Clichés MEB représentant des morphologies particulières et répétitives observées. **Clichés A et B** : Coagulation de monomères formés avec un temps de résidence au sein du plasma égale à 100s et 145s respectivement, en fixant la condition expérimentale n°1. **Clichés C** : Coagulation de monomères formés au cours de la condition expérimentale n°2 (décharge continue). **Cliché D** : Agrégat de monomères individuels formés au cours de la condition expérimentale n°5 (décharge continue). **Cliché E** : Agrégat de monomères individuels formés au cours de la condition expérimentale n°1 (décharge continue). **Cliché F** : Structure interne d'un monomère sphérique formé au cours de la condition expérimentale n°1 (décharge continue). **Cliché G** : Structure interne d'un monomère sphérique formé au cours de la condition expérimentale n°4 (décharge continu). **Cliché H** : Structure interne d'un monomère sphérique formée au cours de la condition expérimentale n°2 (décharge continue).

Des monomères sphériques de taille micrométrique étaient également brisés (Clichés F, G et H de la figure 17), dévoilant ainsi une structure interne arrangée de façon radiale et plus compacte qu'observé auparavant (Hadamcik et al., 2009). À ce stade de croissance, l'arrangement interne des monomères individuelles ne permet pas de distinguer des monomères

considérés moins évolués (de diamètres inférieurs) ayant coaguler. Cependant, le cliché H (figure 17) permet de discerner des filaments pouvant correspondre à des agrégats linéaires de monomères solides de plus petites tailles. Avec une croissance certainement plus longue (au cours de la condition n°1 par rapport à la n°2), le cliché F présente une structure interne plus compacte/lissée avec une distinction moins prononcée de l'aspect fibreux.

La croissance microphysique observée sur les aérosols analogues de Titan est cohérente avec plusieurs étapes de croissance décrite par le modèle de Lavvas et al. (2011) pour les aérosols présents au sein de l'atmosphère de Titan. La chimie se déroulant à la surface des particules solides avec certaines espèces et radicaux gazeux permettrait de transformer/lisser des agrégats de particules sphériques appelées primaires (de taille nanométrique) en une particule primaire sphérique plus volumineuse (de taille micrométrique).

## **VI - ÉTUDE DE LA COMPOSITION CHIMIQUE DES AÉROSOLS SOLIDES PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE HAUTE RÉOLUTION**

Les mécanismes de croissance d'aérosols de Titan ou d'analogues décrits dans les modèles ou les expériences en laboratoire ont détecté une évolution de la composition chimique des solides impliquant des voies chimiques différentes, et coïncidant avec l'évolution microphysique certainement. La composition chimique complexe de différents analogues de Titan produits par l'expérience PAMPRE a été analysée auparavant. Des spectres de transmittance dans le domaine spectral de l'infrarouge (Gautier et al., 2012), des analyses élémentaires (Sciamma O'-Brien et al., 2010) et des analyses par spectrométrie de masse à haute résolution (Gautier et al., 2014) ont montré un enrichissement en azote au sein des constituants solides qui serait plutôt favorisé par la chimie gazeuse ionique du plasma (Gautier et al., 2014). D'autres conditions expérimentales ont produit des solides par une voie de formation liée à des processus de polymérisation d'espèces gazeuses neutres cryogéniquement piégées (Gautier et al., 2014). Ils ont démontré la possibilité de plusieurs voies de formation de solides organiques à l'aide de reconstructions basées sur des copolymères gazeux neutres, et permettant de reproduire les nombreuses familles moléculaires détectées au sein de ces matériaux solides. Un copolymère basé sur HCN (ou  $C_2H_3N$  ou  $HC_3N$ ) couplé à l'éthylène  $C_2H_4$  a été identifié pour bien s'accorder avec la structure polymérique des aérosols, d'après Gautier et al. (2014).

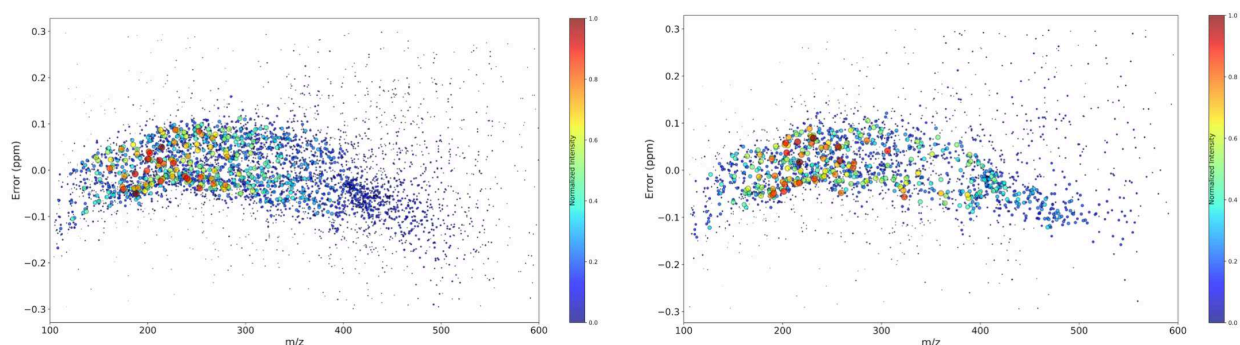
Les composants solides semblent donc évoluer avec des mécanismes de formation et de croissance différents selon la condition expérimentale fixé au réacteur PAMPRE ou dans d'autres expériences de laboratoire. Nous proposons l'analyse de la composition chimique de nouveaux analogues de Titan, qui sera concentrée sur les productions d'aérosols réalisées à l'aide des paramètres expérimentaux de la condition n°1 (Pul20s, Pul35s, Pul50s, Pul75s, Pul100s, Pul145s et Continue). Ces aérosols analogues ont été analysés par spectrométrie de masse haute résolution, à l'aide une méthode d'ionisation par désorption (LDI), fréquemment utilisée sur différents analogues organiques de Titan (Sagan et al., 1993 ; Imanaka et al., 2004 ; Somogyi et al., 2012 ; Mahjoub et al., 2016 ; Imanaka et Smith, 2010 ; Gautier et al., 2017 ; Maillard et al., 2018). Cette source LDI a été couplée à un spectromètre de masse à résonance cyclotronique ionique à transformée de Fourier (FTICR). Ces mesures ont été effectuées sur un FTICR Solarix XR (fournisseur Bruker) équipé d'un allant supraconducteur de 12T et d'une source d'ionisation par désorption laser (laser NdYag 355 nm), au sein du laboratoire COBRA (Université de Rouen, France).

Le spectromètre de masse a été calibré extérieurement avec une solution de trifluoacétate de sodium. Le solide a été déposé sur une plaque LDI (sans solvant), selon une procédure précédemment publiée par Barrere et al. (2012). Des études ont montré qu'en fonction du mode d'ionisation utilisée, les molécules détectées au sein des analogues présentent des différences significatives (Carrasco et al., 2009 ; Somogyi et al., 2012). L'ionisation positive est la plus

répandue dans la communauté pour ce type d'analyse sur ces analogues, et sera celle uniquement considérée dans la suite. Les spectres de masse sont donc mesurés en mode positif à 8 millions de points avec une accumulation de 200 balayages, donnant une résolution de 600000 à  $m/z$  150 et 100000 à  $m/z$  500. Ces spectres mesurés ont ensuite été étalonnés en interne avec des signaux attribués dans des études au préalable, permettant l'obtention d'une précision de masse inférieure à 300 ppb dans la gamme de masse considérée (Maillard et al., 2018).

Les paramètres instrumentaux utilisés sur des analogues similaires par Maillard et al. (2018) ont été appliqués : Décalage de la plaque 100V, plaque défectrice 210V, puissance du laser 19%, tirs laser 40, fréquence des tirs lasers 1000 Hz, entonnoir 1 à 150V, écumoire 1 à 25 V. La sélection des pics a été effectuée avec un rapport signal/bruit de 5 et 0,01% de l'intensité. Les formules moléculaires assignées à chaque rapport  $m/z$  détecté à haute précision ont été obtenues à l'aide de l'outil SmartFormula du logiciel Bruker Data Analysis 4.4 avec les paramètres suivants :  $C_{0-x}H_{0x}N_{0x-2}$ , configuration électronique paire et impaire autorisée, tolérance d'erreur de 0,1 ppm.

La figure 18 présente les erreurs relatives des formules moléculaires affectées à chaque  $m/z$  détecté (erreur relatif avec l'écart calculé à la masse théorique, en ppm). Les attributions moléculaires sont considérées bonnes, avec une erreur relative oscillant autour de  $\pm 0,1$  ppm pour la majorité des distributions moléculaires mesurées pour chaque production d'aérosols analogues de Titan réalisée avec la condition expérimentale n°1.



**Figure 18** - Erreurs relatives (en ppm) des formules moléculaires attribuées à chaque rapport  $m/z$  détecté au sein des aérosols analogues de Titan (productions Pul20s et Continue, à gauche et à droite respectivement).

Au cours de la récolte des aérosols, ceux-ci sont exposés à l'air ambiant. Des études antérieures comme Carrasco et al. (2016) ont montré sur des analogues de Titan produits par l'expérience PAMPRE, que ceux-ci sont soumis à l'oxydation lorsqu'ils sont exposés à l'oxygène. Des analyses sur d'autres analogues de Titan produits par plasma ont montré que l'oxydation débute dès les premières secondes d'exposition à l'air ambiant (McKay, 1996 ; Tran et al., 2003 ; Swaraj et al., 2007 ; Hörst et al., 2018).

Pour limiter l'oxydation de nos échantillons entre la récolte et les analyses, ceux-ci sont stockés et transportés au sein d'une enceinte sous vide primaire ( $10^{-2}$  mbar). Le nombre de molécules oxygénées détectées correspond à environ 30 à 50 % de la totalité des signaux mesurés. Cette participation n'est pas négligeable, mais néanmoins comme montré par Maillard et al. (2018) les espèces oxygénées ( $O_x$  ou  $N_xO_x$ ) sont formées à partir du solide. Aucune modification n'a été observée entre ces espèces oxygénées et non oxygénées en ce qui concerne le nombre d'insaturation ou le rapport H/C.

Dans mon étude, toutes les espèces oxygénées sont filtrées/retirées des données présentées dans la suite pour chaque production. Les données représentant la composition

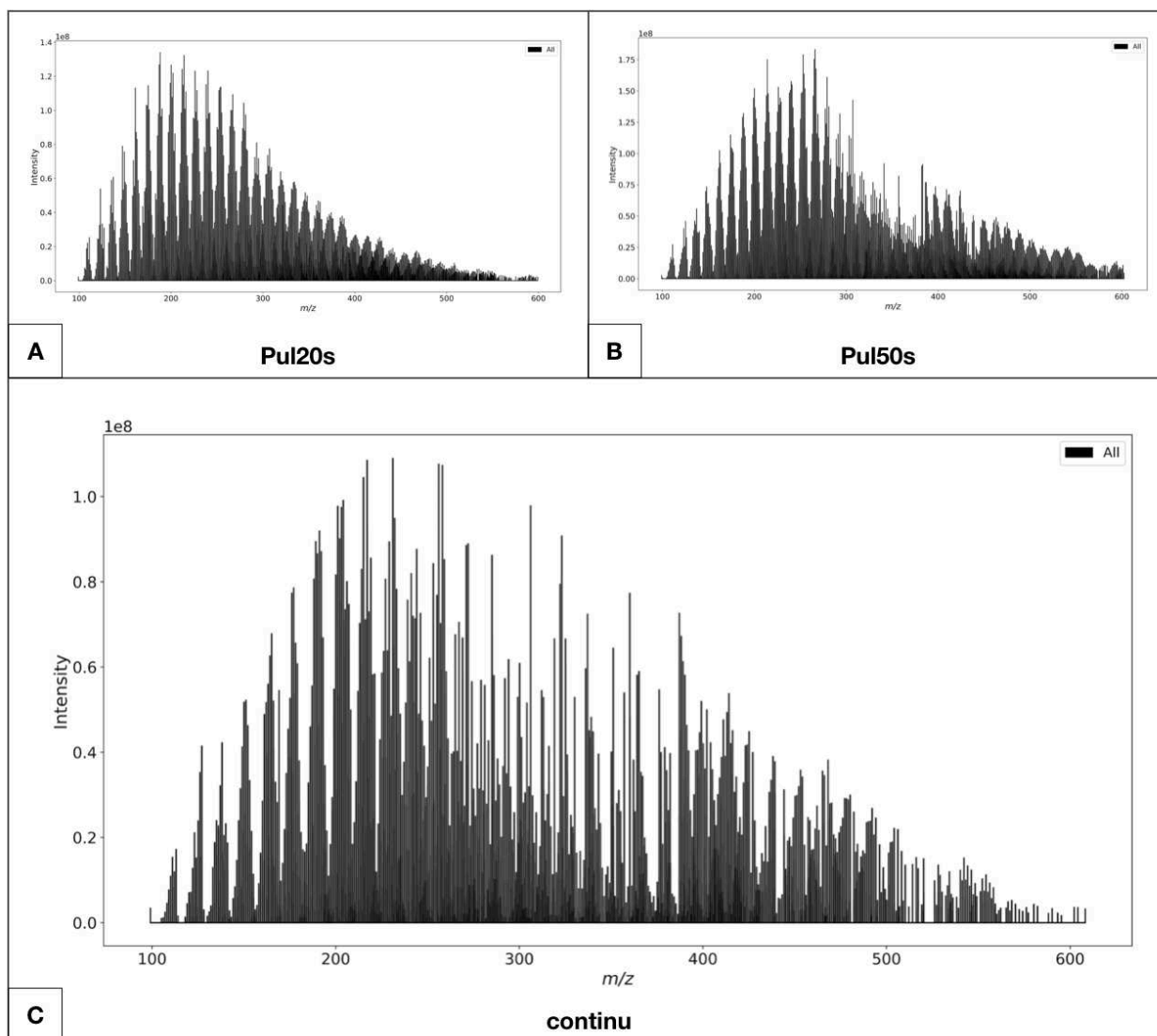
chimique globale des sept productions d'aérosols ont également été concentrées sur les principaux contributeurs en filtrant les molécules avec un rapport  $m/z$  supérieure à 600.

Les grandes quantités de données acquises par FTICR-LDI ont été traitées à l'aide du logiciel «Python tools for complex matrices molecular characterization» (PyC2MC) développé au sein du laboratoire IC2MC par Sueur et al. (2023). Ce logiciel permet de représenter rapidement les données obtenues selon certains graphismes utilisés pour caractériser la composition moléculaire de matériaux complexes tels que les analogues organiques de Titan.

## **VI.a - Résultats : Caractéristiques chimiques des aérosols analogues**

Pour la condition expérimentale n°1 (tableau 2), la figure 19 représente les spectres de masse obtenus pour les aérosols produits avec un temps de décharge plasma de 20s (figure 19.A), 50s (figure 19.B) et en continu (figure 19.C). Ces spectres compris dans une gamme de  $m/z$  restreinte entre 100 et 600 présentent une évolution de la distribution des rapports  $m/z$  détectées en augmentant la durée de la décharge.

Pour les aérosols Pul20s (figure 19.A), la distribution des molécules détectées est majoritairement située aux alentours d'un  $m/z$  de 200. Pour les aérosols résidant 30 secondes de plus au sein du plasma (Pul50s ; figure 19.B), la distribution majoritaire reste autour de 200, avec l'apparition d'une deuxième distribution minoritaire se détachant à un  $m/z$  plus élevé (environ 400). Pour les aérosols produits avec une décharge plasma en continu (temps de résidence supérieur à 145s ; figure 19.C), ceux-ci présentent toujours deux distributions de molécules, restant majoritairement autour d'un  $m/z$  200 et une seconde mineure autour d'un  $m/z$  400. Cependant, les intensités mesurées sur le spectre de la figure 19.C sont moins élevées que pour les aérosols produits avec une décharge plasma contrôlée (figures 19.A et 19.B).



**Figure 19** - Spectres de masse obtenus pour les aérosols analogues de Titan. **(A)** : Production Pul20s (durée de décharge de 20s). **(B)** : Production Pul50s (durée de décharge de 50s). **(C)** : Production continue (décharge en continue).

Gautier et al. (2014) ont observé également une variation de la distribution des molécules détectées sur différents analogues de Titan produits par l'expérience PAMPRE. Selon la condition expérimentale de production, deux types de structure se sont différenciés dont notamment une distribution intense, isolée et positionnée principalement autour d'un  $m/z$  150 pour des analogues enrichis en azote.

Dans une gamme de  $m/z$  restreinte entre 100 et 600, toutes les productions d'analogues réalisées au cours de cette étude présentent une distribution de molécules majoritairement positionnée autour d'un  $m/z$  200, et où les composés détectés contiennent majoritairement au moins un atome d'azote dans leurs formules brutes attribuées (hydrocarbures purs rares voire inexistant dans la production Continue ; tableau 11), corrélant à ce qui a été observé auparavant.

De plus, dans cette même gamme de  $m/z$  (100 - 600), le nombre de composés détectés peut varier par moitié entre certaines productions d'aérosols (tableau 11). Les premières générations de monomères et évoluées jusqu'à une durée de 50 secondes sont constitués du plus grand nombre de composés (environ 4000). À partir de 50 secondes, le nombre de composés détectés a tendance à diminuer, jusqu'à être divisé par deux (environ 2200) au sein des



monomères formés avec le temps de résidence estimé le plus long corrélant avec la baisse d'intensités mesurées pour chaque m/z détecté (figure 19.C).

Jusqu'à une durée d'environ 50s, les monomères solides possèdent la plus grande diversité de molécules détectées, qui est accompagné en parallèle d'une augmentation de la production d'aérosols solides (nombre moyen de particules solides présentes  $N_{Part,moy}$  ; figure 15.B). Après 50s et jusqu'à une durée inconnue, les molécules détectées au sein des solides ont tendance à se concentrer autour de m/z spécifiques avec l'apparition d'une deuxième distribution minoritaire de constituants solides plus lourds, où en parallèle le nombre moyen calculé de monomères présents  $N_{Part,moy}$  reste à peu près constant avec une tendance à diminuer.

**Tableau 11** - Nombre de composés détectés au sein des différents aérosols analogues de Titan produits avec un temps de résidence différent au sein du plasma, ainsi que le Pourcentage (%) dans ces composés détectés contenant au moins un atome d'azote dans sa formule brute assignée. Les données sont filtrées, où tous les composés contenant de l'oxygène ou un m/z supérieur à 600 ne sont pas pris en compte.

À titre indicatif, le nombre de composés détectés (sans oxygène) est donné avec le nombre de composés carbonés supplémentaires détectés avec au moins un atome d'oxygène (\*O<sub>x</sub>) et celui des composés oxygénés comprenant en plus de l'azote (\*\*N<sub>x</sub>O<sub>x</sub>) qui ont été retirées dans les traitements présentés dans la suite.

CONDITION EXPÉRIMENTALE n°1		FTICR-LDI : Gamme m/z comprise entre 100 et 600	
Noms production	Durée de la décharge plasma (s)	Nombre de composés détectés au sein des aérosols	% Composés détectés comprenant au moins un atome d'azote (C <sub>x</sub> H <sub>y</sub> N <sub>z</sub> )
Pul20s	20	4014 ± 400* ou 3573**	99,63
Pul35s	35	4151 ± 346* ou 2769**	99,73
Pul50s	50	4099 ± 320* ou 3434**	99,89
Pul75s	75	3727 ± 307* ou 3003**	99,89
Pul100s	100	3309 ± 262* ou 3207**	99,96
Pul145s	145	3442 ± 296* ou 3791**	99,96
continue	continue	2247 ± 209* ou 3392**	100,00

Ces premières observations de l'évolution de la composition chimique des aérosols analogues en fonction du temps ont l'air de s'accorder temporellement à l'évolution de la cinétique de phase gazeuse observée au préalable. Jusqu'à une période temporelle similaire de 45 - 50s (figure 11), les produits gazeux plutôt carbonés tels que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, ainsi que le nitrile HC<sub>3</sub>N se situent au cours d'une sous-phase cinétique gazeuse induisant une augmentation de leurs abondances au sein de la phase gazeuse (production), et où notamment les constantes moyennes calculées de vitesse de réaction expérimentale  $k_{Prod}$  sont plus élevées pour les hydrocarbures gazeux (tableaux 5 et 7). Ces concordances donnent une suspicion supplémentaire sur le rôle dominant des hydrocarbures gazeux dans les mécanismes de formation/production d'aérosols solides, où ceux-ci ont l'air favorisé par une présence de plus en plus abondante d'hydrocarbures au cours de leur sous-phase cinétique de production.

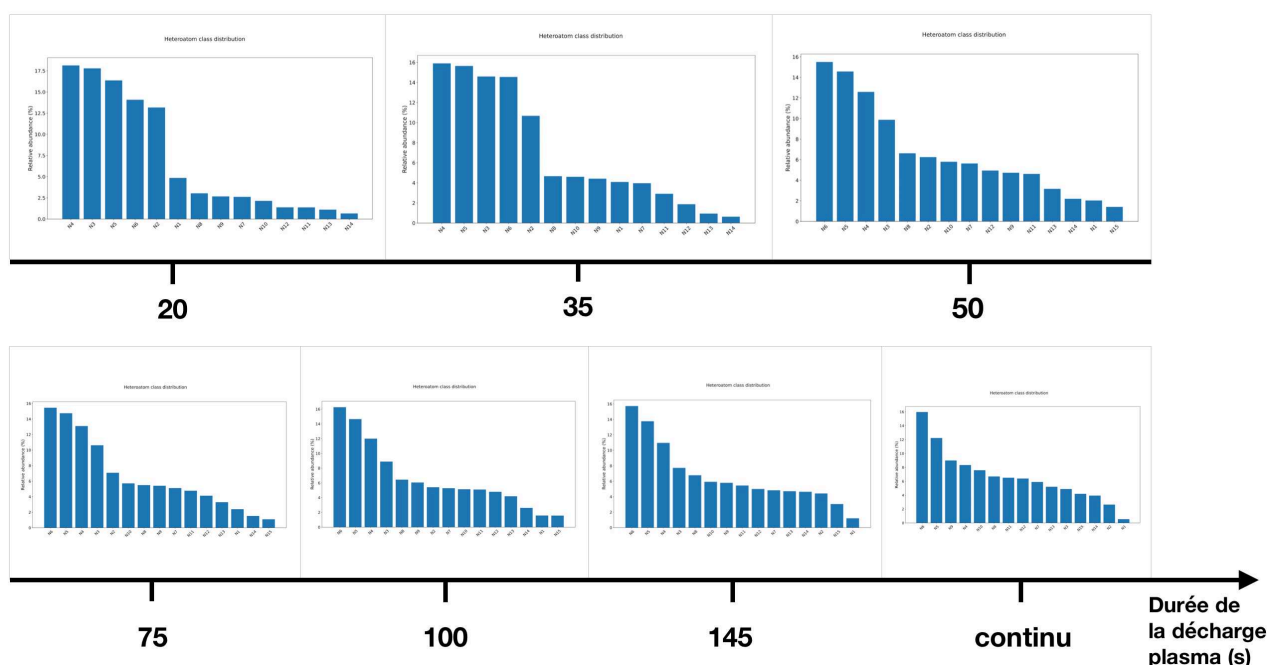
Nous notons également la participation nécessaire des espèces gazeuses azotées au sein des mécanismes de formation des solides, où le HC<sub>3</sub>N pourrait être un bon candidat pour s'associer à des hydrocarbures légers dans des réactions de polymérisation, comme montré par Gautier et al. (2014). Cette participation azotée au sein des mécanismes de formation des solides

organiques doit certainement être plus minoritaire par rapport aux hydrocarbures gazeux, au vu des valeurs calculées des constantes de vitesse de réaction expérimentale qui sont inférieures pour les nitriles gazeux observés (tableaux 5 et 7).

Au cours du temps, les constituants détectés au sein des aérosols analogues évoluent chimiquement en se dispersant vers des rapports m/z plus élevés, et s'appauvrissent en se concentrant autour de valeurs spécifiques (autour de 200 et 400). Pour mieux comprendre l'évolution des composés détectés, la distribution des classes des hétéroatomes  $C_xH_yN_z$  (comprenant au moins un atome d'azote) est représentée sur la figure 20, en prenant en compte les intensités relatives mesurées à chaque m/z détecté. Celle-ci montre une évolution du nombre d'atomes d'azote présents au sein des composés détectés, en augmentant avec la durée de la décharge plasma.

Pour les aérosols produits avec une durée de décharge inférieure à 50 secondes (Pul20s, Pul35s), les composés azotés détectés les plus abondants contiennent 4 (N4) ou 3 (N3) atomes d'azote (intensités relatives d'environ 17% chacun). Les composés contenant plus de 6 azotes sont rares (abondances inférieures à environ 1%). Nous remarquons que lorsque les aérosols ont résidé 15 secondes supplémentaires (Pul35s), les intensités relatives des composés majoritaires présentant N3 ou N4 commencent à diminuer à l'encontre des composés contenant N5 ou N6 azotes qui ont des intensités relatives augmentant en parallèle.

Lorsque la durée de la décharge dépasse une durée de 50 secondes (à partir de la production Pul50s), une inversion nette des intensités relatives apparaît entre les classes d'hétéroatomes  $N_x$  contenant N4 ou N3 et N6 ou N5, avec N4 qui diminue à environ 10 % et N6 qui augmente à environ 15% par exemple. Jusqu'au temps de croissance le plus long accordé aux monomères (productions Pul50s, Pul75s, Pul100s, Pul145s et Continue), les composés contenant plus de 6 azotes (de N7 à N15) sont de plus en plus abondants à l'encontre des composés de moins de 4 azotes (N3 à N1).



**Figure 20** - Évolution temporelle de la distribution des classes d'hétéroatomes comprenant  $N_x$  détectées au sein de chaque production d'aérosols analogues de Titan réalisée à l'aide de la condition expérimentale n°1. Les formules moléculaires prises en compte ont une valeur d'intensité supérieure à 0,5% par rapport à la plus intense mesurée.

Gautier et al. (2014) ont réalisé des analyses chimiques par spectrométrie de masse haute résolution sur d'autres analogues de Titan produits à l'aide du réacteur PAMPRE, présentant un comportement similaire. Sur les spectres de masse correspondant à différentes productions d'aérosols, ils ont observé la présence de deux pics attribués aux formules moléculaires  $C_3H_6N_6$  et  $C_5H_{10}N_4$ , dont les intensités relatives mesurées à chaque pic peuvent s'inverser selon la condition expérimentale de production.

Certains analogues montrent une prédominance du pic correspondant à  $C_5H_{10}N_4$ , qui a été mis en corrélation avec une présence abondante d'hydrocarbures purs en phase gazeuse, optimisant ainsi l'enrichissement en carbone plutôt qu'en azote (Carrasco et al., 2012 ; Gautier et al., 2014). D'autres analogues solides de Titan produits avec d'autres conditions présentent un enrichissement en azote (Sciamma O'-Brien et al., 2010), ainsi qu'une inversion des intensités relatives où  $C_3H_6N_6$  devient dominant (Gautier et al., 2014). Cette composition chimique organique très azotée a été mise en corrélation avec une prédominance des espèces azotées au sein de la composition chimique gazeuse observée pour ces mêmes conditions expérimentales de production d'aérosols analogues (Carrasco et al., 2012).

Dans notre cas, les premières générations de monomères (Pul20s) et les moins évolués (Pul35s) présentent des composés  $C_xH_yN_z$  contenant majoritairement N4. Ces monomères apparaissent temporellement en parallèle, où la cinétique des produits gazeux notamment des hydrocarbures est caractérisée par des constantes de vitesse de réaction expérimentale ( $k_{Prod}$ ) avec les valeurs calculées les plus élevées au cours du temps, et supérieures par rapport aux constantes calculées pour les espèces gazeuses azotées. Ces observations supplémentaires appuient la suspicion de la participation plus dominante des hydrocarbures neutres dans les mécanismes de formation de nos analogues solides.

Les productions Pul50s, Pul75s, Pul100s, Pul145s et Continue montrent un enrichissement en azote avec des composés comprenant majoritairement 6 atomes d'azote (N6). En parallèle, à une durée d'environ 50 secondes, les hydrocarbures gazeux débutent une sous-phase cinétique caractérisant une consommation avec une constante de vitesse  $k_{Cons}$  toujours supérieure à celle des nitriles gazeux (tableau 7), qui sont quant-à-eux toujours dans leurs sous-phases cinétiques de production jusqu'à environ 70s. À partir de cette période temporelle, les hydrocarbures vont certainement devenir beaucoup moins abondants par rapport aux nitriles, laissant la place aux molécules gazeuses azotées en tant qu'acteur dominant au sein des processus de croissance des aérosols analogues se réalisant après 50s.

L'augmentation du temps de croissance des monomères solides a permis l'évolution chimique des composés avec une certaine incorporation d'azote. Les composés contenant N3, N4, N5 et N6 atomes d'azote sont présents dès la première génération de monomères (Pul20s), ainsi qu'au sein des monomères les plus évolués, cependant la variation de leurs abondances au cours du temps pourrait témoigner de la mise en place de processus chimiques de formation et croissance de solides différents. Les composés contenant plus de 6 atomes d'azote ont l'air de se former par encore d'autres processus chimiques de croissance.

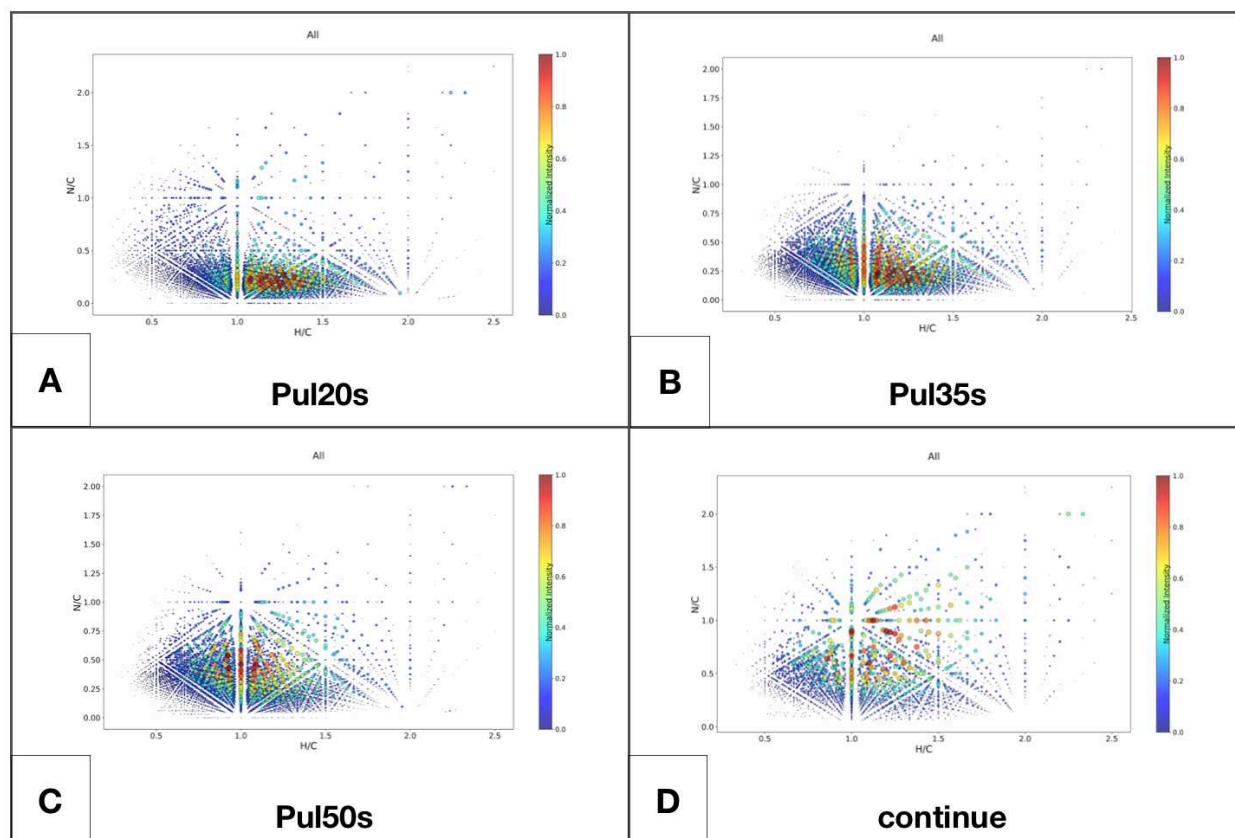
Pour mieux comprendre l'évolution chimique des aérosols, les diagrammes de Van Krevelen permettent de représenter la complexité moléculaire des analogues d'aérosols de Titan (Pernot et al., 2010 ; Imanaka et Smith, 2010 ; Gautier et al., 2014 ; Maillard et al., 2018). À partir des formules moléculaires, les rapports N/C sont représentés en fonction du rapport H/C sur la figure 21.

Pour les productions Pul20s et Pul35s (figures 21.A et 21.B respectivement), la distribution majoritaire des molécules présente un rapport N/C inférieur à 0,5 non pondéré au rapport H/C compris entre 1 et 1,5, indiquant que les composés solides sont plutôt insaturés (linéaire ou ramifié) et enrichies en carbone. Cependant en augmentant le temps de la décharge entre ces deux productions (Pul20s et Pul35s), la distribution des molécules évolue avec un rapport N/C



augmentant entre des valeurs situées entre 0,25 et 0,5, ainsi qu'un rapport H/C migrant majoritairement autour de 1.

À une durée de 50 secondes (figure 21.C), les molécules présentent un enrichissement en azote avec un rapport N/C se fixant autour de 0,5, ainsi qu'une baisse d'hydrogène marquée par un rapport H/C se fixant autour de 1. Cette transition s'exprime certainement avec une plus grande quantité d'insaturations au sein des composés solides. Les aérosols avec la plus longue durée de croissance (figure 21.D) continuent à s'enrichir en azote avec des espèces distribuées autour d'un rapport N/C de 1 pondéré à celui de H/C restant équivalent à 1 (sans perte d'hydrogène supplémentaire).



**Figure 21** - Diagrammes de Van Krevelen représentant les rapports N/C en fonction du rapport H/C déterminés à partir des formules moléculaires attribuées aux composés détectés au sein des productions d'aérosols analogues de Titan réalisées à l'aide de la condition expérimentale n°1. **(A)** : Production Pul20s (durée de la décharge limitée à 20 secondes). **(B)** : Production Pul35s (durée de la décharge limitée à 35 secondes). **(C)** : Production Pul50s (durée de la décharge limitée à 50 secondes). **(D)** : Production Continue (décharge en continue).

Certains analogues de Titan produits par Gautier et al. (2014) présentent de faibles rapports N/C ( $< 0,5$ ), qui ont été mis en relation avec une augmentation de la teneur en hydrocarbures non saturés observée par résonance magnétique nucléaire par Derenne et al. (2012), et corrélant avec une participation active d'hydrocarbures présents en abondance en phase gazeuse (Carrasco et al., 2012). De plus, spécifiquement, pour des analogues formés par un processus de co-polymérisation de gaz neutres piégés cryogéniquement, Gautier et al. (2014) ont observé que leurs rapports N/C sont plus faibles que pour des aérosols analogues formés au sein du plasma de l'expérience PAMPRE.

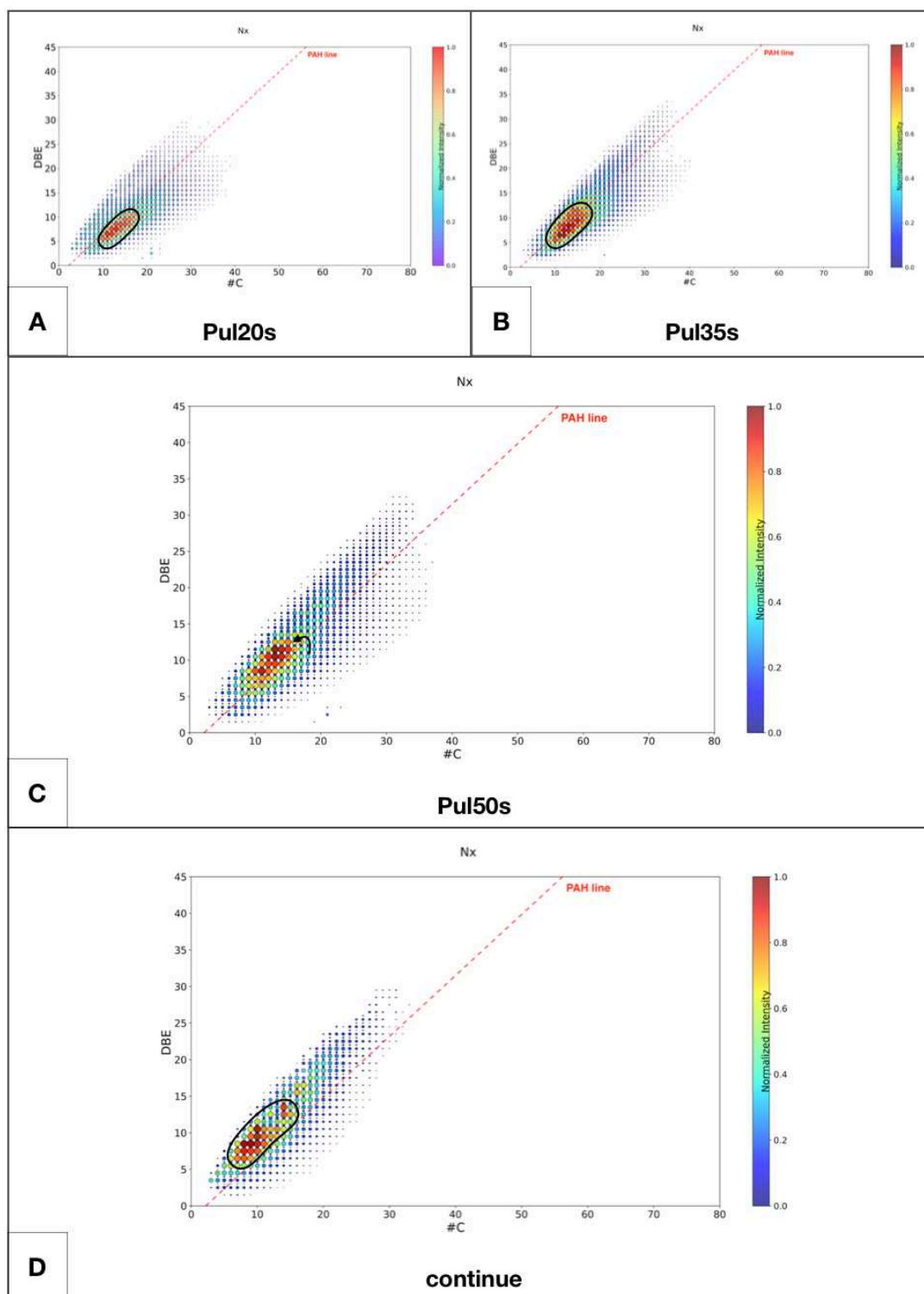
En effet, pour des aérosols analogues produits au sein du plasma réactif de PAMPRE, ceux-ci présentent un enrichissement en azote, avec des composés solides possédant des rapports  $m/z$  élevés (environ 400 - 450) et convergeant vers des rapports N/C de 0,5, voir pouvant s'étendre jusqu'à 1 avec une diminution des abondances de ces  $m/z$  élevés. Il a été montré que cette incorporation d'azote efficace au sein des solides est favorisée grâce à la chimie ionique (Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; Carrasco et al., 2012 ; Gautier et al., 2014).

Ces observations coïncident avec celles de nos productions d'analogues possédant un stade de croissance différent. Les monomères des productions Pul20s et Pul35s mettent en avant le rôle des hydrocarbures neutres au sein de mécanismes de formation de nos solides organiques, se réalisant peut être par un processus de co-polymérisation impliquant également des espèces azotées. Les aérosols provenant des productions Pul50s, Pul75s, Pul100s, Pul145s ont des caractéristiques chimiques qui ont l'air de témoigner d'étapes de croissance supplémentaires faisant intervenir plutôt la chimie ionique, où à partir de 50 secondes une deuxième distribution de molécules apparaît autour de  $m/z$  400 et un certain enrichissement en azote est observé avec un rapport N/C se stabilisant entre 0,5 - 0,75 à 145 secondes.

La production Continue quant-à-elle présente une incorporation d'azote supplémentaire avec un rapport N/C se fixant à environ 1, discernant peut être certainement un autre mécanisme chimique qui se met en place lorsque la chimie gazeuse est devenue stable au sein du plasma (après environ 145s). En effet, il a été montré que le rapport N/C est très sensible aux conditions expérimentales où les processus chimiques dominants se différencient. Comme montré par Imanaka et Smith (2010), leurs analogues de Titan produits par irradiation à l'aide de photons dans la gamme spectrale de l'extrême ultra-violet (EUV) présentent des rapports N/C et H/C également pondérés à 1. Ils y suspectent que HCN est impliqué comme précurseur gazeux important lors de la croissance chimique de ces solides, mais cependant qu'il intervient par l'intermédiaire d'un mélange covalent ou polymétrique de HCN et -CN ou -H ou -NHx ou -CHx, comme montré également par Gautier et al. (2014). Au cours de nos expériences, le HCN pourrait être également un bon candidat pour participer aux processus de croissance des monomères solides les plus évolués (production Continue), où nous avons observé qu'une quantité de HCN assez importante est consommée avant que les concentrations des gaz se stabilisent au sein du plasma (tableau 6).

Entre 20 et 50s, nos aérosols analogues présentent également une perte d'hydrogène avec un rapport H/C migrant et se fixant à environ 1, dévoilant un processus se réalisant au cours de l'incorporation d'azote au sein des constituants solides. Un changement de la structure moléculaire des constituants solides (aromaticité des molécules) par le biais de réactions catalytiques à la surface des aérosol pourrait expliquer cette perte d'hydrogène (Yung et al., 1984 ; Courtin et al., 1991 ; Bakes et al., 2003 ; Imanaka et al., 2004).

Pour mieux comprendre l'arrangement des atomes au sein des constituants solides lors de l'incorporation d'azote observée, le nombre d'insaturations au sein des composés détectés est représenté par le calcul du DBE (Double bond equivalent) en fonction du nombre de carbone C, sur les cartographies de la figure 22. Sur ces cartographies, la ligne des hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) est ajoutée en rouge, représentant la famille la moins saturée d'espèces contenant uniquement du carbone et de l'hydrogène (Cho et al., 2011).



**Figure 22** - Cartographies Double bond equivalent (DBE) en fonction du nombre d'atome C déterminées à partir des formules moléculaires attribués aux composés détectés au sein des différentes productions d'aérosols analogues de Titan réalisées à l'aide de la condition expérimentale n°1. **(A)** : Production Pul20s (durée de la décharge limitée à 20 secondes). **(B)** : Production Pul35s (durée de la décharge limitée à 35 secondes). **(C)** : Production Pul50s (durée de la décharge limitée à 50 secondes). **(D)** : Production continue (décharge en continue).

Pour la première génération de monomères (Pul20s, figure 22.A), la distribution majoritaire des composés détectés possède un nombre d'insaturation en fonction du nombre de C se situant

en dessous de la ligne des PAH, dévoilant la présence de composés à majorité aliphatique (processus de ramification au sein du constituant solide).

Comme montré par Carrasco et al. (2012), l'hydrogène atomique est abondant au sein de la phase gazeuse simulant la chimie atmosphérique de Titan, à l'aide du réacteur à plasma poudreux PAMPRE. Ils ont démontré un effet inhibiteur de l'hydrogène atomique dû à une fixation efficace de celui-ci à la surface des solides organiques, et allant au détriment de la croissance et de la production des solides. Sekine et al. (2008.a ; 2008.b) ont montré que la libération d'hydrogène atomique au cours de la dissociation du CH<sub>4</sub> gazeux peut entraîner des collisions avec la surface des aérosols solides en formation et en croissance au sein du plasma, menant à une hydrogénation plus rapide que l'abstraction d'hydrogène réalisé par des réactions hétérogènes. Pour nos aérosols analogues Pul20s, un processus d'hydrogénation de surface a l'air de participer à maintenir le nombre d'insaturations des composés solides azotés, en favorisant un arrangement linéaire ou ramifié de ceux-ci et un enrichissement en carbone avec le rapport H/C le plus élevé observé (< 1,5). La production de solides n'a pas l'air impacté mais la croissance est assez limitée par rapport à d'autres monomères observés (figures 15.C et 15.A respectivement).

En augmentant le temps de la décharge, la distribution des molécules possède un nombre d'insaturations augmentant avec une diminution du nombre présent d'atomes de carbone (Pul35s, figure 10.B), jusqu'à dépasser la ligne des PAH (Pul50s, figure 10.C). Au cours de cette période, l'augmentation des DBE peut être due à l'incorporation d'azote observé au préalable dans les composés, ainsi qu'à la perte d'hydrogène qui débiterait également au sein des monomères de la production Pul35s. Cette perte d'hydrogène initierait un phénomène de cyclisation des constituants solides jusqu'à devenir aromatique.

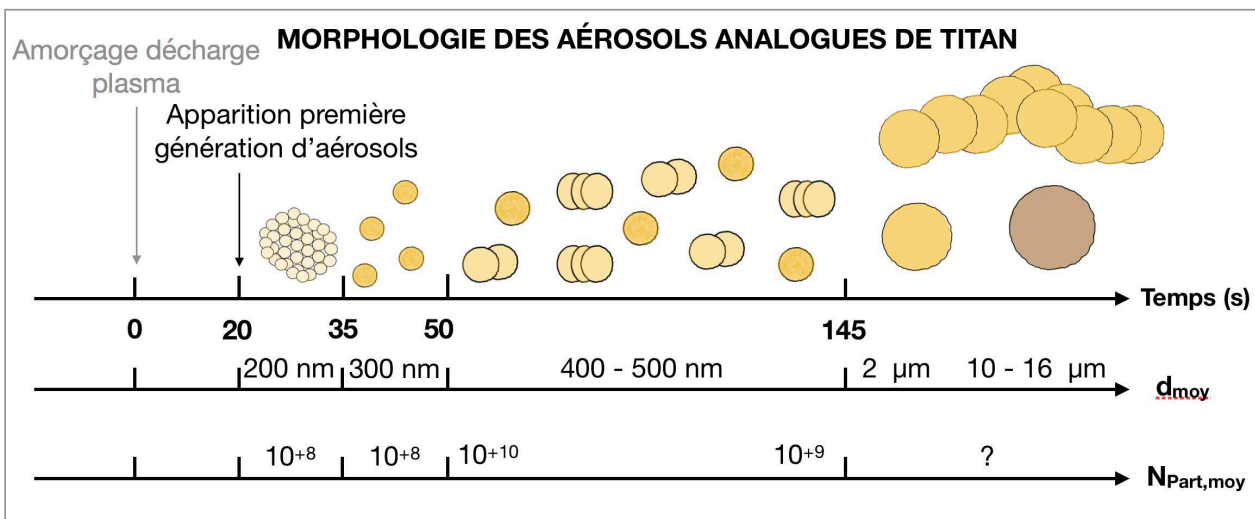
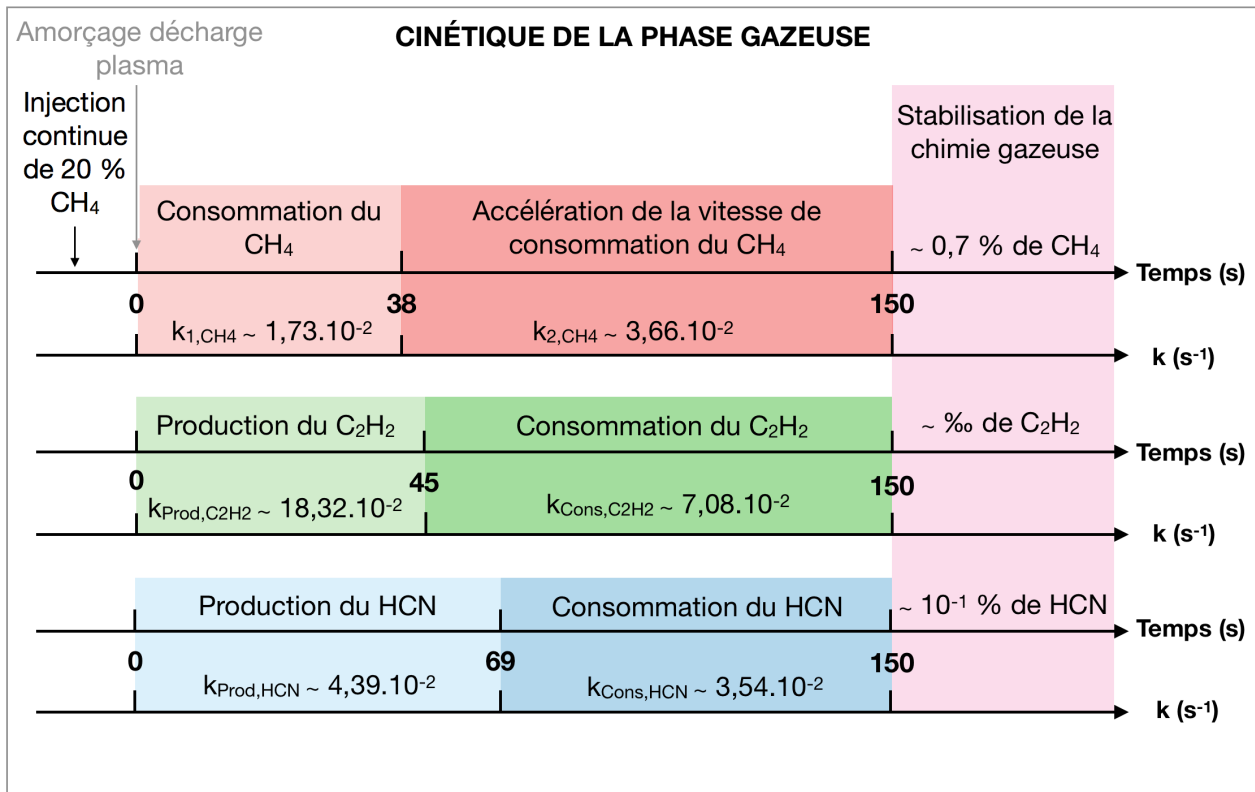
Cette évolution chimique se réalise après un enrichissement important de HCN au sein de la phase gazeuse (figure 9), dont la présence pourrait favoriser l'incorporation d'azote dans les monomères, et former des composés aromatiques polycycliques contenant de l'azote d'après Imanaka et al. (2004). De plus, la chimie ionique au sein de nos expériences est suspectée d'intervenir de façon plus dominante au cours de ces étapes de croissance. Imanaka et al. (2004) ont montré que les collisions avec des électrons et des ions/radicaux à la surface d'analogues de Titan au sein d'un plasma froid peuvent rompre les liaisons C-H aliphatiques, en éliminant l'hydrogène de la surface des solides et en formant des anneaux aromatiques stables au sein des solides.

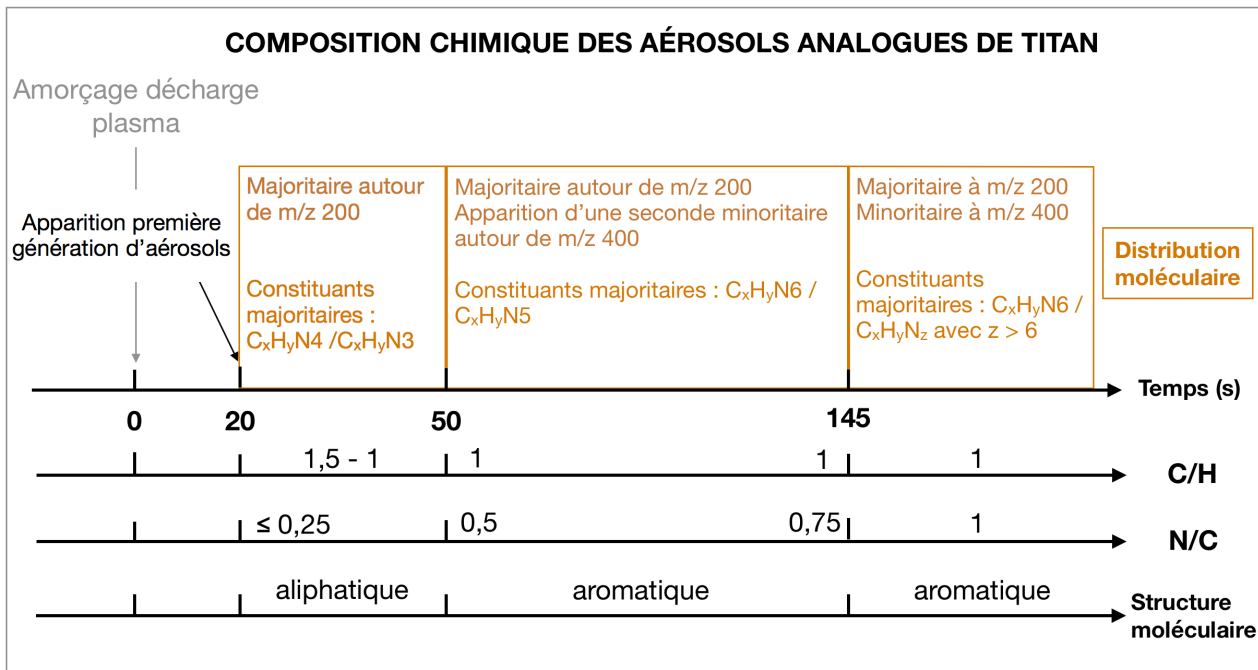
Pour la production Continue (figure 10.D), la valeur du DBE se stabilise autour de 8-9 avec en moyenne 10 atomes de C présents ou moins (distribution au dessus de la ligne des PAH). Ces aérosols avec le temps de croissance le plus long montrent un enrichissement en azote supplémentaire se réalisant au sein des composés aromatiques. Comme montré par Imanaka et al. (2004), le HCN peut également s'introduire dans des réseaux d'anneaux aromatiques de carbone situés au sein d'analogues de Titan produits par plasma froid.

## **VII - CONCLUSION**

Pour conclure, à l'aide du réacteur à plasma poudreux PAMPRE, nous avons séquencé temporellement et identifié différentes étapes de formation et de croissance d'aérosols analogues à ceux présents dans l'atmosphère de Titan. Une condition expérimentale particulière a été fixée pour réaliser plusieurs productions d'aérosols analogues, en variant la durée de croissance atteinte par les aérosols. Des analyses morphologiques (par MEB) et chimiques (par FTICR) des aérosols analogues ont permis d'observer une évolution temporelle de ces propriétés au sein de notre simulation expérimentale. L'évolution observée sur les aérosols organiques montre des corrélations avec la cinétique de certains produits présents dans la phase gazeuse, distinguant leur participation à différents mécanismes dans la production/formation et croissance des solides.

Le schéma présenté sur la figure 23 combine les différentes observations expérimentales réalisées au cours de nos expériences simulant la chimie organique atmosphérique du satellite Titan.





**Figure 23** - Schéma récapitulant les évolutions temporelles microphysiques et chimiques observées sur des aérosols analogues de Titan, ainsi que l'évolution cinétique des produits gazeux neutres se réalisant en parallèle au sein du réacteur à plasma poudreux PAMPRE.

Vingt secondes après l'amorçage de la décharge plasma, la première génération d'aérosols solides apparaît, possédant la gamme de diamètres mesurés la plus faible (avec un  $d_{moy} \sim 200$  nm). Dès leurs formations, ceux-ci ont une composition chimique, où les composés détectés possèdent majoritairement au moins un atome d'azote et représentés par différentes classes d'hétéroatomes  $C_xH_yN_z$ , dont les plus dominantes sont composées de 3 ou 4 atomes d'azote (dit N3 ou N4 respectivement). La composition chimique de la première génération est également la plus enrichie en carbone (H/C  $\sim 1,5$ ) par rapport aux aérosols avec une durée de croissance plus longue (durée de décharge  $> 20$ s), avec la particularité d'être constituée de composés avec une structure aliphatique (ramifiée).

En augmentant la durée de la décharge jusqu'à 50 secondes, la production des solides augmente avec un nombre moyen calculé d'aérosols présents au sein du plasma ( $N_{Part,moy}$ ) s'élevant de quasiment deux ordres de grandeur. En parallèle, les monomères produits avec une durée de croissance supérieure à 20 s, présentent une croissance induisant des modifications de la morphologie et la composition chimique initialement observées sur la première génération de monomères. La morphologie générale sphérique observée sur les monomères évolués jusqu'à 50s augmente en volume avec un diamètre moyen doublant ( $d_{moy} \sim 400$  nm). Quant-à-leurs compositions chimiques, une incorporation d'azote est observée avec des composés contenant 5 ou 6 atomes (N5 et N6) qui deviennent dominants, ainsi qu'une perte d'hydrogène (migration du rapport H/C vers 1) se réalisant en parallèle, induisant une augmentation du nombre d'insaturations des composés solides.

Comme observé par Alcouffe et al. (2008) et Wattieaux et al. (2015), l'apparition des aérosols solides se réalise avant que la phase gazeuse se stabilise au sein du plasma (concentrations des espèces gazeuses). D'après nos observations, la formation de la première génération d'aérosols suivie d'une première étape de croissance se corrélient temporellement avec la cinétique plutôt des hydrocarbures gazeux, où leur présence qui est de plus en plus abondante jusqu'à environ 50s a l'air de favoriser les processus de productions des solides. De

plus, au cours de cette même période temporelle, les constantes de vitesse de réactions expérimentales  $k_{\text{Prod}}$  calculées sont plus beaucoup élevées pour les hydrocarbures gazeux que les espèces azotées, témoignant certainement d'une implication dominante des hydrocarbures dans les mécanismes initiaux de formation des solides.

Les voies chimiques menant à la formation des aérosols analogues de Titan produits à l'aide de la condition expérimentale n°1, ont été attribuées à un processus de co-polymérisation impliquant des produits gazeux neutres produisant des composés avec un caractère aliphatique. L'arrangement chimique des composés solides dévoile la possibilité d'une participation d'hydrocarbures insaturés comme  $\text{C}_2\text{H}_2$  ou saturés comme  $\text{C}_2\text{H}_6$ , ou bien même des radicaux provenant de la dissociation de ces produits gazeux, comme suspecté par Gautier et al. (2014). Les hydrocarbures n'interviennent pas seuls, des espèces gazeuses azotées tels que le nitrile  $\text{HC}_3\text{N}$  ou autres doivent participer pour expliquer la signature azotée déjà présente dans la première génération d'aérosols. Le caractère aliphatique des molécules composant les aérosols au début de leur formation est cohérent également avec le fait que l'hydrogène atomique abondamment libéré par la dissociation du  $\text{CH}_4$  participe à un processus d'hydrogénation à la surface des aérosols solides.

À la suite, la croissance solide observée jusqu'à 50s a l'air contrôlé plutôt par des processus chimiques, où la croissance sphérique en volume des monomères est plus restreinte, par rapport à des monomères produits avec une durée de croissance plus longue. Cependant, nous avons observé qu'il est possible dans ces conditions de former des monomères sphériques avec une taille micrométrique (sans modification de la composition chimique des monomères). Comme montré par Lavvas et al. (2011), la formation de ces monomères micrométriques peut résulter d'une croissance contrôlée par des processus microphysiques tels que l'agrégation/coagulation amenant à coaguler un grand nombre de monomères solides entre eux (peut être une centaine), qui seraient issus de la première génération.

De 50 jusqu'à 145 secondes, de nouveaux mécanismes de croissance sont observés, entraînant de nouvelles modifications des propriétés des monomères produits. La composition chimique des solides continue à évoluer. À environ 50s, la baisse d'hydrogène s'est stabilisée avec des composants présentant un rapport H/C fixé autour de 1. Par rapport aux premières générations de monomères, l'enrichissement en azote a continué avec un rapport N/C doublant à 0,5, et où les composés majoritaires contiennent 6 atomes d'azote. Cette augmentation du nombre d'insaturations s'associe également avec un changement de la structure des composés majoritaires devenant aromatiques. À la suite jusqu'à 145s, l'incorporation d'azote continue lentement à se réaliser au sein des composés aromatiques. La morphologie des monomères présente un volume sphérique augmentant lentement, avec un diamètre moyen retenue  $d_{\text{moy}}$  stagnant autour de 400 - 500 nm.

À partir d'une durée d'environ 40s, une accélération dans la cinétique de consommation du  $\text{CH}_4$  gazeux est observée dans nos expériences, et induit une production d'ions plus abondante d'après Wattieaux et al. (2015). Comme montré par Carrasco et al. (2012) et Gautier et al. (2014), l'incorporation d'azote au sein des solides organiques est favorisée par des processus de chimie ionique, et pourraient expliquer celle que nous observons sur les aérosols qui ont continué leur croissance après cette accélération de la dissociation du  $\text{CH}_4$ .

L'évolution des composants solides vers des structures aromatiques peut également témoigner de la participation de la chimie ionique à la surface des aérosols en croissance, qui peut rompre les liaisons C-H aliphatiques comme montré Imanaka et al. (2004). De plus, cette évolution de la structure des constituants solides peut affecter l'état de charge des aérosols (par des processus d'éjection photoélectrique UV), et influencer la distribution en taille des monomères, ainsi que des processus de coagulation de solides comme montré par Bakes et al. (2002) et Imanaka et al. (2004).

En effet, la coagulation microphysique de monomères sphériques est observée, où les participants possèdent un diamètre similaire et de minimum 400 nm. Nous remarquons qu'entre



50 et 145 s, ce processus de coagulation se réalise de préférence en combinant peu de monomères, et mène à reformer un nouveau monomère sphérique avec un volume plus important. Ce phénomène de coagulation peut être favorisé par un nombre moyen de monomères présents  $N_{\text{Part,moy}}$ , atteignant et stagnant autour du maximum calculé ( $10^{+10}$ ), au cours de cette période temporelle. Comme montré par Lavvas et al. (2011), la densité de monomères peut influencer la probabilité de collision entre solides en augmentant le taux de coagulation, mais également la densité de précurseurs gazeux présents peut influencer la coagulation.

En effet, au cours du processus de coagulation, une chimie de croissance à la surface des monomères solides par interaction avec certains produits gazeux peut se mettre en place en parallèle. Cette chimie de surface implique une certaine perte des gaz participant, et peut permettre d'amener la coagulation des monomères solides à reformer à nouveau une particule solide sphérique par un lissage de la surface des agrégats (Lavvas et al., 2011).

Lavvas et al. (2011) considèrent l'implication de radicaux gazeux tels que  $C_2H$ ,  $CN$  et  $HCCC$  dans cette chimie de surface, où leur formation peut être liée à la présence de molécules neutres telles que  $C_2H_2$  et  $HCN$ . Au sein de nos expériences, avant 50s, les produits gazeux neutres présentent une cinétique caractérisant une augmentation de leurs quantités, tout en participant en parallèle aux processus chimiques de formation des solides. Lorsque les abondances des produits gazeux ont l'air d'atteindre un plateau (valeur maximale), le processus de coagulation de monomères évolués apparaît (à partir de 50s). À la suite (entre 45 et 70s), la cinétique des produits gazeux présente une transition, où ceux-ci débute une sous-phase caractérisant une consommation nette. Cette transition cinétique a pu être influencée par une participation supplémentaire des produits gazeux à des réactions chimiques de surface avec les monomères présents, témoignant ainsi de la mise en place de processus de croissance microphysiques combinés à des processus chimiques de surface.

Après 145 secondes et jusqu'à une durée inconnue, la croissance sphérique en volume des monomères augmente fortement jusqu'à atteindre des diamètres de l'ordre de la dizaine de micromètres. De nouvelles structures d'agrégats contenant une dizaine de monomères avec un diamètre équivalent à  $2 \mu m$  apparaissent également. De plus, les monomères compris dans ces agrégats plus imposants présentent également des processus de coagulation amenant une croissance en volume supplémentaire aux monomères. Au niveau de la composition chimique des solides, les constituants continuent à s'enrichir en azote avec un rapport  $N/C$  migrant vers 1, et où dans les composés aromatiques contenant  $N_9$  ou  $N_{10}$  par exemple deviennent parmi les classes majoritaires. En parallèle, nous pensons que le nombre moyen de monomères présents au sein du plasma tend certainement à diminuer, témoignant peut être de l'implication dominante de processus microphysiques de croissance d'aérosols solides (coagulation) qui favorisent la formation de grandes structures à l'encontre de la densité de monomères, comme montré par Lavvas et al. (2011).

Au cours de cette dernière étape de croissance des aérosols analogues de Titan, les concentrations des espèces gazeuses deviennent constantes et stables à partir d'environ 150s, où au préalable des quantités importantes ont été consommées de produits tels que  $HCN$  et  $C_2H_2$  (environ 75 - 90 %). Comme décrit par Imanaka et al. (2004), des processus chimiques caractérisant une incorporation d'azote au sein de cycles aromatiques peuvent impliquer le  $HCN$  à l'aide de réactions hétérogènes d'adsorption à la surface des solides organiques. Des interactions hétérogènes se réalisant entre les espèces gazeuses neutres et les monomères pourraient corrélérer avec les différentes observations cinétiques des gaz et de la microphysique des aérosols observées, donnant aux aérosols solides le rôle de puits potentiel de gaz neutres au sein du plasma de l'expérience PAMPRE.

La cinétique du  $HCN$  gazeux observée au cours de nos expériences, nous fait suspecter que la surface des aérosols en croissance pourrait servir de sites d'adsorption de gaz, mais également pour d'autres produits neutres ( $C_2H_2$ ,  $C_2H_6$ ,  $HC_3N$ ,  $C_2H_3N$  ou  $C_2N_2$ ). Les solides organiques joueraient un rôle de puits de consommation de gaz neutre au sein du plasma par des

processus hétérogènes tels que l'adsorption mais aussi des réactions chimiques, de la désorption ainsi que de l'absorption. Ces processus hétérogènes de surface pourraient également affecter les mécanismes microphysiques de croissance observés sur nos analogues, en participant à une chimie de surface des monomères solides.

Les constantes de réaction de vitesse expérimentales  $k$  déterminées pour différents gaz neutres ne sont pas directement extrapolables à des cas d'études naturels tels que l'atmosphère de Titan. Pour cela, des coefficients appelés de collage  $\gamma$  (ou autrement nommé « uptake coefficient ») sont plus appropriés pour décrire la cinétique des processus hétérogènes entre les produits gazeux neutres observés et les aérosols organiques.

Comme décrit par IUPAC (Subcommittee for Gas Kinetic Data Evaluation), la relation (8) est très répandue/utilisée pour décrire le coefficient  $\gamma$  en tant que la probabilité nette qu'une molécule gazeuse  $X$  subissant une collision cinétique avec une surface solide soit effectivement absorbée à la surface. Cette approche relie les processus à l'interface et au-delà à une perte apparente du premier ordre de  $X$  à partir de la phase gazeuse.

$$\frac{d[X]_g}{dt} = -k_{\text{exp}}[X]_g = -\gamma \frac{\bar{c}}{4} [SS]_g [X]_g \quad (8)$$

où  $[X]_g$  correspond à la concentration de l'espèce neutre  $X$  dans la phase gazeuse (molécule.m<sup>-3</sup>).  $[SS]_g$  est la surface spécifique représentée par la phase solide (m<sup>-1</sup>). Dans notre cas,  $[SS]_g$  correspond à la surface géométrique mesurée d'un monomère sphérique (m<sup>2</sup>) multipliée par le nombre moyen calculé d'aérosols présents ( $N_{\text{Part,moy}}$ ), et rapportée au volume de la phase gazeuse (volume total en m<sup>3</sup> de la cage confinant le plasma).  $\bar{c}$  est la vitesse thermique moyenne de l'espèce gazeuse  $X$  (m.s<sup>-1</sup>). Dans notre cas, le  $k_{\text{exp}}$  correspond au  $k_{\text{Cons}}$  moyen (s<sup>-1</sup>) calculé à partir de la sous-phase cinétique caractérisant la consommation des produits gazeux (tableau 7).

Pour les productions d'aérosols analogues nommées Pul75s, Pul100s et Pul145s, le tableau 12 récapitule les coefficients de collage expérimentaux  $\gamma$  calculés pour les différentes espèces gazeuses neutres analysées au cours de la condition expérimentale n°1. Nous notons qu'en ne prenant en compte que la surface géométrique des particules dans la détermination de la surface spécifique  $[SS]_g$ , les valeurs calculées de  $\gamma$  correspondent à une limite supérieure, d'après IUPAC.

Avec cette étude, j'ai effectué les premières déterminations expérimentales de coefficients de collage de molécules gazeuses neutres, ici C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, HCN, C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N, HC<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> sur des aérosols analogues de Titan, mimant les interactions gaz-particules dans une atmosphère planétaire. Les coefficients de collage déterminés sont tous de l'ordre de 10<sup>-4</sup> - 10<sup>-5</sup>, et diminuent sensiblement avec l'augmentation de la surface des solides. La présence ou non d'azote dans la molécule gazeuse ne semble pas être un critère déterminant sur l'efficacité du collage.

Dans le modèle d'interaction de la formation et croissance des aérosols de Titan réalisé par Lavvas et al. (2011), plusieurs étapes ont été caractérisées en prenant en compte l'efficacité de collage de radicaux comme C<sub>2</sub>H, CN et HCCN sur la surface des aérosols lors de leur croissance, ou bien dans les réactions chimiques impliquant le C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pour produire des PAH plus importants. Pour ces 3 radicaux plus réactifs que des espèces neutres, la valeur de leur efficacité de collage a été fixée à 1, correspondant à la valeur maximale qui peut être attribuée à  $\gamma$ .

**Tableau 12** - Coefficients de collage  $\gamma$  expérimentaux déterminés entre des aérosols analogues et différentes espèces gazeuses neutres, réalisés à l'aide de l'expérience Pampre (conditions expérimentales n°1 ; tableau 2).  $\gamma$  est calculé à partir de la relation (8), et des caractéristiques physiques déterminées expérimentalement ( $k_{\text{Cons}}$  du tableau 5 ; diamètres moyens du tableau 9 ;  $N_{\text{Part,moy}}$  de la figure 15.C). Les incertitudes sur  $[\text{SS}]_g$  sont données par une somme quadratique, prenant en compte l'incertitude moyenne déterminée sur la valeur du diamètre moyen retenue pour les monomères et l'incertitude déterminée sur le nombre calculé moyen de monomères présents  $N_{\text{Part,moy}}$ . Les incertitudes sur  $\gamma$  sont données par la somme des incertitudes obtenues pour  $[\text{SS}]_g$  et  $k_{\text{Cons}}$ .

Régime cinétique gazeux	Consommation		
Production d'aérosols	Pul75s	Pul100s	Pul145s
Diamètres moyens des aérosols (nm)	430 ± 16	399 ± 12	429 ± 18
Nombre moyen d'aérosols présents $N_{\text{Part,moy}}$	(5,5 ± 3,4).10 <sup>+8</sup>	(2,3 ± 1,7).10 <sup>+9</sup>	(5,2 ± 1,9).10 <sup>+9</sup>
Surface spécifique $[\text{SS}]_g$ (cm <sup>-1</sup> )	(1,41 ± 0,50).10 <sup>-2</sup>	(3,82 ± 1,35).10 <sup>-2</sup>	(7,71 ± 2,72).10 <sup>-2</sup>
Espèces gazeuses neutres	$\gamma$		
<b>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></b>	(4,1 ± 1,6).10 <sup>-4</sup>	(1,5 ± 0,6).10 <sup>-4</sup>	(7,4 ± 2,9).10 <sup>-5</sup>
<b>HCN</b>	(2,1 ± 0,9).10 <sup>-4</sup>	(7,6 ± 3,4).10 <sup>-5</sup>	(7,8 ± 1,7).10 <sup>-5</sup>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>6</sub></b>	(3,9 ± 1,6).10 <sup>-4</sup>	(1,5 ± 0,6).10 <sup>-4</sup>	(7,2 ± 2,9).10 <sup>-5</sup>
<b>C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N</b>	(3,0 ± 1,2).10 <sup>-4</sup>	(1,1 ± 0,5).10 <sup>-4</sup>	(5,4 ± 2,2).10 <sup>-5</sup>
<b>HC<sub>3</sub>N</b>	(4,5 ± 1,8).10 <sup>-4</sup>	(1,7 ± 0,7).10 <sup>-4</sup>	(8,3 ± 3,3).10 <sup>-5</sup>
<b>C<sub>2</sub>N<sub>2</sub></b>	(3,6 ± 2,0).10 <sup>-4</sup>	(1,3 ± 0,8).10 <sup>-4</sup>	(6,5 ± 3,7).10 <sup>-5</sup>

Ces coefficients de collage ont l'air indépendants de la concentration et de la taille des grains, ou encore de la vitesse du gaz environnant. Ils traduisent des propriétés intrinsèques à l'interaction gaz-particules et peuvent donc être utilisés pour extrapoler le processus dans d'autres conditions. Je pense en premier chef à l'interaction des particules dans l'atmosphère de Titan. Mais ces premières déterminations expérimentales présentent également un intérêt pour des aérosols organiques immergés dans d'autres atmosphères, tels que les aérosols de l'atmosphère de Jupiter. Cette réflexion a donné lieu à une collaboration avec des équipes scientifiques observant l'atmosphère de Jupiter avec ALMA, conduisant à un article paru en 2023 : « *Evidence for auroral influence on Jupiter's nitrogen and oxygen chemistry revealed by ALMA* » Cavalié T., Rezac L., Moreno R., Lellouch E., Fouchet T., Benmahi B., Greathouse T., Sinclair J., Hue V., Hartogh P., Dobrijevic M., N. Carrasco and Z. Perrin. *Nature Astronomy*, 2023, 06 July, <10.1038/s41550-023-02016-7>

Ces coefficients  $\gamma$  expérimentaux sont obtenus à partir des taux de pertes d'espèces gazeuse calculés et des taux de collision calculés avec seulement la surface géométrique des particules solides, en ne prenant pas en compte l'implication de d'autres mécanismes hétérogènes se déroulant en parallèle. En effet, une description correcte des interactions hétérogène d'un gaz (à l'état de trace) avec une surface solide doit prendre en compte généralement le transport de l'espèce gazeuse à la surface (appelé le phénomène de diffusion gazeuse), suivi par plusieurs processus concurrentiels se réalisant à la surface et dans la masse du solide tels que la désorption à la surface du solide vers la phase gazeuse ; des réactions chimiques à la surface, ainsi que la diffusion et des réactions chimiques dans la masse des aérosols (Cronwel et al., 2010). Ces processus pouvant aller à l'encontre de l'absorption du gaz par le solide, peuvent influencer les valeurs calculées de  $\gamma$  par l'application de corrections caractérisant ces interactions hétérogènes, et donner une limite inférieure des valeurs de  $\gamma$ .

Pour aller plus loin dans l'interprétation de mes résultats, et à partir de mes données expérimentales, l'annexe 2 présente une première démarche pour décrire les interactions hétérogènes possibles entre les gaz neutres et les aérosols analogues de Titan, et les contraindre dans le calcul de  $\gamma$ . Dans la partie de la conclusion générale, nous proposons d'introduire les résultats expérimentaux présentés dans ce chapitre dans le contexte général du satellite Titan.

## CHAPITRE 2 : PROPRIÉTÉS OPTIQUES DES AÉROSOLS DE TITAN

Après m'être intéressée à l'évolution microphysique et chimique d'aérosols analogues de Titan ainsi que les mécanismes de formation et de croissance associés, le chapitre 2 présentera une étude sur la détermination expérimentale d'une autre propriété physique importante des aérosols de Titan, qui sont les propriétés optiques comprenant l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ , dont la connaissance permet de contraindre l'influence des aérosols dans les processus atmosphériques et climatiques. En effet, de nombreuses observations réalisées au cours des missions spatiales ont montré la contribution des aérosols dans le transfert de l'énergie solaire et thermique au sein des différentes enveloppes (atmosphère et surface) du satellite glacé, impliquant leur participation à des processus à grande échelle.

À l'heure actuelle, les valeurs des propriétés optiques des aérosols de Titan sont récupérées à partir d'observations par des modèles de transfert radiatif (Vinatier et al., 2010 ; Rannou et al., 2022), ou calculées à partir de signatures spectrales mesurées sur des analogues produits en laboratoires (Khare et al., 1989 ; Imanaka et al., 2012 ; Gautier et al., 2012). Les connaissances actuelles sur la détermination expérimentale de  $n$  et  $k$  dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen sont récapitulées dans la suite.

### I - INTRODUCTION

Khare et al. (1984) ont effectué les premières mesures de l'indice de réfraction sur des analogues de Titan. Leurs données couvrant une large gamme spectrale sont continuellement utilisées pour la modélisation atmosphérique et la correction de la brume dans les observations de télédétection. Au cours des dernières décennies, la base de données des constantes optiques des analogues de Titan s'est enrichie. Les données expérimentales sont généralement cohérentes avec les propriétés optiques retrouvées des brumes de Titan, y compris l'extinction et la contribution à l'albédo de la lune de Saturne dans la gamme optique (Khare et al. 1984 ; Rannou et al. 2010 ; He et al. 2022 ; Ramirez et al. 2002). Les comparaisons des modes de vibration dans l'infrarouge moyen (MIR) suggèrent toutefois une différence de composition entre les analogues de la brume et les aérosols de Titan (Gautier et al. 2012 ; Brassé et al. 2015 ; Rannou et al. 2010). Des différences sont attendues car la distribution d'énergie de la source de plasma expérimentale n'est pas un équivalent exact de l'énergie solaire reçue par Titan (Szopa et al. 2006). Le surplus d'électrons énergétiques favorisant la dissociation du diazote pourrait expliquer un enrichissement en azote dans les analogues de la brume de laboratoire par rapport aux aérosols de Titan (Rannou et al. 2010). La pression du gaz au cours des productions expérimentales d'analogues semble affecter l'extinction absolue des analogues de la brume, ce résultat pourrait toutefois être une conséquence des variations de la distribution d'énergie dans la décharge du plasma causées par le changement de pression (Sciamma-O'Brien et al. 2012 ; Imanaka et al. 2012). Il a été montré que les abondances relatives en  $\text{CH}_4$  et  $\text{N}_2$  affectent l'extinction absolue et relative entre les différents modes d'étirement MIR, suggérant ainsi des variations dans la composition chimique non liée à des biais expérimentaux (Gautier et al. 2012 ; Majoub et al. 2012). Comme tous ces facteurs expliquent les divergences observées entre les différents indices déduits jusqu'à aujourd'hui, des estimations supplémentaires sont nécessaires pour mieux contraindre les futurs modèles de transfert radiatif.

Dans ce chapitre, je propose de nouvelles valeurs des indices de réfraction  $n$  et d'extinction  $k$  d'analogues d'aérosols de Titan dans la gamme spectrale du moyen infrarouge (2 -12  $\mu\text{m}$ ), en complément à celles déterminées par des études antérieures (Khare et al., 1989 ; Imanaka et al., 2012). D'autre part, l'indice de réfraction des analogues de la brume est généralement mesuré sur des films organiques minces imitant la composition des aérosols de Titan. À ma connaissance, les mesures d'indice de réfraction sur des pastilles pressées

d'analogues sous forme de poudres n'ont été tentées que par Khare et al. (1984). Ces derniers ont cependant constaté que la diffusion était importante et n'ont pas pu obtenir d'estimations fiables. Dans cette étude, j'ai également abordé cette difficulté et réalisé des mesures d'indices à la fois sur des films et sur des poudres.

Les analogues ont été produits à l'aide du réacteur à plasma poudreux PAMPRE simulant la chimie atmosphérique de Titan, jusqu'à la formation de solides organiques. Pour l'analyse optique, les échantillons se présentent sous deux formes différentes : des films organiques déposés sur des substrats et des poudres organiques en volume compressées. Deux conditions expérimentales différentes ont été simulées pour produire les 2 formes d'échantillons. Selon la forme ou la condition expérimentale, les échantillons présentent des différences morphologiques et chimiques.

Dans cette étude, les valeurs des indices de réfraction  $n$  et d'extinction  $k$  sont obtenues par la technique optique de l'Ellipsométrie de Mueller (Garcia-Caurel et al., 2012). Des mesures de réflectance dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen 2 - 12,5  $\mu\text{m}$  sont réalisées à la surface des différents analogues d'aérosols produits de Titan.

## **II - SIMULATIONS EXPÉRIMENTALES : PRODUCTIONS D'ÉCHANTILLONS ANALOGUES**

Pour simuler la chimie atmosphérique du satellite Titan, j'ai utilisé le réacteur à plasma poudreux nommé PAMPRE (Szopa et al., 2006). Avant chaque production d'échantillons, les parois extérieures de la chambre sont étuvées à 120°C. En parallèle, au sein du réacteur, un plasma de  $\text{N}_2$  pur est allumé permettant la désorption de l'eau située sur les parois de la cage mise à la terre (possédant un volume cylindrique de 392,5  $\text{cm}^3$ ), et où sont produits les échantillons. Cette première étape est réalisée sur une durée d'environ 3 heures. À la suite, le réacteur est mis sous vide secondaire ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  mbar) pendant minimum 12 heures. À la fin de la production d'échantillons, le réacteur est ouvert à l'air ambiant pour permettre la récolte de ceux-ci, puis est entièrement nettoyé (à l'aide d'éthanol et de vinaigre) afin d'éliminer toutes traces de solides organiques formés sur les parois, avant d'être fermé et remis en pompage puis en étuvage.

Pour débiter la production d'échantillons, un mélange gazeux composé de 95% de  $\text{N}_2$  (99,9999%) et 5% de  $\text{CH}_4$  (99,9995%) est injecté. Tout au long des productions d'échantillons, le flux de gaz est continu, et régulé grâce à un système d'injection composé d'un débitmètre massique (Modèle G, fournisseur MKS) pour chaque gaz individuel et d'un système de pompage primaire. Après stabilisation du système à une pression de 0,9 mbar, une décharge RF d'une puissance incidente de 30 W (une dissipation d'énergie dans le circuit électrique induit une puissance injectée égale à la moitié de la valeur incidente) et d'une fréquence de 13,56 MHz est déclenchée entre les deux électrodes. Compte tenu du volume du plasma (confiné dans la cage), l'échauffement du gaz est négligeable et on peut supposer que sa température est d'~ 300 K (température ambiante).

La dissociation électronique initie une chimie de  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$  en phase gazeuse similaire à celle se produisant sur Titan, jusqu'à la formation de solides organiques analogues aux aérosols présents dans son atmosphère. Au sein des plasmas froids à basse température (comme les plasmas RF), l'énergie moyenne des électrons est de l'ordre de quelques eV, similaire au premier ordre à celles des photons solaires. Le maximum de cette distribution est à environ 2 eV, équivalent au maximum énergétique du spectre solaire (Alves et al., 2012).

Dans cette étude, à l'aide de deux conditions expérimentales, j'ai produit des analogues de Titan avec des caractéristiques morphologiques et chimiques différentes. Dans un premier temps, deux conditions différentes ont été utilisées pour produire les échantillons analysés. Pour ces deux conditions, le seul paramètre expérimental que j'ai fait varier est le débit d'injection du

flux de gaz, qui était de 55 sccm (standard cubic centimeters per minute) dans une et baissé à 10 sccm dans l'autre. Des mesures in-situ de la phase gazeuse ionisée réalisées par spectrométrie de masse (QMS EQP Series 1000, Hiden Analytical) montrent de manière qualitative qu'après stabilisation de la chimie gazeuse (concentrations constantes), les proportions des espèces varient selon le débit d'injection. Des études expérimentales réalisées à l'aide de la même expérience et simulant des conditions Titan, ont montré que selon la concentration de méthane en phase gazeuse, les échantillons solides présentent une variation au niveau de leurs structures chimiques (Sciamma-O'Brien et al., 2010 ; Gautier et al., 2012), et de leurs morphologies (Hadamcik et al., 2009 ; Perrin et al., 2021).

Un transport plus lent (conditions 10 sccm) permet une consommation plus importante du CH<sub>4</sub>, sans modifier la proportion initialement injectée de CH<sub>4</sub>. La concentration de CH<sub>4</sub> en phase gazeuse stabilisée diminue et les concentrations des produits gazeux sont plus abondantes. Diminuer la vitesse des gaz permet également d'augmenter la durée d'interaction entre les espèces gazeuses et les aérosols au sein du plasma, permettant une évolution physico-chimique encore plus poussée (complexe) des solides organiques formés.

Dans un second temps, pour chaque condition expérimentale décrite ci-dessus, j'ai réalisé des échantillons sous deux formes différentes : des poudres en volume et des films organiques déposés sur des substrats de Si. Pour l'analyse optique, les poudres en volume sont présentées sous la forme de pastilles comprimées.

Tous les paramètres expérimentaux de production des échantillons analysés sont récapitulés dans le tableau 13. Pour la suite de l'étude, les noms utilisés pour citer chaque échantillon sont énoncés dans le tableau 13.

**Tableau 13** - Résumé des paramètres expérimentaux utilisés pour produire les différents échantillons d'analogues de Titan analysés pour déterminer les valeurs de l'indice de réfraction n et de l'extinction k.

Débit d'injection des gaz	Mélange gazeux		Pression (mbar)	Échantillons produits (Noms)
	injecté	stabilisé		
Total: 55 sccm - CH <sub>4</sub> : 2,75 - N <sub>2</sub> : 52,25	95 % N <sub>2</sub> 5% CH <sub>4</sub>	2,2 % CH <sub>4</sub>	0,9	- film déposé sur des substrats en Si (F55sccm) - poudres en volume (type S)
Total: 10 sccm - CH <sub>4</sub> : 0,5 - N <sub>2</sub> : 9,5		0,9 % CH <sub>4</sub>		- film déposé sur des substrats en Si (F10sccm) - poudres en volume (type B)

Lors des mesures optiques décrites dans la section III, la réflectivité complexe d'un matériau inconnu va dépendre en partie des propriétés intrinsèques du matériau, notamment sa morphologie (Garcia-Caurel et al., 2012). Pour mieux contraindre les effets de la morphologie sur les valeurs calculées de n et k, des analyses complémentaires ont été réalisées sur les échantillons. La diffusion liée à l'état de la surface des différents échantillons a été caractérisée en déterminant la rugosité des films et la distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF) des pastilles comprimées.

## **II.a - Films organiques déposés sur substrat : Caractéristique morphologique**

Dans la cage confinant le plasma, des substrats en silicium dopé au Bore et poli sur la face avant sont disposés sur le socle de la cage (relié à la masse). Les substrats utilisés sont dopés et rugueux sur la face arrière pour ne pas introduire la réflexion de la face arrière du substrat dans le modèle de Lorentz de l'analyse ellipsométrique MIR. Les franges d'interférences



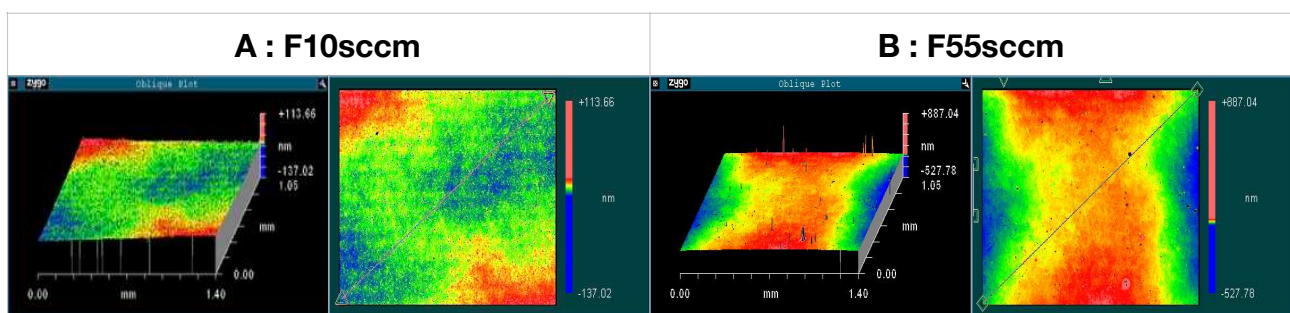
liées à la réflexion multiple du substrat en silicium dans la gamme spectrale de l'infrarouge sont donc évitées, et les films organiques considérés comme semi-infinis.

Pour les deux conditions expérimentales, le temps de production des films organiques est de 1 heure. Lors de la production des différents films, le flux de gaz injecté n'arrive pas perpendiculairement par rapport à l'électrode inférieure de la cage. À l'intérieur de la chambre de simulation, le pompage des gaz est décentré par rapport à leurs injections. Cette dissymétrie de la géométrie du montage expérimental peut provoquer un dépôt inhomogène de la matière organique sur la totalité de la surface du substrat. Cette inhomogénéité peut provoquer une certaine variation de l'épaisseur du film organique, induisant possiblement une rugosité de surface.

L'état de la surface du film peut impacter la diffusion et la réflexion du faisceau lumineux selon la longueur d'onde et l'angle d'incidence de mesure (en ellipsométrie et spectrométrie). On parlera de rugosité de surface, qui est généralement prise en compte dans les mesures optiques. Selon sa valeur, celle-ci peut amplifier le phénomène de diffusion, et ainsi atténuer l'intensité récupérée par l'analyseur et le détecteur lors des mesures optiques.

Pour déterminer la rugosité des 2 films produits, des mesures par interférométrie ont été réalisées au laboratoire LGPM (Centrale-Supelec, Université Paris-Saclay). À partir de la réflexion d'une lumière incidente blanche (400-900 nm) sur l'échantillon (film) et sur un étalon (miroir), la variation de phase entre les deux ondes est proportionnelle à la différence de chemin optique (distance) parcouru entre la surface du film et le miroir, permettant ainsi de déduire le défaut de hauteur de la surface de l'échantillon par rapport à une référence 0 fixé par l'instrument (Zygo NewView 6300).

À l'aide d'un interféromètre optique Zygo New View 6300 avec un objectif de configuration Michelson (x5), la topographie 2D et 3D a été mesurée à la surface des deux films organiques analogues à Titan, (avec une résolution spatiale de 0,1 nm). Un des résultats obtenus pour les 2 films est présenté sur la figure 24. À partir des mesures de topographie réalisées (figure 24), la rugosité moyenne des deux films est calculée à l'aide du logiciel Zygo MetroPro.



**Figure 24** - Topographies 2D et 3D obtenues par interférométrie sur les deux films organiques de type Titan : F10sccm (A) et F55sccm (B). Le dégradé de couleur correspond au défaut de hauteur de la surface du film mesuré par rapport à une référence 0 fixée sur l'échantillon. Sur les topographie 2D, un exemple de longueur d'évaluation est tracé (sur la diagonale), à partir de laquelle la rugosité moyenne de la surface est calculée. Sur la topographie 3D, on note que certains pics de hauteur mesurés sont des artefacts liés à la face arrière rugueuse du substrat qui n'est pas plan avec la platine de l'interféromètre sur laquelle cette face est disposée.

Sur la surface analysée de l'échantillon, un profil topographique 2D est mesuré le long d'une distance choisie (autrement appelée la longueur d'évaluation, où deux exemples sont tracés sur une des diagonales des plans 2D des figures 24.A et 24.B). Pour la suite des calculs, cette longueur est divisée en 5 segments (portions), où sur chacun une ou plusieurs variations

particulières de la topographie sont observés (défaut de hauteur pouvant être négatif ou positif par rapport à la référence 0), augmentant la précision de la détermination de la rugosité sur la totalité de la longueur d'évaluation.

Pour chaque segment individuel, le défaut moyen de la topographie mesurée (ou appelé déviation moyenne de hauteur) est défini à partir d'un plan ajusté à celle-ci. La limite inférieure de ce plan est fixée à la hauteur (altitude) moyenne de la surface mesurée le long du segment sélectionné. La limite supérieure est disposée à mi-hauteur des variations moyennes de la topographie analysée sur ce même segment. La différence entre les valeurs fixées aux limites supérieure et inférieure représente l'écart moyen de hauteur de la portion de topographie isolée. En intégrant sur la distance totale mesurée (longueur d'évaluation), la valeur de rugosité moyenne  $R_a$  est déterminée à partir de la différence moyenne  $z(x)$  entre les hauteurs mesurées et l'écart moyen de hauteur déterminé au préalable, et dont la valeur d'écart appliquée dépend de la position  $x$  du point de mesure le long de la distance totale (5 valeurs d'écarts différentes, correspondant chacune à une gamme de positions précises de  $x$ ), exprimée par la relation (9).

$$R_a = \frac{1}{L} \int_0^L |z(x)| dx \quad (9)$$

Pour cette analyse, la valeur moyenne de la rugosité pour les 2 films est déterminée à partir de 4 longueurs d'évaluation différentes mesurées sur la surface totale présentées en annexe 3. Pour l'ensemble de la surface du film produit avec un débit de gaz de 10 sccm (F10sccm), la valeur moyenne de la rugosité est de  $3,0 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ . Pour le film produit à 55 sccm (F55sccm), la valeur moyenne est de  $4,5 \text{ nm} \pm 0,1 \text{ nm}$ . La rugosité mesurée pour les deux films est très inférieure aux longueurs d'onde utilisée pour les mesures optiques en elliposométrie MIR. Nous pourrions ainsi considérer que les films sont lisses.

## **II.b - Poudres en volume : Caractéristiques morphologiques**

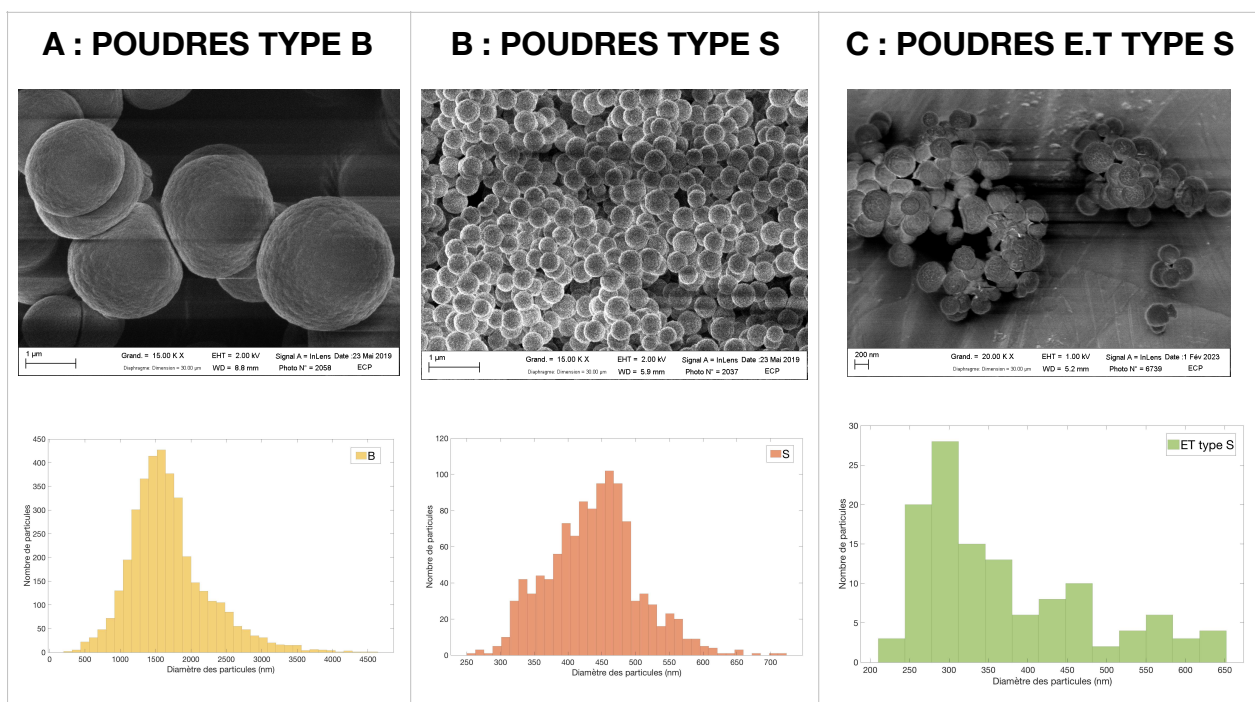
Les poudres en volume analysées au cours des mesures optiques ont été collectées à partir d'une seule production réalisée avec un débit d'injection de 10 sccm et de deux productions différentes avec un débit d'injection de 55 sccm. Durant la deuxième production à 55 sccm, un problème technique a eu lieu. La proportion de  $\text{CH}_4$  injectée a en effet varié au cours de la production. La bouteille de  $\text{CH}_4$  branchée à la ligne d'injection de l'expérience ayant été fermée, la pression dans la ligne est devenue insuffisante pour le bon fonctionnement du débitmètre. Ce dysfonctionnement a provoqué une variation de la proportion de  $\text{CH}_4$  injectée, qui est passée de 5% (proportion initialement fixée) à une valeur inconnue. Comme décrit au préalable, la variation de la proportion de  $\text{CH}_4$  injectée a produit des aérosols avec des caractéristiques physico-chimiques différentes. Dans la suite de l'étude, on appellera donc cette production de poudres : E.T. de type S (Erreur Technique).

La morphologie propre des différentes poudres analogues de Titan a été observée au moyen d'un microscope électronique à balayage (MEB) au laboratoire LGPM (Centralesupelec, Université Paris-Saclay). Les clichés ont été obtenus à l'aide d'un MEB LEO GEMINI 1530 (fournisseur Gemini) avec un canon à émission de champ (FEG). Cette technique d'observation fournit une carte de la structure de surface de l'échantillon en fonction des différentes propriétés électroniques des matériaux le constituant. Au sein du canon, un champ électrique très intense (de l'ordre de  $10^7 \text{ V.cm}^{-1}$ ) est produit, fixant une tension d'accélération à des électrons dits primaires (variant entre 1 kV et 12 kV), qui vont ensuite être bombardés à la surface de l'échantillon. Les électrons secondaires (de plus basses énergies) arrachés de l'échantillon sont mesurés par un détecteur d'électrons secondaires (type Everhart-Thornley). La couche de la surface est sondée jusqu'à une profondeur inférieure à 10 nm.

Pour les mesures, les poudres considérées comme un matériau isolant sont d'abord déposées sur une grille en aluminium avec une maille très fine (0,038/0,038 mm), puis disposées au sein d'un métalliseur déposant une très fine couche de chrome ou de tungstène à la surface des grilles. Au sein de la chambre du MEB, les mesures se réalisent sous vide secondaire ( $10^{-5}$  -  $10^{-6}$  mbar), après un nettoyage par plasma d'Ar des échantillons.

Sur la figure 25, les clichés 2.A et 2B présentent les poudres de types B et S produites dans de bonnes conditions expérimentales, respectivement. Le cliché 2.C présente les poudres E.T de type S produites à 55 sccm avec une variation de  $CH_4$  injectée. Les poudres se présentent toutes sous la forme de monomères sphériques. À partir de plusieurs clichés, les distributions du diamètre moyen des particules de type B, S et ET ont été mesurées à l'aide d'un code traitement écrit sur le terminal Matlab (décrit dans la section du Chapitre). Une variation du diamètre moyen est observée entre les deux conditions de production.

Les poudres formées avec un débit d'injection de 55 sccm ont un diamètre moyen compris entre 400 et 500 nm (distribution de la figure 25.B) et celles produites à 10 sccm ont un diamètre moyen d'environ 1500 nm (distribution de la figure 25.A). Pour la production E.T à 55 sccm, on observe une distribution qui s'élargit vers des diamètres inférieures à 400 nm (distribution de la figure 25.C). Une grande partie des poudres possèdent un diamètre moyen aux alentours de 250 - 300 nm. Les autres ont un diamètre moyen autour de 400 - 500 nm (équivalent à celui des poudres standards de type S). À partir des clichés obtenus dans cette étude et d'autres études antérieures, nous tenons compte du fait que chaque particule solide individuelle n'est pas complètement compacte, mais poreuse (Hadamcik et al., 2009).



**Figure 25** - Les images MEB ont été obtenues avec un grandissement x15k ou x20k et une distance de travail de 8,8 mm. La tension d'accélération fixée aux électrons est de 2 kV (voir descendue à 1 kV). Pour chaque population de poudres, la distribution représente les diamètres moyens mesurés sur les clichés, à l'aide d'un code de traitement. **(A)** : Poudres en volume de type B, produites dans les conditions expérimentales à 10 sccm. Les poudres sont principalement des monomères sphériques, avec un diamètre moyen de 1500 nm. **(B)** : Poudres de type S produites dans les conditions expérimentales à 55 sccm (sans variation de  $CH_4$ ). Les poudres sont principalement des monomères sphériques, avec un diamètre moyen de 500 nm. **(C)** : Poudres E.T de type S produites dans les conditions expérimentales à 55 sccm avec une variation de  $CH_4$  injectée. Les monomères sphériques ont une distribution bimodale du leur diamètre moyen, un fixée aux alentours de 250 nm, et un autre avoisinant les 400 nm.

Pour les mesures optiques réalisées par ellipsométrie MIR, les poudres sont conditionnées sous la forme de pastille compressée. Les pastilles sont constituées de deux couches distinctes. Le socle de la pastille est formé d'une couche de Bromure de potassium anhydre pur (KBr). La couche de surface est composée de poudres d'analogues de Titan uniquement.

Le bromure de potassium et la poudre analogue de Titan sont pilonnés séparément à l'aide d'un mortier manuel, permettant d'homogénéiser les cristaux ou les poudres entre eux.

Dans un moule à pastille d'1 cm de diamètre, un miroir (en aluminium) est disposé au fond. Par-dessus celui-ci,  $220 \pm 0,1$  mg de KBr pur y est déposé. À l'aide d'une presse hydraulique (fournisseur Eurolab), un taux de compression de 6,5 tonnes est appliqué à cette première couche (taux maximal toléré par le moule). Au-dessus de cette couche comprimée de KBr et toujours dans le moule, la poudre d'analogue de Titan broyée est répartie de manière uniforme. Un miroir (en aluminium) est placé par-dessus les poudres, puis le tout est comprimé à l'aide de la même presse hydraulique.

Des épaisseurs de l'ordre du micromètre sont traversées par le faisceau lumineux infrarouge lors des mesures ellipsométriques. Lors de la compression des poudres, une certaine quantité d'air ambiant peut rester piégée dans la couche de surface. C'est pour cela que les pastilles seront considérées comme un mélange d'air et de poudres solides analogues dans la suite de l'étude. Cette propriété morphologique sera caractérisée par la porosité. Au cours des mesures optiques, le taux de porosité sera défini comme la probabilité que le faisceau lumineux se propage dans l'air et non dans le matériau organique (initialement analysé). La porosité va ainsi intervenir dans le phénomène de dispersion de l'onde, et a donc la possibilité d'impacter les valeurs calculées de  $n$  à partir des mesures réalisées sur la couche de surface.

Il est donc important de déterminer la porosité de la couche de surface des pastilles. Pour contraindre la porosité, quatre type de pastille ont été réalisées pour les deux populations de poudres. La différence entre ces pastilles est le taux de compression appliqué à la couche de surface comprenant les poudres. La durée de la compression de la couche a été adaptée en fonction du taux appliqué.

Pour chaque échantillon, une masse d'environ  $15 \pm 0,1$  mg de poudres constitue la couche de surface des pastilles. Toutes les configurations des pastilles analysées sont récapitulées dans le tableau 14. Pour les poudres S correspondant à celle produites avec un débit d'injection de 55 sccm, il y a 4 pastilles analysées nommées : S1, S2, S3, S4 ; de même pour les poudres B produites à 10 sccm : B1, B2, B3, B4. À noter que les pastilles S1 et S2 ont été confectionnées avec les poudres E.T. de type S. Les pastilles S3 et S4 ont été réalisées avec la production à 55 sccm qui s'est bien déroulée. Les pastilles avec le suffixe 1 sont les plus comprimées (taux de compression à 6,5 tonnes) et les pastilles avec le suffixe 4 sont les moins comprimées (taux de 2 tonnes).

**Tableau 14** - Résumé des paramètres du protocole de confection de pastilles comprimées constituées des poudres analogues de Titan.

Conditions expérimentales	Échantillons		Caractéristiques des pastilles				
			Socle de KBr		Couche de surface (poudres + air)		
Débit d'injection des gaz (sccm)	Type de poudres (morphologie)	Pastilles (Noms)	Quantité injectée de KBr (mg)	Taux de compression (tonnes)	Quantité injectée de poudres (mg)	Taux de compression (tonnes)	Temps de compression (s)
10	<ul style="list-style-type: none"> <li>• type B</li> <li>• sphérique</li> <li>• <math>d_{moy} \sim 1500</math> nm</li> </ul>	B1	220 ± 0,1	6,5 sur une durée de 50s	15 ± 0,1	6,5	10
		B2				5	
		B3				3,5	20
		B4				2	30
55	<ul style="list-style-type: none"> <li>• E.T type S</li> <li>• sphérique</li> <li>• <math>d_{moy} \sim 200</math> nm et <math>\sim 500</math> nm</li> </ul>	S1	220 ± 0,1	6,5 sur une durée de 50s	15 ± 0,1	6,5	10
		S2				5	
	<ul style="list-style-type: none"> <li>• type S</li> <li>• sphérique</li> <li>• <math>d_{moy} \sim 500</math> nm</li> </ul>	S3				3,5	20
		S4				2	30

Pour chaque famille de pastilles (B ou S), nous avons observé la couche de surface des pastilles par microscopie électronique à balayage MEB FEG (Laboratoire LGPM, Centralesupelec, Université Paris-Saclay). Il est à noter que les pastilles observées ne sont pas celles qui ont été analysées en optique. En effet, les pastilles sont fragiles et subissent une certaine dégradation (craquelures, brisures) sur une période de temps courte.

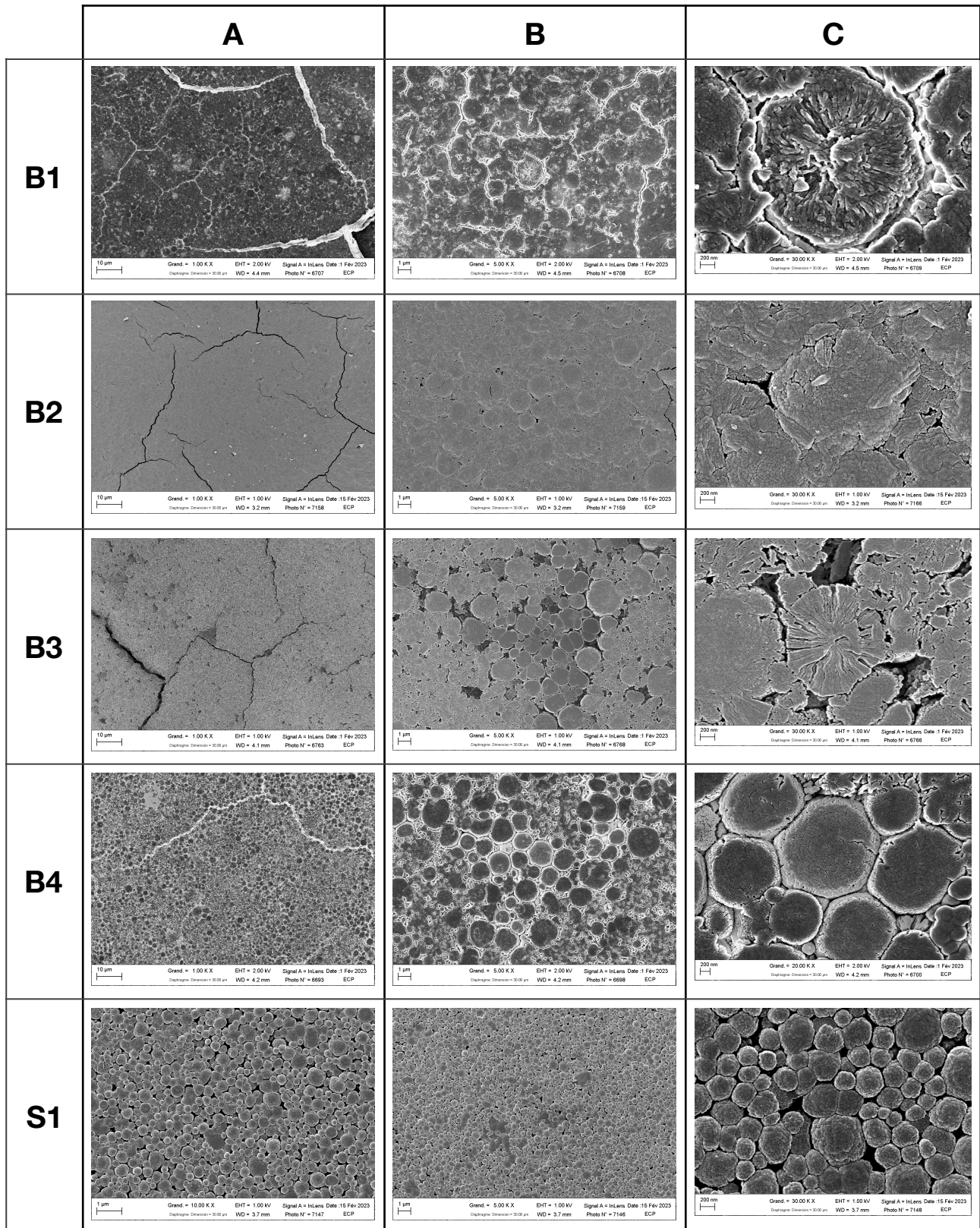
L'observation au MEB des pastilles comprimées a été difficile à réaliser. Avant la mesure, pour rendre conductrice la matière organique isolante des analogues, la surface des pastilles est métallisée une première fois au chrome, puis une seconde fois au tungstène (différents métaux et le nombre de couches ont été testées avant de fixer le protocole de métallisation optimal pour l'observation des pastilles). Après les premières observations, la mise sous vide des pastilles durant la métallisation et les observations MEB ont provoqué des fissures importantes. Sur la figure 26.A, les fissures observées correspondent à du vide, et coupent le chemin électrique des électrons provoquant une surcharge et une observation très instable. De la laque d'argent a été ajoutée au bord des pastilles, facilitant l'évacuation des charges.

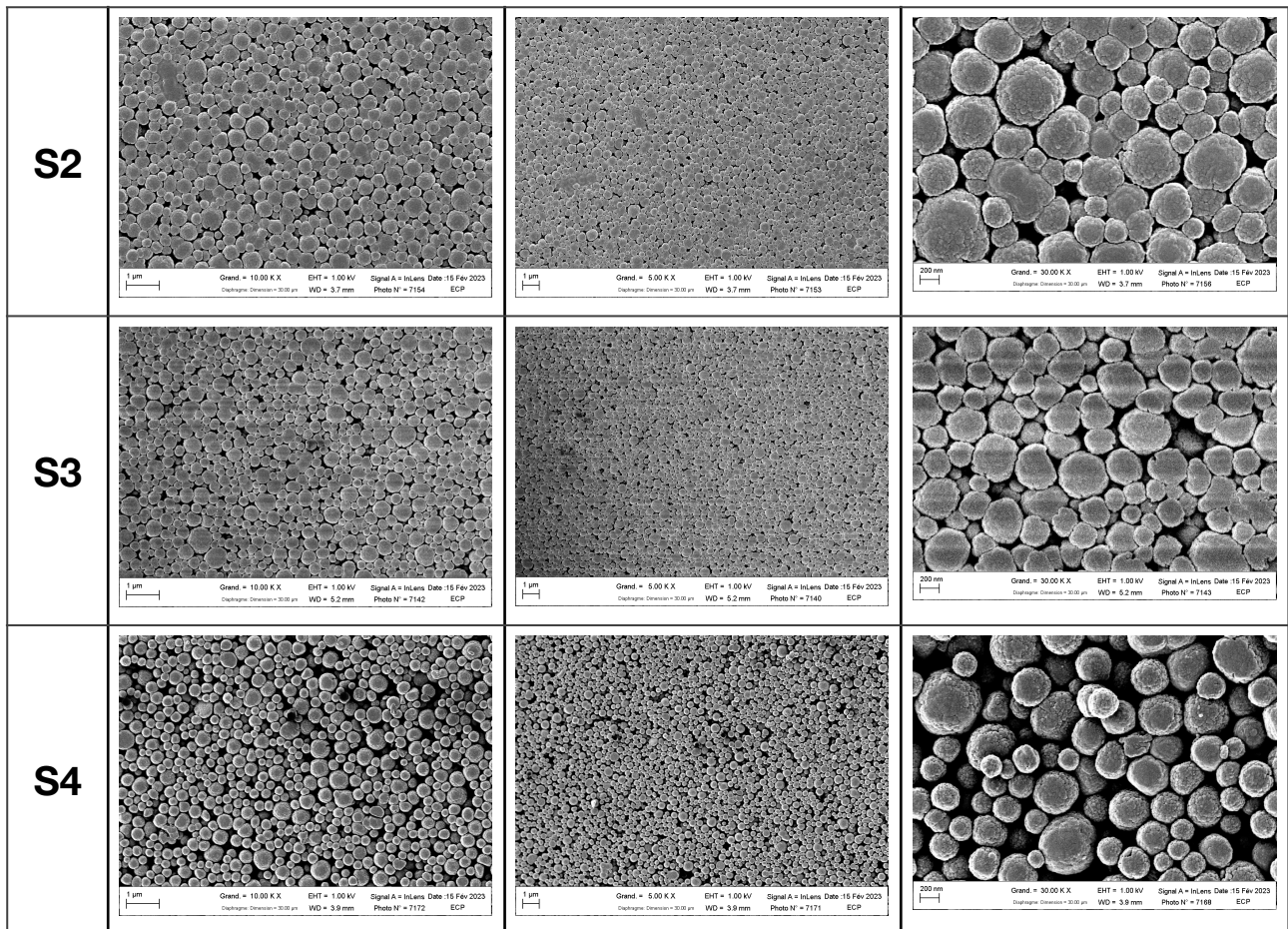
La figure 26 présente les clichés obtenus de la couche de surface des différentes pastilles comprimées, à plusieurs grandissements (x1K ; x5K ; x10K ; x30K). En fonction de la nuance de gris, on distinguera les différents constituants de la couche de surface entre eux. Les zones les plus claires (nuancé de gris) correspondent aux poudres d'analogues de Titan. Les zones sombres (noires) correspondent à du vide.

Le broyage des poudres au cours du protocole de réalisation des pastilles a eu un impact sur la sphéricité des poudres produites à 10 sccm ( $d_{moy} \sim 1500$  nm). En effet, on observe sur les clichés des pastilles B (figure 26) que la couche est constituée de particules restés sphériques et de fragments de celles-ci. Après le broyage des poudres produites à 55 sccm, ces particules plus fines ( $d_{moy} \sim 200-500$  nm) sont restées quasi-sphériques avec des diamètres similaires.



Les clichés (figures 26.B et 26.C) montrent que les sphères sont assemblées les unes à côtés des autres de façon organisée, et séparées par des interstices composés de vide. Les interstices sont de plus en plus importants au sein de la couche de surface, lorsque le taux de compression de celle-ci diminue. Dans le cas inverse, plus le taux de compression augmente, plus la sphéricité des poudres est difficile à distinguer. La couche de surface apparait de plus en plus compacte, et la présence d'interstices diminue, voir quasi-inexistante. Ce phénomène est plus amplifié pour les pastilles B que S.





**Figure 26** - Les images SEM ont été obtenues à l'aide du FEG LEO1530 SEM, avec une distance de travail de 3 mm et une tension d'accélération des électrons fixée à 1 kV. Chaque ligne correspond à un type de pastille, présentés par 3 clichés avec des grossissements différents. Chaque figure/colonne correspond à un grossissement d'observation. **(A)** : le grossissement est fixé à x1k pour les pastilles de type B et x10k pour les pastilles de type S. Les zones très claires (quasi-blanche) sur les clichés B1 et B4 et très sombre (noire) sur les clichés B2 et B3 correspondent à du vide formant un réseau de fissures dans la couche de surface des pastilles compressées. **(B)** : le grossissement est fixé à x5k pour les pastilles de type B et de type S. **(C)** : le grossissement est fixé à x30k pour les pastilles de type B et de type S.

La présence de vide sur ces clichés (à l'exception des images réalisées à un grossissement x1K de la figure 26.A), nous montrent l'existence d'une porosité au sein de la couche de surface des pastilles. Une analyse de ces clichés MEB à l'aide d'un code de traitement écrit sur le terminal Matlab, a permis de déterminer des premières valeurs approximatives de la porosité de la surface de chaque pastille observée.

Le fichier correspondant à l'image MEB est convertie selon un index de type uint8, permettant de décrire l'image par une matrice (de la taille du nombre de pixels constituant la longueur par ceux de la largeur de l'image). Dans cette matrice, la valeur de chaque pixel correspond à une teinte de gris en fonction de sa position au sein de l'image. Avec un index uint8, la valeur attribuée peut varier entre 0 et 255 selon la nuance du gris (avec comme référence les valeurs 0 et 255 correspondant au noir et au blanc respectivement).

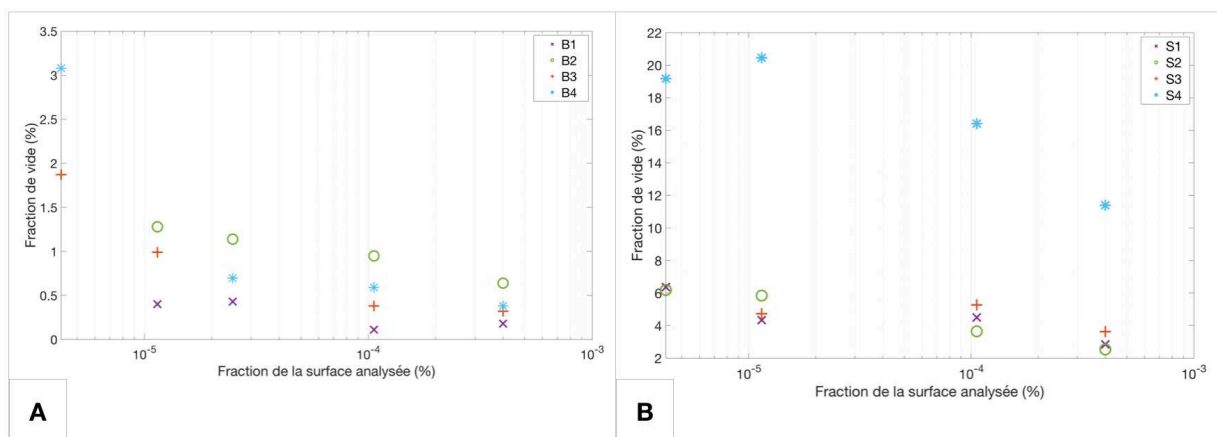
Le nombre total de pixels avec une valeur égale à 0 (noir correspondant au vide) est récupéré dans la matrice de l'image, puis rapporté au nombre total de pixels constituant celle-ci. Cette valeur ramenée en pourcentage caractérisera la fraction de vide au sein de la surface observée de la pastille.



En fonction du grandissement d'observation fixé, la surface analysée sur l'échantillon n'est pas la même (résolution différente). En diminuant le grandissement, le nombre de pixels (similaires à des grandissements supérieurs) va caractériser une distance métrique plus élevée, permettant d'observer une surface plus importante de l'échantillon (mais avec une moins bonne résolution). Pour chaque grandissement utilisé ( $\times 5, 10, 20, 30, 50K$ ), l'échelle métrique concordant (donnée en nanomètre ou en micromètre) a été rapportée au nombre de pixels équivalents. La surface analysée ( $\text{cm}^2$ ) de l'image a été calculée et rapportée à la surface totale de la pastille (diamètre de 1 cm), caractérisant la fraction de surface analysée par le cliché MEB (par rapport à la surface totale de l'échantillon).

Pour chaque pastille, plusieurs clichés ont été réalisés à différents grandissements d'observation et à différentes positions sur la surface (au total neuf images analysées par pastille). La figure 27 présente la fraction moyenne de vide (en %) déterminée en fonction de la fraction de surface analysée de l'échantillon (en %), pour les quatre taux de compression des pastilles S (figure 27.B) et B (figure 27.A). Pour un même échantillon observée, la fraction de vide varie selon le grandissement de mesure (fraction de surface analysée). Plus la surface d'analyse est petite (grandissement d'observation élevé), plus la fraction de vide détectée y est importante.

Le MEB FEG utilisé au cours de cette étude possède une résolution spatiale de 3 nm (un pixel équivaut à  $3 \times 3$  nm) pour une tension d'accélération fixée à 1 keV. Nous considérons cette valeur comme incertitude sur les surfaces représentant la porosité, la surface analysée sur le cliché et la surface totale de l'échantillon (pastille).



**Figure 27** - Fraction de vide détectée sur les clichés MEB en fonction de la surface analysée (fixée par la résolution / grandissement) par rapport à la surface totale de la pastille observée. **(A)** : Pastilles constituées des poudres de type B avec quatre taux de compression différents (6,5 tons pour B1, 5 tons pour B2, 3,5 pour B3 et 2 tons pour B4). **(B)** : Pastilles constituées des poudres de type S avec les quatre même taux de compression que les pastilles B.

La moyenne des valeurs de fraction de vide détectée (à tous les grandissement) sera considérée comme une valeur approximative du taux de porosité (%) à la surface de la pastille (récapitulées dans le tableau 15).

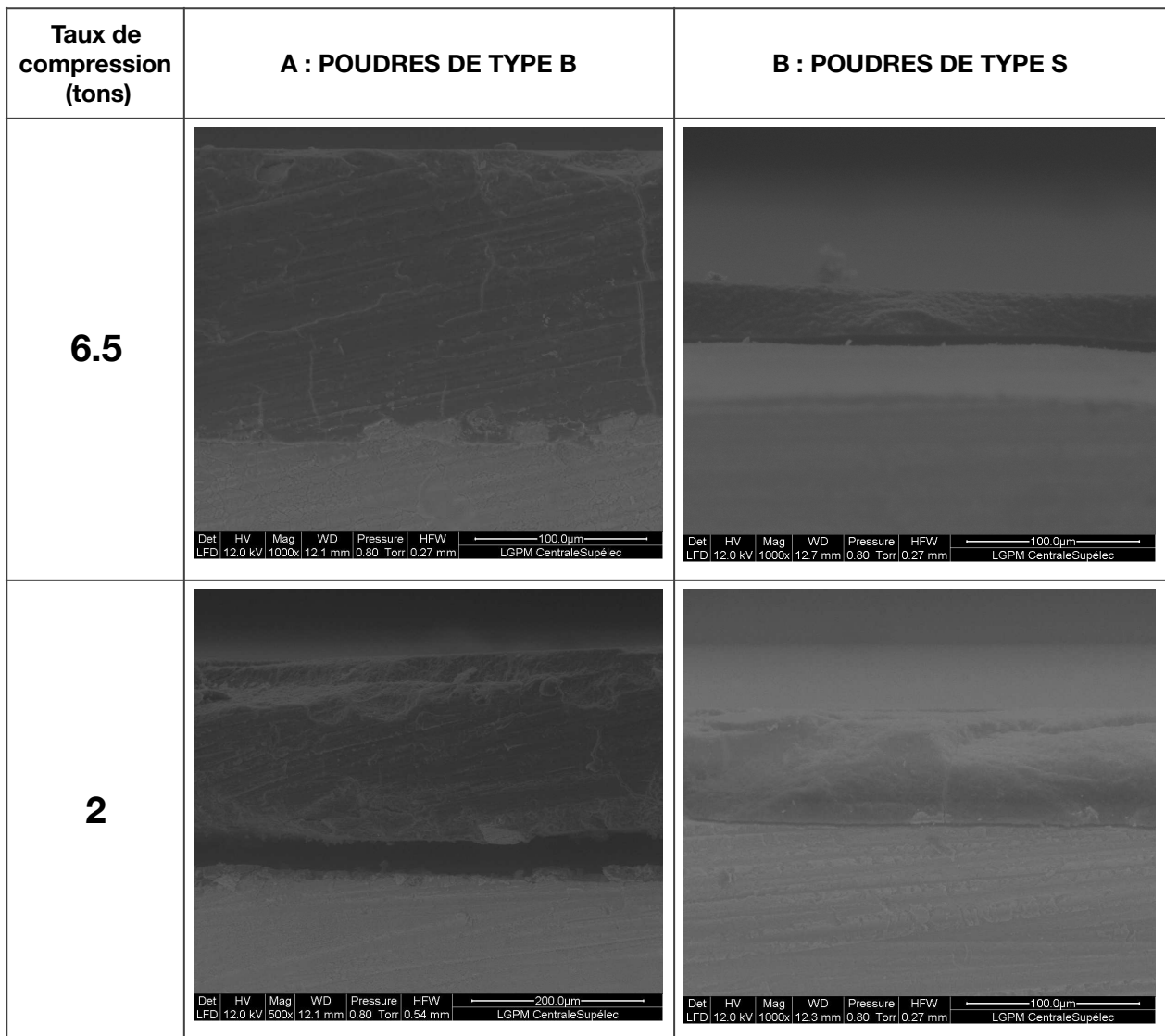
Les poudres de type S présentent un taux de porosité similaire (environ 4,5 %) pour les trois taux de compression compris entre 6,5 et 3,5 tonnes, cependant au plus faible taux de compression (2 tonnes) la porosité augmente fortement à la surface de la pastille B4 (environ 17 %). Les poudres de type B présentent un comportement similaire, mais avec un taux de porosité proche inférieur ou équivalent à environ 1%, pour les quatre taux de compression. Pour un même taux de compression, la porosité moyenne détectée est plus importante à la surface des pastilles S qu'à celle des pastilles B. Voir même, la porosité est quasi-négligeable au sein des pastilles B, d'après ces observations MEB.

La variation du taux de porosité détectée peut être impactée par le contraste appliqué au cours des observations MEB, qui a été adaptée régulièrement lors de la prise des clichés pour un même échantillon observé (peut faire varier la nuance de gris appliquée sur l'image). Au vu de la très haute résolution d'un MEB FEG, la surface analysée sur les clichés par rapport à la surface totale de la pastille est très faible, représentant des taux de porosité approximatif.

De plus, des études réalisées sur la compression de milieu granulaire ont démontré la création progressive de contacts actifs (ou appelés rigides) entre des grains sphériques présents dans un milieu défini et hétérogène (Guyon et Roux, 1987), c'est-à-dire qu'une transmission des forces de pression se réalise par contact actif entre les grains (création de ponts), menant à la formation d'amas rigides (formation d'un réseaux de grains). Ce processus peut être associé à la théorie de la percolation.

Des expériences réalisées par Travers et al. (1988) sur des matériaux granuleux possédant des caractéristiques intrinsèques différentes montrent que l'agencement des grains entre eux (géométrie des grains) peut se décrire selon deux régimes mécaniques suivant la force de pression appliquée : un régime de consolidation et un régime consolidé. Le passage d'un régime à l'autre s'est distingué par la formation d'amas rigides de grains qui grandisse jusqu'à former une structure (quasi-)stable (compact) allant du haut vers le bas, c'est-à-dire que l'échantillon total se trouve consolidé. Ils ont montré que la force de pression nécessaire pour passer d'un régime à l'autre (appelée également la force de transition) dépend de la structure totale de l'échantillon, du coefficient de frottement entre les grains, des caractéristiques mécaniques intrinsèques et des défauts géométriques du matériau (distribution en taille, densité, ect). Chacun de ces régimes est généralement représenté par la relation entre la force macroscopique et la déformation de l'échantillon (en hauteur, largeur, ect). Travers et al. (1988) ont montré l'influence spécifique de la hauteur (autrement appelée épaisseur) de l'échantillon sur la valeur de pression de la force de transition, pouvant être expliquée par un point de vue géométrique (propriétés de l'échantillon compressé) et mécanique (frottement sur les bords du montage, ou le moule dans notre cas).

D'autres mesures MEB (à l'aide d'un MEB environnemental au laboratoire LGPM) ont été réalisées pour observer la tranche des pastilles (bordure polie au préalable), et ainsi déterminer l'épaisseur de la couche de surface constituée de poudres. La figure 28 présente les clichés obtenus pour des pastilles constituées de poudres S (figure 28.B) et de poudres B (figure 28.A), réalisées avec le taux de compression le plus élevée (6,5 tonnes) et le plus faible (2 tonnes). En réalisant des observations à différentes positions sur la tranche de la pastille (et à grandissement différent), nous avons constaté que l'épaisseur de la couche constituée de poudres n'est pas constante le long d'une pastille. Pour chaque pastille, l'épaisseur moyenne de la couche de surface constituée de poudres est déterminée à partir de 4 clichés MEB, où sur chaque cliché l'épaisseur a été mesurée à cinq positions différentes (récapitulées dans le tableau 15). La résolution spatiale du MEB environnemental est donnée d'~ 100 nm pour des échantillons non-conducteurs, que nous considérons comme incertitude sur les mesures d'épaisseur de couche.



**Figure 28** - Clichés MEB de la tranche polie des pastilles compressées où l'on peut y distinguer la couche de surface constituée des poudres analogues (couche la plus sombre) et le socle en KBr anhydre (couche plus claire). Sur certains clichés, on peut y distinguer un interstice composé de vide (noir) entre les deux couches (décochement de la couche de surface du socle de KBr lors de la mise sous vide). **(A)** : Poudres de type B avec les pastilles B1 (6,5 tons) et B4 (2 tons). **(B)** : Poudres de type S avec les pastilles S1 (6,5 tons) et S4 (2 tons).

Pour les poudres B et S, l'épaisseur de la couche de surface (de poudres) varie en fonction du taux de compression appliqué, en augmentant avec la diminution de celui-ci. Les pastilles les plus compressées B1 (figure 5.A) et S1 (figure 28.B) ont une épaisseur moyenne de 171  $\mu\text{m}$  et 37  $\mu\text{m}$ , respectivement. Quant-aux pastilles les moins compressées B4 (figure 28.A) et S4 (figure 5.B), celles-ci ont une épaisseur moyenne de 198  $\mu\text{m}$  et 79  $\mu\text{m}$ , respectivement. Pour un même taux de compression, les pastilles constituées de poudres B ont une épaisseur bien supérieure à celles constituées de poudres S.

**Tableau 15** - Récapitulatif des grandeurs moyennes déterminées par les analyses MEB, caractérisant la morphologie des pastilles compressées analysées : le taux de porosité moyen déterminés à partir de la moyenne des fractions de vide détectées sur plusieurs clichés MEB réalisés à différents grandissements (9 clichés MEB par pastille), l'épaisseur verticale de la couche de surface constituée de poudre déterminée sur plusieurs clichés MEB et à différents endroits par cliché (4 clichés par pastille). Les mesures d'épaisseurs des couches de surface des pastilles S2 et S3 n'ont pas pu être réalisées.

Échantillons (noms pastille)	Taux de compression de la couche de surface de la pastille (tonnes)	Taux de porosité moyen détecté (%)	Épaisseur verticale de la couche de surface ( $\mu\text{m}$ )
B1	6,5	0,28	171
B2	5	1,00	181
B3	3,5	0,89	208
B4	2	1,18	199
S1	6,5	4,51	37
S2	5	4,55	-
S3	3,5	4,54	-
S4	2	16,85	79

Dans notre cas, les poudres sphériques B possèdent un volume trois fois supérieur aux poudres sphériques S (diamètres moyens d'environ 1500 nm et 500 nm, respectivement). Pour des pastilles avec une surface identique (1 cm de diamètre) et contenant une quantité équivalente de poudres ( $15 \pm 0,1$  mg), les poudres B ont l'air d'être agencés selon un régime consolidé (figure 26.C), formant des amas compacts de poudres solides au sein de la couche (clichés 3.B et 3.C des pastilles B1, B2 et B3 ; figure 26), et diminuant ainsi la porosité. Travers et al. (1988) ont montré qu'avec une hauteur d'échantillon compressée élevée, la force de transition est atteinte à des valeurs de pression plus faibles pour débiter la formation d'un réseau de grains.

Avec la diminution de la distribution en taille des poudres (S), les particules sphériques n'ont pas l'air de former d'amas rigide (de se lier) malgré l'augmentation de la force de pression appliquée (porosité plus importante). Les poudres S ont l'air d'être agencées selon un régime de consolidation. Travers et al. (1988) ont montré qu'avec une épaisseur d'échantillon faible, la force de transition est atteinte à des valeurs de pression plus importantes (pouvant triplées) avant la formation d'un réseau entre les grains.

Avec 4 (ou 2) points de mesures pour caractériser la déformation en hauteur en fonction de la pression appliquée, il est difficile de représenter celle-ci par une loi de puissance pour vérifier le régime mécanique détecté pour les différentes pastilles, comme montré par Travers et al. (1988).

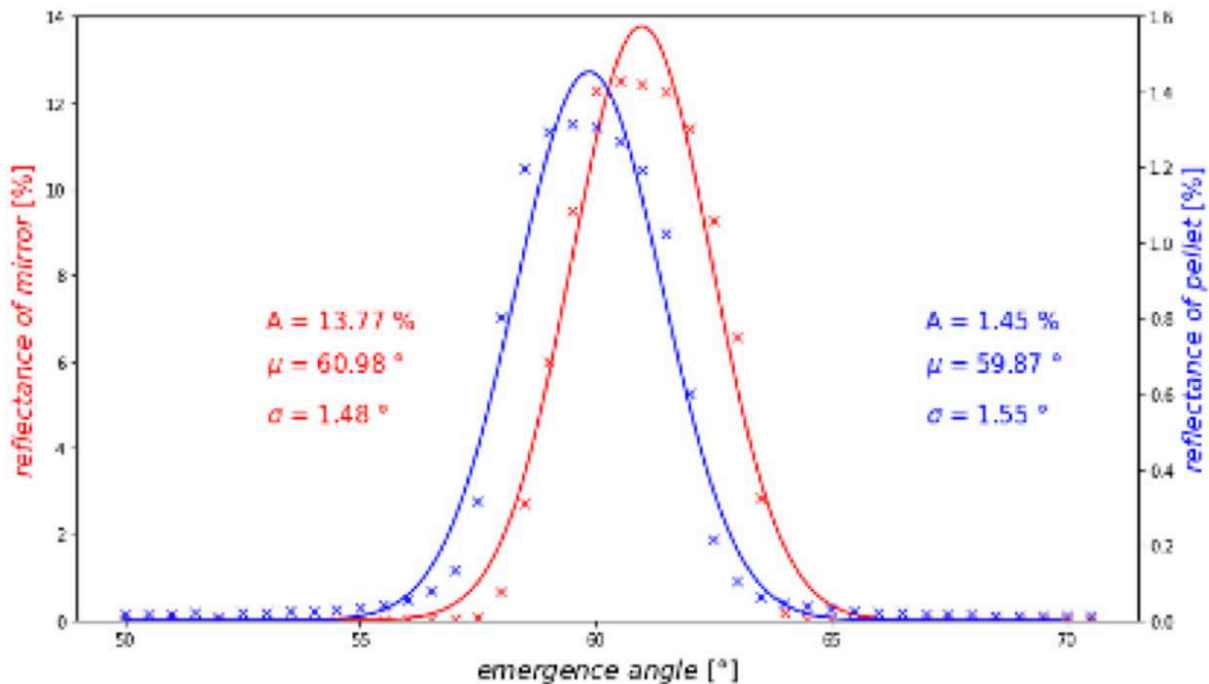
Cette première approche MEB montre la présence d'une porosité au sein des surfaces analysées lors des mesures optiques, mettant en évidence que ce paramètre sera bien à contraindre dans la détermination de  $n$  et  $k$  sur les pastilles. Pour chaque pastille, la porosité sera estimée également lors de l'analyse ellipsométrique de Mueller MIR, décrite dans les sections suivantes.

Les mesures optiques par ellipsométrie MIR sont réalisées à la surface de cette couche de poudres compressées. Les pastilles ont été réalisées dans le but d'obtenir un état de surface le plus lisse possible. Cependant la réflectance spéculaire des pastilles est critique pour assurer la fiabilité des mesures ellipsométriques. Pour évaluer l'effet de la diffusion de surface des pastilles,

des mesures de distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF) ont été réalisées à la surface des pastilles dans la gamme spectrale NIR (1400-1600 nm), à l'aide du module goniométrique Total Absolute Measurement System (TAMS) du spectrophotomètre PerkinElmer HP Lambda 1050+ (Laboratoire LATMOS, Guyancourt, France).

L'angle d'incidence du faisceau est fixé à  $61,5^\circ$ , équivalent à l'angle que nous avons utilisé en ellipsométrie (voir sections III). Un masque de  $0,5^\circ$  (équivalent à une fente avec une largeur d'1 mm) est placé devant le détecteur pour contrôler le cône de rayonnement que reçoit celui-ci. L'angle d'émergence (emplacement du détecteur) a varié entre  $50$  et  $72^\circ$ , avec un pas angulaire de  $0,5^\circ$ . Un miroir en argent est utilisé comme standard de réflexion pour décrire la divergence naturelle du faisceau ( $\sigma$ , en  $^\circ$ ), dans le même domaine spectral du proche infrarouge.

Pour une longueur d'onde fixée à  $1500$  nm (proche infrarouge), la distribution angulaire de la réflectance est représentée sur la figure 29 pour le miroir standard et la pastille la plus compressée contenant des poudres de  $1500$  nm de diamètre (B1). L'intensité de la réflectance représentée (%) correspond seulement au faisceau réfléchi sur l'échantillon et passé à travers la fente (avant l'acquisition du détecteur). La distribution des points de mesure peut être assimilée à une fonction gaussienne dont la largeur est très similaire pour le miroir et la pastille, avec un écart-type de  $1-\sigma$  autour de  $1,5^\circ$ . Nous notons seulement pour la pastille, un décalage de l'angle moyen d'émergence du pic gaussien par rapport au miroir ( $0,5^\circ$ ), qui est probablement causé par une surface non-plane de celle-ci (légère courbure de la surface des pastilles). Ce décalage est cependant extrêmement faible, ce qui signifie que le détecteur reçoit toujours la totalité du flux dans une géométrie angulaire étroite. Cela confirme que la pastille compressée est très spéculaire car la réflectance est principalement affectée par la divergence naturelle du faisceau.



**Figure 29** - Distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF) de la pastille contenant les poudres (bleu) comparée à un miroir de référence (rouge), pour une longueur d'onde de mesure fixée à  $1500$  nm. L'angle d'incidence est fixé à  $60,5^\circ$ . La résolution angulaire est de  $0,5^\circ$ . Les points de mesure sont ajustés à une distribution gaussienne. L'intensité de la réflectance représentée (%) correspond juste aux points de mesures passés à travers la fente (d'1 mm de largeur) disposée devant le détecteur (atténuation du signal récupéré). A et  $\mu$  correspondent aux valeurs moyennes de l'intensité de réflectance et de l'angle d'émergence ( $^\circ$ ), correspondant à la position du pic gaussien.  $\sigma$  est la valeur de la divergence naturelle du faisceau ( $^\circ$ ) déterminée pour chaque échantillon mesuré.

La largeur de la fente du masque disposé devant le détecteur est équivalente au pas angulaire ( $0,5^\circ$ ) fixé pour faire varier l'angle d'émergence (position du détecteur) au cours de ces mesures de réflectance. Ces mesures peuvent donc fournir également des estimations absolues de la réflectance totale. Par exemple, en intégrant numériquement par la Méthode du Trapèze la réflectance associée à un point de mesure (passant à travers la fente) sur toute la gamme d'angles, nous obtenons une réflectance totale comprise entre 99 et 100% pour le miroir standard (équivalente à celle fournie par le fournisseur), ce qui fournit une estimation approximative de l'incertitude inférieure à 1%.

En réalisant la même intégration, notre pastille réfléchit ainsi 11,5 - 11,8 % du rayonnement aux fréquences NIR (pour une longueur d'onde fixée à 1500 nm). Des franges d'interférence sont observées à des longueurs d'onde plus élevées et nous empêchent de donner des estimations fiables. Des mesures de réflectance sur leur homologue sous forme de film présentent une réflectance totale plus élevée comprise entre 14 - 16 %. Le conditionnement des poudres sous forme de pastille comprimée impacte légèrement la réflexion induite habituellement par des solides analogues similaires mais sous forme de film (peut être que l'état de surface des pastilles est moins lisse que les films). L'absorption du solide organique (sous forme de poudre ou film) présente une absorption ou une diffusion importante dans la gamme spectrale du proche infrarouge.

### **III - MESURES OPTIQUES ELLIPSOMÉTRIQUES**

Historiquement, l'ellipsométrie a été utilisée pour caractériser une large gamme de matériaux sous diverses formes : matériaux en vrac, liquides, surfaces solides et films minces multicouches (Azzam et Bashara, 1987 ; Fujiwara, 2007 ; Gaillet et al., 2009).

Les propriétés morphologiques peuvent être prises en compte dans les modèles ellipsométriques pour retrouver la porosité ou la rugosité de surface. L'ellipsométrie MIR de Mueller est utilisée pour déduire les constantes optiques ( $n, k$ ) de 2 à 12,5  $\mu\text{m}$  des films et de nos pastilles d'analogues. Dans la littérature, les valeurs de  $n$  et  $k$  sur des films d'analogues de Titan (Khare et al., 1989 ; Imanaka et al., 2012) sont bien connues dans la gamme MIR par rapport aux pastilles. Les films organiques ont été produits pour contraindre le traitement des données d'ellipsométrie acquises sur les pastilles. En effet, nous présumons une signature spectrale (ordre de grandeur) de l'indice de réfraction  $n$  similaire entre le film et les poudres en volume produits dans les mêmes conditions expérimentales (décrites dans la section 1). Nous utilisons donc les valeurs des paramètres d'entrée ajustés (epsilon infini, composantes des oscillateurs de Lorentz) du modèle MIR ellipsométrique déterminées sur les films comme paramètres d'entrée (restant ajustables) pour le modèle MIR des pastilles. Cela permettra par la suite de mieux contraindre l'effet de la porosité sur les propriétés optiques.

Au vu de la structure chimique complexe des échantillons, et de paramètres morphologiques encore inconnus comme l'épaisseur des films. Des mesures ellipsométriques dans la gamme spectrale UV-Vis ont été effectuées sur les deux films, pour déterminer l'épaisseur de ceux-ci avec une plus grande sensibilité que dans le domaine spectral IR. Cette épaisseur sera prise en compte comme paramètre d'entrée du modèle IR d'ellipsométrie. Un autre paramètre d'entrée du modèle est l'indice de réfraction à une longueur infinie (supérieure au domaine du visible) qui sera prise en compte pour le début du domaine IR.

#### **III.a - Ellipsométrie UV-Vis : contraintes sur l'indice de réfraction**

Les mesures ellipsométriques UV-Vis ont été réalisées au laboratoire LPICM de l'École Polytechnique (Palaiseau, France), à l'aide d'un ellipsomètre Uvisel Jobin-Yvon (Horiba

technologies) fonctionnant de 300 à 830 nm. Nous n'avons utilisé que les échantillons analogues sous forme de films.

Au sein de cette ellipsomètre standard UV-Vis, le rayonnement produit par une lampe halogène est transmis par une fibre optique pour atteindre un générateur d'état de polarisation (appelé également PSG), constitué d'un simple polariseur linéaire. La largeur du faisceau peut être ajustée à la sortie du PSG pour réduire la taille du spot de mesure sur l'échantillon (à 1 mm de diamètre). Une géométrie rasante (faisceau avec un angle d'incidence de 70°) est utilisée pour la réflexion sur l'échantillon. Le faisceau réfléchi va traverser un analyseur d'état de polarisation (appelé aussi PSA), qui est composé d'un modulateur photo-élastique (matériau biréfringent, créant une différence de phase en transmettant la lumière à travers ses différents axes optiques) suivi d'un polariseur linéaire. Le faisceau sortant du PSA est résolu spectralement, et récupéré par un détecteur de type PMT.

Le rapport de réflexion entre les polarisations s (perpendiculaire) et p (parallèle) du faisceau incident (entièrement polarisé) est mesuré. Avant la mesure, les azimuts des polariseurs linéaires (P pour le PSG et A pour le PSA) et du modulateur (M) sont fixés selon deux configurations de mesure différentes (appelées mode Merge) avec P=45° ; M=0° ; A =45° et P=45° ; M=45° ; A =90°. En utilisant ces configurations et l'équation (10), nous récupérons les angles ellipsométriques expérimentaux  $\Delta$  et  $\Psi$ , représentant respectivement la différence de phase et le rapport d'amplitude. Ces données sont ajustées à un modèle théorique réalisé à l'aide du logiciel Delta-Psi 2 (fournisseur Horiba).

$$\rho = \frac{R_p}{R_s} = \tan(\Psi)e^{i\Delta} \quad (10)$$

où  $R_p$  et  $R_s$  sont les réflexions de polarisation parallèle (s) et perpendiculaire (p) respectivement.  $\rho$  correspond au degré de polarisation.

Un modèle est construit pour reproduire la structure de notre échantillon, c'est-à-dire une couche mince recouvrant un substrat. En ellipsométrie, le modèle tient compte de la structure de l'échantillon (constituée de deux couches) en utilisant son épaisseur et ses propriétés intrinsèques. La constante diélectrique relative est une propriété intrinsèque du matériau reflétant exclusivement la composition chimique des films (ce qui n'est pas le cas pour les pastilles), et est reliée aux constantes optiques n et k par la relation (11) :

$$\epsilon = (n + ik)^2 \quad (11)$$

Les propriétés intrinsèques du substrat  $S_i$  sont bien connues et utilisées comme paramètres fixes du modèle et par conséquent elles ne seront pas ajustées. Le substrat est modélisé comme un milieu infini étant donné son opacité et sa surface arrière rugueuse (Modèle de Drude). La constante diélectrique relative et l'épaisseur du film organique sont inconnues. Dans notre cas, la dispersion spectrale de la fonction diélectrique est exprimée à l'aide de fonctions paramètres et dérivées des différentes descriptions théoriques de la polarisation diélectrique.

Dans la gamme spectrale de 300 à 830 nm, les points de mesure présentent des franges d'interférence résultant de la réflexion multiple du faisceau de lumière dans la couche du film. La diminution de l'amplitude des franges vers des longueurs d'onde plus petites révèle le début de l'absorption causée par des transitions électroniques fortes à des énergies plus élevées (domaine spectral UV). Dans notre gamme spectrale Vis (proche UV), les variations de n et de k sont monotones, les deux diminuant avec la longueur d'onde, comme montré par Mahjoub et al.



(2012). La description de Cauchy absorbant reproduit ce comportement (début d'absorption à des longueurs d'onde proche de l'UV) et s'exprime comme suit (12) et (13),

$$n(\lambda) = n(\infty) + \frac{10^4 \cdot B}{\lambda^2} + \frac{10^9 \cdot C}{\lambda^4} \quad (12)$$

$$k(\lambda) = \frac{10^4 \cdot E}{\lambda^2} + \frac{10^9 \cdot F}{\lambda^4} \quad (13)$$

où B, C, E et F sont des coefficients de Cauchy (constantes phénoménologiques), et  $n(\infty)$  est l'indice de réfraction aux longueurs d'onde supérieures au visible (infinies).

Les paramètres inconnus du modèle sont : les coefficients de la fonction diélectrique de Cauchy, la valeur  $n(\infty)$ , l'épaisseur du film et sa rugosité. La fonction diélectrique du film est d'abord exprimée à l'aide d'un modèle transparent de Sellmeier, puis celle-ci est ensuite exprimée selon les descriptions de Cauchy (absorption film quasiment négligeable). Comme les mesures interférométriques ont révélé une rugosité de surface négligeable par rapport aux longueurs d'onde (<10nm, voir section II.a), elle n'est pas prise en compte dans le modèle ellipsométrique. Le modèle est ajusté aux données expérimentales en utilisant la minimisation itérative des moindres carrés. Nous ajustons ensuite les paramètres  $I_s$  et  $I_c$  définis respectivement comme  $\cos(2\psi)\sin(\Delta)$  et  $\cos(2\psi)\cos(\Delta)$  compris dans la matrice de Mueller (matrice tirée des données expérimentales).

La qualité de l'ajustement est donnée par la figure de mérite  $\chi^2$ , exprimée comme suit (14),

$$\chi^2 = \frac{1}{N-M-1} \sum \frac{\Psi^T - \Psi^{Exp}}{\sigma_{\Psi}^2} + \frac{\Delta^T - \Delta^{Exp}}{\sigma_{\Delta}^2} + \frac{R^T - R^{Exp}}{\sigma_R^2} \quad (14)$$

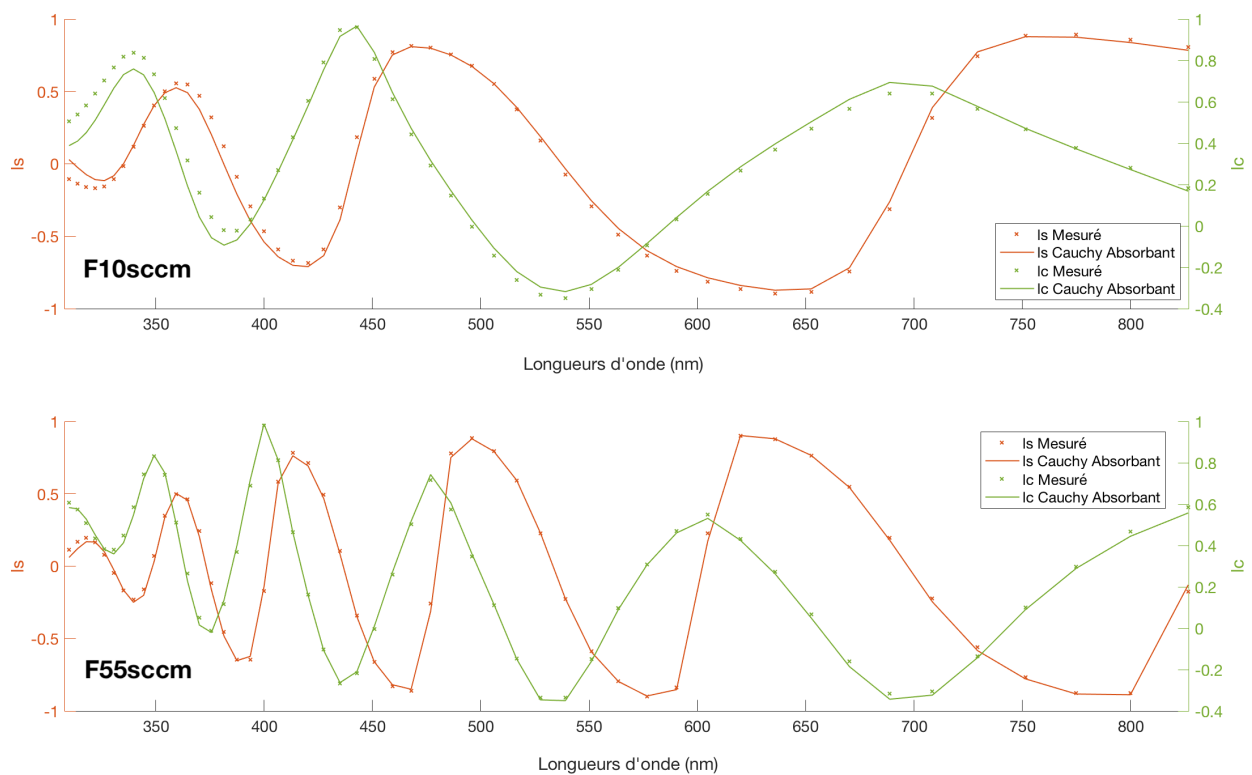
où N est le nombre total de points de mesures, et M le nombre total de paramètres ajustés.  $\Delta$  et  $\Psi$  correspondent aux angles ellipsométriques. R représente la réflectivité totale (qui n'est pas une donnée ellipsométrique). Les exposants  $T$  et  $Exp$  sur les variables  $\Delta$ ,  $\Psi$  et R signifient données théoriques et données expérimentales respectivement.  $\sigma$  correspond au bruit sur la mesure.

Pour un échantillon complexe et des mesures bruitées, des valeurs de  $\chi^2$  comprises entre 0 et 10 considèrent un ajustement correct (Logiciel Delta Psi, Horiba). Dans la suite des traitements UV-Vis et MIR, on se servira de  $\chi^2$  comme un indicateur si l'ajustement des différents paramètres entre eux s'améliore au cours du traitement.

Les données ajustées sont montrées dans la figure 30 (ainsi que les points de mesure). Les paramètres ajustés sont listés dans le tableau 16 pour les deux analogues de film. L'ajustement de l'échantillon F10sccm est de bonne qualité comme l'indique la faible valeur de  $\chi^2$  (0,39). Cependant l'ajustement de F10ccm perd en précision dans le domaine UV et peut conduire à des valeurs de k surestimées. L'ajustement de l'échantillon F55sccm est extrêmement efficace sur toute la gamme de longueur d'onde et fournit des estimations très fiables des constantes optiques et de l'épaisseur du film, comme le montre la très faible valeur de  $\chi^2$  (0,05).

**Tableau 16** - Récapitulatif des valeurs des paramètres ajustés du modèle Cauchy Absorbant utilisé pour reproduire les données mesurées par ellipsométrie UV-Vis sur les deux films organiques analogues de Titan (F55sccm et F10sccm).

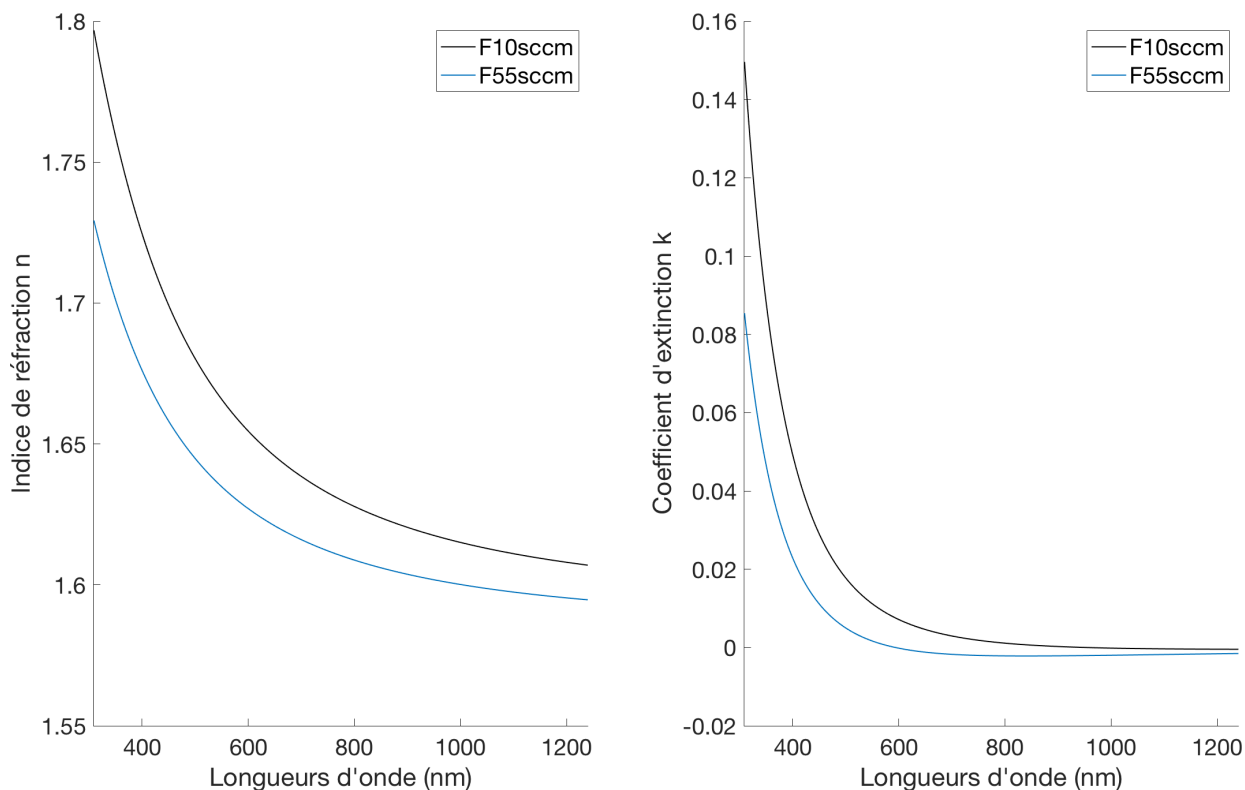
Conditions expérimentales	Échantillons	Ellipsometrie UV-Vis.							
		Cauchy Absorbant + $n_{\infty}$							
		Épaisseur du film (nm)	$n_{\infty}$	Angle d'incidence (°)	Constantes				$\chi^2$
B	C				E	F			
55	F55sccm	795	1,58	70	1,58	-0,19	-0,304	1,074	0,05
10	F10sccm	389	1,59	70	2,37	-0,39	-0,16	1,53	0,39



**Figure 30** – Données brutes (symbole de x) et la reproduction des données par le modèle de Cauchy Absorbant (courbe pleine) sont représentées par les paramètres  $I_s$  (en orange) et  $I_c$  (en vert) correspondant à  $\cos(2\psi)\sin(\Delta)$  et  $\cos(2\psi)\cos(\Delta)$  respectivement. Dans la gamme du visible (450-830 nm), les deux films (F10sccm et F55sccm) présentent des franges d'interférences, montrant la transparence des films organiques analogues de Titan dans cette gamme spectrale. Un début d'absorption est observé à partir de 450 nm et des longueurs d'onde inférieures (diminution de l'amplitude des franges) pour les deux films. Pour le film F10sccm, on observe un léger décalage entre les valeurs  $I_s$  et  $I_c$  simulées et mesurées dans la gamme spectrale UV (300-400 nm).

Sur la figure 31, les deux échantillons présentent un indice de réfraction similaire autour de 1,58-1,59 dans le domaine du proche infrarouge. Ces résultats sont en accord avec les mesures précédentes sur les films d'analogues (Mahjoub et al., 2012 ; Sciamma-O'Brien et al., 2012 ; Gavilan et al., 2017). Également, les valeurs des épaisseurs des deux films déterminées dans l'UV-Vis (tableau 16) seront fixées comme paramètre d'entrée dans le modèle ellipsométrique MIR

de ceux-ci, pour encore mieux contraindre les valeurs calculées de  $n$ . Avec une même durée de production, on observe que les films produits avec un taux d'injection de 55 sccm sont deux fois plus épais que les films produits à 10 sccm.



**Figure 31** – Représentation des valeurs calculées à l'aide du modèle de Cauchy Absorbant de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction des deux films (F10sccm et F55sccm) dans la gamme spectrale UV-Vis jusqu'au proche IR (300-1200).

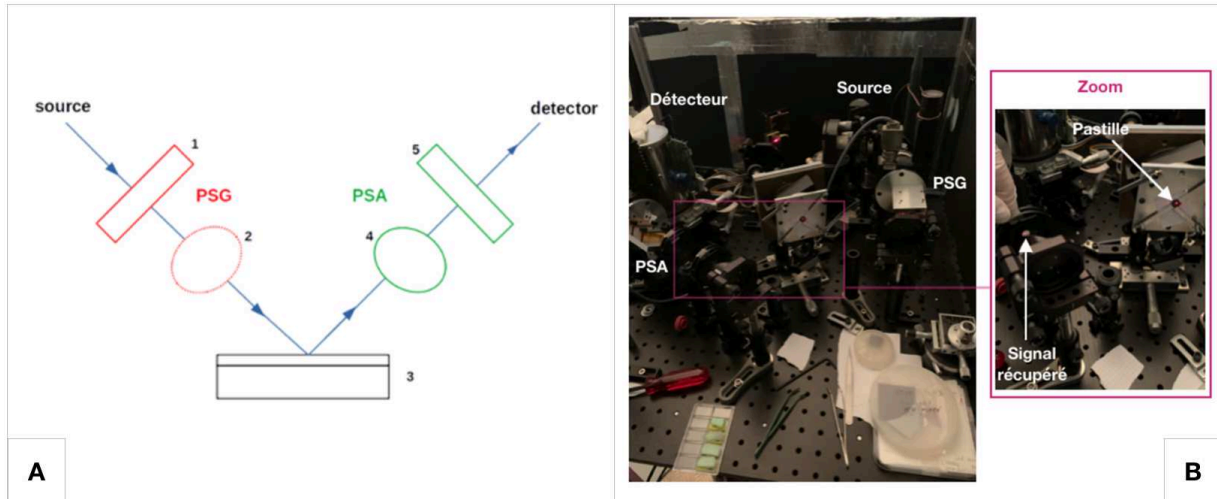
La technique optique de l'ellipsométrie peut utiliser différentes descriptions théoriques des propriétés de polarisation de la lumière. L'ellipsométrie standard UV-Vis décrite dans cette section s'applique à une lumière incidente entièrement polarisée, basée sur le formalisme de Jones. Pour la gamme spectrale de l'infrarouge-moyen (MIR), les mesures ont été réalisées par ellipsométrie de Mueller, où cette fois-ci les propriétés polarimétriques de l'échantillon sont caractérisées par les changements de polarisation induit par celui-ci sur des états de polarisation sélectionnés (définis) pour le faisceau incident (basée sur le formalisme de Stokes-Mueller).

### **III.b - Ellipsométrie MIR : constantes optiques et effet de la porosité de la pastille**

Les mesures MIR de nos échantillons sous forme de films et de pastilles ont été effectuées en utilisant l'ellipsomètre de Mueller (figure 32.B) de la ligne de faisceau SMIS du Synchrotron SOLEIL (Saint-Aubin, France). Le système optique d'exploitation est décrit en détail dans Garcia-Caurel et al. (2015). Nous pouvons le généraliser en 3 composants (présenté sur la figure 32.A) : un premier bras optique composé d'une source IR et d'un générateur d'état de polarisation (appelé PSG), un échantillon, et un second bras optique composé d'un analyseur d'état de polarisation (appelé PSA) et d'un détecteur.

La source lumineuse SiC global est fournie par un spectromètre FTIR commercial Jobin-Yvon. Le PSG est constitué d'un polariseur linéaire suivi d'un prisme de ZnSe (appelé également

un retardateur avec un réseau cristallin rhomboédrique). Le PSA est similaire au PSG avec ses composants optiques disposés dans un ordre inversé. La réflexion multiple dans les deux prismes de ZnSe crée un retard achromatique qui polarise elliptiquement le faisceau avant la réflexion sur l'échantillon, qui se réalise avec une géométrie rasante s'approchant de l'angle de Brewster où l'état de polarisation affecte significativement la réflectance mesurée (angle d'incidence d'environ 60,5°). Les retardateurs du PSG et PSA sont montés sur des supports mobiles pour modifier l'azimut et ainsi créer différents états de polarisation. Le détecteur HgCdTe est refroidi à l'azote liquide.



**Figure 32 – (A) :** Principe général de nos mesures (Drant et al., 2023). (1) et (5) sont les polariseurs linéaires du générateur d'état de polarisation (PSG) et de l'analyseur d'état de polarisation (PSA) respectivement. (2) et (4) sont les modulateurs du générateur d'état de polarisation et de l'analyseur d'état de polarisation respectivement. (3) est l'échantillon correspondant soit aux films organiques déposés sur des substrats Si ou aux pastilles compressées contenant les poudres en volume. **(B) :** Alignement de la pastille compressée contenant les poudres analogues de Titan disposé sur le porte échantillon, au sein de l'ellipsomètre de Mueller MIR développé au Synchrotron Soleil (ligne de faisceau SMIS).

Le formalisme de Stokes-Mueller s'applique à tout état de polarisation y compris la polarisation partielle du faisceau incident. Pour des états partiellement dépolarisés, le vecteur du champ électrique du faisceau (confiné pour vibrer dans un plan x-y perpendiculaire à la direction de propagation z) possède des mouvements plus désordonnés (Garcial-Caurel et al., 2013). Celui-ci est donc décrit statistiquement à partir de fonctions de corrélation croisée utilisant les intensités du champ E, et caractérisé par le vecteur de Stokes (15). La réflexion sur l'échantillon va modifier linéairement l'état de polarisation du faisceau (Garcial-Caurel et al., 2015), transformant ainsi le vecteur de Stokes tel que décrit par l'équation (16). La correction apportée peut être récupérée à partir des intensités mesurées et exprimée sous la forme d'une matrice 4x4 appelée matrice de Mueller (Azzam, 1977).

$$S = \begin{pmatrix} I_x + I_y \\ I_x - I_y \\ I_{45^\circ} - I_{-45^\circ} \\ I_L - I_R \end{pmatrix} \quad (15)$$

$$S_{out} = MS_{in} \quad (16)$$

où  $x$ ,  $y$ ,  $45^\circ$  et  $-45^\circ$  désignent des états de polarisation linéaires et orthogonaux idéaux.  $L$  et  $R$  correspondent à la polarisation gauche et droite, respectivement.  $S_{in}$  et  $S_{out}$  sont les vecteurs de Stokes décrivant le faisceau incident et émergent après réflexion sur l'échantillon, respectivement.  $M$  est la matrice de Mueller qui est appliquée comme coefficient de correction linéaire.

La matrice de Mueller contient les propriétés de l'échantillon, y compris les propriétés optiques et l'épaisseur du film. Dans notre cas, 4 états de polarisation sont produits et récupérés/analysés au niveau du PSG et PSA, ce qui équivaut à utiliser 16 configurations PSG-PSA pour dériver les différents coefficients de la matrice de Mueller. La calibration du système optique pour chaque état de polarisation généré, a permis de mesurer la matrice de modulation  $W$  caractérisant le générateur d'état de polarisation (PSG) et la matrice d'analyse  $A$  caractérisant l'analyse d'état de polarisation (PSA). Ainsi à partir de l'équation (17) où la matrice  $B$  contient les signaux brutes mesurés à partir de l'échantillon (équivalente au nombre d'état générés par le PSG et analysés par le PSA), la matrice de Mueller est facilement récupérée par une inversion algébrique. Pour un échantillon isotrope, la matrice de Mueller devient diagonale et s'exprime à l'aide des angles ellipsométriques comme suit la relation (18) d'après Garcia-Caurel et al. (2013 ; 2015) :

$$B = AMW \quad (17)$$

$$M = \begin{pmatrix} 1 & -\cos(2\Psi) & 0 & 0 \\ -\cos(2\Psi) & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \cos(2\Psi)\cos(\Delta) & \cos(2\Psi)\sin(\Delta) \\ 0 & 0 & -\cos(2\Psi)\sin(\Delta) & \cos(2\Psi)\cos(\Delta) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & -lc' & 0 & 0 \\ -lc' & 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & lc & ls \\ 0 & 0 & -ls & lc \end{pmatrix} \quad (18)$$

Pour les deux films, la matrice de Mueller a été déterminée à partir d'une seule mesure à une position centrale sur la surface de l'échantillon. Pour les pastilles, la matrice de Mueller a été déterminée à partir de la moyenne de 5 mesures à une même position sur la surface.

De manière similaire à l'ellipsométrie UV-Vis, nous récupérons les propriétés optiques de l'échantillon en utilisant un modèle théorique que nous ajustons aux données expérimentales ( $lc$  et  $ls$ ). Le modèle est différent de celui décrit précédemment pour l'ellipsométrie UV-Vis, car nous utilisons maintenant des échantillons sous forme de pastilles. La pastille est modélisée comme un simple milieu infini (même modèle pour les films considérés semi-infini comme décrit dans la section II.a). Nous négligeons la contribution de la base KBr étant donné l'épaisseur élevée de la couche de surface des pastilles, qui a été estimée en moyenne à  $175 \mu\text{m}$  par MEB. Les propriétés de la couche comprennent les constantes optiques ( $n, k$ ) des grains et la porosité de la couche compressée. Contrairement aux analogues des films, la porosité affecte fortement les constantes optiques calculées si elle n'est pas prise en compte. Nous utilisons l'approximation du milieu effectif (EMA) qui suppose des particules sphériques dans un milieu d'air de fond, et exprime la fonction diélectrique du milieu effectif comme suit (19) d'après Niklasson et al. (1981).

$$\bar{\epsilon} = \epsilon_T \frac{\epsilon_A + 2\epsilon_T + 2f(\epsilon_A - \epsilon_T)}{\epsilon_A + 2\epsilon_T - f(\epsilon_A - \epsilon_T)} \quad (19)$$

où  $\epsilon_A$  est la fonction diélectrique de l'air,  $\epsilon_T$  celle des poudres organiques analogues de Titan, et  $f$  est la fraction d'air calculée par rapport aux poudres solides (%).

Le terme EMA est générique et désigne une famille de modèles (ou d'approximations) qui permettent de décrire un milieu inhomogène d'une façon simple. Chaque approximation a ses particularités qui la distinguent des autres et en général elle donne lieu à une équation particulière. Le choix d'une approximation ou une autre dépend de l'échantillon considéré. Malgré tout il y a des modèles plus généraux que d'autres. Parmi ceux le modèle de Bruggeman et le modèle de Maxwell Garnett sont utilisés assez fréquemment pour modéliser les données optiques (réflectométrie, ellipsométrie...) correspondant à des films rugueux et ou poreux. Les deux modèles considèrent des inclusions de forme sphérique. Le modèle de Maxwell Garnett considère le milieu comme étant une matrice occupée par un certain nombre de particules défini par une fraction volumique. Dans notre cas, le matériau compacté serait la matrice et les inclusions sphériques représenteraient l'air. Le modèle de Bruggeman considère le matériau comme un amas d'inclusions sphériques de différentes compositions. Dans notre cas il y aurait des inclusions sphériques qui représenteraient les poudres et l'air respectivement. Lorsque la fraction volumique d'air es faible (<5%) les deux modèles sont équivalents, mais ils diffèrent lorsque la fraction volumique d'air augmente. Dans cet étude nous avons retenu l'approximation de Maxwell Garnett car la représentation qu'elle fait de la porosité est plus proche de la microstructure de nos échantillons observée grâce au MEB que celle du modèle de Bruggeman. Une deuxième raison qui motive notre choix est le fait que l'utilisation du modèle de Maxwell Garnet permet d'obtenir des meilleurs ajustements de données ellipsométriques que l'approximation de Bruggeman.

Comme pour la fonction diélectrique du grain lui-même, les différentes caractéristiques d'absorption MIR sont décrites à l'aide du modèle de Lorentz pour les pastilles et les films. Les oscillateurs de Lorentz assimilent les liaisons des atomes qui s'étirent à des cordes oscillant dans un fluide visqueux. Le comportement spectral de l'oscillateur j est décrit par sa force ( $f_j$ ), sa largeur/amortissement ( $\gamma_j$  en eV) et son énergie de crête ( $\omega_{0j}$  en eV). La fonction diélectrique est exprimée dans toute la gamme comme la somme de tous les oscillateurs de Lorentz. Cependant, le modèle de Lorentz n'est valable qu'à proximité des fréquences naturelles et ne peut décrire les propriétés intrinsèques en l'absence d'absorption. La fonction diélectrique est donc ramenée à une limite défini par une longueur d'onde infinie (20).

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon(\infty) + \sum \frac{f_j \omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 - i\gamma_j \omega} \quad (20)$$

où  $\varepsilon(\infty)$  est la constante diélectrique à longueur d'onde infinie. j désigne l'oscillateur.

Les paramètres inconnus communs du modèle pour les films et les pastilles sont : les constantes optiques du solide organique analogue (n,k), et les différents coefficients des oscillateurs de Lorentz. Pour les pastilles, un paramètre inconnu est ajouté qui est la fraction de poudres en volume dans l'échantillon selon l'EMA (Eq. 9).

Nous avons constaté que les échantillons étaient mieux décrits avec 9 oscillateurs de Lorentz, présentés dans le tableau 17. La région d'étirement des composants insaturés entre 6-7 microns est simplifiée en utilisant seulement quelques oscillateurs pour réduire la dégénérescence du modèle, tout en gardant un sens physique. Les données MIR ajustées de tous les échantillons sont présentées dans l'annexe 4 (ajustement des paramètres  $I_c$  et  $I_s$  du Modèle de Lorentz).

Les attributions spectrales sont les suivantes. L'oscillateur 1 correspond à une large absorption dans le domaine spectral FIR (Gautier et al., 2012). Cette bande d'absorption peut être attribuée à la présence de liaisons simples C-H (aromatique), des amines secondaires (aliphatique saturé), ou à des vibrations -NH<sub>2</sub> des amines primaires (aromatiques) ou une torsion -CH<sub>3</sub> (insaturés) (Socrate, 2000). Cette bande n'est pas visible dans notre gamme spectrale de

mesures, mais permet d'influencer notamment l'alignement de la ligne de base et des 8 autres oscillateurs.

Les oscillateurs 2 et 3 sont dits accessoires/effectifs. Ils permettent d'aligner la ligne de base et d'ajuster les oscillateurs positionnés à 7,2 et 6,42  $\mu\text{m}$ .

D'après Gautier et al., 2012 et Imanaka et al., 2012, l'oscillateur 4 correspond à une bande des modes de vibration de flexion de type  $n\text{-CH}_3$  (symétrique) et  $n\text{-CH}_2$ , comprises dans des molécules carbonées aliphatiques saturées.

L'oscillateur 5 est attribué à des molécules aromatiques et hétéroaromatique, comprenant des doubles liaisons  $\text{C}=\text{C}$  ;  $\text{C}=\text{N}$ , des amines  $\text{c-NH}_x$ .

L'oscillateur 6 est dit accessoire/effectif et joue sur l'ajustement des oscillateurs positionnés à 7,2 et 6,42  $\mu\text{m}$ .

Une bande attribuée à la présence de triples liaisons  $\text{-N}\equiv\text{C}$  (Isonitriles) et  $\text{-C}\equiv\text{N}$  (Nitriles) est représentée par l'oscillateur 7. Nous ne séparerons pas les deux types de liaisons.

Les deux oscillateurs proches de la gamme NIR sont attribués à la présence de liaisons  $\text{-NH}_x$  correspondant aux amines primaires (oscillateur 8) et aux amines secondaires (oscillateur 9).

**Tableau 17** - Paramètres ajustés des oscillateurs décrivant le modèle de Lorentz MIR pour les échantillons sous forme de films (F55sccm et F10sccm) et des pastilles (type B et S).

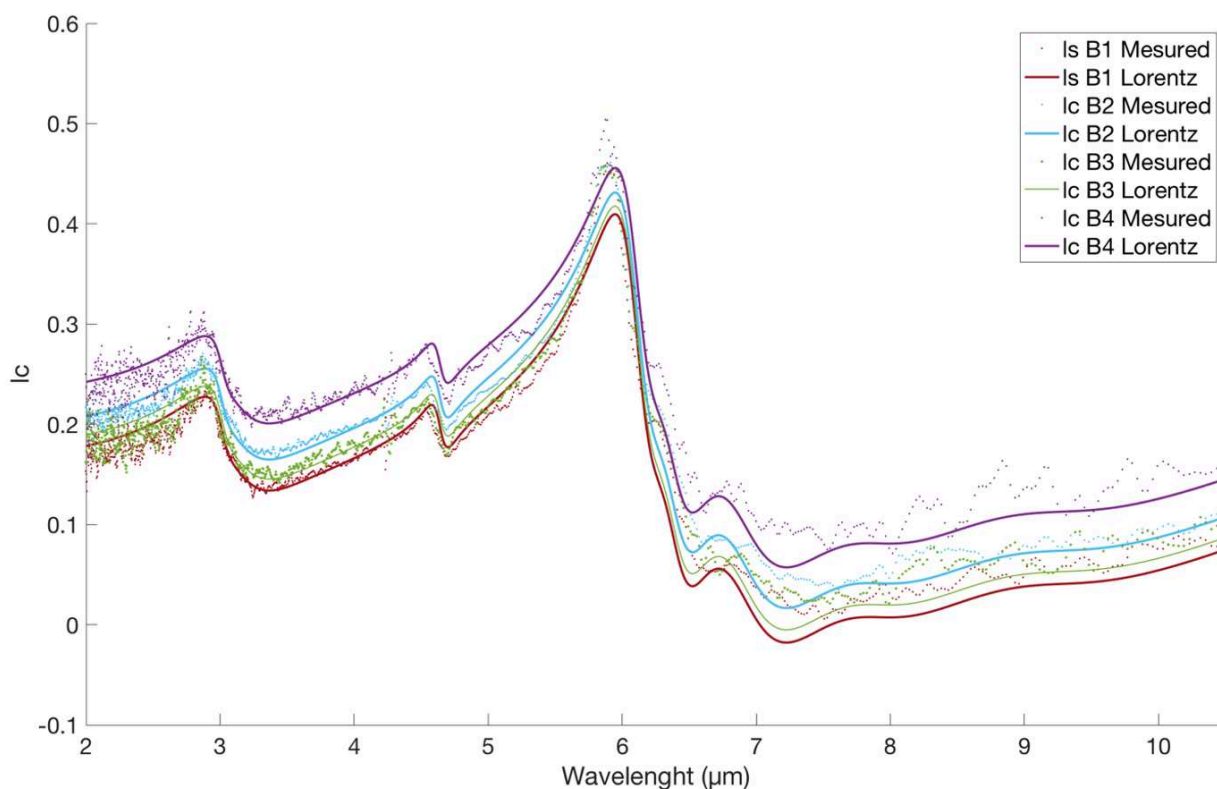
Ellipsometrie MIR - Modèle de Lorentz										
Positions crête Oscillateur $\omega_0$	eV	0,0955	0,134	0,157	0,178	0,193	0,201	0,269	0,39	0,411
	$\mu\text{m}$	13,78	9,25	7,89	7,2	6,42	6,17	4,64	3,12	3,02
Forces Oscillateurs		$10^{-2}$ - $10^0$			$10^{-1}$	$10^{-2}$	$10^{-4}$ - $10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$ - $10^{-2}$
Largeur Oscillateurs $\gamma$ (eV)		$10^{-1}$			$10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$	$10^{-3}$ - $10^{-2}$	$10^{-2}$	$10^{-3}$ - $10^{-2}$
N° Oscillateurs		1	2	3	4	5	6	7	8	9

Certaines inconnues peuvent avoir un impact très similaire sur les paramètres mesurés  $I_c$  et  $I_s$ , conduisant à une dégénérescence dans le modèle. Pour le cas des pastilles, les propriétés chimiques ou morphologiques des poudres (propriétés intrinsèques) et la porosité peuvent toutes les deux expliquer la réduction d'intensité du paramètre  $I_c$  mesuré, montré sur la figure 33.

Cependant pour une même famille de pastille B ou S (décrite dans la section II.c), nous ne nous attendons pas à ce que les propriétés intrinsèques propres des poudres (l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$ ) changent selon le taux de compression de la pastille. En effet, chaque couche de surface est constituée de la même quantité de poudres ( $15 \pm 0,1$  mg), c'est-à-dire que le nombre de centres optiques absorbant (poudres) est (quasi-)similaire, il n'y a que la quantité d'air qui varie dans la couche. Nous observons donc directement l'impact de la porosité, en calculant des valeurs effectives de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$ , correspondant à la couche de surface de la pastille (mélange air+poudres).

De plus, la valeur de l'indice de réfraction déterminé à longueur d'onde infinie en ellipsométrie UV-Vis sur les films apporte une contrainte supplémentaire. Dans le cas des pastilles, cela permet de réduire la dégénérescence observée en fixant la valeur de  $\epsilon_\infty$  en entrée (par la valeur de  $n$  au carré déterminée à une longueur d'onde infinie dans l'UV-Vis) et retrouver des estimations précises de la porosité. Les porosités des couches de surface des pastilles obtenues avec le modèle sont reportées dans le tableau 18. Nous aurions pu procéder

inversement, en contraignant les valeurs de porosité pour déterminer les valeurs de l'indice de réfraction effective de la couche de surface.



**Figure 33** – Données brutes (symbole .) et la reproduction des données par le modèle de Lorentz MIR (courbe pleine) sont représentées par le paramètre  $lc$  correspondant à  $\cos(2\psi)\cos(\Delta)$ . Ces données représentent celles de la couche de surface des pastilles compressées de type B. La pastille B1 représentée en violet correspond à la couche de surface ne contenant quasiment pas de porosité. La pastille B4 représentée en rouge correspond à la couche de surface contenant le plus grand taux de porosité. La dégenérescence des mesures brutes et simulées sur les pastilles de moins en moins comprimées, peut s'expliquer par la présence d'une porosité de plus en plus importante entre B1, B2, B3 et B4.

## IV – RÉSULTATS

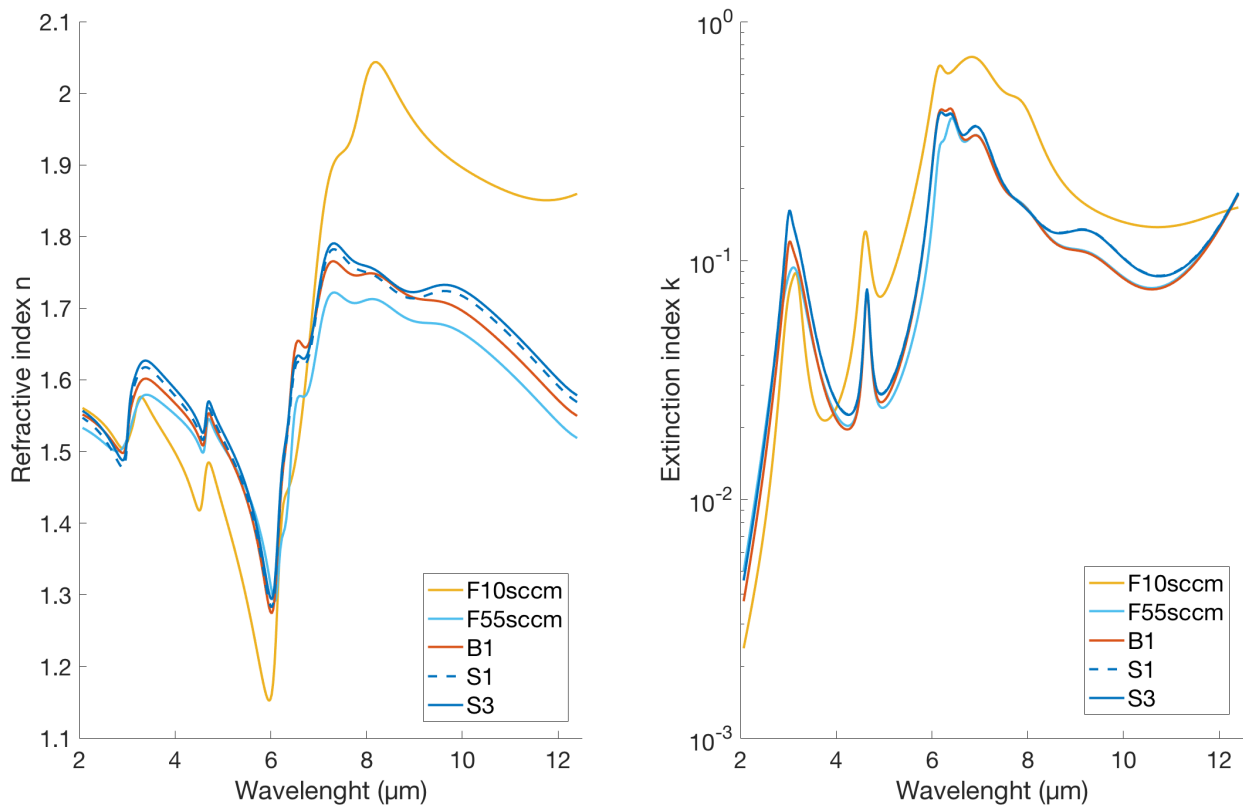
### IV.a - Détermination de $n$ et $k$ des analogues d'aérosols de Titan

Dans toutes les études antérieures, les déterminations de  $n$  et  $k$  sur des solides organiques d'analogues de Titan ont été réalisées sur des échantillons sous forme de films déposés sur des substrats. Ici, pour chaque condition expérimentale (55 ou 10 sccm), les indices de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  pour les échantillons sous forme de films et poudres compressées sont représentés sur la figure 34 dans le domaine spectral de 2 à 12,5  $\mu\text{m}$ . Les paramètres d'entrée ajustés du modèle de Lorentz sont listés dans le tableau 18 pour les 5 échantillons analogues.

Pour chaque population de poudres (types B, S ou E.T.S), ce sont les pastilles avec la couche la plus comprimée (B1, S1, S3) qui sont présentées. Les valeurs de la porosité déduites (à partir de la fonction EMA présentée par l'équation 9) sont négligeable pour B1 (0% déterminé par ellipsométrie MIR, tableau 19 ; 0,18% déterminé par MEB, tableau 15) et quasi-négligeable pour S1 (3,2% déterminé par ellipsométrie MIR, tableau 19 ; 4,8% déterminé par MEB, tableau



15). Les valeurs calculées de  $n$  et  $k$  pour B1 et S1 ne sont donc pas perturbées par la porosité des pastilles.



**Figure 34** – Représentation des valeurs calculées de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  des différents solides organiques analogues de Titan. Les couleurs dans les tons clairs représentent les échantillons sous forme de films. Les couleurs dans les tons foncés représentent les échantillons sous de forme de pastilles compressées contenant les poudres organiques. Les couleurs dans les nuances de bleu représentent la condition expérimentale avec un débit d'injection de 55 sccm. Les couleurs dans les nuances orangées représentent la condition expérimentale avec un débit d'injection de 10 sccm.

La qualité d'ajustement du modèle de Lorentz sur les mesures brutes des différents échantillons nous semble convenable (voir annexe 4), et comme l'indique les valeurs faibles des facteurs de mérite  $\chi^2$  ( $< 10$  comme vu dans la section III.b ; tableau 18). Sauf exception pour l'échantillon sous forme de film produit à 10 sccm (F10sccm), les valeurs de  $n$  et  $k$  calculées sont surestimées malgré le fait que  $\chi^2$  soit bas. En effet, les mesures réalisées sur le film F10sccm sont très bruitées (peu de signal acquis), notamment dans la gamme spectrale où sont présents les molécules insaturées (entre 6 - 10  $\mu\text{m}$ ). L'allure représentée par les points de mesures est donc mal reproduite dans cette gamme spectrale de 6 à 10  $\mu\text{m}$ , en ne contraignant celle-ci qu'à l'aide de juste 4 oscillateurs dans le modèle de Lorentz. La mauvaise contrainte du modèle dans cette gamme impacte également l'alignement des autres oscillateurs comme les nitriles et les isonitriles. Ces mesures bruitées sont sûrement dues à l'épaisseur du film à 10 sccm qui est faible (309 nm) par rapport aux longueurs d'onde de mesures de la gamme MIR.

**Tableau 18** - Récapitulatif des valeurs des paramètres ajustés du modèle de Lorentz utilisé pour reproduire les données mesurées par ellipsométrie MIR sur 5 échantillons analogues de Titan sous forme de films (F55sccm et F10sccm) ou de poudres en volumes comprimées (B1, S1, S3). Les caractéristiques morphologiques des échantillons déduites dans la section II sont récapitulées.

Conditions expérimentales	Échantillons		Techniques de mesures				
	Noms	Types	VUV Ellipso.	MEB	Ellipsométrie MIR		
			Épaisseur		$\epsilon_{\infty}$	Angle d'incidence (°)	$\chi^2$
Films	Couche de surface des pastilles (µm)						
10	B1	Pastille	-	171	2,49	61,54	0,03
	F10sccm	Film	309 nm	-	2,53	59,74	2,54
55	S1	Pastilles	-	37	2,52	61,45	0,91
	S3		-	-	2,49	61,77	0,98
	F55sccm	Film	789 nm	-	2,37	59,74	2,31

Pour les résultats de la figure 34, les propriétés intrinsèques liées à la morphologie de ces 5 échantillons sont bien contraintes. Les effets morphologiques sur les valeurs calculées de  $n$  et  $k$  ont été pris en compte (ou négligés). Nous pouvons donc nous intéresser aux effets intrinsèques liés cette fois-ci à la structure chimique des différents échantillons. En effet entre les deux conditions expérimentales de production d'échantillons, la variation du débit (10 sccm vs 55 sccm) permet de faire varier les concentrations des espèces gazeuses présentes lors de la formation des solides organiques (sans modifier la proportion de  $\text{CH}_4$  injecté). Si nous nous intéressons à la concentration stable du  $\text{CH}_4$ , celle-ci est deux fois plus importante dans les conditions à 55 sccm (2,2% de  $\text{CH}_4$ ) qu'à 10 sccm (0,9% de  $\text{CH}_4$ ), lié à une augmentation de la quantité de  $\text{CH}_4$  consommé avec la diminution du débit.

Plusieurs études réalisées sur des solides organiques analogues de Titan produits par l'expérience Pampre ont montré la différence de composition chimique entre des échantillons formés dans des conditions expérimentales différentes ou se présentant sous des formes différentes. Sciamma-O'brien et al. (2010) et Gautier et al. (2012) montrent qu'une concentration en  $\text{CH}_4$  faible en phase gazeuse (stable) a tendance à former des films organiques ou des poudres avec une teneur en azote plus élevée. Carrasco et al. en 2016 présente que le rapport N/C des films organiques est moins important que leur homologue sous forme de poudres en volume.

Dans notre étude, nous nous attendons donc à ce que les échantillons produits présentent une différence dans leur structure chimique. Les films devraient être moins enrichis en composés azotés que les poudres pour une même condition expérimentale. Les bandes correspondant à des fonctions azotées (amines aux oscillateurs 5, 8 et 9) devraient être moins intenses, alors que les bandes des aliphatiques et molécules insaturées carbonées (oscillateurs 4 et 5) devraient avoir une signature plus importante. On s'attend aussi à ce que la structure chimique varie pour une même forme d'échantillon (par exemple les poudres), mais produit dans deux conditions expérimentales différentes. Cependant les variations de rapports tels que N/C ou H/C représentent une variation fine de la composition chimique. D'après les études antérieures, la

composition chimique globale reste majoritairement azotée entre tous les échantillons (Gautier et al., 2014), c'est-à-dire qu'elle est représentée principalement par une signature azotée.

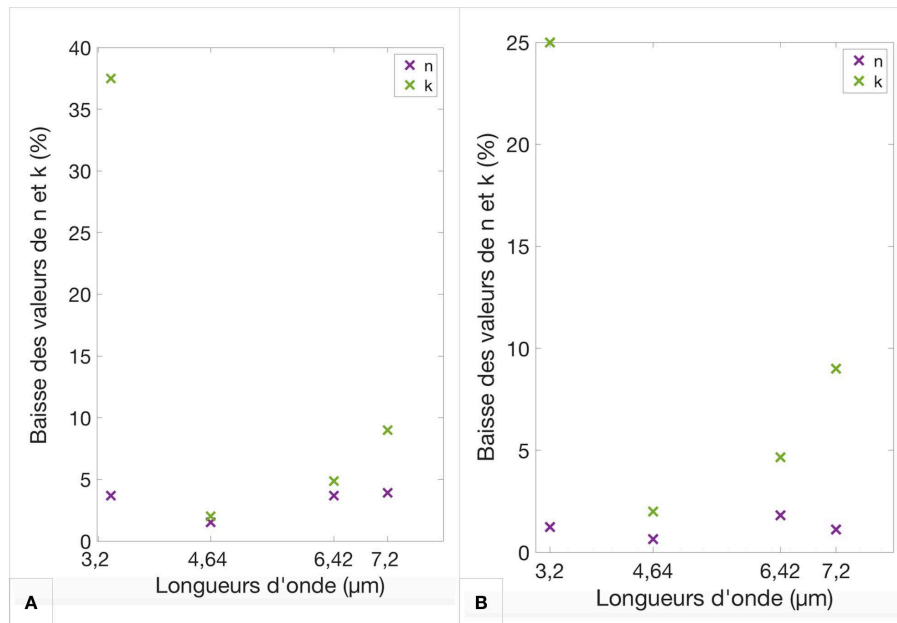
Les allures spectrales générales des valeurs de  $n$  et de  $k$  dans le MIR sont assez similaires sur les pastilles et les films produits à l'aide des deux conditions expérimentales utilisées dans cette étude. La signature spectrale entre les cinq échantillons est semblable, avec une valeur moyenne de  $n$  d'environ 1,65 et un ordre de grandeur moyen de  $k$  d'environ  $10^{-1}$  sur l'ensemble de la gamme spectrale MIR (entre 2 - 12,5  $\mu\text{m}$ ). Globalement, nous n'observons pas d'effets spécifiques de la structure chimique des échantillons sur nos valeurs de  $n$  et  $k$  calculées sur les analogues de Titan.

Si on regarde plus précisément les valeurs calculées de l'indice de réfraction  $n$ , pour une même condition expérimentale (55 sccm), nous notons que l'indice  $n$  est légèrement plus faible sur toute la gamme spectrale pour l'échantillon sous forme de film (F55sccm) que celui de son homologue sous forme de poudres (S3).

La figure 35.A représente la différence rapportée des valeurs de  $n$  et  $k$  calculées entre les échantillons F55sccm et S3 (illustré par une baisse en %). Aux longueurs d'onde de 3,2  $\mu\text{m}$  (bande d'absorption des amines) et de 6,42  $\mu\text{m}$  (molécules insaturées), l'écart des valeurs de  $n$  est d'environ 0,06 pour les deux  $\lambda$  (pour un  $n$  référent équivalent à 1,63), soit une baisse de 3,68 %. En moyenne pour les quatre  $\lambda$  (3,2  $\mu\text{m}$ , 4,67  $\mu\text{m}$ , 6,42  $\mu\text{m}$  et 7,2  $\mu\text{m}$ ), la diminution des valeurs de  $n$  du film F55sccm est d'environ 3,19 % par rapport aux valeurs de la pastille S3.

Pour deux conditions expérimentales différentes et une même forme d'échantillon (pastilles), les valeurs de  $n$  calculées sur B1 sont légèrement en dessous de celles déduites à partir de S1 (figure 34). Sauf exception, la bande d'absorption située à 6,42  $\mu\text{m}$  où les valeurs de  $n$  de la pastille B1 sont supérieures à celles de la pastille S1. La figure 35.B représente la baisse (%) des valeurs de  $n$  et  $k$  calculées entre les échantillons B1 et S1 produits dans des conditions expérimentales différentes. À des longueurs d'onde de 3,2  $\mu\text{m}$  et 6,42  $\mu\text{m}$ , l'écart des valeurs de  $n$  est d'environ 0,02 et 0,03 (pour un  $n$  référent égal à 1,62 et 1,68, respectivement), soit une baisse de 1,23% et 1,81%, respectivement. En moyenne, la baisse des valeurs de  $n$  entre les échantillons S1 et B1 est d'environ 1,2% sur ces quatre bandes.

On note que la baisse des valeurs de  $n$  est un peu plus importante entre un film (F55sccm) et son homologue sous forme de poudres (S3) produits dans une condition expérimentale identique, qu'entre des échantillons produits dans deux conditions différentes et sous la même forme (pastilles de poudres B1 et S1). Cette baisse générale des valeurs de  $n$  est sûrement due par proportionnalité à la valeur ajustée de la constante diélectrique  $\epsilon_{\infty}$  (tableau 18) qui varie légèrement entre différents échantillons (de 2,37 à 2,52). Les valeurs calculées de  $n$  étant proportionnelles à  $\epsilon_{\infty}$ .



**Figure 35** – Représentation des baisses des valeurs de n et k calculées pour les bandes d'absorption situées à  $\lambda = 4.64 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 6.42 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 7.2 \mu\text{m}$ . **(A)** : pour n et k, les baisses correspondant aux rapports des valeurs calculées sur F55sccm et S3. Pour chaque longueur d'onde, les valeurs de n et k calculées pour S3 (références) sont supérieures à celles de F55sccm. **(B)** : pour n et k, les baisses correspondant aux rapports des valeurs calculées sur B1 et S1. Pour chaque longueur d'onde à part  $\lambda = 6.42 \mu\text{m}$ , les valeurs de n et k calculées pour S1 (références) sont supérieures à celles de B1.

Entre le film F55sccm et la pastille S3, ainsi qu'entre les pastilles B1 et S1, on observe des tendances similaires sur la baisse générale des valeurs de k (par rapport à celle des valeurs de n).

Sur la gamme spectrale allant de 2 à 12  $\mu\text{m}$ , une baisse des valeurs de k calculées sur F55sccm est observée par rapport à son homologue S3, de même entre les pastilles B1 et S1 (sauf exception la bande d'absorption à 6,42  $\mu\text{m}$ ).

Représenté sur la figure 35.A, aux longueurs d'onde de 3,2  $\mu\text{m}$  et 6,42  $\mu\text{m}$ , l'écart des valeurs de k est d'environ 0,07 et 0,02 (pour un k référent égal à 0,16 et 0,41 respectivement, et correspondant à la pastille S3), soit une baisse de 37,5% et 4,87%, respectivement. En moyenne, la diminution des valeurs de k du film F55sccm est d'environ 13,35% par rapport à la pastille S3. Représenté sur la figure 35.B, pour la bande d'absorption centrée à 3,2  $\mu\text{m}$ , l'écart des valeurs de k est d'environ 0,04 (pour un k référent de 0,16, et correspondant à la pastille S1), soit une baisse de 25%. Au contraire, pour la bande centrée à 6,42  $\mu\text{m}$ , l'écart est d'environ 0,02 (pour un k référent de 0,43, et correspondant à la pastille B1), soit une baisse de 4,65 %. En moyenne, la baisse des valeurs de k entre les pastilles S1 et B1 est d'environ 10,16 % sur ces quatre bandes.

Pour chaque longueur d'onde, les pourcentages de baisse des valeurs de k, entre F55sccm par rapport à son homologue S3, ou de B1 par rapport à S1 sont plus importants que pour les valeurs de n (très faible variation). Le coefficient d'extinction k présente des fonctions azotées (-NHx) ainsi que des fonctions cycliques insaturées plus importantes au sein des poudres par rapport aux films. Les fonctions azotées sont plus intenses dans les poudres produites à 55 sccm qu'à 10 sccm. L'absorption des fonctions cycliques insaturées est plus importante sur les poudres produites à 10 sccm qu'à 55 sccm.

## **IV.b - Effet de la porosité sur les valeurs calculées de n et k**

La figure 34 (section IV.a) présente les valeurs de n et k considérées comme les propriétés intrinsèques propres du solide organique analogue de Titan (pastilles et films pour les deux conditions expérimentales de production). Dans cette section IV.b, nous nous intéresserons particulièrement qu'aux échantillons sous forme de pastilles pour les deux conditions de production (de poudres). Les paramètres d'entrée ajustés et les valeurs de  $\varepsilon(\infty)$  du modèle de Lorentz déterminés pour les pastilles les plus compressées (B1 ; S1 ; S3) ont été fixés dans les simulations des pastilles avec un taux de compression inférieur pour chaque famille respectivement (B2, B3, B4 ; S2 ; S4). Au cours de ces simulations, il n'y a seulement que le paramètre d'entrée f de la fonction EMA (9) qui a été utilisé pour ajuster le modèle (décrivant les pastilles les plus compressées) aux données mesurées sur la couche de surface des autres pastilles, c'est-à-dire il n'y a que la fraction d'air ( $n=1$  ;  $k=0$ ) par rapport à la fraction de solides organiques (autrement appelée la porosité), qui a été prise en compte pour expliquer les variations d'intensités mesurés entre les pastilles avec un taux de compression différent.

Tout d'abord, la fraction récupérée de poudres organiques (par rapport au fond de l'air) dans la couche de surface des 4 pastilles de type B et S montre une porosité plus faible lorsque nous augmentons la pression pour comprimer la couche de surface, en accord avec les observations MEB (section II.b). La porosité au sein des pastilles S est plus importante que celle des pastilles B (pour un même taux de compression), en accord également avec les observations MEB. Les différents taux de porosité déterminés dans les différentes pastilles sont récapitulés dans le tableau 19.

Avec une surface analysée plus élevée en ellipsométrie MIR, les taux de porosité des pastilles les plus compressées (B1 et S1) sont inférieurs (voir assez-similaire) à ceux déterminés sur les clichés MEB (tableau 15). Cependant, pour les 3 autres taux de compression, les taux de porosité déterminés par ellipsométrie MIR sont supérieurs à ceux déterminés par MEB, particulière pour les pastilles de type B.

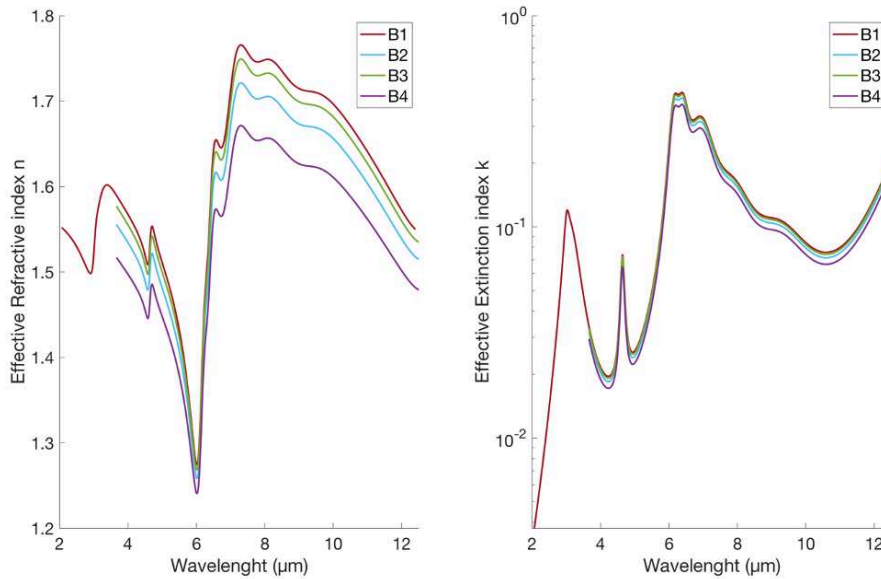
Au sein de la couche de surface des pastilles B particulièrement, nous suspectons la formation d'amas compacts de poudres, affectant à diminuer la proportion de porosité présente à la surface (et en profondeur). Cependant, ces amas ne représentent pas toute la surface des pastilles, mais peuvent certainement influencer le taux de porosité détecté selon la zone analysée de la surface lors des mesures optiques.

**Tableau 19** - Récapitulatif des valeurs des paramètres ajustés du modèle de Lorentz utilisé pour reproduire les données mesurées par ellipsométrie MIR sur les 8 pastilles compressées constituées des poudres analogues de Titan.

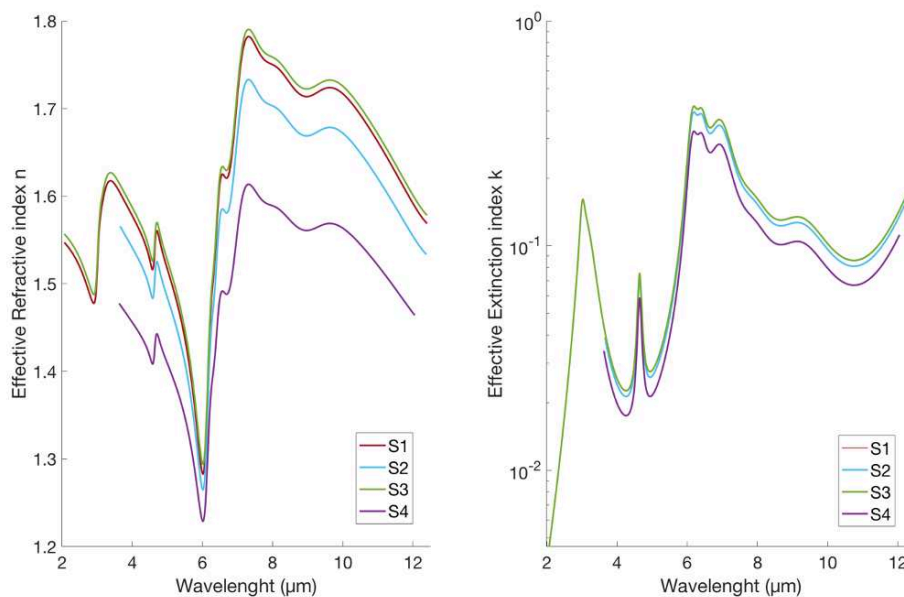
Conditions expérimentales	Échantillons		Techniques de mesures				
			MEB	Ellipsométrie MIR			
Débit d'injection des gaz (sccm)	Pastilles (Nom)	Taux de compression (tonnes)	Épaisseur de la couche de surface (µm)	$\varepsilon_{\infty}$	Angle d'incidence (°)	Porosité (%)	$\chi^2$
			10				
B2	5	181		5,1	0,03		
B3	3,5	209		2,1	0,04		
B4	2	199		12,0	0,04		
55	S1	6,5	37	2,52	61,45	3,2	0,91
	S2	5	-			6,2	2,37
	S3	3,5	-	2,49	61,77	6,4	0,98
	S4	2	79			21,7	0,85

La qualité d'ajustement du modèle de Lorentz sur les mesures brutes des différents échantillons nous semble convenable (voir annexe 4), comme le montre les valeurs faibles des facteurs de mérite  $\chi^2$  ( $< 1$  ; tableau 19). Sauf exception, le  $\chi^2$  de la pastille S2 est supérieure par rapport aux autres échantillons et égale à 2,37 mais reste dans une gamme où la simulation est considérée convenable (voir section III.a).

Les résultats obtenus dans la gamme spectrale de 2 à 12,5 µm pour les familles de pastilles B et S sont présentés sur les figures 36 et 37 respectivement, où les indices de réfraction  $n$  et d'extinction  $k$  sont considérés effectifs (représentant le mélange d'air et de poudres solides compris dans la couche de surface des pastilles). Ces valeurs calculées effectives de  $n$  et  $k$  prennent donc en compte que le faisceau lumineux IR se propage dans deux milieux dispersifs distincts : l'air et les poudres organiques analogues de Titan. Pour les deux familles de poudres, les courbes en rouge sur les figures 36 et 37 représentent les valeurs de  $n$  et  $k$  de référence (intrinsèque, non effectif).



**Figure 36** – Valeurs calculées de l'indice de réfraction effectif  $n$  et du coefficient d'extinction effectif  $k$  des couches de surface contenant les poudres analogues de Titan pour les différentes pastilles de type B. La pastille B1 est celle dont la couche de surface ne contient aucune porosité. La pastille B4 est celle dont la couche de surface contient le plus de porosité déterminée (~12%).

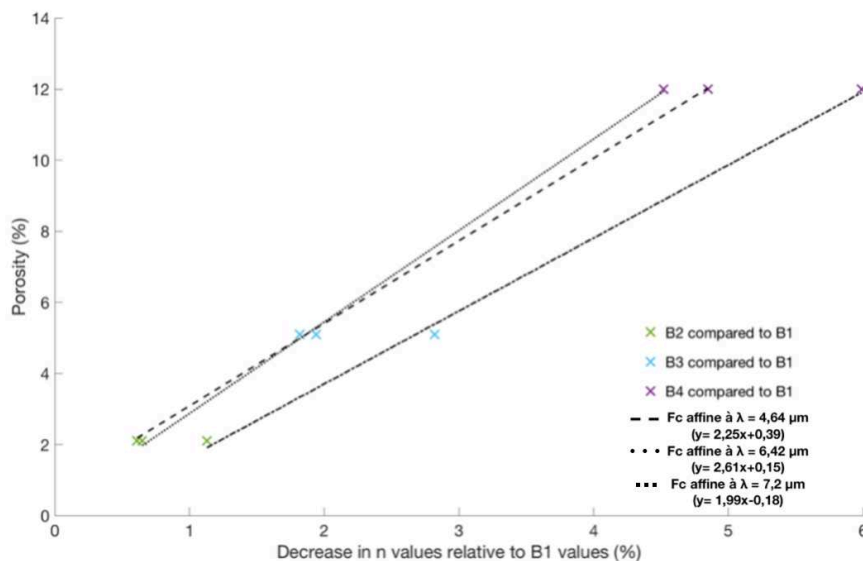


**Figure 37** – Valeurs calculées de l'indice de réfraction effectif  $n$  et du coefficient d'extinction effectif  $k$  des couches de surface contenant les poudres analogues de Titan pour les différentes pastilles de type S. La pastille S1 est celle dont la couche de surface contient le moins de porosité (~3%). La pastille S4 est celle dont la couche de surface contient le plus de porosité (~22%).

Pour les poudres B et S, l'allure générale des valeurs de  $n$  diminuent légèrement avec l'augmentation de la porosité. En prenant l'exemple des poudres de type B, la figure 38 montre la valeur de porosité (%) déterminée sur les pastilles avec un taux de compression inférieur à 6,5 tonnes (B2, B3 et B4), et représentée en fonction de la différence entre la valeur effective de  $n$  déterminée soit pour B2, B3 ou B4 et la valeur intrinsèque de  $n$  déterminée sur la pastille B1 (0% de porosité). Cette différence remise en pourcentage (baisse) a été calculée pour trois longueurs

d'onde particulières, correspondant aux bandes d'absorption des nitriles ( $4,64 \mu\text{m}$ ) et des amines ( $6,42 \mu\text{m}$  et  $7,20 \mu\text{m}$ ). Pour chaque longueur d'onde, la baisse des valeurs de  $n$  effectif avec l'augmentation de la porosité peut être reliée par une fonction affine caractérisant un taux constant (le long des droites en pointillée sur la figure 38).

La baisse de  $n$  effectif se réalise de manière quasi-linéaire avec l'augmentation de la proportion d'air déterminée au sein la couche de surface des pastilles (figure 38). Lorsque la proportion d'air (porosité) augmente de 1%, les valeurs de  $n$  diminuent d'un facteur d'environ 0,01. Cette baisse des valeurs de  $n$  effectif de la couche de surface montre peut être une certaine corrélation avec la valeur de  $n$  attribuée à l'air ( $n=1$ ) dans l'ajustement des constantes diélectriques de l'air et des poudres par la fonction EMA, au sein du modèle de Lorentz.



**Figure 38** – Baisse (en %) des valeurs calculées de  $n$  effectif des pastilles B2 (vert), B3 (bleu) et B4 (violet) par rapport aux valeurs de  $n$  intrinsèque déterminées sur la pastille B1 (référence sans porosité), pour les bandes d'absorption centrées à  $\lambda = 4,64 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 6,42 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 7,2 \mu\text{m}$ . Chaque baisse de  $n$  effectif (en %) est représentée en fonction de la porosité déterminé dans la couche de surface des pastilles avec : B2 = 5,1 % ; B3 = 2,1% ; B4 = 12%. Pour une même longueur d'onde, la baisse des valeurs de  $n$  effectif avec l'augmentation de la porosité peut être représentée par une fonction affine de degré 1 (droites en pointillée).

L'augmentation de la fraction d'air au sein des pastilles n'a pas un impact aussi important sur les valeurs de  $k$  effectif que  $n$  ( $k$  effectif similaire entre chaque pastille). Ce qui confirme d'une part, que les variations observées sur  $n$  effectif sont dues à la différence de porosité (variation proportion d'air), sans que les propriétés intrinsèques chimiques ou morphologiques des poudres interviennent (les propriétés optiques des poudres ne varient pas entre les différentes pastilles d'une même famille). Comme vu dans la section III.b, la porosité ne fait pas augmenter ou diminuer le nombre de centres optiques absorbants (quantité de poudres solides) mais bien la quantité d'air ( $k=0$ ).

Ici, le coefficient d'extinction  $k$  effectif représentent l'absorption des poudres organiques, en prenant en compte que le faisceau lumineux se propage au sein de milieux diffusifs différents : le solide et l'air. Il y a possibilité, qu'on puisse attribuer la légère baisse des valeurs de  $k$  effectif pour les deux pastilles qui sont le moins compressées B4 et S4 (proportions d'air plus importantes), a une perte liée à la diffusion du faisceau lumineux dans l'air au sein de la couche de surface des pastilles.



Nous notons que les porosités déterminées sur les pastilles S3 et S1 (servant de références) sont d'environ 6% et 3%, et peuvent impacter les valeurs calculées de  $\epsilon_{\infty}$  et  $n$ . Dans ces deux cas de simulations, la proportion d'air n'est pas considérée nulle dans la fonction EMA. La porosité a pu être légèrement prise en compte dans l'ajustement des valeurs calculées de  $\epsilon_{\infty}$  et de  $n$ , pour reproduire au mieux les intensités mesurées sur les échantillons S3 et S1. Cependant la porosité n'est pas prise en compte dans l'ajustement pour déterminer ces valeurs calculées sur l'échantillon B1.

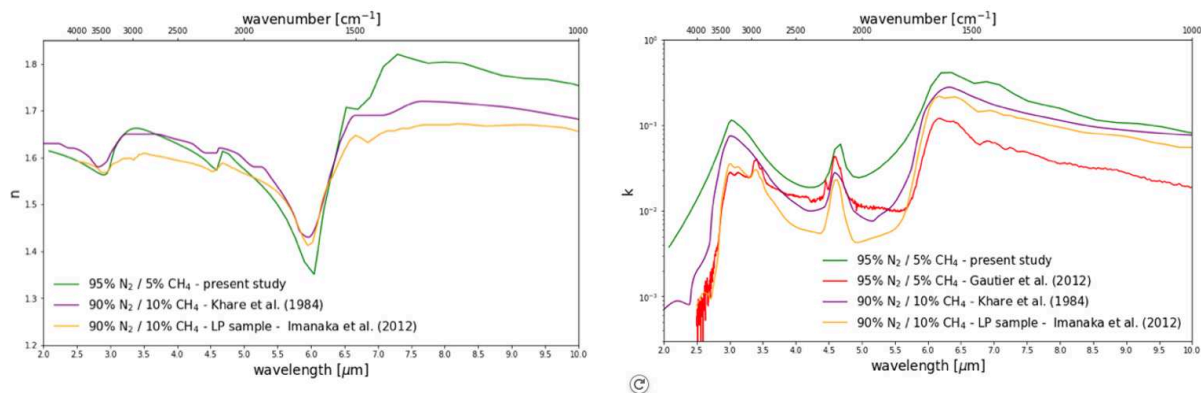
## **V – DISCUSSIONS, PERSPECTIVES**

À l'heure actuelle, les valeurs des constantes optiques des aérosols de Titan sont déterminées à partir d'observations par des modèles de transfert radiatif (Vinatier et al., 2010 ; Rannou et al., 2022), ou calculées à partir de signatures spectrales mesurées sur des analogues produits en laboratoires (Khare et al., 1989 ; Imanaka et al., 2012 ; Gautier et al., 2012).

Dans les deux cas (observation ou expérimental), les valeurs de l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  sont calculés à l'aide de modèles théoriques variés, reproduisant au mieux que possible les mesures acquises. La reproduction réalisée par les modèles n'est jamais en tout point superposable aux données, ce qui donne lieu à des incertitudes importantes sur les valeurs calculées de  $n$  et  $k$ . Notons qu'à partir des observations, la gamme spectrale où les valeurs de  $n$  et  $k$  sont calculées est plus restreinte que celle mesurée en laboratoire (limitation des instruments au sein des sondes spatiales).

Si on s'intéresse plus particulièrement aux valeurs de  $n$  et  $k$  calculées à partir d'échantillons produits en laboratoire, et dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen (Khare et al., 1989 ; Imanaka et al., 2012), toutes ces valeurs ont été calculées à partir de mesures réalisées sur des films organiques déposés sur des substrats. La question se pose si un film est représentatif des aérosols sous forme sphériques ou d'agrégats présents dans l'atmosphère de Titan.

Dans cette étude, l'indice de réfraction  $n$  et le coefficient d'extinction  $k$  ont été calculés sur des échantillons solides analogues de Titan, sous forme de films et de poudres en volume compressées. Chaque forme d'échantillon a été produit avec deux conditions expérimentales différentes. La figure 39 représente les valeurs de  $n$  et  $k$  calculées sur des films organiques produits dans des études antérieures et celles que nous avons obtenu à partir d'un échantillon sous forme de poudres compressées uniquement (pastille B1), dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen (2 - 10  $\mu\text{m}$ ). Les valeurs de  $n$  et  $k$  déterminées sur cet échantillon représentent les propriétés optiques intrinsèques propres aux poudres solides produites de type B. Nous avons mis cet échantillon dans la comparaison, car nous considérons que la porosité est négligeable. Comme on peut le constater, les valeurs de  $n$  et  $k$  sont très semblables entre les différents échantillons considérés par différentes études et auteurs.



**Figure 39** – Comparaison des valeurs de  $n$  et  $k$  calculées sur des solides analogues de Titan produits par des expériences différentes, et celles calculées dans cette étude sur l'échantillon sous forme de pastille compressée contenant les poudres avec un diamètre d'environ 1500 nm (B1). Les courbes vertes représentent les valeurs calculées dans notre étude. Les courbes violettes représentent les valeurs sur des films analogues de Titan (90%N<sub>2</sub> – 10%CH<sub>4</sub>) produits par l'étude de Khare et al. en 1989. Les courbes orange représentent les valeurs sur des films analogues de Titan (90%N<sub>2</sub> – 10%CH<sub>4</sub>) produits avec la plus basse pression dans l'étude de Imanaka et al. en 2012. La courbe rouge représente les valeurs de  $k$  calculées par la relation de Kramers-Kronig à partir des données de transmittance réalisées par l'étude de Gautier et al., en 2012 sur des échantillons similaires à notre étude produits par l'expérience PAMPRE.

Pour les valeurs de  $n$ , celles calculées à partir de la pastille présente une signature spectrale similaire à celles calculées sur les films de Khare et al. (1989) et Imanaka et al. (2012), sur l'ensemble de la gamme spectrale MIR (2 -10  $\mu\text{m}$ ).

Pour le coefficient d'extinction  $k$ , nos valeurs sont plus élevées de celles prédites précédemment par Gautier et al. (2012) sur des analogues sous forme de films produits par la même expérience (réacteur PAMPRE). Je trouve également des signatures plus fortes des amines par rapport aux aliphatiques C-H, en accord avec les mesures de Khare et al. (1984). Les valeurs de  $k$  déterminées dans cette étude restent globalement dans le même ordre de grandeur (aux alentours de  $10^{-1}$ ) sur l'ensemble de la gamme spectrale MIR (2 -10  $\mu\text{m}$ ), par rapport aux films produits par d'autres expériences (Khare et al., 1984 ; Imanaka et al., 2012). Cependant pour des échantillons produits par la même expérience (Gautier et al., 2012), les valeurs de  $k$  peuvent varier jusqu'à deux ordres de grandeurs selon la longueur d'onde.

La différence d'intensité des valeurs de  $k$  entre notre étude (2021-2022) et celle réalisées par Gautier et ses collaborateurs (2012), peut s'expliquer par la forme de l'échantillon comparée qui correspond à un film pour l'étude de Gautier et al. (2012) et à des poudres compressées dans cette étude, mais aussi aux conditions expérimentales de production qui sont différentes (variation du débit d'injection). Nous notons également que l'ensemble du matériel constituant l'expérience PAMPRE n'a pas changé et subit une certaine usure pouvant impacter les performances du plasma en quasiment dix années.

La dégénérescence du modèle ellipsométrique nous empêche d'observer de petites variations de  $k$  entre la pastille et le film. L'ajustement des données ellipsométriques est moins précis entre les caractéristiques des nitriles et insaturées, cela suggère une surestimation de la pente de  $k$  dans cette région.

D'après les résultats de cette étude, un film est représentatif d'aérosols considérés sphériques. De plus, les films sont plus faciles à produire, à manipuler et à mesurer. En effet, nous avons constaté dans cette étude que les pastilles contenant les poudres sont compliquées à confectionner et à manipuler, par leur fragilité importante (et demandant également des quantités importantes d'échantillons). De plus, nos mesures sont réalisées sur des poudres compactées, et

non sur des poudres en volume (libres), c'est-à-dire que la diffusion du faisceau liée à la sphéricité des poudres n'est pas prise en compte.

Pour d'autres applications, les propriétés électriques du 1<sup>er</sup> mètre de la sub-surface de Titan ont été mesurées par l'expérience PWA-HIP/HASI installée sur l'atterrisseur Huygens. Les mesures de la constante diélectrique n'ont pas pu apporter plus d'informations sur la composition de la surface.

Pour contraindre les observations réalisées par PWA-HIP/HASI, une étude expérimentale réalisée par Lethuillier et al. en 2018 a permis de mesurer la permittivité complexe  $\epsilon_R$  de poudres analogues de Titan. Les poudres analysées sont produites par l'expérience PAMPRE et se présentent sous forme de pastilles compressées, similaire à notre étude. Dans la couche composée des poudres de leurs pastilles, ils ont mesuré une porosité variant de 10 à 40% (par des mesures PAP). Il montre que la porosité a un effet sur les propriétés électriques de leurs échantillons. Les parties réelle et imaginaire de la permittivité diminuent avec l'augmentation de la porosité. Un comportement similaire est observé sur les propriétés optiques mesurées sur nos pastilles. Nos valeurs de  $n$  diminuent avec l'augmentation de la porosité des pastilles. En prenant la relation simple que l'indice de réfraction est égal à la racine carrée de la permittivité relative/ constante diélectrique relative, cela revient à dire que la constante diélectrique relative de nos échantillons diminue également avec la porosité.

Dans l'étude de Lethuillier et al. (2018), pour corriger la contribution du vide dans leurs calculs de la permittivité complexe, il utilise une loi de Maxwell-Garnet. Dans notre cas la contribution de l'air a été corrigée par une fonction EMA différente. Ils stipulent bien que les données apportées à partir de la couche de surface poreuse des pastilles correspondent à une permittivité effective. En effet, les valeurs dépendent de la composition et de l'état physique de la surface, mais sont surtout affectées par la porosité de la sous-surface. Ils ont pu apporter une contrainte sur la composition de la surface de Titan observé par Huygens, en montrant que la composition de la HLS peut correspondre à un mélange avec une porosité comprise entre 15% et 65%, une teneur en aérosols organiques atmosphériques de maximum 60%, et une proportion de glace d'eau pouvant être comprise entre 20 et 75%.

Dans la gamme spectrale des micro-ondes, des observations RADAR par Arecibo et par le Diffusomètre de Cassini ont déterminé une valeur de la constante diélectrique du sol de Titan comprise entre 1,5 – 3,6 avec une moyenne de 1,5 et 2,2 respectivement, et en prenant en compte la présence d'aérosols recouvrant/composant la sub-surface analysée (Wye et al., 2007 ; Paillou et al., 2008).

À partir de nos mesures réalisées dans la gamme spectrale de 2,5 à 12  $\mu\text{m}$  par ellipsométrie MIR de Mueller, si nous prenons la moyenne sur les 5 échantillons présentés dans la section IV.a, nous avons calculé une valeur moyenne de la constante diélectrique à l'infini  $\epsilon_\infty$  de 2,5, ressemblant aux données mesurées ou observées à des longueurs supérieures dans le domaine des micro-ondes.

Des observations de la surface de Pluton, plus précisément dans la région équatoriale appelée Cthulhu, montrent la présence d'un matériau sombre et inconnu. Une des hypothèses émises est que ce matériau recouvrant la surface correspondrait à des aérosols photochimiques sédimentées (Fayolle et al., 2016).

Une étude réalisée par Fayolle et al., en 2016 présente une comparaison entre les spectres visible à l'infrarouge proche réalisés par l'orbiteur New Horizons, et ceux de films organiques analogues à Pluton produits en laboratoire (Jovanovic et al., 2021). Ils observent que les bandes d'absorption caractéristiques des solides analogues sont absentes dans les données réalisées par New-Horizons. L'hypothèse pour expliquer ces différences majeures est que la formation de surface serait formée de structures très poreuses. La porosité diminuerait l'absorption du milieu (ou une irradiation GCR) et affecterait les mesures de réflectance dans le domaine du visible et de l'infrarouge.

Également, l'instrument CONSERT qui a sondé l'intérieur du noyau de la comète 67P/C-G à bord de la sonde Rosetta, a détecté la présence de porosité au sein des mesures (Brouet et al., 2016). En effet, une augmentation de la porosité diminuerait les valeurs de permittivité mesurée également.

Toutes ces observations réalisées sur différents corps célestes et en laboratoire, ainsi que celles de cette étude montrent l'effet de la porosité à ne pas négliger dans les observations des propriétés électriques et optiques de surface. En effet, la porosité peut masquer les propriétés intrinsèques liés à la structure chimique des matériaux présents. Les mesures présenteraient une dégénérescence diminuant les valeurs des paramètres mesurés vers celles correspondant au vide (aplanissement des spectres).

Les observations réalisées par la mission Cassini prédisent que le sédiment dunaire serait dominé par de la matière organique solides similaires aux aérosols atmosphériques photochimiques (Rodriguez et al., 2013 ; Bonnefoy et al., 2015). Une analyse conjointe des observations du Radar/Cassini et de VIMS/Cassini réalisée par Rodriguez et al., en 2013 prévoit un climat aride à ces latitudes. L'humidité au sol serait plus faible qu'aux latitudes plus élevées, et des tempêtes énergétiques augmenteraient la disponibilité et la mobilisation des sédiments. Dans ces conditions environnementales, le développement d'une porosité au sol est sûrement optimisé (comme ce qu'on observe sur la surface terrestre). Dans les futures missions spatiales comme le drone Dragonfly qui part observer la surface aux latitudes équatoriales de Titan (particulièrement où le réseau dunaire est présent), des effets liés à la porosité seront sûrement à prendre en compte dans les futures observations dans une gamme spectrale allant de l'infrarouge proche aux micro-ondes. Ce chapitre donne lieu à une publication en premier auteur en préparation.

Dans les perspectives à venir concernant la mesure d'indices optiques, nous avons réalisé d'autres mesures optiques par spectrométrie IR dans la gamme spectrale de 1,3 à 500  $\mu\text{m}$  au Synchrotron Soleil (ligne de faisceau Ailes) et par spectrophotométrie UV-Vis (200 nm à 3,3  $\mu\text{m}$ ) au LATMOS. À l'aide de cette autre technique optique de mesure et en collaboration avec le laboratoire d'Astrophysique et d'Astrochimie (NASA Ames Research Center, Mountain View, Californie), nous avons réalisé une étude comparative des effets expérimentaux sur la détermination des propriétés optiques sur des solides organiques analogues produits avec des mélange gazeux initiaux similaires mais par des expériences plasma différentes. Des mesures de transmission et de réflexion sur différents échantillons produits par les expériences PAMPRE et COSMIC (Salama et al., 2017) ont été réalisées. Les échantillons ont été produits dans des conditions expérimentales simulant des atmosphères planétaires et satellitaires différentes tels que Titan. D'autres mesures d'indices optiques ont été réalisés ces dernières années pour une application aux observations d'atmosphères oxydantes d'exoplanètes, donnant à une publication en 2023 à laquelle j'ai participé (Drant, Garcia-Caurel, Perrin et al., A&A 2023, accepté).

## CHAPITRE 3 : INCORPORATION D'AZOTE DANS LA COMPOSITION CHIMIQUE DES AÉROSOLS DE TITAN

Comme vu au préalable dans les chapitres 1 et 2, les mécanismes de formation et de croissance des aérosols organiques atmosphériques du satellite Titan se réalisent avec une certaine incorporation d'azote. En se basant sur le réseau chimique du  $N_2$  mis en place par les modèles de Wilson et Atreya (2004) et Lavvas et al. (2008.a) pour l'atmosphère de Titan, différentes voies chimiques hypothétiques ont été suggérées pour former les solides organiques azotés. Les processus privilégiés pour l'incorporation d'azote sont initiés par la forme fondamentale  $N(^4S)$  de l'azote atomique issue de la photodissociation du  $N_2$  par des photons EUV-VUV solaires (avec une gamme en énergie comprise entre 80 - 100 nm, équivalent à environ 15,5 - 12,4 eV), ainsi que sa forme excitée  $N(^2D)$  générée par la photodissociation et la photoionisation par recombinaison dissociative subséquente d'électrons  $N_2^+$  (Fox et al., 2008). Cette même gamme énergétique ( $\lambda < 99$  nm) réalise également les processus de photoionisation du  $CH_4$  (Samson et al., 1987). Dans ce chapitre, je présente les résultats issus d'une campagne d'expérience avec un réacteur photochimique, complémentaire du réacteur PAMPRE utilisé pour les chapitres 1 et 2. Cette campagne a permis d'étudier spécifiquement la contribution de l'azote à la croissance moléculaire en contrôlant les voies de dissociation et/ou d'ionisation de l'azote moléculaire.

### I - INTRODUCTION

Au sein de l'atmosphère de Titan, selon l'altitude, la latitude et/ou la longitude, les sources énergétiques capables de dissocier et d'ioniser les espèces gazeuses présentes sont variées : l'UV solaire (photons et photoélectrons), les électrons magnétosphériques, le vent solaire et les rayons cosmiques galactiques (Sittler et al., 2010 ; Lavvas et al., 2011). Cependant, il a été montré que le rayonnement solaire contribue de façon dominante dans la dissociation et l'ionisation des neutres, notamment aux hautes altitudes atmosphériques d'environ 1200 km jusqu'à 500 - 400 km (Galand et al., 2006 ; 2010 ; Agren et al., 2009 ; Lavvas et al., 2011).

L'impact des photons solaires et des photoélectrons (émis lors de la photodissociation) sur  $N_2$  et  $CH_4$  produit différents fragments. Pour l'azote, il est considéré que les formes dissociatives fondamentale  $N(^4S)$  et excitée  $N(^2D)$ , ainsi que ces formes ioniques  $N_2^+$  et  $N^+$  sont les plus abondamment formées (Banks et Kockarts, 1973 ; Nicolas et al., 2003 ; Lavvas et al., 2008.a ; 2011). Pour le méthane, ce sont essentiellement les formes ioniques et radicalaires  $CH_3$ ,  $CH_2$ ,  $CH$ , ainsi que les formes ioniques  $CH_4^+$  et  $C^+$  qui sont présentes (Mordaunt et al., 1993 ; Romani, 1996 ; Smith et Raulin, 1999).

Il est suspecté que les fragments atomiques de l'azote combinés aux produits du  $CH_4$  vont être majoritairement à l'initiative de la production d'espèces gazeuses neutres telles que des nitriles comme  $HCN$ ,  $CH_2CN$ ,  $C_2N_2$ ,  $HC_3N$ ,  $C_2H_3CN$ , d'espèces radicalaires très réactives comme  $CN$ ,  $HCCN$ ,  $H_2CN$ , ainsi que d'espèces ioniques. Ces espèces vont à la suite entrer dans des processus de copolymérisation et former des polymères de plus en plus complexes jusqu'à devenir solide (Thompson et Sagan, 1989 ; Thompson et al., 1989 ; Clarke et Ferris, 1997 ; Lavvas et al., 2008.b ; Wilson et Atreya, 2003), voir également participer à la croissance des aérosols organiques par la suite.

En réalisant des expériences d'irradiation d'un mélange gazeux  $N_2 - CH_4$  à l'aide de photons EUV-VUV, Imanaka et Smith (2010) ont produit des films organiques démontrant une incorporation d'azote efficace au sein du solide par des voies utilisant les formes dissociatives  $N(^4S)$  et  $N(^2D)$  du  $N_2$ . À des longueurs d'irradiation incluant en plus la photoionisation du  $N_2$  sous sa forme ionique  $N_2^+$  ( $\lambda < 80$  nm ~ 15,50 eV), celle-ci va devenir dominante au sein de la phase

gazeuse irradiée. Comme montré par Imanaka et Smith (2007 ; 2009), la présence du  $N_2^+$  va pouvoir réaliser une réaction dissociative de transfert de charge avec le  $CH_4$ , et favoriser sélectivement la formation d'hydrocarbures insaturés tels que le benzène  $C_6H_6$  et le toluène  $C_6H_5CH_3$ . La présence de ces hydrocarbures lourds comme le  $C_6H_6$  a été détectée également dans l'ionosphère de Titan par l'instrument INMS de la mission spatiale Cassini (Waite et al., 2005 ; Gravens et al., 2006 ; Vuitton et al., 2006.b), et sont suspectés d'être des précurseurs dominants dans la production d'aérosols (Lavvas et al., 2011 ; Lebonnois et al., 2005).

L'expérience du plasma PAMPRE présentée dans les chapitres 1 et 2 produit des aérosols en exposant le mélange gazeux à une distribution continue d'énergie à peu près comparable à l'effet de l'ensemble du spectre UV solaire. L'absence de sélectivité dans cette expérience empêche d'identifier les processus responsables de l'incorporation de l'azote dans la matière organique solide. Pour cela, deux réacteurs photochimiques ont donc été développés récemment au laboratoire LATMOS, notamment l'expérience SURFACAT.

Le réacteur SURFACAT est une nouvelle expérience conçue pour fonctionner en mode statique et à basse pression, c'est-à-dire que le mélange gazeux ionisé n'est pas renouvelé à l'aide d'un flux régulé au cours de l'irradiation du mélange gazeux. Il se compose d'une chambre d'ionisation principale transportable en acier inoxydable dont l'étanchéité est entièrement réalisée en raccord CF, et qui peut être couplée à différentes sources d'énergie EUV (Extrêmes ultraviolet). En effet, l'ionisation du mélange gazeux est assurée par une fenêtre constituée d'une membrane métallique submicrométrique (en aluminium ou en indium) transmettant des photons hautement énergétiques (EUV).

Les sources EUV (extrême ultraviolet) et VUV (vide ultraviolet) sont variées allant des rayonnements synchrotron aux lampes de mercure ou à deutérium, et ont la possibilité d'irradier des mélanges gazeux en sélectionnant la plage énergétique des photons. En contraignant la gamme d'énergie, il est donc possible d'activer des processus photochimiques distincts en fonction des espèces gazeuses présentes : soit en dissociant les molécules, ou soit par la formation de composés ioniques.

Le dispositif SURFACAT a montré son efficacité dans la production de molécules organiques complexes par photolyse d'un mélange gazeux de  $N_2$  et  $CH_4$  (5%), en le couplant au système laser BlastBeat au CELIA à Bordeaux (Bourgalais et al., 2021). Bourgalais et al. (2021) ont réalisé les premières irradiations à une énergie de photolyse fixée à 13,6 eV (équivalent en longueur d'onde à 91 nm), pour s'intéresser particulièrement aux produits gazeux de réactions formés, en associant les processus de photodissociation du  $N_2$  sous sa forme fondamentale  $N(^4S)$  et deux formes excitées  $N(^2P$  ou  $^2D)$ , ainsi que les processus de photoionisation du  $CH_4$ . À la fin du temps de leurs irradiations (environ 7h), un piège cryogénique maintenu à la température de l'azote liquide (77K à la pression atmosphérique) a permis de capturer in-situ les composés gazeux formés et de les accumuler pour maximiser leurs détections via des analyses ex-situ réalisées par spectrométrie de masse (QMS). Leurs analyses ont montré la formation d'hydrocarbures et d'espèces contenant de l'azote, en accord avec les précurseurs gazeux attendus pour la formation de solides organiques au sein de l'atmosphère de Titan.

Pour continuer l'étude de ces procédés photochimiques pour la formation de solides organiques, j'ai réalisé des expériences préliminaires à l'aide du réacteur SURFACAT en le couplant à une lampe EUV à décharge plasma micro-ondes. Cette source EUV est constituée d'une décharge micro-ondes de type surfatron utilisant un flux de gaz rares (hélium, néon ou argon) dans la plage de pression du mbar, pour émettre des photons EUV-VUV sur des lignes de résonance intenses avec un flux élevée (Tigrine et al., 2016).

## **II - SIMULATIONS EXPÉRIMENTALES : PROTOCOLE DE PRODUCTIONS D'AÉROSOLS ANALOGUES À L'AIDE DU RÉACTEUR SURFACAT**

Comme présenté sur la figure 40, la source EUV (surfatron) est couplée à la chambre principale de Surfocat à l'aide d'une membrane métallique submicrométrique (fournisseur Luxel) incorporée dans une vanne à guillotine (fournisseur VAT). À la longueur d'onde d'irradiation choisie au cours des expériences, les membranes utilisées étaient en aluminium pour permettre de transmettre les photons EUV émis par le gaz rare irradié au sein du surfatron. Cependant, la très fine épaisseur de la membrane n'accepte qu'un différentiel de pression de part et d'autre de celle-ci d'un maximum de 10 mbar, avant d'être détruite. Une déviation a été ajoutée entre la source EUV et la vanne contenant la membrane, pour réguler le flux de gaz au sein du surfatron à une pression ne dépassant pas 10 mbar. Hors temps d'irradiation, la source EUV est pompée continuellement en primaire et isolée du dispositif SURFACAT à l'aide d'une vanne disposée entre la source et la vanne contenant la membrane submicrométrique.

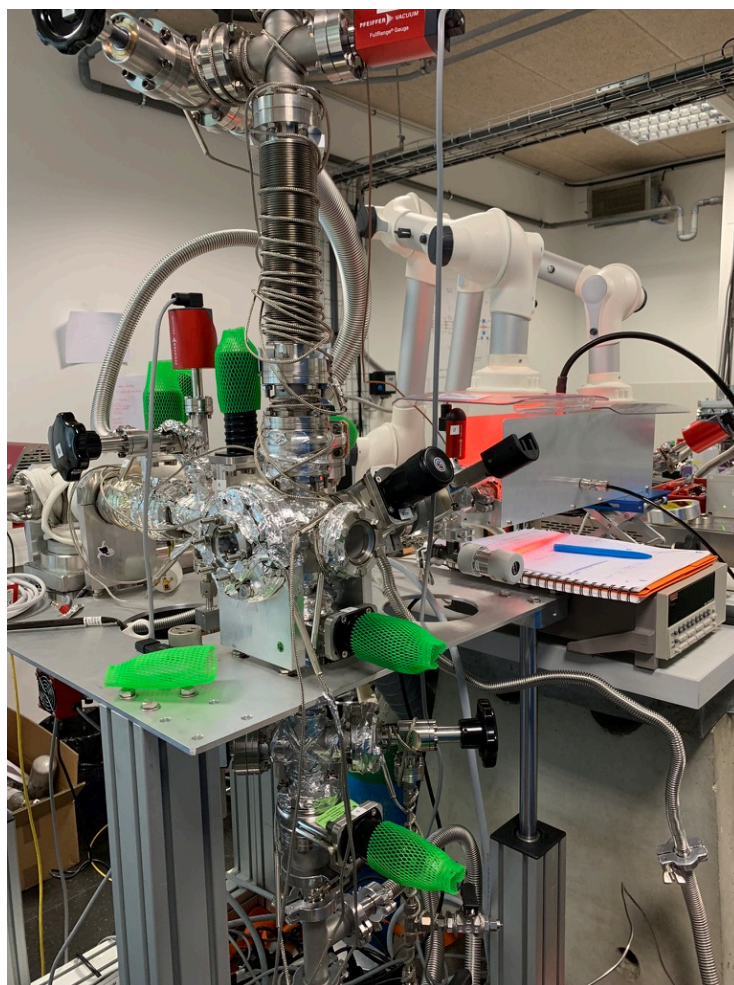
Au cours des expériences réalisées, le néon a été choisi pour être ionisé à une pression d'environ 1,6 mbar avec une puissance émise par le générateur micro-onde fixée à 70W. Comme montré par Tigrine et al. (2016), cette configuration de la source EUV avec le néon est l'une des plus optimales, et permet d'irradier le mélange gazeux à une longueur d'onde d'environ 73 nm (deux raies d'émission résonnantes de Ne I à 73,6 et 74,3 nm) avec un flux de photons d'environ  $4.10^{+14}$  photon.s<sup>-1</sup>.cm<sup>-2</sup>. Cette gamme d'énergie va activer la photoionisation du N<sub>2</sub> sous sa forme ionique N<sub>2</sub><sup>+</sup>, ainsi que celle du CH<sub>4</sub> au sein de la chambre principale de Surfocat, où une quantité de gaz de 1 mbar est présente et composée de 90% de N<sub>2</sub> et 10% de CH<sub>4</sub> provenant d'une bouteille pré-mélangée.

Les processus de formation de solides organiques initiés par des photons EUV et VUV possèdent généralement un rendement de production de solides moins efficaces que par plasma. Cependant d'après Bourgalais et al. (2021), un compromis doit être envisagé sur le temps d'exposition afin que les expériences de laboratoire respectent la faible dose d'énergie déposée par molécule dans l'atmosphère de Titan, et éviter d'y former des espèces qui ne seraient pas impliquées dans les processus initiaux de formation des aérosols. Des durées d'irradiation de l'ordre de plusieurs dizaines d'heures sont considérées acceptables, et permettent de former une quantité de matière analysable.

J'ai ainsi organisé et réalisé une campagne de productions d'aérosols analogues de Titan avec ce nouveau réacteur SURFACAT. La durée des productions de solides réalisées a été fixée à 100 heures. Avec de longues expositions et une quantité de gaz de l'ordre du millibar au sein du réacteur (inférieure à la pression ambiante de 1000 mbar), les risques de fuite existent malgré la structure étanche du réacteur, impliquant une contamination possible de l'oxygène présent dans l'air ambiant. De plus, le tube où circule le gaz au sein du surfatron étant en quartz possède des risques de se détériorer après une exposition continue et longue à l'augmentation de la température initiée par la décharge micro-onde.

Pour éviter tout risque au cours d'une production, la source EUV est éteinte la nuit, allongeant la durée d'une production à plusieurs semaines. Lorsque la source est en arrêt, les risques de contamination du mélange gazeux irradié, statique et à basse pression dans la chambre principale de Surfocat ont été minimisés à l'aide d'un piège cryogénique en quartz couplé à celle-ci. Comme montré par Bourgalais et al. (2021), en maintenant le piège à une température extérieure de 77K à l'aide d'azote liquide, celui-ci permet de capturer de nombreux produits gazeux et ainsi de les isoler dans un volume plus petit avec la présence d'un seul raccord VCR, au lieu d'une dizaine de raccord CF lié aux nombreux piquages (ouvertures) présents sur les parois de la chambre d'ionisation de Surfocat.





**Figure 40** - Réacteur photochimique SURFACAT couplé à une source EUV constituée d'une décharge micro-ondes de type surfatron.

Il a également été observé qu'après une certaine durée d'irradiation, la membrane transmettant les photons de la source au réacteur s'opacifiait, diminuant ses capacités de transmission de photons. Une photodiode est installée en aval de la membrane, pour contrôler l'atténuation du flux de photons traversant celle-ci le long d'une production d'aérosols. À chaque lancement de la source EUV, une mesure photoélectrique est réalisée pour quantifier si la perte de flux est encore appropriée et accordable pour la production d'aérosols photochimiques. Au cours des premières heures d'irradiation, la membrane submicrométrique possède une transmission initiale d'environ 16,5 nA avec la configuration fixée au surfatron, et diminuant à environ 9 nA après 130 h d'irradiations, et jusqu'à 3,7 nA après 200 h d'irradiations.

Avant de disposer le piège cryogénique à la chambre principale de SURFACAT, celui-ci est nettoyé à l'aide de différents solvants chimiques (éthanol, vinaigre, acétone), puis étuvé à l'aide d'un pistolet chauffant (environ 250°C) pour évaporer au maximum les traces chimiques des solvants et éviter de les propager dans le réacteur principal Surfocat. En amont d'une production, les parois internes de la chambre principale sont également nettoyées à l'éthanol et aspirées.

Après la fermeture de la chambre SURFACAT et la disposition du piège, un étuvage des parois extérieures à 120°C est réalisé sur l'ensemble du dispositif SURFACAT (la chambre principale, le piège cryogénique, la rampe d'injection des gaz), hormis la source EUV qui est isolée. Après un étuvage de 12h, le réacteur est pompé en secondaire (environ  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  mbar) à l'aide d'une pompe turbomoléculaire durant une durée de minimum 24h, pour extraire un maximum la potentielle présence d'eau qui s'est désorbée des parois de l'expérience au cours de l'étuvage.

Tout d'abord, le flux de néon est injecté au sein du surfatron (toujours isolé du reste du dispositif), puis après la stabilisation en pression dans celui-ci, la vanne contenant la membrane submicrométrique est fermée (et la vanne d'isolement ouverte). À la suite, le pompage secondaire de la chambre d'ionisation Surfocat est coupé, et une quantité de 1 mbar d'un mélange gazeux  $N_2$ - $CH_4$  (90 - 10%) est injectée en contrôlant la pression à l'aide d'une jauge de type Baratron, puis isolée pour lancer à la suite la source EUV.

Au cours de l'irradiation du mélange gazeux, le piège est isolé à l'aide d'une vanne, et continue d'être pompé en secondaire via la pompe turbomoléculaire. La pression au sein du piège y est contrôlée à l'aide de deux jauges de type Baratron permettant une mesure précise dans une gamme allant de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  (avec une précision de 0,1%). Avant la coupure de la source EUV réalisée au cours d'une production, un pichet isotherme (dewar) entourant le piège cryogénique est rempli d'azote liquide pour obtenir et maintenir une température à 77K, puis le pompage du piège est coupé pour l'ouvrir sur le réacteur contenant le mélange gazeux irradié. Des espèces gazeuses y sont piégées, puis le piège cryogénique est re-isolé avec une quantité de gaz d'environ  $10^{-2}$  mbar.

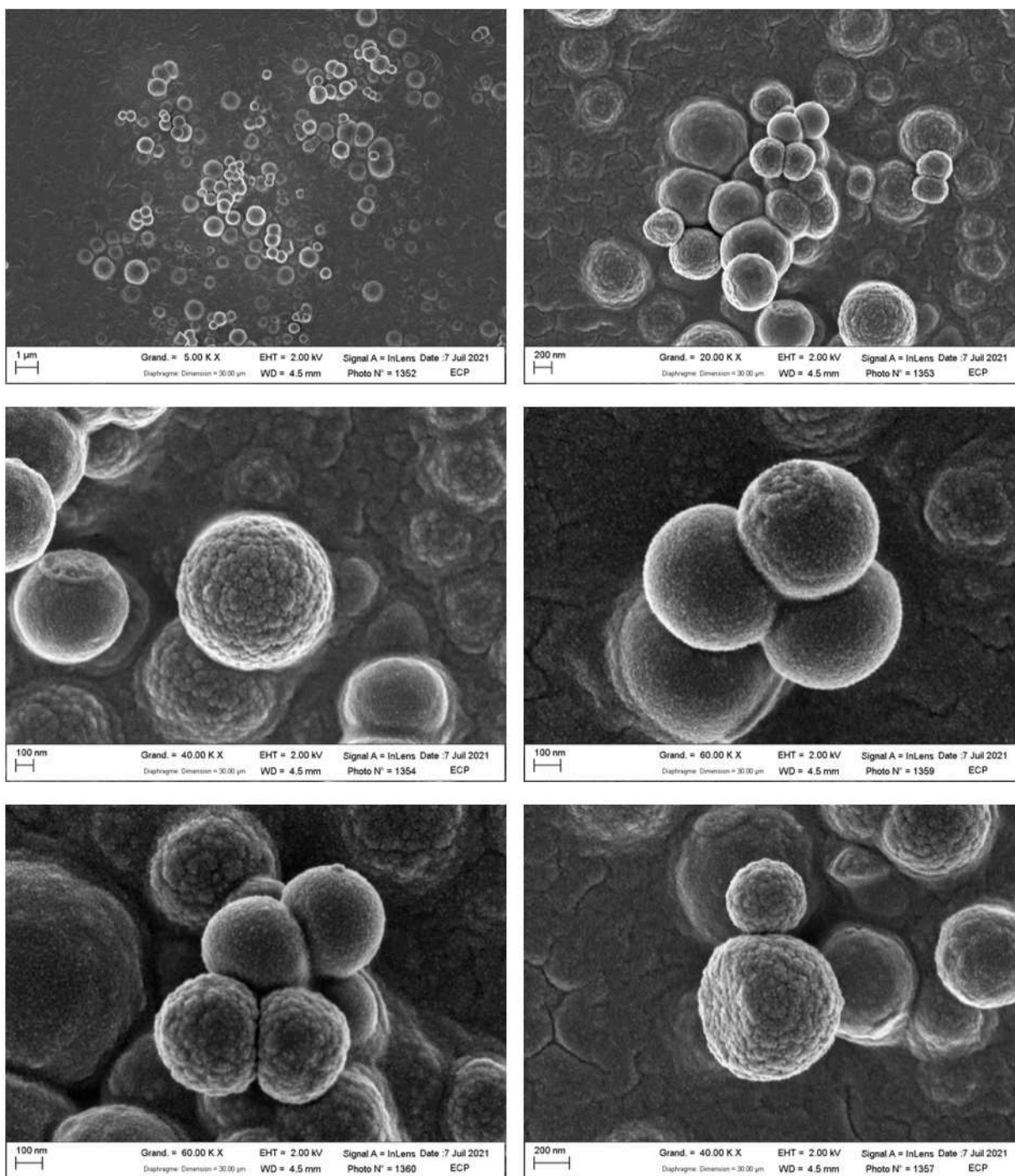
Après le piégeage et l'isolement des potentielles molécules organiques plus complexes, le réacteur principal de Surfocat est remis en pompage secondaire. Lorsque la production est remise en route, les espèces piégées sont relarguées au sein du réacteur principale avec un ajout du mélange gazeux initial  $N_2$  -  $CH_4$  (non ionisé) pour réajuster la pression à 1 mbar.

À partir d'une durée d'irradiation équivalente à une trentaine d'heures, l'apparition de petites particules solides blanches se déposant sur les parois du réacteur est visible à l'oeil nu. En continuant l'irradiation jusqu'à 100h, la quantité d'aérosols photochimiques produite est très faible (-0,04 mg), avec une collecte plus compliquée à réaliser par rapport aux récoltes d'aérosols produits à l'aide du réacteur à plasma poudreux PAMPRE. Les particules solides se montrent très électrostatiques, en étant repoussées lorsque l'outil de collecte est métallique (aluminium). Le réacteur a été remis à l'air ambiant pour permettre la collecte des particules solides, induisant une certaine oxydation de la matière organique comme observé par des études antérieures (et dans le chapitre 1).

Trois productions différentes d'aérosols photochimiques ont été réalisées avec les paramètres expérimentaux décrits ci-dessus, pour permettre des analyses morphologiques par microscopie électronique à balayage (MEB) et chimiques par spectrométrie de masse haute résolution (FTICR-LDI) comme décrites dans le chapitre 1 (sections V et VI respectivement).

### **III - RÉSULTATS : MORPHOLOGIE ET COMPOSITION CHIMIQUE DES AÉROSOLS PHOTOCHIMIQUES ANALOGUES**

La figure 41 présente les clichés MEB obtenus des premiers aérosols analogues photochimiques produits par le réacteur SURFACAT. Les particules se présentent sous la forme de monomères quasi-sphérique avec une surface duveteuse. La gamme de diamètres de ces monomères se situent entre 100 et 200 nm. Leur morphologie est très semblable à des aérosols analogues formés par plasma, comme montré dans le chapitre 1.

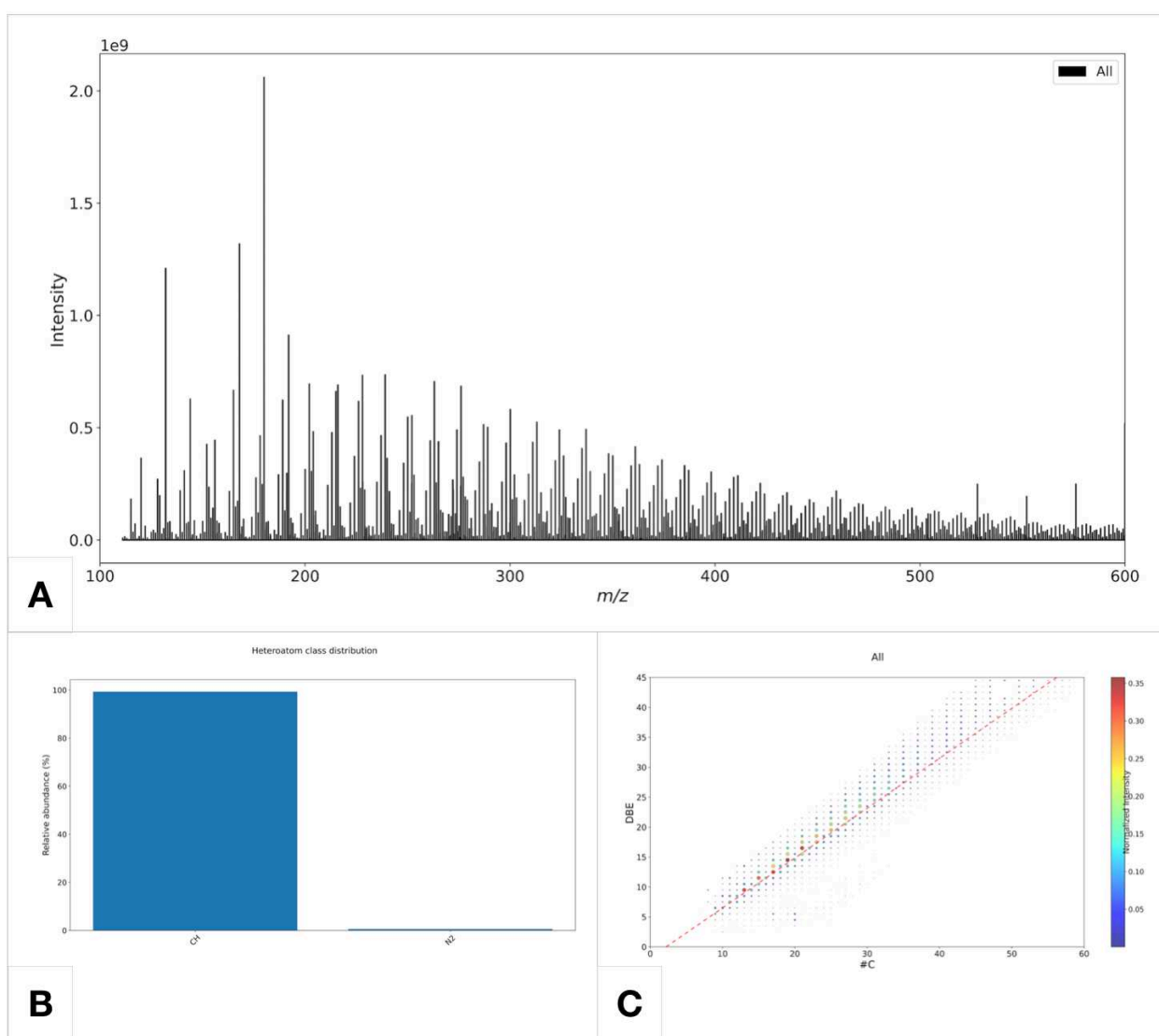


**Figure 41** - Clichés MEB dévoilant les premiers aérosols analogues produits par le réacteur photochimique SURFACAT. Ceux-ci sont formés par l'irradiation d'un mélange gazeux de  $N_2 - CH_4$  (90 - 10 %) irradié à une longueur d'onde d'environ 73 nm.

La figure 42 dévoile la composition chimique déterminée par les analyses FTICR-LDI des aérosols analogues photochimiques. Le spectre de masse (figure 42.A) présente la distribution des molécules détectées dans la gamme  $m/z$  restreinte entre 100 et 600. Les molécules oxygénées formées par exposition à l'oxygène ont été retirées des données également (comme décrit dans la section VI du chapitre 1). Des pics intenses et isolés sont observés à des rapports  $m/z$  inférieurs à 200. Les formules moléculaires attribuées aux  $m/z$  119,99 ; 131,99 ; 143,99 ; 179,99 et 191,99 correspondent aux  $C_{10}$ ,  $C_{11}$ ,  $C_{12}$ ,  $C_{14}$ ,  $C_{15}$  et  $C_{16}$  respectivement, et sont considérées comme des probables artefacts liés à l'ionisation (positive) lors des mesures FTICR-

LDI. On peut retrouver « cette même famille chimique » à des  $m/z$  plus élevés tels que 527,99 ; 551,99 ; 575,99 correspondant aux C44, C46 et C48. En effet au vu de la très faible quantité d'échantillon, la puissance du laser utilisée au cours des analyses FTICR-LDI a dû être augmentée par rapport à la valeur habituellement fixée lors d'analyses d'analogues similaires.

Une diversité moléculaire importante est concentrée à des  $m/z$  compris entre 200 - 300. La distribution des molécules détectées avec un  $m/z$  supérieur à 300 présentent une répétition de pics regroupés et régulièrement espacés d'un  $\Delta m$  compris entre 11 et 13. Ces observations de la distribution moléculaire détectée au sein des solides photochimiques montrent des similitudes avec celles réalisées par des analyses chimiques réalisées sur des aérosols analogues de Titan produits à partir de l'irradiation d'un mélange gazeux à l'aide de photons (Trainer et al., 2013 ; Yoon et al., 2014 ; Gautier et al., 2017). Gautier et al. (2017) ont observé des structures similaires sur des spectres de masse acquis à partir de solides organiques formés avec l'ajout de la photolyse de molécules aromatiques en trace au sein de la phase gazeuse telles que le benzène  $C_6H_6$ , démontrant une croissance polymérique ou co-polymérique de polymères aromatiques pour produire les aérosols solides.



**Figure 42** - Analyses chimiques des aérosols analogues photochimiques produits par l'expérience SURFACAT, en irradiant un mélange gazeux  $N_2 - CH_4$  à une longueur d'onde fixé à 73 nm. **(A)** : Spectre de masse dans une gamme de  $m/z$  restreinte entre 100 et 600. **(B)** : Distributions des classes d'hétéroatomes détectés au sein des constituants solides. **(C)** : Cartographie des DBE (Double bond équivalent) en fonction du nombre de carbone C détectés au sein des composés détectés.



Dans la gamme  $m/z$  comprise entre 100 et 600, le nombre de molécules détectées est d'environ 1637, avec une abondance à plus de 99% de molécules ne contenant pas d'azote comme représenté sur la distribution des classes détectées d'hétéroatomes de la figure 42.B. À l'inverse des solides organiques formés au sein du plasma de PAMPRE (observés dans le chapitre 1), les aérosols analogues de Titan produits par l'expérience SURFACAT sont beaucoup plus carbonés qu'azotés, voir très peu azotés.

L'analyse chimique de la figure 42.B met en évidence également que seul un nombre pair d'atome d'azote est incorporé dans les molécules composant les aérosols photochimiques. Ce résultat est en accord avec l'identification récente du diazo-cation  $\text{CH}_2\text{N}_2^+$  en phase gazeuse au cours d'expériences réalisées à l'aide de la même source EUV et longueur d'onde d'irradiation par Carrasco et al. (2022), et semble confirmer le rôle inattendu des ions  $\text{N}_2^+$  dans la chimie organique sur Titan. Je rappelle ici en effet que l'incorporation d'azote dans la matière organique était suspectée jusqu'à présent de ne se produire qu'après dissociation de l'azote sous la forme d'azote atomique.

Pour visualiser la structure chimique des composés solides détectés au sein des analogues photochimiques, la cartographie des DBE (Double bond equivalent) en fonction du nombre de carbone est présentée sur la figure 42.C pour l'ensemble des familles chimiques détectées (CH ou N2). La ligne des PAH est représentée en rouge, correspondant à la famille des hydrocarbures aromatiques polycycliques la moins saturée. La distribution des molécules est située au-dessus en suivant la ligne des PAH, dévoilant des constituants avec une forme aromatique. D'après ces observations, on s'aperçoit que le diazote peut s'incorporer directement par le biais de sa forme ionique  $\text{N}_2^+$  au sein de molécules aromatiques. Cependant, l'incorporation d'azote est limitée et très faible au sein des constituants solides, par rapport à celle se produisant par des processus photochimiques dissociant l'azote sous ses états électroniques excités et fondamental comme montré par Imanaka et Smith (2010).

En impliquant des précurseurs gazeux aromatiques possédant un simple ou double anneaux, les voies de formation des aérosols solides suggérées par Gautier et al. (2017) montrent une incorporation d'azote au sein de structures d'anneaux formées par des réactions de polymérisation en chaîne réticulées. À des rapports  $m/z$  supérieurs à 250, leurs spectres sont constitués d'un continuum de pics regroupés dans un motif polymérique espacé de  $12 \leq \Delta m \leq 16$ , corrélant avec celui mesuré sur les aérosols analogues de SURFACAT (figure 42.B).

Au cours d'irradiations réalisées à une autre longueur d'onde (93 nm) à l'aide du réacteur SURFACAT, Bourgalais et al. (2021) ont identifié des produits gazeux neutres tels que le benzène  $\text{C}_6\text{H}_6$  et le toluène  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ , issus de la photoionisation du  $\text{CH}_4$ . D'autres expériences réalisant une irradiation d'un mélange gazeux  $\text{N}_2 - \text{CH}_4$  par des rayonnement EUV-VUV ont détectés ces deux espèces stables, ainsi que d'autres hydrocarbures neutres moins insaturés ou saturés (Imanaka et Smith, 2007 ; 2010 ; Trainer et al., 2013 ; Yoon et al., 2014). Imanaka et Smith (2009) ont montré également que la présence de  $\text{N}_2^+$  pouvait favoriser la formation de ces hydrocarbures insaturés tels que le  $\text{C}_6\text{H}_6$  et  $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$ .

À la suite de nos trois productions d'aérosols, une irradiation supplémentaire a été réalisée avec les mêmes paramètres expérimentaux décrits dans la section II, mais pour étudier la composition gazeuse mise en place pour former les solides organiques. Sur la figure 40, on peut observer un spectromètre de masse quadripolaire (QMS PrismaPro®, fournisseur Pfeiffer-Vacuum), qui est couplé à la chambre d'ionisation principale de SURFACAT permettant la réalisation de mesures in-situ de la phase gazeuse.

## **IV - ANALYSE PAR SPECTROMÉTRIE DE MASSE DU MÉLANGE N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> IRRADIÉ**

La technologie analytique d'un QMS est décrite dans la section IV du chapitre 1. Cependant, le QMS utilisé pour étudier la phase gazeuse du réacteur SURFACAT est différent en quelques points à celui couplé à l'expérience PAMPRE du chapitre 1 : la sensibilité en abondance de l'analyseur est inférieure à 50 ppm ; les ions formés dans la chambre d'ionisation du QMS vont s'impacter sur un détecteur C-SEM (Multiplicateur d'électrons secondaires en continu) qui les converti en un courant mesuré. Au cours de ces analyses, le signal acquis par le QMS est représenté à l'aide d'un graphique bar et mesuré dans une gamme de rapport m/z entre 1 et 100 (similaire au mode RGA du spectromètre de la section V du chapitre 1), avec une résolution temporelle de 100 ms accordée à chaque mesure d'un m/z détecté (dwell time). Au cours de ces mesures, il n'y a également que les molécules gazeuses neutres qui ont été analysées.

Avant la réalisation de mesures, le spectromètre est continuellement pompé en secondaire ( $10^{-8}$  mbar), et isolé du reste du dispositif expérimental. Au cours de l'étuvage du réacteur, les parois extérieures de la chambre à vide contenant le quadropôle du QMS est également étuvé à 120°C, puis remis en pompage secondaire au cours d'une durée minimale de 24h. Après cette durée, des mesures sont réalisées au sein du QMS en vide secondaire et isolé sur lui-même pour contraindre la contamination présente (spectre de masse appelé blanc).

Une quantité de 1 mbar du mélange de 90% de N<sub>2</sub> et 10% de CH<sub>4</sub> est injecté et isolé au sein du réacteur Surfocat pour réaliser 10 de cycles de mesures du mélange initial non irradié. À la suite de ces mesures de référence du mélange, le gaz restant au sein de la chambre d'ionisation est pompé en secondaire. Puis un nouveau mélange gazeux de 1 mbar est injecté pour être irradié au cours d'une durée de 30h, concordant avec l'apparition des premières particules solides. À la fin de l'irradiation, les produit gazeux formés sont capturés à l'aide du piège cryogénique, et isolés du réacteur principal. Le mélange gazeux résiduel non piégé est analysé par QMS, puis le réacteur Surfocat est pompé en secondaire pour enlever les résidus de gaz stagnant. Après la coupure du pompage secondaire, les espèces gazeuses condensées sont relarguées au sein du réacteur principal pour être analysées par QMS.

Pour chaque acquisition d'une phase gazeuse (y compris le blanc de l'instrument), la moyenne des 10 cycles mesurés est réalisée, puis le blanc de l'instrument est soustrait des autres spectres de masse. Ces spectres de masses sont ensuite normalisés par le rapport m/z détecté avec l'intensité la plus élevé (m/z 28 correspondant au N<sub>2</sub>), permettant d'obtenir un unique spectre pour la phase gazeuse N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> non ionisée et un autre pour les produits gazeux condensés/capturés après ionisation. Afin d'identifier et de quantifier les molécules gazeuses formées lors de l'irradiation à 73 nm, les spectres de masse ont été déconvolués par une méthode Monte Carlo développée par Gautier et al. (2020).

Au cours du processus d'analyse par QMS, une source d'ionisation électronique est utilisée en y fixant l'énergie des électrons à 70 eV. Une telle énergie va pouvoir fragmenter la plupart des composés moléculaires : une unique molécule est ainsi représentée par plusieurs pics situés à des m/z différents, et dont l'ensemble est appelé un schéma de fragmentation. Bien que la position des pics soit prédéfinie par la molécule chimique et l'énergie électronique incidente (70 eV), les intensités relatives concordantes aux différents fragments (m/z) varient en fonction de l'instrument de mesure. En effet, les interactions entre les électrons et les molécules gazeuses neutres ont lieu à différents endroits dans la source d'ionisation du QMS, impliquant des variations liées à la géométrie de la source (définie par le constructeur de l'instrument) et aux transferts des molécules gazeuses du lieu où elles sont formées jusqu'à l'instrument.

Pour identifier les molécules potentiellement formées lors de l'irradiation, une base de données (autrement appelée modèle de fragmentation) est réalisée pour regrouper les schémas

de fragmentation des espèces gazeuses neutres détectées lors d'expériences antérieures simulant la photochimie du N<sub>2</sub> et CH<sub>4</sub> avec des sources EUV-VUV, mais sans prendre en compte les molécules neutres azotées issues généralement de la dissociation du N<sub>2</sub> et dont aucune trace n'a été détectée dans la composition chimique des solides (Imanaka et Smith, 2010 ; Yoon et al., 2014 ; Bourgalais et al., 2020). En effet, je me suis particulièrement intéressée à la détection d'hydrocarbures gazeux neutres, au vue de la composition chimique très carbonée observée sur les solides organiques formés dans nos conditions expérimentales.

Pour la plupart des molécules, les schémas de fragmentation proviennent de la base de données du NIST, et ont donc été réalisés à l'aide d'un autre instrument. Cela revient à considérer que les intensités relatives correspondant à chaque fragment (m/z) peuvent être différentes de généralement 20 à 30% par rapport à si ces spectres de masse avaient été mesurés avec notre instrument, introduisant une dégénérescence dans la déconvolution de ces molécules (Gautier et al., 2020).

Nous n'excluons pas la présence d'une contamination de l'air ambiant au cours de l'irradiation du mélange gazeux. Pour contraindre cette potentielle pollution, nous avons ajouté dans la base de données les espèces neutres telles que H<sub>2</sub>O, O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar et N<sub>2</sub>. Les schémas de fragmentation du O<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, Ar et N<sub>2</sub> ont été obtenus à l'aide du même QMS qu'utilisé au cours de nos expériences. Ceux-ci ont été réalisés en utilisant des bouteilles de gaz avec une pureté de 99,999 %, limitant ainsi la dégénérescence dans la déconvolution de ces molécules.

Dans notre cas, le transfert du gaz entre le réacteur et le QMS se réalise à travers un trou de 150 μm, permettant d'individualiser et de prendre en compte le transport d'une seule espèce gazeuse en le caractérisant par une fonction de transfert reliée à  $\sqrt{\frac{1}{\text{Masse moléculaire}}}$ .

Il est probable que chaque spectre de masse acquis au cours des expériences, caractérise la somme de multiples schémas de fragmentation liés à la présence de molécules différentes. Lors d'une déconvolution, un spectre de masse représente le produit des modèles de fragmentation et la concentration de ces espèces. Avec une ionisation à 70 eV, la concentration relative d'une molécule est corrélée à l'intensité relative rapportée à la section efficace d'ionisation concordante à la molécule neutre considérée et l'énergie (en supplément de la correction de la fonction de transfert).

Les spectres de masses sont donc décomposés en la somme des spectres de fragmentation des composants individuels pondérés par leur concentration relative, en utilisant l'ajustement par moindres carrés au point intérieur (Gautier et al., 2020). Pour ajuster les composés dont les modèles de fragmentation sont mal contraints (tirés de la base de données extérieure comme le NIST), une méthode de Monte-Carlo est appliquée pour faire varier l'intensité relative des fragments individuels.

La décomposition d'un spectre est réalisée des milliers de fois (10 000 dans notre cas), où à chaque tirage Monte-Carlo il n'y a que les intensités relatives des pics qui y varient. La plage de valeurs accordée à la variation des intensités relatives est choisie (entre 0 et 1). Sur les 10 000 tirages, seulement 5% seront conservés avec les résidus les plus faibles pour récupérer les concentrations les plus probables pour une espèce donnée et sa fonction de distribution de probabilité.

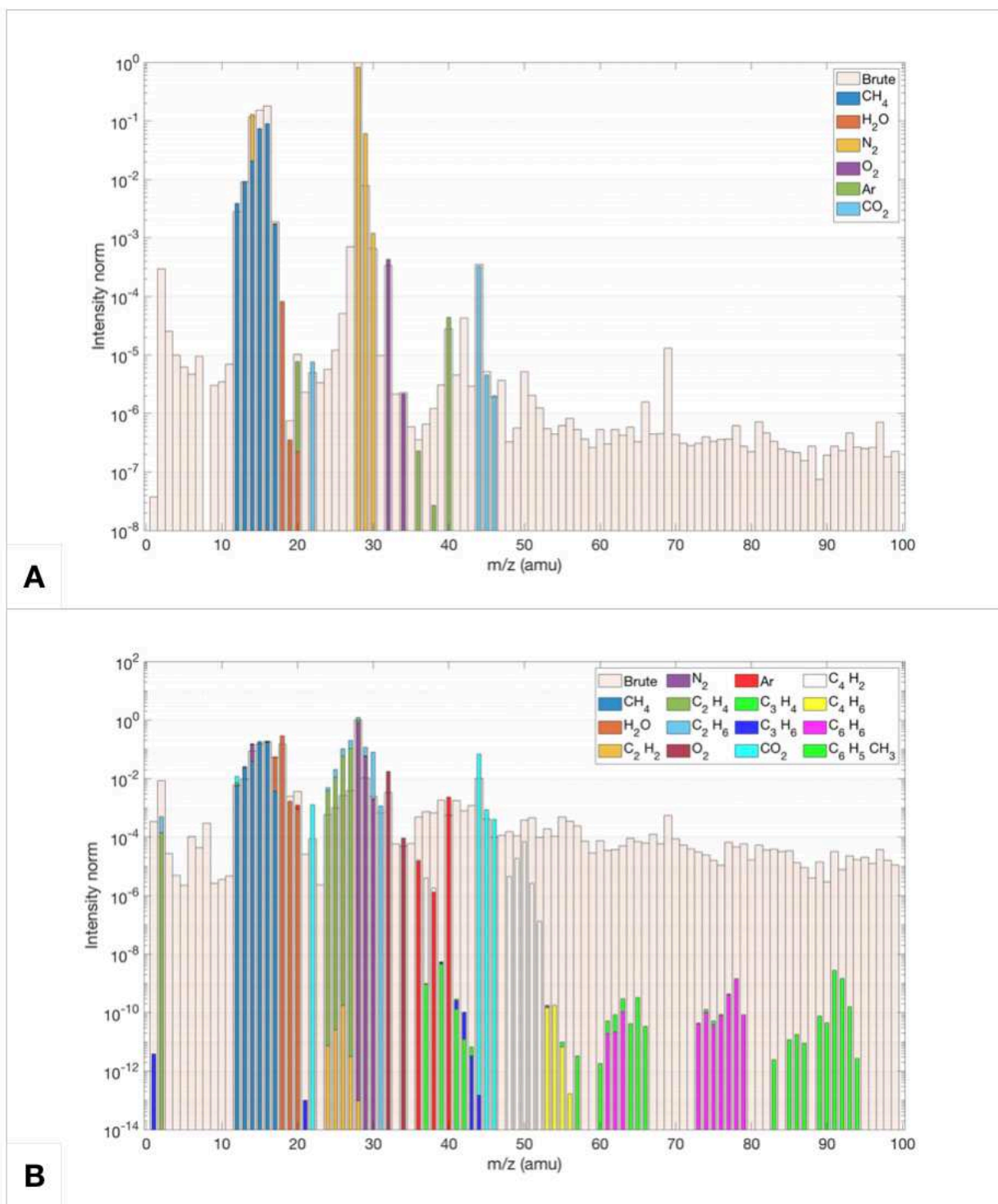
Pour le spectre de masse considéré comme une référence du mélange gazeux N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> non ionisé, les schémas de fragmentation du CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, Ar, CO<sub>2</sub> ont été déconvolués. Pour le spectre représentant les espèces neutres condensées après une irradiation du mélange N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> de 30h, les schémas de fragmentation du CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (acétylène), N<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> (éthylène),



C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (éthane), O<sub>2</sub>, Ar, C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> (propyne), C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> (propène), CO<sub>2</sub>, C<sub>4</sub>H<sub>2</sub> (butadiyne), C<sub>4</sub>H<sub>6</sub> (butadiène), C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> (benzène), C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub> (toluène) ont été déconvolués.

Une variation d'environ 15% a été admise pour l'intensité de chaque fragment autour de sa valeur nominale, lorsque le schéma de fragmentation a été réalisée à l'aide de notre instrument. Pour les molécules dont le schéma de fragmentation provient d'une base de données extérieure (NIST), Gautier et al. (2020) autorise une variation d'environ 30% pour l'intensité de chaque fragment autour de sa valeur nominale.

Les résultats des déconvolutions sont présentés sur les figures 43.A et 43.B correspondant aux mélanges non ionisé et ionisé respectivement. Sur chaque figure 43, le spectre de masse mesuré, moyenné et normalisé est représenté en fond (bordure noire), avec la contribution relative calculée de chaque espèce déconvoluée en couleurs. Les rapports de mélange déduits pour ces espèces à partir de la déconvolution des spectres de masse du mélange initial N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> et des espèces gazeuses formées après irradiation sont récapitulés dans les tableaux 20 et 21 respectivement.



**Figure 43** - Spectres de masse réalisés in-situ par spectrométrie de masse, au cours de l'irradiation à 73 nm d'un mélange gazeux de  $N_2$  -  $CH_4$  réalisée à l'aide du réacteur Surfocat, et déconvolués par une approche Monte-Carlo (Gautier et al., 2020). La contribution relative calculée de chaque espèce déconvoluée est représentée en couleurs. **(A)** : Déconvolution du spectre de masse du mélange gazeux initial  $N_2$  -  $CH_4$  non ionisé. **(B)** : Déconvolution du spectre de masse des produits gazeux formés après 30h d'irradiation. Ces espèces ont été piégées/condensés à l'aide d'un piège cryogénique  $N_2$  -  $CH_4$  en amont de l'analyse.

Pour le spectre de la figure 43.A, le résultat de la déconvolution semble correct avec des incertitudes considérées convenables (entre  $10^{-5}$  et  $10^{-7}$ ). Les proportions du mélange initial de

90% de N<sub>2</sub> et 10% de CH<sub>4</sub> sont retrouvées dans les rapports de mélange calculées pour ces 2 espèces (tableau 20). Une contamination de l'air ambiant est également présente avec des quantités d'environ 500 ppm pour l'O<sub>2</sub> et le CO<sub>2</sub> (tableau 20).

Après l'irradiation du mélange gazeux, des hydrocarbures neutres plus complexes que CH<sub>4</sub> ont l'air de s'être formés. Le résultat de déconvolution obtenu sur le spectre de la figure 43.B semble également correct mais avec des incertitudes plus élevées. En effet, les schémas de fragmentation utilisés pour la plupart des molécules déconvoluées sont extraits d'une base de données extérieure, introduisant des dégénérescences. Sur ce spectre, on peut y détecter la présence d'hydrocarbures insaturés légers tels que C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> ou saturés tels C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>. La présence de molécules gazeuses plus lourdes telles que C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, ainsi que d'autres produits gazeux pouvant intervenir dans les mécanismes de leur formation ont été également potentiellement formés (tableau 21). Comme montré par Imanaka et Smith (2009), la présence de N<sub>2</sub><sup>+</sup> a pu favoriser les voies de formation d'hydrocarbures lourds insaturés tels que le C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>.

La présence potentielle de C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> suggère que celui-ci participe à la formation des solides organiques analysées. En effet, beaucoup d'observations présentent le benzène comme un précurseur gazeux clef dans les processus de formation des aérosols de l'atmosphère de Titan. Celui-ci serait à l'initiative (noyau de nucléation) pour produire les PAH (hydrocarbures aromatiques polycycliques) qui pourraient constituer les solides organiques (Lavvas et al., 2011 ; Lebonnois et al., 2005).

Des simulations en laboratoire ont montré le potentiel du C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> pour former des aérosols analogues constitués de molécules aromatiques avec une incorporation d'azote possible au sein des cycles (Trainer et al., 2013 ; Yoon et al., 2014 ; Gautier et al., 2017 ; Imanaka et Smith, 2010). Au cours de leurs expériences, Gautier et al. (2017) ont mis en évidence une voie de polymérisation se produisant avec des précurseurs gazeux possédant un anneau simple comme C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> : les aérosols auraient une croissance continue et progressive par le biais de la co-addition de multiples monomères menant à la formation d'un copolymère aléatoire hautement réticulé.

**Tableau 20** - Rapports de mélange obtenus pour chaque espèce gazeuse individuelle déconvoluée à partir du spectre de masse représentant le mélange gazeux initial N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> non ionisé (incertitudes comprises entre 10<sup>-5</sup> et 10<sup>-7</sup>).

Espèces gazeuses neutres	Origine Schéma de Fragmentation	Rapport de mélange des espèces gazeuses détectées
Méthane : CH <sub>4</sub>	Base de données du NIST	10,17 %
Eau : H <sub>2</sub> O		0,086 ‰ (86 ppm)
Diazote : N <sub>2</sub>	QMS PrismaPro® (Pfeiffer-Vacuum)	90,19 %
Dioxygène : O <sub>2</sub>		0,486 ‰ (486 ppm)
Argon : Ar		0,049 ‰ (49 ppm)
Dioxyde de carbone : CO <sub>2</sub>		0,457 ‰ (457 ppm)

**Tableau 21** - Rapports de mélange de chaque espèce individuelle obtenus à partir de la déconvolution du spectre de masse représentant les espèces gazeuses piégées après une irradiation de 30 heures du mélange N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> à une longueur d'onde EUV de 73 nm.

Espèces gazeuses neutres	Origine Schéma de Fragmentation	Rapport de mélange des espèces gazeuses détectées
Méthane CH <sub>4</sub>	Base de données du NIST	10,58 ± 0,48%
Eau H <sub>2</sub> O		16,12 ± 0,68 %
Acétylène C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		4,39.10 <sup>-9</sup> ± 2,24.10 <sup>-9</sup> %
Diazote N <sub>2</sub>	QMS PrismaPro® (Pfeiffer-Vacuum)	48,97 ± 1,32 %
Éthylène C <sub>2</sub> H <sub>4</sub>	Base de données du NIST	2,62 ± 5,00 %
Éthane C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>		14,97 ± 4,00 %
Dioxygène O <sub>2</sub>	QMS PrismaPro® (Pfeiffer-Vacuum)	0,83 ± 0,50 %
Argon Ar		0,16 ± 0,01 %
Propyne C <sub>3</sub> H <sub>4</sub>	Base de données du NIST	4,23.10 <sup>-6</sup> ± 1,28.10 <sup>-4</sup> %
Propène C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>		3,69.10 <sup>-4</sup> ± 3,68.10 <sup>-2</sup> %
Dioxyde de carbone CO <sub>2</sub>	QMS PrismaPro® (Pfeiffer-Vacuum)	5,57 ± 1,70 %
Butadiyne C <sub>4</sub> H <sub>2</sub>	Base de données du NIST	1,83.10 <sup>-3</sup> ± 1,47.10 <sup>-3</sup> %
Butadiène C <sub>4</sub> H <sub>6</sub>		1,19.10 <sup>-3</sup> ± 5,25.10 <sup>-2</sup> %
Benzène C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>		4,46.10 <sup>-4</sup> ± 4,46.10 <sup>-2</sup> %
Toluène C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CH <sub>3</sub>		1,94.10 <sup>-7</sup> ± 5,89.10 <sup>-6</sup> %

## V - PERSPECTIVE

Ces expériences préliminaires à l'aide du réacteur SURFACAT ont montré une première voie d'incorporation sélective de l'azote, se réalisant à l'aide de sa forme ionique N<sub>2</sub><sup>+</sup>. La source EUV utilisée au laboratoire LATMOS n'a pas la possibilité d'émettre sur des lignes atomiques spécifiques réalisant la photodissociation du N<sub>2</sub> comprise dans la plage énergétique entre 98 - 79 nm. Pour compléter ce travail réalisé au LATMOS, deux projets ont été déposés au complexe synchrotron Soleil (Saclay, France). Nous y avons proposé de réaliser des expériences d'irradiation en phase gazeuse utilisant la ligne de faisceau EUV-VUV de DESIRS, pour produire des aérosols photochimiques à des longueurs d'onde clés pour déclencher la réactivité du N<sub>2</sub>. Les productions d'aérosols analogues se réaliseraient dans des conditions d'irradiation à une seule longueur d'onde, permettant de distinguer la photodissociation de N<sub>2</sub> en N(<sup>2</sup>D) et N(<sup>4</sup>S) ainsi que la photoionisation en N<sub>2</sub><sup>+</sup>. Ces propositions de projets sont présentés en annexe 5. Malgré deux réponses négatives, nous avons tout même pu coupler et tester les capacités du réacteur SURFACAT sur la ligne de lumière DESIRS lors d'expériences menées en Juin 2022. Ce projet s'est réalisé en collaboration avec le laboratoire du CRPG (Nancy, France), pour réaliser des irradiations d'un mélange gazeux H<sub>2</sub> - N<sub>2</sub> - CO, qui sont présentées dans l'annexe 6.

Si nous comparons ces résultats à ceux obtenus sur les aérosols analogues produits par plasma du chapitre 1. Nous avons détecté qu'au cours d'une étape de croissance des aérosols, la composition chimique de ceux-ci évoluait pour former des composés solides aromatiques avec une incorporation d'azote plutôt favorisée par la chimie ionique du plasma. Nous observons qu'au cours des expériences d'irradiation réalisées à l'aide du réacteur SURFACAT, une voie d'incorporation d'azote au sein de composés aromatiques similaire est observée mais seulement pour la forme ionique  $N_2^+$ . Comme montré par Dubois et al. (2020), les cations présents au sein du plasma (du réacteur PAMPRE) sont plus diversifiés en espèces azotées. Comme montré par d'autres études, l'incorporation d'azote peut y être plus favorisée par des formes ioniques d'autres produits gazeux que le  $N_2^+$ .

Comme suspecté dans le chapitre 1, les hydrocarbures légers insaturés ( $C_2H_2$ ) ou saturés ( $C_2H_6$ ) ont été identifiées pour être des précurseurs dominants dans la formation des aérosols et plutôt restreindre la croissance de ceux-ci. Les aérosols formés par irradiation EUV-VUV sont également suspectés d'être initiés par des hydrocarbures insaturés mais plus complexes comme le benzène, démontrant le rôle des hydrocarbures sous diverse forme dans les mécanismes de formation des solides.

La composition chimique très carbonée observée sur les aérosols analogues photochimiques peut également avoir un impact sur les propriétés optiques déterminées généralement sur des analogues de Titan formés en laboratoire, comme présenté dans le chapitre 2. En effet dans le chapitre 2, les échantillons d'analogues analysés produits par l'expérience PAMPRE présentent une signature spectrale dominée par l'azote dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen. Cependant, avec des aérosols analogues présentant une composition chimique inversée avec une dominance du carbone, les spectres de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  doivent certainement se différencier de ceux présentés dans le chapitre 2.

## **CHAPITRE 4 : STRATOPART - DÉVELOPPEMENT INSTRUMENTAL D'UN COLLECTEUR D'AÉROSOLS NATURELS**

Dans ce chapitre, je décris un développement instrumental innovant auquel j'ai participé pendant ma thèse au sein d'une équipe projet du LATMOS pour la construction d'un instrument de collecte d'aérosols stratosphérique appelé StratoPart.

Intégrée totalement dans cette équipe, j'utiliserai largement le sujet « nous » dans la rédaction de ce chapitre. J'ai tout particulièrement contribué au design et au test de l'élément « filtre » du collecteur. J'ai également beaucoup travaillé sur le choix de la pompe pour ce collecteur, ainsi que les tests en conditions environnementales de type stratosphérique. Ce travail s'est également traduit pour moi en terme scientifique à participer à la rédaction des rapports scientifiques d'avancement pour le CNES (2021 et 2022).

### **I - INTRODUCTION : MISSION BESAFE (BalloonbornE Stratospheric Aerosol Fetching Experiment)**

#### **I.a - Contexte et Objectifs scientifiques**

Sur Terre, de nombreux acteurs participent aux processus climatiques, notamment les aérosols atmosphériques présents sous divers états (liquide ou solide) avec une grande diversité de propriétés physico-chimiques. Présents au sein de toutes les couches atmosphériques, ceux-ci influencent différents processus atmosphériques tels que le bilan radiatif terrestre et l'abondance des gaz à effet de serre et des gaz traces réactifs (Pöschl et al., 2011). Selon les propriétés que les aérosols contiennent, leur impact au sein du bilan radiatif peut contribuer à un forçage induisant un réchauffement (forçage dit positif) ou un refroidissement (forçage dit négatif) du système climatique terrestre. À l'heure actuelle, le climat terrestre évolue rapidement, où la contribution de nombreux acteurs climatiques (gaz à effet de serre, aérosols troposphériques) est bien connue. Cependant, les effets de certains participants tels que les aérosols stratosphériques sont encore mal contraints, de part leurs accessibilités qui restent compliquées pour les étudier.

La stratosphère terrestre située entre la tropopause (environ 8 à 18 km, selon la latitude) et la stratopause (environ 50 km), est bien connue comme étant la région de la couche d'ozone, mais celle-ci contient également des particules d'aérosols. Une couche d'aérosols de sulfate liquide domine la basse stratosphère, possédant typiquement une gamme de taille entre 0,01 à 1  $\mu\text{m}$  (Stratospheric Processes and their Role in Climate dit SPARC, 2006 ; Kremser et al., 2016). La couche d'aérosols stratosphériques culmine à environ 20 km avec un sommet à environ 30 km, correspondant à l'altitude d'évaporation de la solution d'acide sulfurique. La source de ces aérosols sulfatés provient essentiellement d'injections de gaz et de particules liées à des grandes éruptions volcaniques ou des incendies de forêts massives. Il existe aussi des émissions anthropiques de  $\text{SO}_2$  et des émissions de surface d'OCS (sulfure de carbone) qui est la seule espèce de soufre à longue durée de vie (SPARC, 2006).

Ces émissions sulfatées ont des répercussions globales sur le système climatique (Dhomse et al., 2015). Premièrement, une augmentation de la rétrodiffusion des ondes courtes par les petits aérosols sulfatés entraîne une baisse des températures troposphériques et de surface (refroidissement de la surface). Deuxièmement, l'accumulation et le processus microphysique de coagulation conduisent à former des particules d'aérosols plus grosses, qui réchauffent la stratosphère par absorption du rayonnement de courtes longueurs d'onde, modifiant ainsi la circulation générale. Troisièmement, la présence des aérosols de sulfate volcanique entraîne une destruction chimique de l'ozone stratosphérique, par des réactions chimiques hétérogènes.

Un bon exemple de l'impact global de l'augmentation des niveaux d'aérosols stratosphériques est la grande éruption volcanique du Mont Pinatubo en juin 1991, qui a provoqué un refroidissement global de la surface d'environ 0,2°K dû à la rétrodiffusion par les aérosols volcaniques du rayonnement solaire entrant (Fujiwara et al., 2015), mais également une réduction globale de 2 à 3 % de la couche d'ozone stratosphérique (Gleason et al., 1993). Un autre exemple d'effet sur le climat est l'augmentation des éruptions volcaniques mineures au cours de la décennie 2000-2010, qui a entraîné une augmentation des niveaux d'aérosols stratosphériques et a donc contribué de manière significative au ralentissement du réchauffement de la surface de la planète observé, au cours de la période dite "hiatus" entre les années 1998 et 2012 (Andersson et al., 2015). Ces éruptions ont montré qu'elles pouvaient renforcer la diminution de l'ozone aux hautes latitudes au printemps (Zhu et al., 2018).

L'intérêt pour ces particules stratosphériques ne se limite pas qu'à leur impact sur l'atmosphère, mais elles fournissent également un aperçu unique de processus physicochimiques fondamentaux. La composition multi-isotopique (en S et O) des particules de sulfate stratosphériques résulte de nombreux processus de fractionnement isotopique, notamment de processus très rares comme le fractionnement indépendant de la masse (appelé également MIF). Ce fractionnement MIF des aérosols sulfatés a été observé dans des signaux MIF préservés dans les archives géologiques, cryosphériques et même météoritiques. Les signaux MIF dans les enregistrements de sulfate ont été utilisés pour déduire des contraintes sur l'évolution terrestre, comme par exemple pour sonder les cycles de l'oxygène et du soufre, ou pour reconstruire l'évolution des rapports O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> atmosphériques à l'échelle géologique. Cependant, les mécanismes exacts responsables de ces signaux S-MIF restent encore un mystère.

Quelques études théoriques et de laboratoire ont montré, que ces signaux sont certainement déclenchés par l'exposition des gaz contenant du S à des rayonnements solaires dans la gamme spectrale de l'ultra-violet (UV). Aujourd'hui, la seule région où des signaux S- et O-MIF peuvent être générés abondamment est la stratosphère, où les niveaux de rayonnements UV sont suffisamment élevés. Cependant, aucune mesure des anomalies MIF sur les particules de sulfate stratosphériques n'a été effectuée jusqu'à présent. De telles mesures fourniraient des indices et des contraintes uniques pour l'identification des mécanismes générateurs de MIF, qui doivent être compris avec précision pour une interprétation quantitative des enregistrements de MIF sur les sulfates.

Outre les particules volatiles de la basse stratosphère, des particules d'aérosols solides ou autrement appelées réfractaires (peu volatiles) peuvent être trouvées dans toute la stratosphère. Leur réactivité chimique et leurs propriétés radiatives sont radicalement différentes de celles des particules volatiles de la basse stratosphère. Une large gamme d'éléments est présente dans ces aérosols réfractaires stratosphériques (Murphy et al., 1998). Des particules de carbone noir (suie, cendres, poussières terrestres) ont été détectées à plusieurs reprises dans la basse stratosphère (Strawa et al., 1999 ; Fromm et al., 2000). Notamment, après de grands incendies de forêt déclenchant des événements de pyro-convection extrêmes, des produits de combustion peuvent être soulevés dans la stratosphère, en particulier des aérosols carbonés (organiques, carbone noir). Cette fraction réfractaire de carbone noir affecte les propriétés radiatives des aérosols stratosphériques en absorbant le rayonnement solaire par rapport aux sulfates qui vont le diffuser, et donc impacter différemment le forçage radiatif et le climat (Martinsson et al., 2019).

L'événement de pyro-convection le plus frappant s'est produit très récemment. Les feux de brousse australiens qui ont fait rage au tournant des années 2019 et 2020 (Boer et al., 2020) ont établi une nouvelle référence quant à l'ampleur des perturbations stratosphériques (Knowland et al., 2022). Une masse de fumée et d'humidité confinée a été progressivement soulevée jusqu'à une altitude d'environ 30 km par le réchauffement solaire de la fumée absorbante (notamment la composante de carbone noir). Le blocage du rayonnement solaire à l'échelle planétaire par la fumée de l'incendie australien a certainement dépassé le forçage radiatif produit par des éruptions volcaniques modérées au cours des trois dernières décennies (Khaykin et al., 2020). Il est intéressant de noter que le réchauffement solaire des particules absorbantes de la fumée des incendies de forêt, notamment la composante de carbone noir, peuvent prolonger leur temps de



résidence stratosphérique (Yu et al., 2019). Les conséquences de l'événement australien donnent un nouvel aperçu du potentiel de modification du climat des incendies de forêt qui ne sont pas réellement pris en compte dans les études climatiques et qui pourraient devenir plus fréquents dans un climat futur plus chaud.

D'autres particules réfractaires provenant d'activités spatiales (débris spatiaux, gaz d'échappement des fusées) ont également été identifiées (Zolensky et al., 1989 ; Ebert et al., 2016). Des analyses chimiques, structurales et morphologiques de grosses particules solides (> 1 µm de diamètre) collectées au cours de la période 1976-1984 dans la basse stratosphère à latitude moyenne ont révélé que les gaz d'échappement des moteurs de fusées à poudre et les matériaux d'ablation des engins spatiaux constituent une source majeure de particules stratosphériques (Zolensky et al., 1989).

Les particules solides stratosphériques les plus fascinantes sont sûrement extra-terrestres, telles que des micrométéorites (provenant d'astéroïdes, de comètes ou de planètes) ou bien des particules de poussières interplanétaires (IDP provenant de l'espace interplanétaire). L'étude d'échantillons extra-terrestres a permis une meilleure compréhension de la composition, des processus physico-chimiques et des dynamiques de la formation du système solaire, notamment sur la nature et la composition des matériaux hérités du milieu interstellaire local, et sur les processus qui ont été à l'œuvre dans le système solaire primitif pour transformer la matière (Engrand, 2011). Cependant, lorsqu'elles pénètrent dans l'atmosphère terrestre, celles-ci sont soumises à un échauffement par friction à haute altitude (~80-120 km). En conséquence, une grande partie de ces particules fond partiellement ou totalement, ou s'évapore (Plane, 2012). Une partie de la matière extra-terrestre évaporée formerait peut être même de nouvelles particules avec une taille initiale de quelques nanomètres et se développant par coagulation. Ces particules sont communément appelées particules de fumée météorique (Saunders et al., 2012).

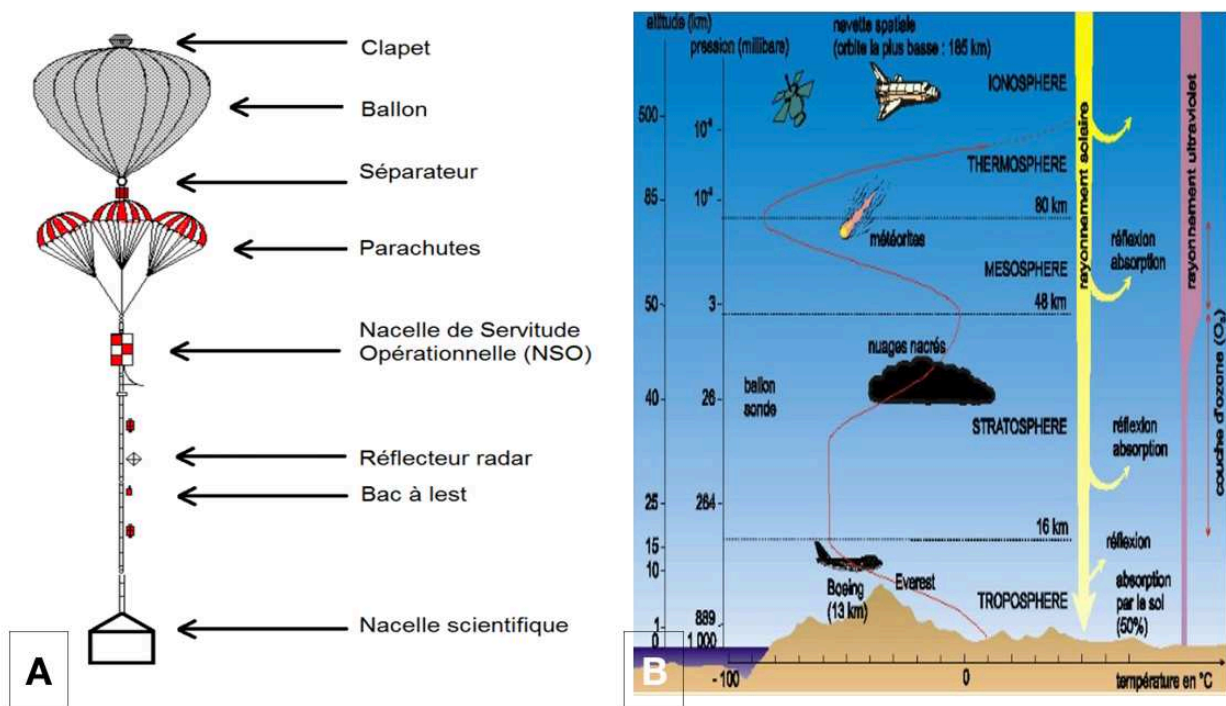
Une partie de la matière extra-terrestre atteint la stratosphère et la surface sans se vaporiser complètement (survivent à la décélération sans altération), et se trouve généralement sous la forme de très petites particules (submicrométriques), ainsi que de restes fondus de météores connus sous le nom de sphérules (Cziczo et al., 2001). Une fois à la surface, elles peuvent être récupérées, souvent sur les calottes glaciaires polaires, mais aussi en haute mer, dans les déserts et sur les roches sédimentaires. Les IDP ou micrométéorites collectées à la surface peuvent être soumises aux intempéries, au traitement chimique de la surface des particules (par exemple l'oxydation) ou à la contamination par des matériaux terrestres. Les petites IDP sont également beaucoup plus difficiles à identifier parmi le contexte de particules de poussières terrestres à forte concentration.

Ces particules sont beaucoup moins susceptibles d'être altérées dans la stratosphère. En effet, contrairement à la surface de la Terre, la concentration de fond des poussières terrestres est extrêmement faible dans la stratosphère qui est également très sèche (pas d'eau liquide avec H<sub>2</sub>O en ppmv alors que H<sub>2</sub>O peut atteindre des niveaux de % dans la basse atmosphère). Historiquement, les tentatives de collecte d'IDP dans l'atmosphère par des fusées, des avions et des ballons ont été entravées par des contaminants terrestres pendant des décennies. Dans les années 80, la NASA a mis en place un programme réussi de collecte de IDP à l'aide d'avions à haute altitude. Les IDP ont été collectées dans la haute troposphère et la basse stratosphère à l'aide d'avions à haute altitude, entre 17 et 20 km (Brownlee, 1985). Cependant, les avions ne sont pas des plateformes idéales pour la collecte de particules extra-terrestres. Certaines sont des particules fragiles et peuvent donc se fragmenter en heurtant la plaque de collecte en raison de la vitesse de l'avion. Le problème est encore plus aigu avec les fusées. Un autre inconvénient des avions est que la collecte est limitée à des altitudes inférieures à 20 km où les concentrations d'autres particules (par exemple terrestres, anthropiques, sulfatées) sont encore assez importantes (Cziczo et al., 2001 ; Murphy et al., 2014 ; Schneider et al., 2021).

Le large éventail de particules réfractaires collectées, de tailles, de morphologies et de compositions diverses (par exemple, teneur en carbone, présence de divers métaux, présence de silicates), rend aussi difficile l'attribution claire de l'origine de ces particules, ainsi que la quantification de leur proportion respective (Ebert et al., 2016). À l'heure actuelle, les contributions de ces multiples sources à la charge et au mélange d'aérosols stratosphériques sont largement inconnues. Les transformations microphysiques et chimiques auxquelles les particules sont soumises pendant leur passage dans la stratosphère sont également mal caractérisées et mal comprises. Enfin, bien que la composition chimique et l'état du mélange soient des paramètres critiques pour la réactivité chimique et les propriétés radiatives des aérosols stratosphériques, ils sont de loin les moins documentés.

Dans l'ensemble, ces lacunes dans les connaissances entravent la capacité à évaluer l'impact d'incidences liées à des perturbations naturelles telles que les éruptions volcaniques, les grosses météorites, les incendies de forêt, mais aussi à des événements anthropiques tels que les activités spatiales (y compris tourisme éventuel) et l'aéronautique.

Dans le cadre de campagnes de mesures stratosphériques terrestres réalisées lors de vols ballons représentés sur la figure 44 (CNES), la mission Besafe (Balloonborne Stratospheric Aerosol Fetching Experiment) a été sélectionnée avec comme objectif premier de collecter un mélange d'aérosols stratosphériques liquides (gouttelettes soufrées) et réfractaires (micrométéorites et poussières interplanétaires IDP). Le sondage des aérosols est voulu dans la haute stratosphère (> 25 km d'altitudes), et dans la basse stratosphère (entre 10 et 25 km d'altitudes). À la suite de cette récolte, la composition chimique et la morphologie des aérosols seront étudiées en laboratoire.



**Figure 44 - (A) :** Représentation de l'ensemble des éléments nécessaires à une campagne de mesures scientifiques atmosphériques par ballon-sonde (CNES). L'instrument de collecte d'aérosols (appelé Stratopart) sera situé au niveau de la nacelle scientifique. **(B) :** Description de l'environnement des vols sous ballons stratosphériques ouverts (CNES).

Les analyses chimiques et minéralogiques des échantillons en laboratoire se feront selon 2 axes principaux (de recherches scientifiques). Le premier est l'analyse, pour la première fois, de la composition multi-isotopique, notamment les anomalies S- et O-MIF, du sulfate stratosphérique,

et ce à différentes altitudes et saisons sur le long terme. La possibilité de collecter de l'ozone stratosphérique sur filtre imprégné (système de filtration à l'aide d'un filtre) durant le vol ballon est aussi explorée pour pouvoir ensuite analyser en laboratoire sa composition multi-isotopique. Le deuxième axe concerne l'analyse de la fraction réfractaire avec en particulier la séparation des IDP pour la création de la première collection française d'IDP (avec une méthode de collecte plus douce que celles décrites au préalable).

Un troisième axe du projet est de mettre en coïncidence ces mesures en laboratoire, avec des mesures satellitaires d'aérosols, ainsi que des mesures in-situ des propriétés optiques et microphysiques des aérosols qui seront réalisées en parallèle de la collecte au cours du vol ballon par les instruments : LOAC (Light Optical Aerosol Counter), POPS (Portable optical particle spectrometer), microlidar BeCOOL (Balloonborne Cloud Overshoot Observing Lidar).

Le LOAC est un compteur de particules, principalement conçu pour détecter les particules irrégulières avec différents indices de réfraction (et dans une gamme en taille allant de 0,2 à 100  $\mu\text{m}$ ), y compris les particules optiquement absorbantes et les minéraux (Renard et al., 2016a, 2016b), ayant réalisés de nombreuses mesures au cours de vol ballon (Mission Stratéole 1). Tandis que POPS est un compteur de particules optique miniaturisé, et adapté à la détection des particules de sulfate avec des tailles allant d'environ 0,14 à 5  $\mu\text{m}$  typiquement (Gao et al., 2016), et ayant été utilisé avec succès au cours d'une campagne de mesure en Inde (Kloss et al., 2020).

BeCOOL est un petit microlidar léger de Rayleigh capable de mesurer les profils verticaux du coefficient de rétrodiffusion des aérosols (avec des mesures lidar effectuées à la longueur d'onde de 808 nm), ayant déjà volé au cours de campagnes de mesures par ballon-sonde (Mission Stratéole 1). Les données lidar permettront de caractériser l'hétérogénéité verticale des aérosols, d'identifier les différentes couches d'aérosols et d'analyser la représentativité de l'échantillonnage in situ.

Un radiomètre à large bande, appelé BOLDAIR (développé pour Stratéole 2), effectuera également des mesures pour fournir l'albédo et les flux de remontée et de descente le long de la trajectoire du ballon. Les variations des flux radiatifs lorsque le ballon monte/descend à travers des couches d'aérosols ayant des contenus réfractaires différents aideront à évaluer les propriétés radiatives de ces couches, en particulier en combinaison avec le transfert radiatif (couplé aux données lidar réalisées par BeCOOL).

Deux autres instruments nommés DUSTER (Dust in the Upper Stratosphere Tracking Experiment and Retrieval) et BAI (Balloon-borne Aerosol Impactor) réaliseront des collectes d'aérosols également. Le collecteur d'aérosols DUSTER est conçu pour réaliser une collecte en minimisant toute contamination possible des échantillons collectés à l'aide d'un équipement à ultra-vide. Le dispositif de collecte permet une collecte non destructive à faible vitesse. Un volume d'échantillonnage minimal d'environ 20  $\text{m}^3$  est nécessaire pour collecter plusieurs centaines de particules d'aérosols, même dans des conditions de faible charge stratosphérique (faibles concentrations d'aérosols). La technique de collecte implique la collecte inertielle, une technique bien établie pour la surveillance des particules solides, qui est basée sur le découplage entre les flux de gaz et de particules lorsqu'une accélération appropriée est induite dans le flux. Il a été utilisé à de nombreuses reprises, notamment lors de campagnes du CNES, pour collecter des particules réfractaires dans la stratosphère moyenne et supérieure (Della Corte et al 2012 ; 2013, Rietmeijer et al. 2016).

L'impacteur d'aérosols léger BAI est un échantillonneur de particules à quatre niveaux de ségrégation par taille, qui a permis la collecte des aérosols de sulfate sur des filtres au cours de 7 vols dans le cadre du programme BATAL (Balloon Measurement Campaigns of the Asian Tropopause Aerosol Layer (Vernier et al., 2018 ; Vernier et al., 2020). BAI et DUSTER ont été conçus pour effectuer un débit d'échantillonnage d'environ 0,5  $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ , et pour échantillonner pendant des vols en ballon de longue durée de plusieurs jours.

## I.b - Cahier des charges : Développement du collecteur d'aérosols Stratopart

La charge (autrement appelée concentration) de particules stratosphériques pendant le vol est inconnue à l'avance, et peut varier avec des concentrations considérées faible, modérée ou forte, selon les émissions produites par les phénomènes climatiques se produisant au préalable du vol (éruptions volcaniques, incendies, émissions anthropiques, ect). Les aérosols stratosphériques insolubles et solubles ciblés possèdent une gamme en taille allant de 0,1  $\mu\text{m}$  à 10  $\mu\text{m}$  de diamètre. Pour remplir le premier objectif scientifique (isotopes du soufre et de l'oxygène), les analyses isotopiques nécessitent une quantité d'aérosols importante pour être complètes et ainsi mesurer la totalité du nombre d'isotopes de S et O ciblés. Selon le débit de pompage correspondant à un volume d'air filtré et la potentielle charge d'aérosols, le tableau 22 récapitule le nombre de mesures chimiques possibles en fonction de la quantité d'échantillons naturels récoltés.

**Tableau 22** - Types de mesure isotopiques réalisés en fonction du dimensionnement des pompes et de la charge en aérosols pour 10 heures de vol (égale à la durée de collecte). Types de mesures pouvant être réalisées en fonction du volume d'air filtré : CC (mesures détaillées de la composition chimique),  $^{32}\text{S}$  (mesures des isotopes 32 et 34 du soufre),  $^{33}\text{S}$  ( $^{32}\text{S}$  + mesures de l'isotope 33),  $^{18}\text{O}$  (mesures des isotopes 18 et 16 de l'oxygène), et  $^{17}\text{O}$  ( $^{18}\text{O}$  + mesures de l'isotope 17).

Volume d'air filtré (m <sup>3</sup> )	Débit de pompage (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	Charge en aérosols de la stratosphère		
		Faible	Modéré	Volcanique
10	1	CC	CC,2S,2O	CC,3S,3O
100	10	CC,2S,2O	CC,3S,3O	CC,3S,3O
1000	100	CC,3S,3O	CC,3S,3O	CC,3S,3O

Avec des pressions environnantes entre 10 et 100 mbar selon l'altitude de sondage, et des températures variant entre 193 et 383 K selon l'orientation de la nacelle en fonction du Soleil (et si le vol se réalise de jour ou de nuit), la collecte d'aérosols a pour objectif ultime de filtrer 1000 m<sup>3</sup> d'air pour assurer un prélèvement suffisant pour toutes les analyses scientifiques prévues. Ce volume d'air doit être aspiré au cours d'une durée de 8 à 12h (correspondant à la durée des vols-ballons), et nécessite donc un haut débit volumique de pompage d'environ 100 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> idéalement.

À l'heure actuelle, aucun système/instrument existant dans le commerce ne répond au cahier des charges des demandes scientifiques. Pour débiter la mission Besafe, il a été nécessaire de développer un instrument unique au monde de collecte d'aérosols nommé Stratopart, qui sera embarqué sous le ballon stratosphérique dans la nacelle scientifique. Stratopart permettra de collecter à haut débit des particules pouvant posséder une taille micrométrique à nanométrique, et extraient dans des conditions de basses pressions. Ce collecteur aura également la particularité de réaliser un sondage d'aérosols dans des conditions propres, et éviter toutes contaminations au niveau de la surface terrestre et de la troposphère sur les échantillons naturels stratosphériques terrestres.

Dans le cadre de ma thèse, j'ai participé au développement du collecteur Stratopart, particulièrement aux systèmes de collecte (de filtration) et de pompage à haut débit (décrit en détail dans les sections suivantes). Nous avons également réalisé la conception et l'assemblage mécanique de la première version de l'instrument Stratopart, à l'exception des parties liées à l'alimentation électrique et aux contrôles des commandes à distance de l'instrument. La conception de Stratopart se repose sur un compromis entre la capacité d'aspiration du système de pompage en volume et la capacité de filtration du système de collecte pour optimiser le régime d'écoulement du flux de gaz aspiré contenant les aérosols.

Les deux systèmes développés sont constitués et assemblés par des éléments existants du commerce que nous avons adapté aux conditions de vol-ballon. Les coûts financiers deviennent vite élevés avec une réalisation sur-mesure, qui augmente également les délais du développement. Après la pandémie liée au Covid-19, une pénurie de matières premières à suivre, ce qui a rendu les commandes difficiles chez les fournisseurs, avec des délais de livraison pouvant être supérieurs à une année. Les différents problèmes techniques rencontrés et la pénurie actuelle ont allongé la durée totale du développement de Stratopart à deux ans.

## **II - DÉVELOPPEMENT DU SYSTÈME DE COLLECTE : SYSTÈME DE COLLECTE**





Pour permettre le prélèvement des aérosols stratosphériques solubles et insolubles, l'instrument Stratopart sera équipé d'un système catégorisé de microfiltration composé d'une membrane « synthétique » ou appelé également filtre, permettant de collecter des particules avec une taille allant de 0,1 à 100  $\mu\text{m}$  (capacité donnée par les fabricants). Le choix du filtre dépend de trois caractéristiques principales : son efficacité de la rétention des particules, le débit du fluide traversant le filtre, et sa capacité de chargement en particules.

En termes de rétention de particules, les filtres se divisent en deux catégories : les filtres de surface avec des pores calibrés et les filtres en profondeur avec un filetage de fibres désordonnées liées ou non liées. Les filtres de surface, généralement appelés membranes piègent les particules exclusivement sur la surface supérieure, avec les capacités de filtrations les plus fines existantes (taille des particules filtrées pouvant aller jusqu'à 1 nm ou moins). Ces filtres conviennent bien aux échantillons à faible teneur en particules. En effet, une teneur élevée en particules tend à obstruer rapidement la surface du filtre avec le risque d'accumulation amenant une contre pression élevée, jusqu'à une éventuelle percée. Les filtres en profondeur, en revanche sont bien adaptés aux applications à forte teneur en particules, car il piègent les particules dans leur matrice de fibre puis à la surface. Cependant, ce type de filtres en profondeur possède une capacité de filtration en taille de particules « plus grossière », jusqu'à minimum 300 - 400 nm. Pour les deux catégories, le matériau de la membrane, son épaisseur, sa porosité et l'architecture de ses pores peuvent tous entraîner des différences sur le débit de collecte traversant celle-ci.

La réalisation d'une étude de membranes microfiltrantes existantes dans le commerce a permis la présélection de quatre types de filtres différents, récapitulée dans le tableau 23. La compatibilité chimique donnée par les fabricants pour ces quatre filtres est forte (gaz acide, etc). Habituellement, les techniques de microfiltration utilisent le procédé appelé baro-membranaire, où le transfert à travers la membrane (agent séparant les particules solides du gaz) a lieu sous l'effet d'un différentiel de la pression. La disposition de ce type de composants filtrants engendre donc une certaine résistance sur l'écoulement du gaz prélevé.

Les deux membranes en polycarbonate (rétention en surface) et les deux filtres en quartz (rétention en profondeur) ont été disposées au sein de divers bancs de test (montages expérimentaux) pour déterminer : leur conductance à des hauts débits volumiques de collecte, ainsi que leur efficacité de filtration d'aérosols possédant une gamme de tailles similaire à ceux présents dans la stratosphère terrestre (centaines de nanomètres).

**Tableau 23** - Caractéristiques principales des membranes du commerce présélectionnées pour l'instrument StratoPart (informations provenant des fournisseurs Merck/Sigma aldrich ; Cytiva).

Noms (chez fournisseur)	Caractéristiques de la porosité des membranes : Matériaux constituant ; Architecture et Taille des pores	Épaisseur (µm)	Diamètre (mm)	Débit d'air maximal (L/min/cm²)	Résistance thermique	Fabricant
QM-H What-man®	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Filetage de fibres de Quartz pur (SiO<sub>2</sub>) non reliées (sans liant)</li> <li>- Taux de rétention pour des particules ≥ 300 nm = 99,95 %</li> </ul> 	430	90	44.5	+950°C	Cytiva
AQFA™	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Filetage de fibres de Quartz (SiO<sub>2</sub>) non reliées (sans liant) avec la présence en faible concentration de métaux lourds</li> <li>- Taux de rétention pour des particules ≥ 300 nm = 99,95 %</li> </ul> 					Merck Millipore
Nucleopore™ What-man® Polycarbonate Track-Etch	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Surface unie lisse avec des pores calibrés de 100 nm de diamètre représentant % de la surface</li> <li>- Membrane de polymère hydrophile en polycarbonate (PC, -[CO-O-<i>p</i>Ph-C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-<i>p</i>Ph-O]<sub>n</sub>) liée à un support</li> </ul> 	40	90		-100°C à +120°C	Cytiva
Omnipore™ PTFE	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Membrane de polymère hydrophile en polytétrafluoroéthylène (PTFE, (C<sub>2</sub>F<sub>4</sub>)<sub>n</sub>) liée à un support en polyéthylène haute densité, avec une dimension de pores de 100 nm.</li> <li>- La surface du filtre est unie et les pores représentent 80 % de la totalité (Porosité de 80%)</li> </ul> 	130		5	-100°C à +130°C	Merck Millipore

## II.a - Tests expérimentaux de conductance des membranes du commerce

Les capacités de pompage (débit volumique de collecte) sont reliées directement au régime d'écoulement du gaz contenant les aérosols mis en place au sein de la conduite principale de l'instrument Stratopart. Cependant la présence d'un filtre va engendrer des turbulences dans l'écoulement du gaz, allant à l'encontre d'un débit élevé de collecte. Le changement de section ou de direction de la conduite (élargissement brusque, divergent, rétrécissement brusque, convergent, courbure, écoulement à travers une grille ou un corps poreux) vont également provoquer des perturbations sur l'écoulement du gaz, amenant des pertes d'énergies mécanique et thermique.

L'effet de ces perturbations peut être caractérisée par la résistance émise par ces singularités sur l'écoulement du gaz, pouvant être décrit par l'expression d'un coefficient de pertes de charge singulières K (Eq. 21 ; I.E. Idelcik, 1969). Celui-ci prend en compte la perte de pression employée pour vaincre la résistance totale émise par les singularités, et peut se mesurer par la différence de pression absolue ΔP. La détermination de ce coefficient est principalement du domaine de l'expérience, en mesurant le différentiel de part et d'autre des singularités, qui correspondront à la présence d'une membrane filtrante au sein d'un support mécanique comprenant une géométrie interne particulière, décrite dans la section suivante.

$$\Delta P = K \frac{\rho v^2}{2} \quad (21)$$

où v correspond à la vitesse du fluide dans une section en amont des singularités. ρ est la masse volumique du fluide (constante).

### II.a.1 - Montage expérimental pour déterminer les pertes de charge des filtres du commerce

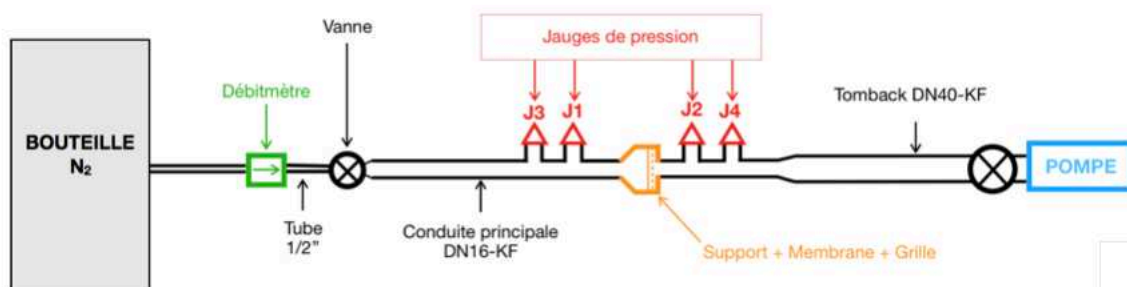
Un banc de test a été monté pour déterminer les pertes de charge des filtres du commerce sélectionnées, et est présenté sur la figure 45. L'ensemble des éléments proviennent



du commerce, cependant nous avons du faire face aux difficultés d'approvisionnement des équipements suite à la crise sanitaire du COVID 19. Cela nous a amené à modifier, redimensionner et assembler certains éléments nous-même, comme par exemple, la réalisation de soudures TIG de certains raccords du montage. Chaque élément constituant le montage expérimental (figure 45) est détaillé dans la suite.



**A**



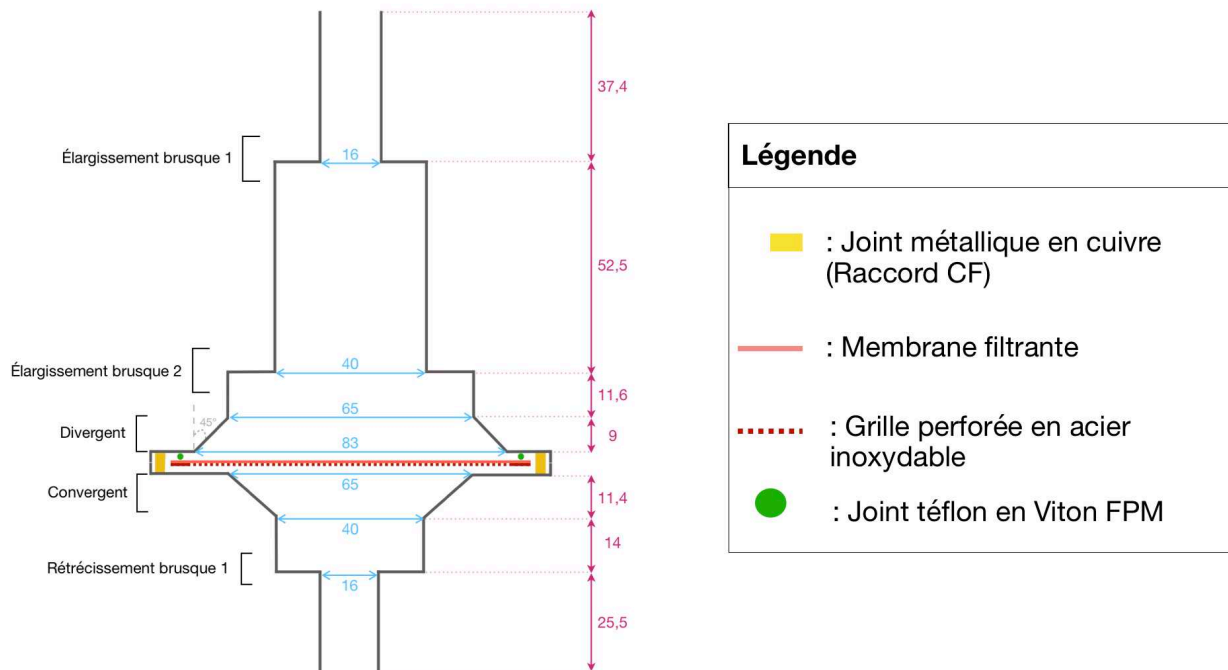
**B**

**Figure 45 - (A) :** Montage expérimental utilisé pour déterminer les pertes de charge induites par les différentes membranes du commerce pour des débits volumiques initiaux allant de 1,5 slm à 250 slm (slm : litre standard par minute). **(B) :** Schéma des éléments constituant les bancs de tests.

Un support mécanique contenant les différentes membranes testées est disposé au centre du banc de test. Aucun support de membrane existant dans le commerce ne convenait à nos attentes, nous avons donc monté celui-ci avec des composants utilisés dans la technique du vide



(représenté sur la figure 46). Ce même dispositif mécanique sera réutilisé au sein du véritable instrument Stratopart comme support de membrane, mais avec des diamètres d'entrée et de sortie plus grands permettant d'optimiser les performances de l'instrument. Ce support est constitué de deux brides CF en acier inoxydable dont l'étanchéité est réalisée par l'écrasement d'un joint métallique en cuivre. Ce support aura donc le potentiel de garantir un système mécanique étanche pour la réalisation d'une récolte d'aérosols dans des conditions propres et sans contaminations des échantillons lors de la descente du ballon et lors du stockage avant analyse.



**Figure 46** - Schéma du système de filtration ou autrement appelé support de membrane. Les dimensions de section (en bleu) et de longueur (en magenta) sont indiquées en millimètre. Les différentes géométries internes de la conduite ayant la possibilité d'impacter l'écoulement du gaz sont indiquées (en noir).

La membrane est plaquée entre les deux brides CF (figure 46). Un joint en Viton d'un diamètre interne inférieur (80 cm) à celui du joint en cuivre (90 cm) est ajouté entre la bride exposée vers l'entrée et le filtre optimisant le maintien de la membrane et l'étanchéité au niveau de sa périphérie. De plus, une grille perforée en acier inoxydable d'un diamètre équivalent à la membrane (avec un maillage supérieur/porosité à celle de la membrane filtrante) est disposée sur la bride exposée directement au pompage. Cette grille permet un soutien supplémentaire à la membrane, afin d'éviter tout risque d'aspiration et de déformations des membranes souples par le régime de pompage. Le schéma intégral du support de membrane est représenté sur la figure 46 (géométrie et dimensions sur un plan 2D vertical). Ce système de filtration a permis d'obtenir une étanchéité menant à un vide avec un gradient de pressions mesurées allant de  $10^{-2}$  à  $10^{-4}$  mbar selon le système de pompage utilisé, et permettant d'assurer des conditions propres avant et après la récolte d'aérosols.

De part et d'autre du support de membrane, deux jauges de pression appelées J1 et J2 sur la figure 45.B sont disposées, fonctionnant par mesures capacitives et appelées communément type Baratron (Modèle CMR 361/371, fournisseur Pfeiffer). Celles-ci permettent une mesure de pression absolue dans une gamme allant de  $1 \cdot 10^{-1}$  à 1011 mbar, avec une précision de 0,2 % en fonction de la valeur mesurée de pression. Deux jauges de pression supplémentaires de type Full-Range (Modèle PKR 360, fournisseur Pfeiffer) ont été ajoutées, qui sont nommées J3 et J4 sur la figure 45.C. Ces jauges de pression combinent deux méthodes de mesures, l'une par transfert d'énergie thermique (Pirani/Anode Chaude correspondant aux

mesures de hautes pressions), et l'autre par ionisation (Cathode froide correspondant aux mesures de basses pressions). Celles-ci permettent d'élargir la gamme de mesures de pression relative entre  $10^{-9}$  à 1000 mbar, avec une précision de  $\pm 30\%$  de la valeur mesurée.

Le différentiel de pression mesuré en amont et en aval (à l'aide des jauges J1 et J2) du support de membrane indiquera la perte de pression induite par les singularités telles que les membranes testées ou la géométrie interne du support, pour un débit volumique du gaz contrôlé à l'entrée et un régime de pompage fixe en sortie du banc de test.

Au cours des tests, le flux de gaz injecté est régulé à l'aide d'un débitmètre massique ou dit régulateur de débit massique (Modèles Série G, fournisseur MKS). Plusieurs gammes de régulateurs (GE50A ; GM100A ; GE250A) ont été utilisées permettant d'appliquer des débits d'injection allant de 1,5 slm à 250 slm (standard liter per minute), avec une précision de  $\pm 1\%$  du point de consigne se situant entre 20 et 100% de la pleine échelle possible du modèle de débitmètre et  $\pm 0,2\%$  du point de consigne situé entre 2 à 20% de la pleine échelle. En fonction de la valeur fixée au débit d'injection, nous avons adapté le régime de pompage en utilisant différentes pompes de transfert volumétriques possédant un débit volumique allant de 10 à 65  $\text{m}^3.\text{h}^{-1}$  (décrites dans la section suivante). Selon si la gamme du débitmètre est faible ou forte, celui-ci a été raccordé aux autres éléments du montage, par du tube Swagelok® (diamètre externe 1/4"), ou du VCR® (diamètre externe 1/2"), respectivement.

En cas de problèmes au cours des tests, deux vannes manuelles à boisseau sphérique en acier inoxydable (Modèle 40, Fournisseur Swagelok) sont disposées en aval du débitmètre massique et en amont du système de pompage, permettent l'isolement de chaque système séparément en coupant l'injection ou le pompage rapidement sans détériorer le système de filtration.

## **II.a.2 - Résultats des pertes de charge des membranes filtrantes**

Par une approche expérimentale, décrite dans la section précédente, les pertes de charges singulières induites (Eq. 1) par les différentes membranes et la géométrie interne du support de filtration ont été déterminées, en contrôlant la vitesse initiale du fluide. Lors des tests, le gaz injecté correspond à du diazote  $\text{N}_2$  pur provenant d'une bouteille disposée en amont du débitmètre. Le débitmètre massique va contrôler la vitesse initiale du gaz à l'entrée du système de test, où le débit massique/standard (slm) appliqué correspond à un débit volumique ( $Q_v$ ) équivalent du gaz dans les conditions de référence de pression et température (données par le constructeur). Le bon fonctionnement des débitmètres massiques nécessite un certain différentiel de pression entre l'entrée et la sortie du débitmètre, où la pression standard appelée de fonctionnement ( $P_0$ ) varie entre 1 et 3,5 bar selon la valeur fixée au débit standard.

Avec un débit standard  $Q$  maximal imposé de 248 slm (équivalent à  $Q_v = 4,1.10^{-3} \text{ m}^3.\text{s}^{-1}$  avec  $P_0 = 3,4 \text{ bar}$ ) et une section  $S$  cylindrique d'entrée avec un diamètre de 16 mm ( $S \sim 2.10^{-4} \text{ m}^2$ ), la vitesse du gaz  $v_{\text{gaz}}$  maximale atteinte dans cette même section est d'environ  $120 \text{ m.s}^{-1}$  (en utilisant la relation  $v_{\text{gaz}} = \frac{Q_v P_0}{S P_1}$ ), où  $P_1$  est équivalent à environ 600 mbar avec la présence

simple du support en aval (sans membrane, ni grille). En ajoutant une membrane au sein du support, les pertes de charges apportées en supplément par celle-ci risquent fortement d'augmenter la pression mesurée en  $P_1$ , et ainsi diminuer la vitesse du gaz pour un même débit standard initial. Nous pouvons donc émettre l'hypothèse que l'écoulement est permanent avec  $\text{N}_2$  considéré comme un gaz parfait incompressible (vitesse du gaz inférieure à un tiers de la vitesse du son), revenant à considérer que la masse volumique du  $\text{N}_2$  reste constante en tout point de

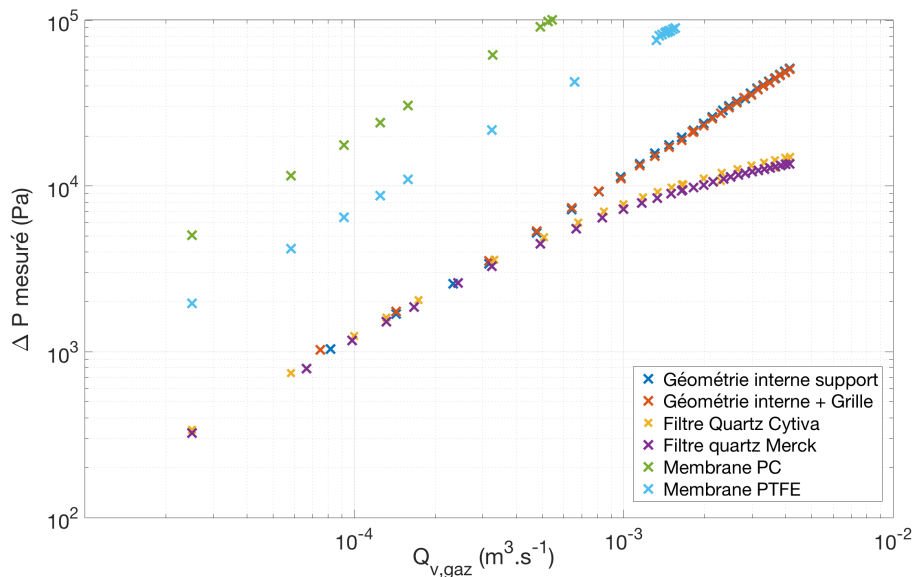
l'écoulement, au sein de la conduite du banc de test. Dans notre cas d'application, les propriétés du N<sub>2</sub> utilisées sont récapitulés dans le tableau 24.

Pour un écoulement permanent d'un fluide parfait incompressible, l'équation de Bernoulli généralisée peut s'appliquer pour relier la cinétique du gaz présent en amont des singularités où la jauge J1 est disposée et mesure la valeur de pression absolue P<sub>1</sub>, et la cinétique gaz dans une section en aval des singularités où la jauge de pression J2 mesure la valeur de pression P<sub>2</sub>, en prenant en compte la perte de pression induite par les singularités.

**Tableau 24** - Propriétés du diazote N<sub>2</sub> utilisé comme gaz (fluide) au sein des écoulements au cours des tests de pertes de charge singulières des membranes pré-sélectionnées du commerce.

	Diazote N <sub>2</sub>	Conditions de Pression P et Température T
Masse volumique $\rho$ (kg.m <sup>-3</sup> )	1,13	P = 1000 mbar T = 293 K
Viscosité dynamique $\eta$ (kg.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,712.10 <sup>-5</sup>	P = 1000 mbar T = 293 K
Viscosité cinématique $\nu$ (m <sup>2</sup> .s <sup>-1</sup> )	1,5.10 <sup>-5</sup>	P = 1000 mbar T = 293 K

Pour une trentaine de débit variant entre 1,5 à 248 slm, les pressions P1 et P2 mesurées par les jauges J1 et J2 respectivement ont été relevées dans un premier temps sans disposer de membrane, ni de grille au sein du support mécanique. Ces mesures ont permis de caractériser les pertes de charge singulières liées à la géométrie interne du support de membrane. À la suite, les mêmes tests ont été effectués mais en ajoutant seulement la grille au sein du support. Enfin, chaque membrane a été disposée individuellement pour déterminer leurs pertes de charge supplémentaire. La figure 47 représente le différentiel de pression mesuré entre les jauges J1 et J2 en fonction de chaque débit volumique initial testé. La figure 48 présente les coefficients de pertes de charge singulières K déduits pour ces mêmes éléments en fonction du débit volumique initial du gaz également.

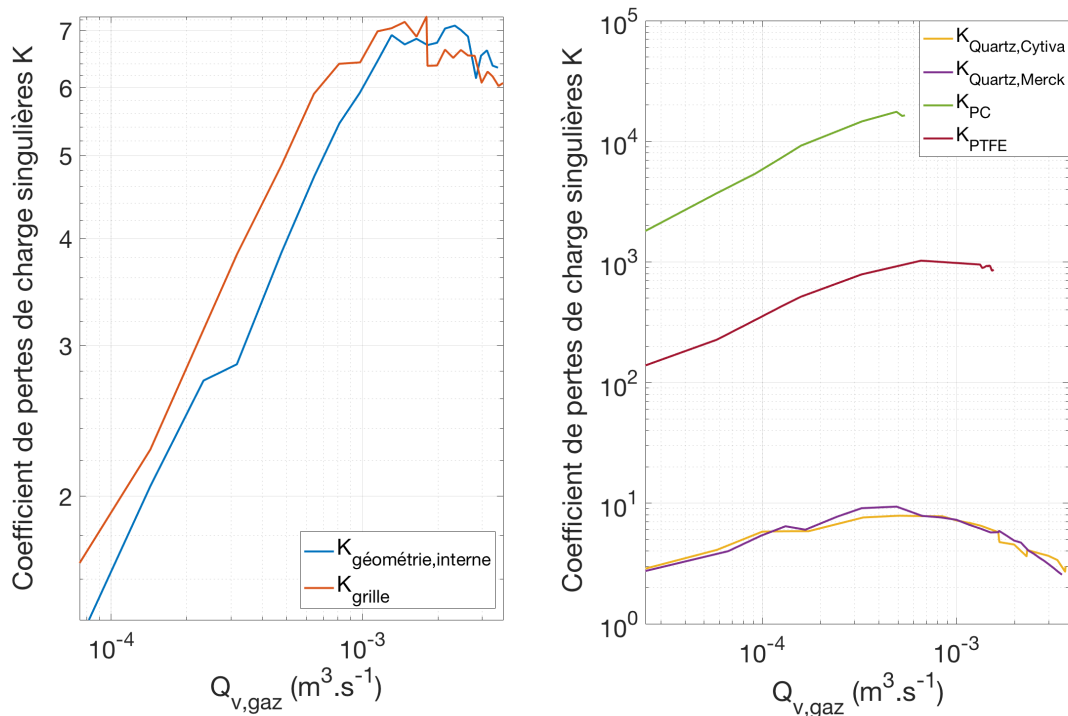


**Figure 47** - Différentiels de pressions absolues mesurés entre les jauges J1 et J2 en fonction du débit volumique fixé au gaz (N<sub>2</sub>), en disposant les différentes singularités au sein du banc de test de la figure 2.

La disposition de la grille au sein du support de membrane n'ajoute pas de pertes de charge supplémentaire à celles liées à la géométrie interne du support seul, comme montré sur les figures 47 et 48. La vitesse calculée du gaz varie entre 35 à 120 m.s<sup>-1</sup> dans la section où la jauge J1 est disposé (amont des singularités).

Cependant, la présence des filtres augmente fortement les pertes de charges, avec une forte diminution des vitesses du gaz en amont allant de 14 à 103 m.s<sup>-1</sup> pour les filtres en quartz et de 2 à 13 m.s<sup>-1</sup> pour les membranes en polycarbonate. Les membranes réalisant une rétention en surface (PC ou PTFE), c'est-à-dire avec des pores calibrés qui sont peu nombreux (porosité d'environ 2 à 5% selon le fabricant), vont se comporter comme un bouchon à partir d'un débit initial assez faible (d'environ 5,4.10<sup>-4</sup> ou 1,6.10<sup>-3</sup> m<sup>3</sup>.s<sup>-1</sup> ; figure 47), menant à leur détérioration et explosion.

Ne connaissant pas à l'avance la quantité d'aérosols présents dans la stratosphère lors du sondage, la membrane de surface en PTFE a le risque de saturer rapidement si la charge d'aérosols est importante, par exemple suite à une éruption volcanique. C'est pour cela que le filtre sélectionné pour continuer les tests de qualification est celui avec une rétention en profondeur formée de fibres en quartz de la marque QMH Whatman® (Fournisseur Cytiva), ayant obtenus les meilleurs résultats au cours des tests. À la différence des filtres en quartz Merck, les filtres de la marque Cytiva sont donnés pour ne posséder aucune pollution au sein des fibres (quartz pur sans présence de métaux lourds).



**Figure 48** - Coefficients de pertes de charges singulières K calculés pour les différentes singularités présentes au sein du banc de test où se réalise l'écoulement du gaz.

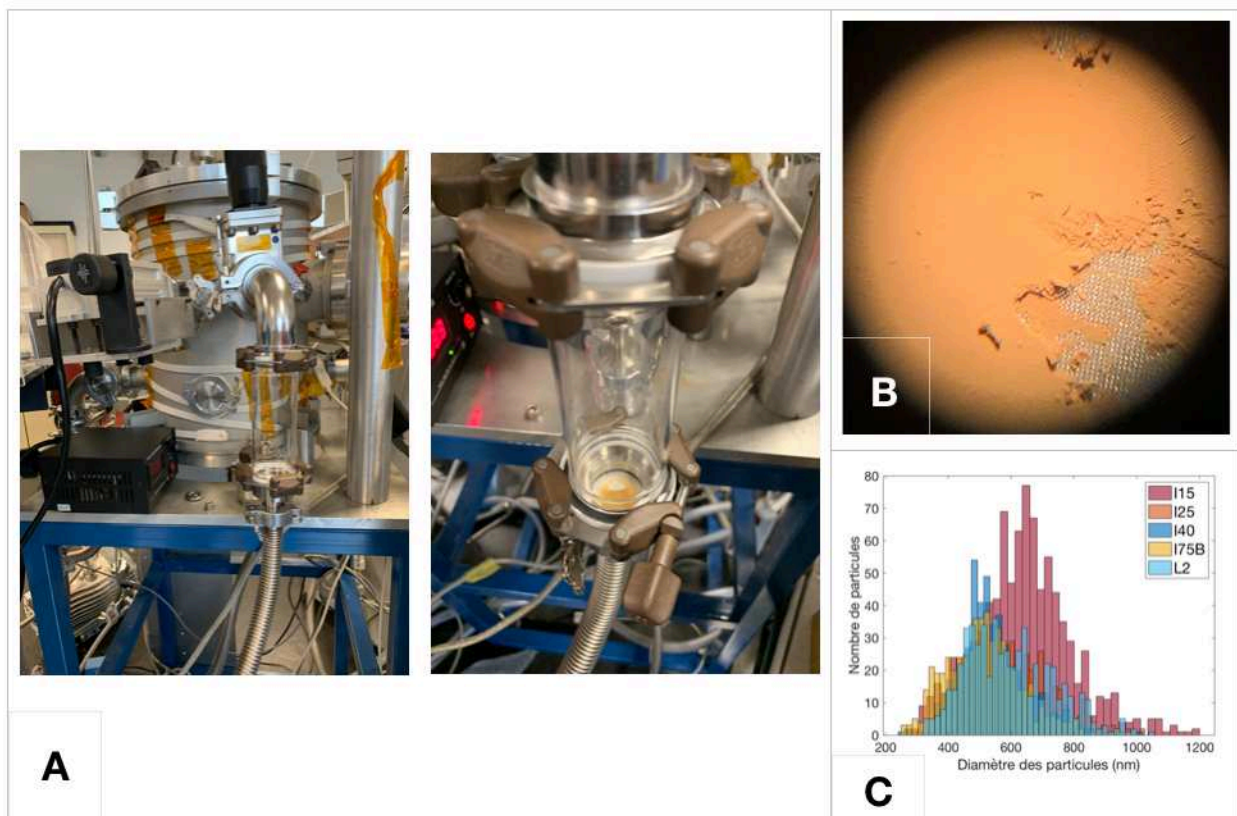
## II.b - Tests expérimentaux d'efficacité de filtration des filtres en Quartz

Pour tester l'efficacité de filtration du filtre en quartz (QMH Whatman®), un dispositif a été couplé au réacteur à plasma poudreux PAMPRE (décrit dans les chapitres 1 et 2). Le réacteur Pampre permet en simulant la chimie atmosphérique du satellite Titan (par exemple) de produire des aérosols analogues avec des diamètres variant entre 200 nm à plusieurs dizaines de

micromètres, similaire à la gamme en taille des aérosols ciblés aux cours des campagnes de mesures stratosphériques (0,1 à 10  $\mu\text{m}$ ). La production de ces aérosols se réalise également à basses pressions (0,9 mbar), similaires aux pressions présentes aux altitudes sondées. Selon les paramètres expérimentaux fixés, la production de solide au sein du plasma peut être équivalente à environ 40  $\text{mg}\cdot\text{h}^{-1}$ .

Le dispositif représenté sur la figure 49.A a permis de collecter des aérosols produits au sein du plasma de l'expérience PAMPRE. Celui-ci est constitué d'un support (bague en inox de plus petites dimensions que celui représenté sur la figure 46) contenant le filtre, et relié au réacteur par l'assemblage d'un tube en quartz, d'un coude en inox et d'une vanne à guillotine (Fournisseur VAT) permettant l'isolement du dispositif filtrant. Une pompe primaire a régulé le flux de gaz amenant les aérosols vers le filtre de collecte, mais sans contrôler précisément la vitesse de pompage induit pour la récolte d'aérosols sur le filtre (pas l'objectif de ce test).

Après la mise en route de la production d'aérosols au sein du réacteur PAMPRE (vanne fermée entre le réacteur et le dispositif de filtration), la pompe du dispositif est mise en marche également. Dès que la pression au sein du dispositif de filtration est stabilisée (environ  $10^{-1}$  -  $10^{-2}$  mbar), la vanne séparatrice est ouverte, débutant la collecte d'aérosols (figure 49.A). À partir de quelques minutes, une augmentation de la pression au sein du réacteur Pampre est observée, indiquant que la capacité maximale de chargement en particules du filtre est atteinte, et mettant fin à la collecte. La figure 49.B montre l'observation de la couche d'aérosols (poudre orangée) collectée par le filtre en quartz.



**Figure 49 - (A) :** Dispositif contenant un filtre en quartz et couplé au réacteur à plasma poudreux Pampre pour collecter des aérosols en production au sein du plasma. **(B) :** Filtre en quartz après la réalisation d'une récolte d'aérosols analogues de Titan (poudre orangée) produits par l'expérience Pampre. Les observations sont réalisées à l'aide d'une loupe binoculaire. **(C) :** Distribution en taille d'aérosols analogues récoltés à l'aide de plusieurs filtres en quartz, et au cours de différentes productions (nommées I) réalisées sur le réacteur Pampre. La distribution a été déterminée à l'aide d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB).

Différentes récoltes (filtres) ont été réalisées à l'aide de plusieurs conditions expérimentales fixées au réacteur Pampre, produisant des aérosols avec une distribution en taille variée et « contrôlée ». Une partie des aérosols collectés a été prélevée du filtre, et observée par microscopie électronique à balayage (analyse décrite dans les chapitres 1 et 2), pour déterminer la distribution en taille des aérosols récoltés présentée sur la figure 49.C. Celle-ci montre que le filtre en quartz a capturé des aérosols avec un diamètre variant d'environ 250 à 1150 nm.

La gamme de diamètre que possède les aérosols stratosphériques ciblés varie entre 0,1 et 10  $\mu\text{m}$ . Nous ne savons pas après ces tests si le filtre en quartz peut piéger des aérosols avec un diamètre inférieur à 250 nm (limite en taille des aérosols produits par le réacteur dans les conditions fixées). Cependant, ces tests confirment la sélection du filtre en quartz, vu que les aérosols stratosphériques possédant cette gamme inférieure en taille sont minoritaires.

### **III - DÉVELOPPEMENT DU SYSTÈME DE POMPAGE À « HAUT DÉBIT »**

Un des deux éléments principaux de Stratopart est le système de pompage à haut débit, et celui-ci se trouve être l'élément le plus critique à faire fonctionner dans des conditions stratosphériques terrestres. Le système de pompage sera constitué d'un élément central qui est une pompe, caractérisée pour travailler/fonctionner dans un domaine limité de pressions : pressions maximale et minimale appelées d'amorçage et vide limite, respectivement. Entre ces deux valeurs de pression, une pompe va produire un certain débit volumique nominal/maximal ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) appelé aussi capacité d'aspiration ou vitesse de pompage. Nous notons pour réaliser une collecte d'aérosols dans des conditions les plus propres possibles, que les pompes utilisant des huiles dans leur mécanismes ont tout de suite été retirées des candidates potentielles pour éviter toute pollution possible par remontée des huiles.

Communément, les technologies possédant un débit élevé sont des pompes de transfert volumétriques ou de transfert par entraînement, ou appelées également d'extraction, de part leur efficacité à comprimer le gaz. En effet, le grand principe du mécanisme d'extraction de ces pompes est la compression du gaz, puis son refoulement par compression et réduction de volume ou par compression et entraînement moléculaire. Les performances, en termes de débit volumique, taux de compression, vide limite, et pression d'amorçage d'une pompe de transfert varient selon la technologie des éléments constituant celle-ci tels que le moteur électrique, les mécanismes d'aspiration et de compression, le système de refroidissement des éléments chauffants, et l'alimentation électrique.

Dans un premier temps avec le besoin scientifique d'un débit élevé de collecte, nous nous sommes intéressés à tester pour l'instrument Stratopart trois pompes différentes de transfert volumétriques sèches avec des mécanismes d'aspiration pouvant être à oscillations (pompe à membrane) ou rotatives (pompes multi-roots et à vis). Le principe de fonctionnement et les caractéristiques des trois pompes du commerce testées sont récapitulés dans le tableau 25. Ces trois pompes sont également appelées primaires car elles peuvent fonctionner dès la pression atmosphérique (1000 mbar) jusqu'à des pressions limites de  $1 \cdot 10^{-2}$  mbar, comprenant donc la gamme de pression présentes aux différents altitudes de la stratosphère (10 à 100 mbar).



**Tableau 25** - Caractéristiques techniques des pompes à transfert volumétriques testées pour l'instrument Stratopart (informations provenant des fournisseurs Leybold, Edwards-Vacuum, et KNF ; Technique du vide, Joël Arianer ; Technique du vide, Jacky Ruste ; Les pompes, Joël Arianer)

Type de pompe à transfert volumétrique	Pompe à membrane	Pompe à vis	Pompe Multi-Roots ou appelés Birotor Synchrones
Mécanismes d'aspiration et de compression	à déplacement par oscillation	rotative	
Principe de fonctionnement	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Une membrane souple est fixée et tendue entre les chambres de compression et d'engrenage. Celle-ci est déplacée par oscillation à l'aide d'un mouvement alternatif (réalisé par une breille et un disque excentrique).</li> <li>- L'oscillation de la membrane permet d'augmenter et de diminuer régulièrement le volume de la chambre de pompage (action de pompage).</li> <li>- Pendant la phase où le volume de la chambre de pompage augmente, celle-ci est ouverte sur la conduite d'admission (vers l'enceinte que l'on veut pomper). Pendant la compression, la chambre de pompage est reliée à la conduite d'échappement.</li> <li>- Dans le modèle testé est composé de trois étages de compression permettant d'obtenir un vide limite de l'ordre d'un mbar.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Un de rotor en forme de vis hélicoïdales tournantes est placé au sein d'un stator. La géométrie interne du stator est semblable à celle du rotor (hélicoïdale).</li> <li>- Lors de la rotation du rotor dans le stator, des espaces de vides définis se forment (chambres de refoulement) entourés d'une zone étanche. Cela crée une pression négative (effet de pompage), permettant de déplacer le gaz par aspiration jusqu'à l'origine de refoulement.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- À l'intérieur de la chambre de compression (parois du stator), deux rotors (turbines) de forme symétrique (section transversale ressemblant à un huit de chiffre) tournent l'un dans l'autre de manière synchronisés (à l'aide d'un pignon denté) mais sans contact direct entre eux, ni avec les parois du stator.</li> <li>- L'espace variable croissant côté aspiration, décroissant côté refoulement crée l'effet de pompage. Le flux de gaz passe sur les côtés.</li> <li>- Le modèle testé est de type multi-roots constitué de donc plusieurs étages de compression, permettant une pression d'amorçage à 1000 mbar.</li> </ul>
Pression d'amorçage (mbar)		1050	
Vide limite (mbar)	2	1.10 <sup>-2</sup>	3.10 <sup>-2</sup>
Débit volumique (m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )	5 (vitesse de pompage restreinte en raison de la déformabilité élastique limitée de la membrane)	65	90
Modèle (Fournisseur)	N880-3 (KNF)	VARODRY VD65 (Leybold)	nXR90 (Edwards-vacuum)
Plage de température de fonctionnement (°C)	+5°C à +40°C	0°C à +40°C	+5°C à +40°C
Masse (kg)	18	90	29
Vitesse de rotation nominale			15000 rpm
Système de refroidissement	à air (par convection)		

### **III.a - Tests du fonctionnement des pompes à transfert volumétriques dans des conditions environnantes nominales et stratosphériques**

Le fonctionnement des trois types de pompe cités dans le tableau 25 a été testé au sein de différents dispositifs, notamment au sein de chambres climatiques et thermiques situées à la Plateforme d'intégration PIT (Guyancourt, France). Les différents tests réalisés sont décrits dans l'annexe 7.

Au cours de ces premiers tests, les technologies des pompes de transfert volumétriques choisies possèdent toutes un débit d'aspiration important variant entre 5 et 90 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>. Les différents éléments constituant les mécanismes d'aspiration ou de compression utilisent soit un système faisant intervenir des forces de frottement importantes entre les éléments comme dans le cas des pompes multi-roots et à membranes, soit des éléments de masse importante à déplacer comme dans le cas des pompes Roots et à vis. Cela nécessite donc des moteurs puissants qui possèdent une forte dissipation thermique. Avec des pressions environnantes de fonctionnement entre 10 et 100 mbar, les systèmes de refroidissement utilisés habituellement sur les pompes du commerce (par convection d'air à pression environnante de 1000 mbar) se trouvent inefficaces dans les conditions environnementales stratosphérique, menant à une surchauffe incontrôlée des constituants des pompes tels que le moteur électrique et les mécanismes d'aspiration et de compression. Dans la plupart des cas, la surchauffe imposée aux constituants va provoquer un arrêt ou une dégradation irréversible de la pompe.

À ce stade du développement du système de pompage, les éléments mécaniques constituant les systèmes d'aspiration et de compression et le moteur électrique vont jouer un rôle majeur dans le choix de la pompe pour l'instrument Stratopart. Un autre point a été mis en avant. Un système de refroidissement autre que celui déjà existant par convection d'air est nécessaire



pour faire fonctionner une pompe sur une durée équivalente à celle d'un vol par ballon dans de telles conditions (entre 8h et 12h). Le fonctionnement nominal de ce système de refroidissement doit être adapté à l'environnement stratosphérique, ainsi qu'être capable de dissiper le surplus de calories émises par les différents éléments de la pompe. Dans la suite du choix de la pompe, nous avons pris en compte le fait de limiter au maximum la dissipation thermique de celle-ci pour faciliter le développement et la réalisation du système de refroidissement par un bureau d'étude extérieur en ingénierie thermique. Celui-ci sera constitué de caloducs en cuivre, correspondant à un transfert thermique par changement de phase d'un fluide à l'état d'équilibre liquide-vapeur (dans notre cas de l'eau ou du méthanol). Pour transférer les calories par un fluide caloporteur, plusieurs caloducs ont été reliés aux différents éléments chauffant de la pompe (considérés comme un évaporateur dans le fonctionnement d'un caloduc) et à une plaque thermique en aluminium (considérée comme le condensateur), elle même couplée thermiquement à la plaque de base de la nacelle de façon à transférer les calories vers la structure de la nacelle.

À la suite de ces premiers résultats, notre choix s'est porté sur une pompe de transfert par entraînement de type turbomoléculaire. Nous avons tout de même voulu tester ce type de pompe avec l'idée simple d'adapter le fonctionnement même de la pompe en « imitant » l'environnement dégradant son fonctionnement, c'est-à-dire ne pas exploiter son fonctionnement de façon nominale. Le fonctionnement nominal correspond aux capacités maximales/optimales données par les fabricants. En effet, dans cette technologie, l'effet de pompage est lié à un entraînement réalisé par la vitesse de rotation fixée au rotor du système d'aspiration et de compression. Sur les pompes modernes, les paramètres contrôlant leur fonctionnement sont modifiables, ce qui n'est pas le cas pour les autres technologies de pompe testées.

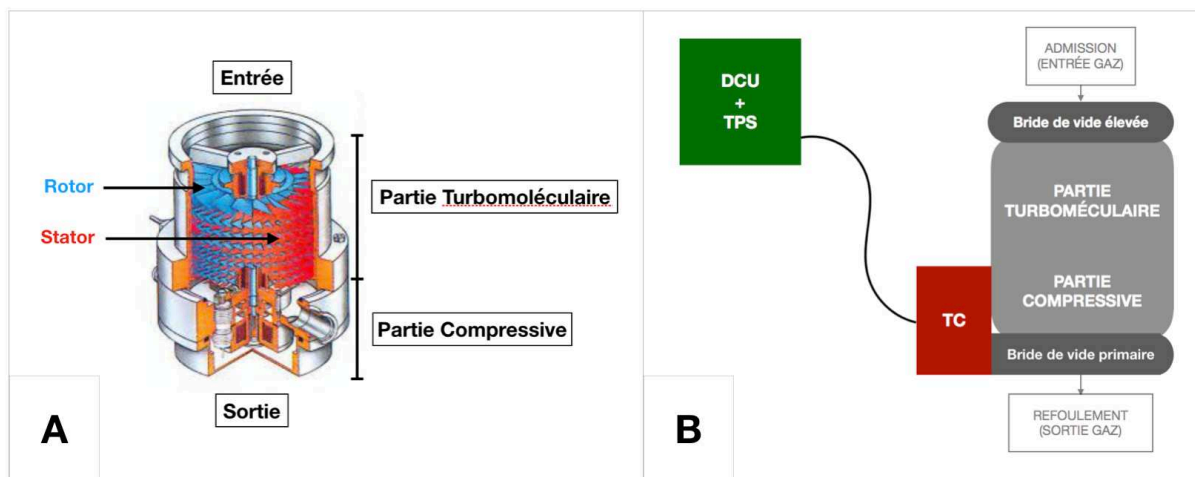
En limitant ses capacités d'aspiration et de compression, nous espérons obtenir un (semi-)équilibre entre le surplus d'énergie apporté par le flux de gaz à l'entrée de la pompe et l'énergie transférée par les éléments mécaniques « compressifs » de la pompe aux molécules gazeuses (vitesse de rotation des rotors). La section suivante décrit en détail le développement que nous avons réalisé pour faire fonctionner une pompe turbomoléculaire dans des conditions stratosphériques terrestres.

## **III.b - Pompes turbomoléculaires**

### **III.b.1 - Principe de fonctionnement**

Une pompe turbomoléculaire est composée de deux grands ensembles distincts : la partie supérieure également appelée la pompe turbomoléculaire (zone de basses pressions) et la partie inférieure autrement appelée le compresseur (zone de hautes pressions). Comme indiqué sur la coupe transversale de la figure 50.A, la partie turbomoléculaire est constituée d'un rotor monté sur un arbre d'entraînement central et maintenu par des paliers soit mécanique (roulement à billes ou en céramique), soit magnétique (à lévitation magnétique). Le rotor est muni de plusieurs étages d'aubes mobiles (disques à ailettes inclinées) insérées dans des aubes fixes autrement appelés une paire de stators qui sont inclinées dans l'autre sens. La succession d'aubes alternativement fixes et mobiles possède un jeu de plus en plus serré (aubes à inclinaison décroissante) vers les étages inférieurs, ce qui augmente le taux de compression appliqué au gaz aspiré, permettant l'obtention d'un vide primaire de  $10^{-2}$  -  $10^{-1}$  mbar en sortie de l'étage turbomoléculaire.

La partie inférieure de la pompe applique une compression supplémentaire au gaz. Celle-ci est constituée d'une technologie de pompe pouvant être à trainée appelée Gaede (compresseur à spirale) ou à friction à vis appelée Holweck (compresseur à vis), et permet d'augmenter la pression de refoulement à environ 5 à 10 mbar en sortie de pompe. Habituellement en sortie des pompes turbomoléculaires, une pompe primaire y est couplée.



**Figure 50 - (A) :** Vue coupée d'une pompe à transfert par entrainement de type turbomoléculaire (Pfeiffer Vacuum). **(B) :** Schéma du groupe de pompage comprenant le système de commande (DCU) et d'alimentation (TPS), le système de commande numérique (TC), la pompe constituée d'une pompe turbomoléculaire et d'un compresseur (avec les deux brides de raccordement pour l'entrée (admission) et la sortie (refoulement) des gaz pompés).

Un moteur électrique initie la mise en mouvement et l'accélération de l'arbre central, permettant au rotor d'atteindre une rotation avec une vitesse proche de celle des molécules gazeuses (par exemple  $400 \text{ m.s}^{-1}$  pour  $\text{N}_2$  à une température de  $273\text{K}$ ). Cette vitesse de rotation imposée au rotor permet d'obtenir des débits volumiques (vitesse de pompage) allant jusqu'à  $250 \text{ l.s}^{-1}$ , pour des gaz se situant dans une gamme de pression de  $10^{-6}$  à  $10^{-10}$  mbar (pression d'admission / d'entrée). Le mouvement du rotor est maintenu par des paliers utilisant peu de forces de frottement par rapport aux premières technologies de pompe testées, limitant ainsi la dissipation thermique.

Cependant au sein de la technologie turbomoléculaire, le principe de compression repose sur l'impact des molécules gazeuses sur les pâles fixes (stators), permettant un transfert d'énergie mécanique des ailettes vers les molécules gazeuses (réémission sur le stator donnée par la loi de Lambert). Les ailettes mobiles du rotor augmentent la probabilité de réflexion (de compression) du gaz sur le stator. Le taux de compression est donc directement dépendant des vitesses du rotor et des molécules gazeuses  $\left(\frac{1}{\sqrt{M_{\text{gaz}}}}\right)$ . Le frottement, et donc le chauffage, est induit d'une part

par l'impact des molécules gazeuses sur les ailettes, et sera de plus en plus important en descendant dans les étages de la pompe turbomoléculaire, ainsi que du compresseur. Comme dans les autres technologies de pompe étudiées auparavant, le moteur va émettre aussi une grande partie de la chaleur.

Le taux de compression impose la pression limite de la pompe en entrée. Avec des pressions d'admission de gaz élevée, le moteur ainsi que les différents éléments mécaniques constituant les paliers peuvent facilement atteindre des températures de fonctionnement élevées menant à la coupure par des sécurités ajoutées sur les pompes turbos modernes. Un système de refroidissement par convection d'air ambiant avec un ventilateur est habituellement utilisé pour éviter une surchauffe des éléments mécaniques (existe également des systèmes de refroidissement à eau).

Pour l'instrument Stratopart, nous avons testé une pompe turbomoléculaire HiPACE 300 provenant du fournisseur Pfeiffer Vacuum de type drag avec palier hybride (rotation du

compresseur avec un roulement en céramique ; rotation du rotor par lévitation magnétique), dont les caractéristiques techniques sont récapitulées dans l'annexe 8.

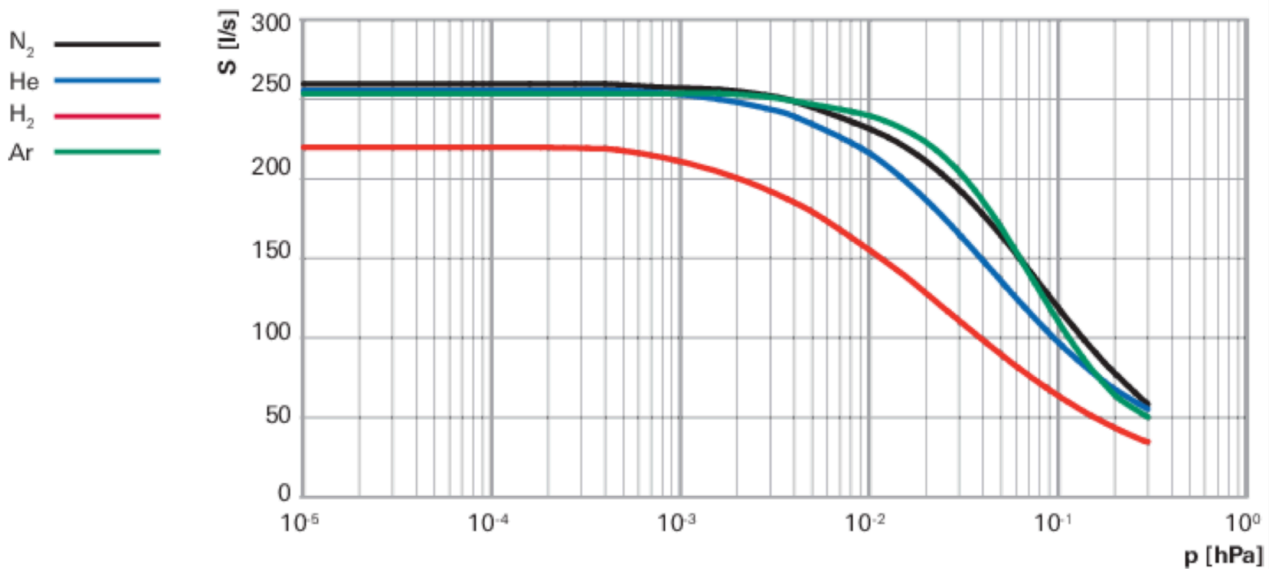
Comme représenté sur le schéma de la figure 50.B, différents éléments sont couplés à la turbo pour réaliser : son alimentation (bloc d'alimentation appelé TPS), son contrôle (unité d'affichage et de contrôle appelée DCU), et une commande électronique d'entraînement du moteur de la pompe (TC). Les caractéristiques techniques des différents éléments formant l'ensemble de pompage (autrement appelé la station de pompage) sont récapitulées également dans l'annexe 8. Avec les valeurs de pressions de refoulement permise par le compresseur compris dans la pompe (environ 10 mbar), nous avons choisi qu'au cours du vol, la haute stratosphère terrestre servira elle-même de pompe primaire avec des pressions équivalentes à celles permises par la pompe.

Par rapport aux autres technologies de pompe à transfert volumétrique (décrites au préalable), nous avons pu ici choisir une version de la turbo avec son bloc d'alimentation découplé de la pompe de façon à séparer les éléments chauffants. En conditions de vol-ballon, le DCU et le TPS seront éloignés de la pompe et permettront un contrôle et une alimentation à distance. La dissipation thermique émise par ces deux éléments ne s'ajoutera pas à celle liée au fonctionnement du moteur électrique et des systèmes d'aspiration et de compression de la pompe, limitant la dissipation thermique à évacuer par le nouveau système de refroidissement à développer.

Dans le futur, le système de pompage pourrait être optimisé en utilisant une pompe turbomoléculaire avec palier magnétique intégral. En effet, les rotations du rotor et du compresseur sont maintenues par lévitation magnétique n'induisant pas de frottement et donc pas de dissipation thermique. Une pompe HiPACE 300M (Fournisseur Pfeiffer Vacuum) a été commandée mais au vu des pénuries de matériaux existantes depuis le COVID-19, celle-ci a été confectionnée en usine et livrée trop tard (durée d'un an et six mois), c'est pour cela que les tests sur ce modèle de pompe turbomoléculaire n'ont pu être réalisés.

### **III.b.2 - Tests de fonctionnement de la pompe turbomoléculaire (HiPace 300) aux conditions de pressions stratosphériques**

Aux pressions stratosphériques (10-100 mbar), la charge de gaz est considérée très élevée à l'entrée pour une pompe turbomoléculaire, ainsi avec sa vitesse nominale de rotation du rotor qui est très élevée, celui-ci risque d'être fortement échauffé. Pour éviter ce problème, il est possible d'exploiter la pompe en adaptant la vitesse de rotation en fonction de la charge de gaz maximal autorisée, et sans endommager la pompe. La figure 51 représente les courbes caractéristiques de régime et de puissance qui sont implémentées dans la commande électronique (TC) de la pompe par le constructeur (Pfeiffer-vacuum). Cependant, le fournisseur ne donne pas ces courbes de réponse jusqu'à des pressions d'entrée équivalentes à celles de la stratosphère terrestre, car ces courbes sont réalisées avec les paramètres de réglages en mode standard (fonctionnement nominal de la pompe). C'est pour cela que nous avons dû réaliser des tests de qualification de fonctionnement de la pompe turbomoléculaire à des pressions d'admission supérieures.



**Figure 51** - Courbes de variation du régime de pompage (S en l.s<sup>-1</sup>) en fonction de la pression d'admission (p en hPa) fournies par le constructeur Pfeiffer-Vacuum avec les paramètres de contrôle/commande en mode standard du contrôleur TC Modèle 110, du modèle de pompe turbomoléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum). Les courbes sont données pour différents types de gaz pompés, car le taux de compression fixé à la pompe turbomoléculaire est différent en fonction de la masse moléculaire du gaz.

### III.b.2.a - Paramétrages du fonctionnement de la pompe HiPace 300

Le paramétrage d'une pompe turbo permet de contrôler indépendamment différents éléments tels que le système d'aspiration et de compression (par exemple la vitesse de rotation du rotor) et le moteur électrique (puissance d'entraînement), cependant les paramètres de contrôle doivent être accordés entre eux pour pouvoir démarrer la pompe (combinaison de paramètres impossibles). Les paramètres sont organisés en trois grands types. Les paramètres de type « Réglages » permettent de pré-configurer le mode d'exploitation de la pompe. Les paramètres appelés « Demandes d'état » indiquent l'état du fonctionnement de la pompe en temps réel. Les paramètres « Valeurs de consigne prédéfinies » définissent les valeurs de contrôle des différents éléments participant au mécanisme d'aspiration de gaz de la pompe, et permettent d'imposer des limites au fonctionnement de la pompe.

La pompe turbomoléculaire HIPACE 300 peut être programmée pour fonctionner sous différents modes d'exploitation de la vitesse de rotation fixée à son rotor. En sortie d'usine, les pompes sont programmées avec deux modes d'exploitation. Le premier appelé Stand-by pour fonctionner avec leurs capacités nominales (maximales) avec une faible consommation est généralement celui fixé. Pour le modèle HiPace 300, la vitesse nominale de rotation du rotor est fixée à 60 000 rpm (1000 Hz). Après l'initialisation de la pompe, le moteur électrique initie le mouvement de rotation du rotor, ainsi que l'accélération nécessaire pour atteindre la vitesse de consigne fixée.

Au cours de l'accélération, le moteur électrique et les systèmes d'aspiration et de compression vont monter en température par rapport à leurs températures de repos, et émettre une dissipation thermique (chaleur) plus importante qu'au cours du fonctionnement nominal stabilisé. Pour ne pas détériorer la turbo, le constructeur a intégré une sécurité qui accorde une durée limitée à l'accélération du rotor pour atteindre sa vitesse nominale de cinq minutes maximum. Si au cours de cette durée, la vitesse de rotation du rotor n'a pas atteint la valeur nominale fixée, alors le système de contrôle arrêtera le fonctionnement de la pompe car

l'élévation de température risque de devenir trop importante et incontrôlable, même avec le fonctionnement du système de refroidissement. Des risques dangereux pour l'entourage de la pompe peuvent se produire avec un mauvais fonctionnement de la pompe : surchauffe du moteur, remontée en pression brutale, éjection hors de la pompe des éléments du rotor en fonctionnement (avec une vitesse importante de plusieurs milliers de tours par minute).

Un paramètre de réglage de la vitesse permet de mettre la pompe en fonctionnement avec le second mode d'exploitation appelé à régime variable (Mode Stand-by désactivé). Le fonctionnement de la pompe en régime variable permet de considérer que la rotation du rotor est admissible dans une intervalle de vitesses de rotation, au lieu d'une valeur unique fixe (Mode Standby). La vitesse nominale de consigne à atteindre lors de l'accélération du rotor est prédéfinie par une valeur en pour-cent, qui dépend de la valeur de la vitesse nominale de rotation fixée. La vitesse de consigne peut être descendue jusqu'à une valeur admissible pour le modèle HiPACE 300 de 10 000 rpm.

Un paramètre de réglage définit les limites (une ou deux) de la gamme de vitesses de rotation du rotor admissibles par le système de contrôle. Ces limites sont programmées par les paramètres appelés point de commutation de la vitesse de rotation. Dans notre cas, nous imposerons une limite maximale (point de commutation 1) et une limite minimale (point de commutation 2), élargissant la sécurité du constructeur en mode Stand-by. Les valeurs des deux points de commutation correspondent à un pourcentage dépendant de la valeur fixée à la vitesse nominale du rotor, et pouvant varier entre 5 - 100 %. Lorsque la vitesse de rotation du rotor franchit la valeur d'un des deux points de commutation (1 ou 2), l'émission d'un signal électrique d'arrêt est transmis à la commande électronique d'entraînement (TC), coupant la pompe. Si la valeur de la vitesse du rotor reste entre celles fixées aux points 1 et 2, l'émission du signal électrique vers le TC continue l'entraînement de la pompe. Les points de commutation 1 et 2 sont consignés chacun par une valeur (%) définie par un paramètre de consigne.

Lors des tests de fonctionnement de qualification de la pompe, les valeurs données par les paramètres de « Demandes d'état » nous ont indiqué l'état de la pompe en temps réel. Un paramètre stipule si le point de commutation 1 (ou 2) assigné à la vitesse est atteint ou non, s'il n'est pas atteint, le rotor est en accélération continue. Lors de la mise en route et l'accélération de la pompe, d'autres paramètres permettent de vérifier le fonctionnement du rotor comme la fréquence de la vitesse de rotation, ainsi que le fonctionnement du moteur électrique avec l'affichage du courant et de la puissance d'entraînement. Le constructeur a mis en place la possibilité d'adapter la puissance d'entraînement absorbée maximale en différenciant les gaz aspiré selon leur masse moléculaire, c'est-à-dire qu'un paramètre de réglage permet d'appliquer un taux de compression, au niveau du rotor et du compresseur, adaptable en fonction de la masse moléculaire du gaz aspiré (trois gammes sont dissociées en se référant à la masse moléculaire de l'argon qui est égale à 39 u).

Pour vérifier, le bon fonctionnement des deux éléments risquant le plus la surchauffe (le moteur et le système compressif), nous avons également relevé les valeurs de températures de fonctionnement (°C) indiquées pour le palier, la partie inférieure correspondant au compresseur, le moteur électrique, le rotor correspondant aux systèmes d'aspiration et de compression de la pompe turbomoléculaire, et la commande numérique. D'autres paramètres encore, nous ont indiqué : l'accélération du rotor (rpm/s), si la commande électronique était en surchauffe, si la température de la pompe était excessive, et si la vitesse de rotation consigne était atteinte. Le paramètre de réglage annonce si le groupe de pompage est amorcé ou non.

À l'aide d'un montage expérimental décrit dans la section suivante, j'ai participé à qualifier le fonctionnement de la pompe turbo HiPACE 300 en se focalisant sur cinq pressions caractérisant des différentes altitudes stratosphériques (10, 20, 30, 40 et 50 mbar). Dans un premier temps, nous avons déduit la bonne combinaison des paramètres permettant le fonctionnement de la pompe pour les cinq pressions d'admission. Dans un second temps en

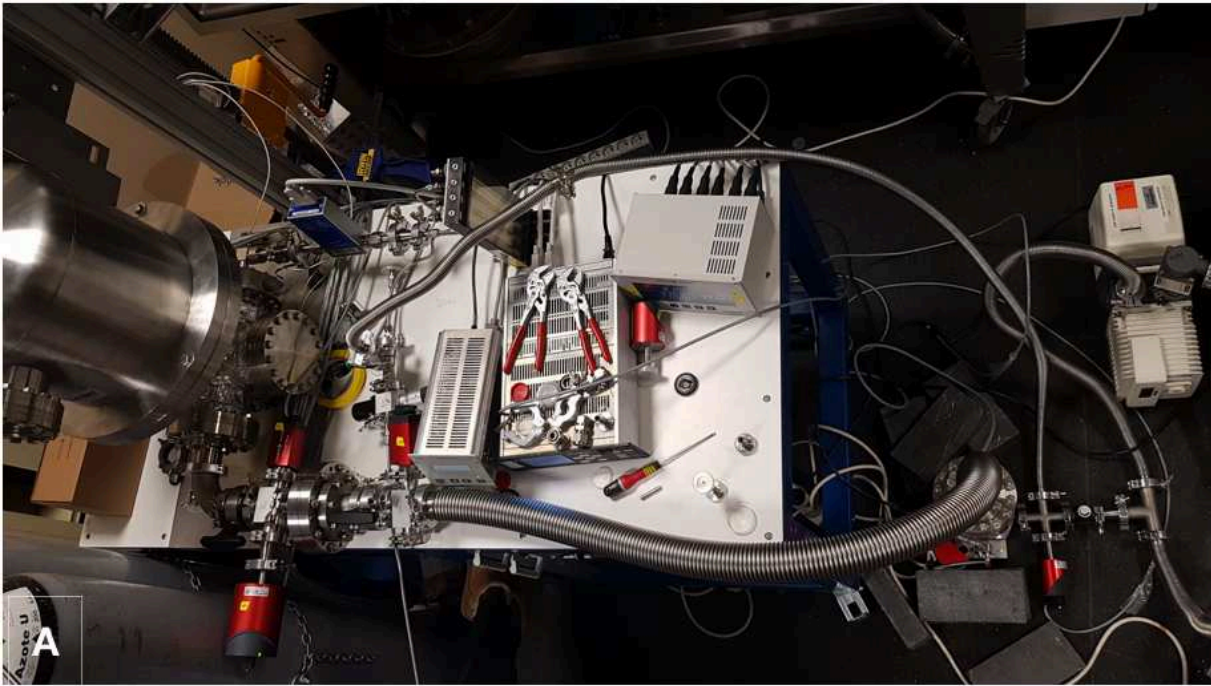
fixant les paramètres déterminés, nous avons fait fonctionner la pompe au cours d'une durée équivalente à celle d'un vol-ballon (8 à 10 h) à chaque pression.

### **III.b.2.b - Tests de fonctionnement de la pompe HiPace 300 aux conditions de pressions stratosphériques**

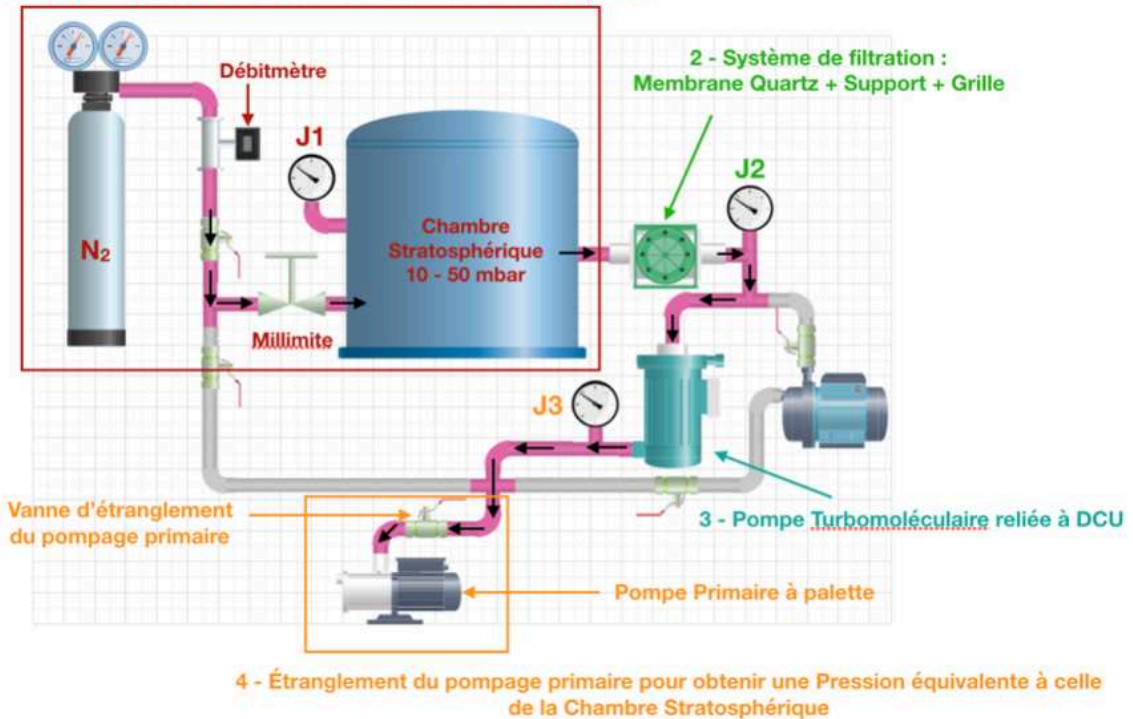
La figure 52.A représente le banc de test que nous avons réalisé pour exposer le fonctionnement de la pompe turbo à des conditions de pressions stratosphériques. Le montage représenté sur le schéma de la figure 52.B est similaire à celui décrit dans la section II.a.1, avec l'ajout d'une chambre à vide en amont du système de filtration et en aval du système d'injection, et la modification du système de pompage. La chambre à vide également appelée la chambre stratosphérique fait office de réservoir à pomper. La pression y est stable et régulée en amont par l'injection d'un gaz via une vanne de type millimite (flux de gaz traversant très faible, régulé par une aiguille très fine), et en aval par un pompage en continu via un piquage latéral avec une section d'un diamètre de 40 cm (DN40 CF-F). La pression dans la chambre est contrôlée par une jauge de pression de type Full-Range appelée J1 sur le schéma de la figure 52.B.

En aval, les pertes de charges singulières induites par le système de filtration (décrites dans la section II) sont représentées par le même montage qu'auparavant (section II.a.1). Une membrane en quartz (QMH, fournisseur Cytiva) et la grille perforée de maintien sont disposées au sein du système de filtration. Pour le système de pompage comprenant la turbo HiPace 300 comme élément central, la pression de refoulement de celle-ci est assurée par le couplage de deux pompes primaires (de type scroll i20 et à palette 2005 SD) branchées en parallèle. Grâce à une vanne d'étranglement (réglable) disposée entre les pompes turbo et primaires, le régime de pompage primaire est limité et adapté pour obtenir une pression en sortie de la turbo équivalente à la pression stratosphérique du vol (et permise par le compresseur de la partie inférieure de la turbo).





**1 - Injection de N<sub>2</sub> dans une chambre simulant la Stratosphère**



**B**

**Figure 52 - (A) :** Montage expérimental utilisé pour qualifier le fonctionnement de la pompe turbomoléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum), à l'exposition en entrée à des pressions stratosphériques entre 10 et 50 mbar (pressions d'admission très supérieures à celles lors du fonctionnement nominal de ce type de pompe, où les pressions se situent entre  $10^{-6}$  et  $10^{-12}$  mbar). **(B) :** Schéma du montage comprenant les quatre grands ensembles (encadrés).

L'objectif premier est de configurer les paramètres de fonctionnement de la pompe HiPace 300 pour les cinq conditions de pression stratosphérique appliquées au sein de la chambre stratosphérique. Au cours de ces premiers tests de fonctionnement, le système de

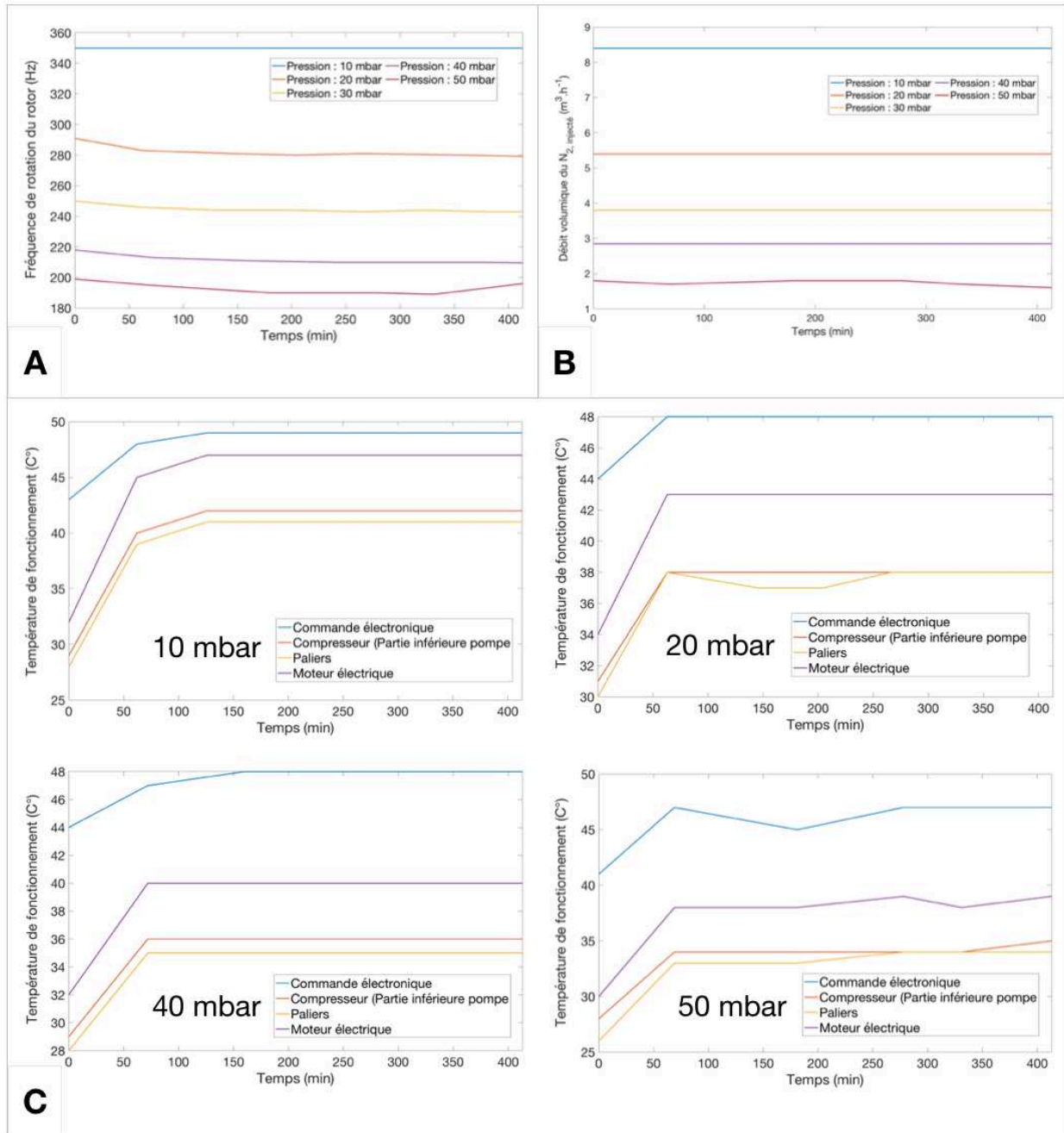


refroidissement par convection d'air (ventilateur) est branché sur la turbo et fonctionne de façon nominale (avec une pression et une température environnantes de 1000 mbar et 293 K, respectivement). Les sécurités de coupure appliquées en cas de surchauffe sont également laissées.

Comme décrit dans la section précédente, les paramètres de type « Réglages » sont fixés en premier, pour permettre de pré-configurer les possibilités de contrôle du rotor et du moteur électrique de la pompe. Pour chaque pression testée en amont, les paramètres liés au fonctionnement du rotor sont pré-configurés, afin d'obtenir une stabilisation de la vitesse du rotor au cours d'une durée supérieure à celle admise par les sécurités pour considérer que le fonctionnement de la pompe est correct (n'est pas en surchauffe). À la suite, les paramètres contrôlant le moteur ont été optimisés, pour contraindre encore plus la température atteinte par les différents éléments de la pompe lorsque le régime est stabilisé. Les paramètres de contrôle de la turbo HiPACE 300 (Pfeiffer Vacuum) fixés pour chaque pression sont récapitulés dans l'annexe 9.

Au cours de seconds tests de qualification, pour chaque pression testée, la pompe turbo HiPace 300 a tourné au cours d'une durée d'environ 8h, correspondant à une durée équivalente d'une campagne de mesures par ballon (accordée par le CNES). Pour vérifier l'état de fonctionnement de la pompe, les paramètres de type « Demandes d'état » correspondant aux températures des différents éléments, la puissance et le courant d'entraînement du moteur, la fréquence de rotation du rotor ont été relevés manuellement toutes les heures. Pour chaque pression, le test de fonctionnement de 8h a été répété 2 à 3 fois.

Le débit volumique du flux de gaz induit par la pompe turbo a également été mesuré au cours de ces tests. Un débitmètre massique (fournisseur MKS instrument, décrit dans la section II.a.1) est disposé en amont de la chambre stratosphérique (figure 52.B). Celui-ci a permis de mesurer le débit d'injection de N<sub>2</sub> nécessaire pour renouveler et garder stable la valeur de pression fixée au sein de la chambre stratosphérique (avec le pompage turbomoléculaire ouvert sur la chambre), ce qui revient à mesurer partiellement le débit volumique de pompage lié à la turbo. Pour connaître le débit relatif en fonction de la pression, un facteur de conversion est appliqué sur la mesure du débit. Les courbes mesurées de la puissance absorbée (W) par le moteur électrique, des températures de chaque élément mécanique chauffant (°C), ainsi que le débit volumique relatif induit par le régime de pompage turbo sont représentées sur les figures 53.B, 53.C, et 53.A, respectivement.



**Figure 53 - (A) :** Courbes de la fréquence (en hertz) de rotation du rotor de la pompe turboléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum) en fonction du temps (en seconde), pour chaque pression d'admission testée (10, 20, 30, 40, et 50 mbar). **(B) :** Courbe du débit volumique relative ( $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ) induit par le régime de pompage de la turbo, pour chaque pression d'admission testée. **(C) :** Courbes des températures de fonctionnement (en  $^{\circ}\text{C}$ ) mesurées de la commande électronique (courbe bleue), du compresseur (partie inférieure de la pompe ; courbe rouge), des paliers (courbe orange) et du moteur électrique (courbe violette) en fonction de la durée (en s) au cours des qualification en pression de la pompe à 10, 20, 40 et 50 mbar.

Pour les cinq pressions (entre 10 et 50 mbar), la pompe turbo met environ une heure à stabiliser les températures de ses différents composants. Au cours de cette même durée, le moteur électrique applique et maintient l'accélération au niveau du rotor avec une vitesse de rotation du rotor qui reste constante. Après une heure, les températures de fonctionnement sont constantes dans le temps. La vitesse de rotation qui s'est adaptée à la pression d'entrée est également constante, et délivre un débit volumique de gaz constant à travers le montage

expérimental. La pompe turbomoléculaire arrive à fonctionner en étant stable dans le temps avec des conditions de pression d'entrée similaires à celles qui se produiront au cours du vol-ballon dans la stratosphère.

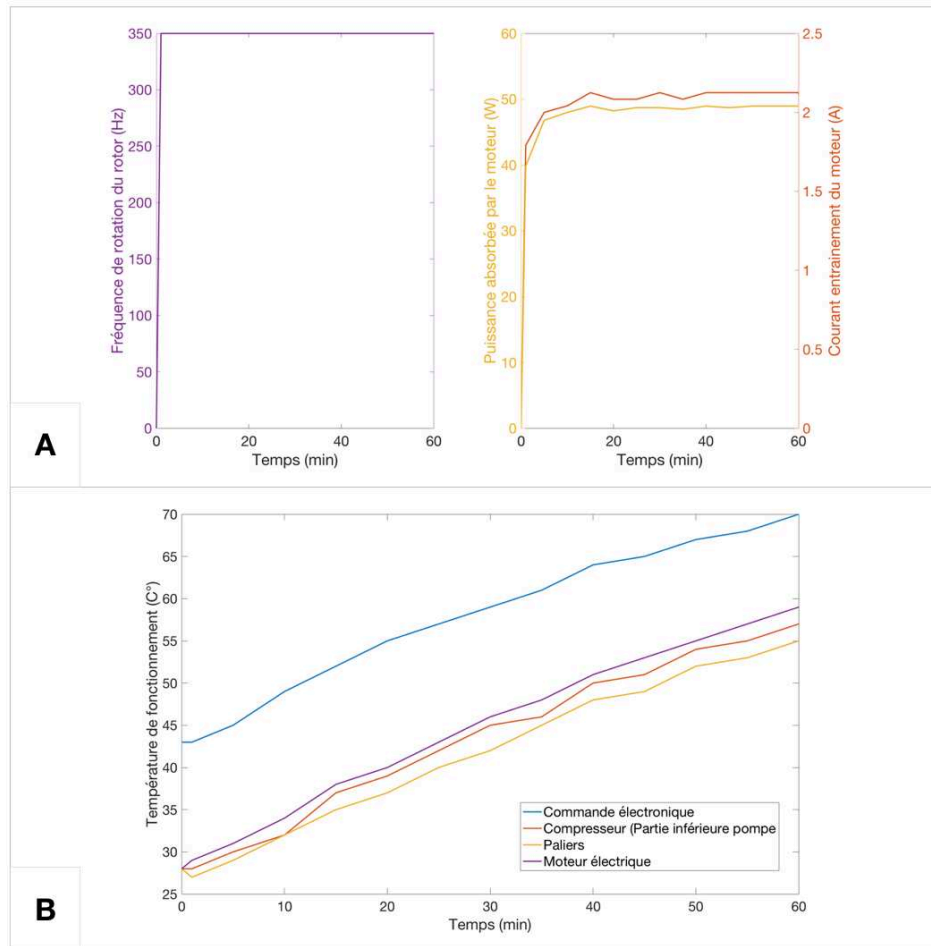
Cependant, l'augmentation de la pression au sein de la chambre stratosphérique induit une diminution de la fréquence de rotation (vitesse de rotation du rotor) et de la puissance d'entraînement (du moteur). Pour rappel, le taux de compression du gaz dépend de la vitesse de rotation du rotor et de la masse moléculaire de celui-ci (qui est constante et égale à 28 u, celle du diazote au cours des tests). Celui-ci est plus important avec des pressions comprises entre 10 et 30 mbar, où l'on peut constater que les températures de fonctionnement du palier (maintien la rotation du rotor et du compresseur), du moteur électrique (maintien rotation de l'arbre d'entraînement du rotor), et du compresseur sont les plus élevées (et équivalentes entre des pressions de 10, 20 et 30 mbar).

À partir d'une pression de 40 mbar, les températures de fonctionnement diminuent avec la vitesse de rotation du rotor. Par exemple entre 10 et 50 mbar, les températures du palier, du moteur électrique et du compresseur descendent d'environ une dizaine de degré Celsius, avec une fréquence de rotation du rotor passant de 350 Hz à 200 Hz. La diminution du taux de compression avec l'augmentation de la pression impact directement le débit volumique desservi par la pompe turbo, en le diminuant d'un facteur quatre (passe d'environ 8 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> à 2 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup> entre 10 et 50 mbar). Pour chaque pression testée, l'élément le plus chauffant de la pompe HiPACE 300 est la commande électronique (TC). Le moteur électrique possède une température de fonctionnement plus élevée que les éléments compressifs de la pompe, où la partie supérieure de la pompe turbomoléculaire s'échauffe moins que la partie inférieure (compresseur).

Les résultats des premiers tests de qualification aux pressions stratosphériques de la pompe turbomoléculaire HiPace 300 sont très concluants et présentent un fort potentiel pour l'instrument Stratopart.

Un troisième test de fonctionnement a été réalisé en fixant la pression à 10 mbar au sein de la chambre stratosphérique (où le taux de compression et élévation de température des composants de la pompe sont les plus importants observés), mais cette fois-ci en retirant le ventilateur (système de refroidissement) de la pompe turbo. La suppression du ventilateur revient à simuler grossièrement l'exposition du fonctionnement de la pompe à des conditions de pression environnantes de la stratosphère, c'est-à-dire où la convection est très faible (le ventilateur ne brassera quasiment pas d'air). L'objectif ici est d'évaluer l'élévation maximale en température des différents composants de la pompe dans un environnement sans convection, dans le cadre du dimensionnement du système de dissipation thermique (système de refroidissement complémentaire) réalisé par le bureau d'étude extérieur.

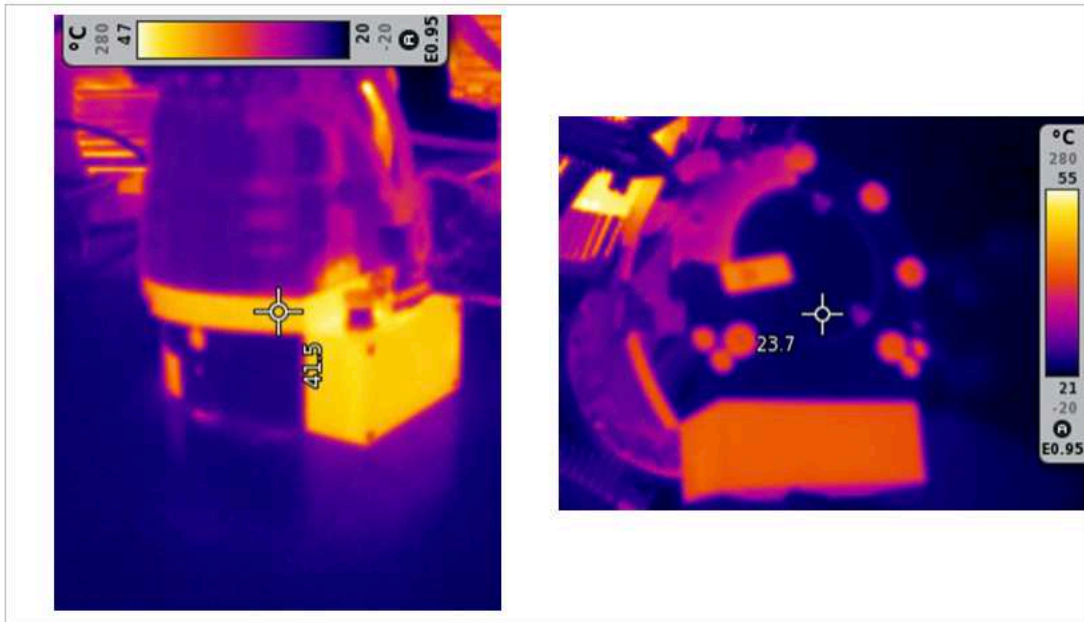
Avant de débiter le test et de démarrer la pompe turbo sans ventilateur, celle-ci a été recouverte d'une couverture de survie pour augmenter l'effet d'une convection environnante inexistante. Après le lancement, les courbes mesurées des températures de fonctionnement pour les différents éléments mécaniques cités au préalable, ainsi que celles de la fréquence de rotation (Hz) du rotor avec la puissance (W) et le courant (A) d'entraînement du moteur sont représentées sur les figures 54.B et 54.A, respectivement. Au cours de ce même test, des cartographies infrarouges des différents constituants de la pompe turbo en fonctionnement ont été réalisées, à l'aide d'une caméra thermique infrarouge, représenté sur la figure 55.



**Figure 54 - (A) :** Courbes de la fréquence (en hertz) de rotation du rotor de la pompe turbomoléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum), ainsi que le courant (A) et la puissance absorbée (W) d'entraînement du moteur électrique en fonction du temps (en minutes), pour une pression au sein de la chambre stratosphérique de 10 mbar. **(B) :** Courbes des températures de fonctionnement (en °C) mesurées de la commande électronique (courbe bleue), du compresseur (partie inférieure de la pompe ; courbe rouge), des paliers (courbe orange) et du moteur électrique (courbe violette) en fonction de la durée (min) du tests de qualification en pression de la pompe sans convection environnante (sans refroidissement des éléments mécaniques chauffants).

Durant une heure, la pompe a fonctionné de façon nominale pour une pression de 10 mbar, c'est-à-dire que la vitesse de rotation du rotor possède une fréquence constante avec une valeur maximale de 350 Hz, équivalente à celle déterminée lors des premiers tests de fonctionnement. Les valeurs de la puissance absorbée et le courant d'entraînement du moteur électrique sont équivalents à celles mesurées au cours des tests avec un système de refroidissement en place sur la pompe (environ 50 W et 2 A).

L'élément le plus chauffant sur la pompe reste la commande électronique (figure 54.B). Cependant celle-ci n'a pas atteint ses limites en température après une heure de fonctionnement (qui est donnée à 90°C par le fabricant). L'élément qui a coupé la pompe est la partie inférieure de la pompe (le compresseur), qui a atteint sa limite en température au bout d'une heure de fonctionnement sans refroidissement (60 °C donnée par le fabricant). En effet, cet élément surchauffe plus facilement car le taux de compression y est le plus important.



**Figure 55** - Cartographies infra-rouges de la pompe turbomoléculaire HIPACE 300 (fournisseur Pfeiffer-Vacuum), après la réalisation d'un test de fonctionnement en pression sans système de refroidissement.

Les tests de qualification de pompes en laboratoire nous permettent de conclure que la température nominale de fonctionnement de la pompe turbomoléculaire (pour tous ses constituants) au sol (à une pression de 1000 mbar et une température de 25°C) est d'environ 40°C. Cette gamme de température est à peu près similaire à celles mesurées lors du fonctionnement nominal des trois autres modèles de pompes primaire testés. Cependant au sein de la technologie turbomoléculaire, ce n'est pas que le moteur qui chauffe mais l'ensemble du moteur et du palier de haute pression, par rapport aux technologies des pompes primaires étudiées (la reprogrammation du moteur a bien fonctionné). Le système de compression peut être encore adaptable et amélioré, si par exemple une technologie de turbomoléculaire avec paliers magnétique au niveau du compresseur est utilisé (émettant encore moins de frottement par rapport aux roulements en céramique utilisé au sein de la turbomoléculaire drag testée). La taille et la masse de la pompe turbomoléculaire semble aussi plus raisonnable pour être intégrée sur la nacelle du vol-ballon, par rapport aux autres technologies de pompes de transfert volumétrique multi-roots et à vis.

Des mesures de débit ont été réalisées dans des conditions de tests similaires mais avec la pompe à membrane (KNF) décrite au préalable (remplaçant la pompe turbomoléculaire au sein du montage). Pour des pressions comprises entre 10 et 30 mbar, la pompe turbomoléculaire HiPace 300 induit un débit jusqu'à 2 fois supérieur par rapport à la pompe à membrane KNF. Pour une pression comprise entre 40 et 50 mbar, les débits volumiques induits par les deux pompes sont à peu près équivalents. La technologie de la pompe turbomoléculaire a l'air plus adaptée pour des campagnes de mesure sondant la haute stratosphère (altitudes comprises entre 30 et 20 km, avec des pressions allant de 10 à 50 mbar). Pour des campagnes se déroulant dans la basse stratosphère (pressions supérieures à 50 mbar), la technologie de la pompe à membrane est plus compatible à la finalité de nos tests.

Dans un calendrier projet très contraint avant le premier vol d'essai, le choix a été fait de privilégier en premier lieu la technologie de la pompe à membrane, habituel dans des milieux de vide primaires tels que la stratosphère. La pompe turbomoléculaire n'est en effet usuellement pas utilisée comme nous le proposons ici, en mode « dégradé » pour des milieux de vide primaires. Son mode nominal correspond en effet classiquement à un pompage dans des milieux d'ultravide. Notons cependant que ces premières utilisations en mode dégradé paraissent très

prometteuses et justifient d'être étudiées plus largement à l'avenir, dans un contexte de vols futurs. Notre approche innovante a d'ailleurs suscité l'intérêt du fournisseur lors de nos tests.

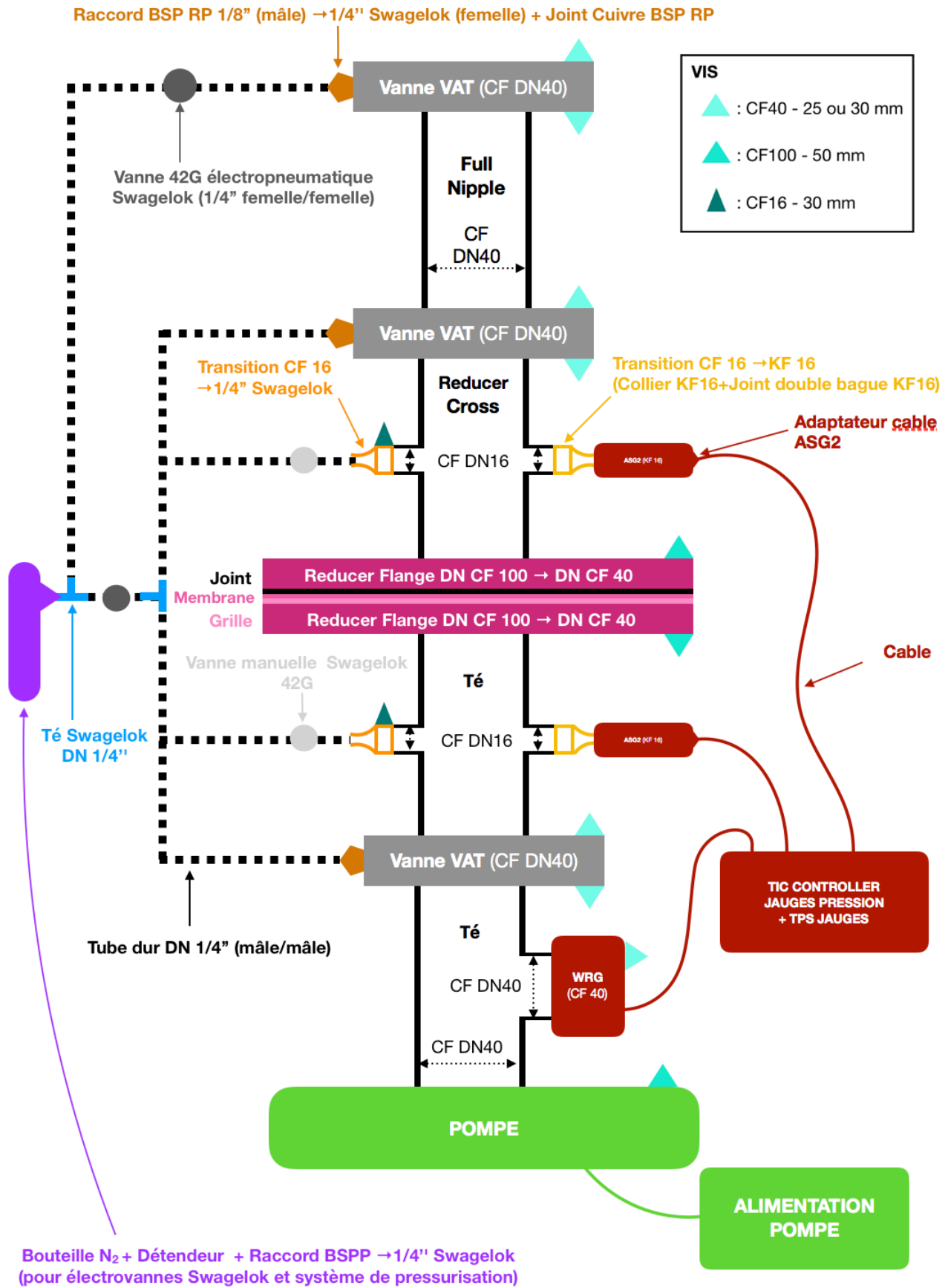
Pour en revenir au premier vol d'août 2023, la pompe à membrane (KNF) est disposée au sein du système de pompage de la première version de l'instrument Stratopart. Pour la réalisation de l'étude thermique extérieure, la demande a été de réaliser un système de refroidissement permettant un maintien de la température des différents constituants de cette pompe comprise dans une gamme entre  $-5^{\circ}\text{C}$  et  $+45^{\circ}\text{C}$  pendant le vol stratosphérique.

## **IV - MONTAGE MÉCANIQUE DE L'INSTRUMENT STRATOPART**

### **IV.1 - Choix des autres éléments mécaniques permettant une collecte propre d'aérosols**

Un des objectifs de l'instrument Stratopart est de réaliser une collecte propre d'aérosols, c'est-à-dire d'éviter toute exposition des particules collectées aux particules présentes dans la Troposphère, surface comprise, auxquelles les potentiels échantillons naturels ne sont pas exposés au sein de leur environnement de collecte (Stratosphère). Pour cela, les systèmes de filtration et de pompage sont reliés à l'aide de composants utilisés dans la technique du vide. Le système de filtration est isolé de l'extérieur grâce à des vannes à guillotines électro-pneumatiques (Modèle de la série 17.4, fournisseur VAT) utilisées dans la technique du vide également, dont une est disposée à l'entrée et deux autres engloberont le système de filtration. La figure 56 représente le schéma fonctionnel raccordant tous les éléments choisis pour former ce que nous appellerons le corps de l'instrument Stratopart (système principal de collecte).

Au cours de la montée du ballon vers la stratosphère, les trois vannes sont fermées avec une mise sous vide du corps de l'instrument au préalable à la surface, avant décollage du ballon. Lorsque le ballon atteint l'altitude de sondage et avant l'ouverture de la vanne d'entrée, la guillotine de celle-ci qui est exposée vers l'extérieur, reçoit un jet de diazote pour expulser les potentielles particules (non ciblées) ayant pu se déposer lors de la montée atmosphérique et éviter toute contamination de celles-ci sur la membrane filtrante (aérosols troposphériques très abondants). En perspective, il est même envisagé d'installer une membrane qui collectera les particules uniquement lors de la montée, permettant de mieux contraindre la potentielle pollution de ces particules. À la suite et au cours de la collecte, les trois vannes sont ouvertes à l'aide d'un système électro-pneumatique contrôlable à distance. Enfin, avant la descente du ballon vers la surface (fin de la récolte), les trois vannes sont fermées.



**Figure 56** - Schéma fonctionnel du corps (conduite principale) correspondant au système de collecte de l'instrument Stratopart.



Pour assurer que les échantillons naturels collectés ne soient pas exposés aux conditions ambiantes de la surface avant les analyses en laboratoire, le système de filtration est remis en pression. Pour cela, après la fermeture des deux vannes à guillotine isolant la membrane de collecte, un système d'injection de gaz incorpore du diazote jusqu'à une pression équivalente à 1500 mbar (N<sub>2</sub> de type alphagaz 2 avec une pureté > 99,99%, fournisseur Air liquide). L'injection du N<sub>2</sub> est contrôlée à distance grâce à des vannes électro-pneumatique faites sur-mesures par le fournisseur Swagelok, et permettent une injection en continue et équivalente de part et d'autre de la membrane pour éviter le risque de remettre en suspension les échantillons piégés au sein de la membrane.

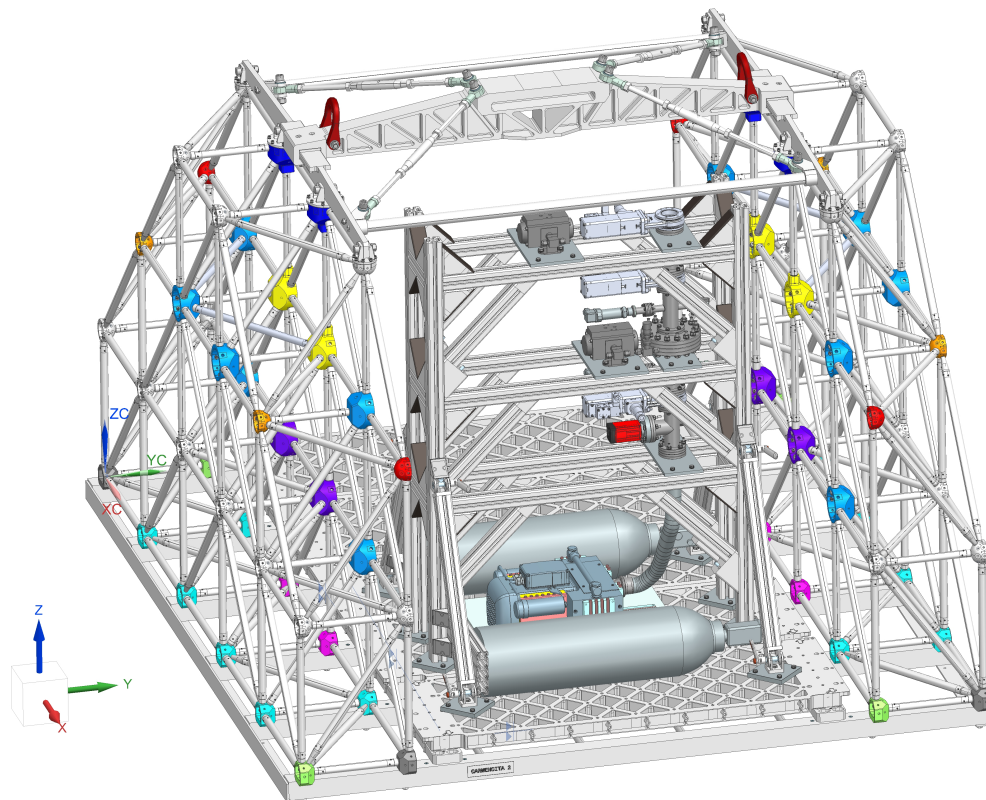
Deux jauges de pression (Modèle ASG2, fournisseur Edward-Vacuum) permettront de surveiller la remise en pression du système de filtration, ainsi que de vérifier le régime de pompage au cours de la collecte. Ces jauges ont une capacité de mesurer une large gamme de pression allant de 10<sup>-1</sup> à 2000 mbar, avec une technologie similaire aux jauges de pression capacitives (tableau 3) utilisées au cours des différents tests de qualification (mesure de pression absolue, indépendante du type du gaz). Une jauge de type Full-Range (Modèle WRG, fournisseur Edward-Vacuum) a été ajoutée en amont de la pompe pour vérifier son bon fonctionnement (mesure de pression relative, dépendante du type de gaz mesuré).

La remise en pression du système de filtration maintient une étanchéité correcte des vannes à guillotine. En effet, le taux de fuite (étanchéité) dépend à la fois du sens de montage des vannes (sièges de la guillotine) et du différentiel de pression appliqué de part et d'autre de la guillotine de la vanne. À la pression de surface (1000 mbar), si la pression au sein du dispositif de filtration est maintenue à une pression d' environ 1500 mbar et que le siège des guillotines est convenablement placé alors l'étanchéité est assurée lors du démontage du support de membrane.

Au cours des tests de qualification des pompes réalisés en enceinte climatique, nous avons également qualifié le fonctionnement des vannes à guillotine (Série 17.4 provenant du fournisseur VAT), aux conditions climatiques similaires à la stratosphère (décrit dans la section III.a). Les vannes ont fonctionné de façon nominale, en effectuant plusieurs ouvertures et fermetures au cours du test. Les autres éléments (jauges de pression, vannes électropneumatiques Swagelok) n'ont pas été qualifiés, car les caractéristiques techniques de conditions de fonctionnement données par les fournisseur ont l'air de correspondre à ce qui est recherché (tests de qualification déjà réalisés par le constructeur).

## **IV.2 - Bâti de maintien du corps de de l'instrument Stratopart pour une nacelle de vol-ballon du CNES**

Toutes les parties comprenant l'instrument Stratopart sont représentées sur la figure 57. Un bâti composé de profilés en aluminium (plein) est ajouté pour maintenir le corps de l'instrument et permettre de se fixer à la nacelle du ballon (CNES). La géométrie du bâti a été pensée également pour permettre d'encaisser les chocs qui ont lieu notamment à l'atterrissage de la nacelle ou au cours du vol.



**Figure 57** - Conception Assistée par Ordinateur de l'instrument Stratopart comprenant le corps et le bâti de maintien, fixés sur une nacelle Carmen du CNES.

### IV.3 - Assemblage mécanique de l'instrument Stratopart

Les commandes du matériel ont été effectuées auprès des nombreux fournisseurs en avril 2022. Après la livraison de tous les éléments qui a été retardés due à la pénurie de matériaux actuelle, en mars 2023 la première version de l'instrument Stratopart a été assemblée. J'ai participé à cette dernière étape d'assemblage.

Le bâti de l'instrument a été assemblé en premier. Les plaques de maintien des éléments lourds du corps principal de Stratopart (électrovannes, support de membrane) ont été dimensionnées et usinées grâce à une scie à ruban à l'atelier mécanique du laboratoire LATMOS (figure 58.A), à partir de plaques d'aluminium commandées au préalable. Les nombreux profilés en aluminium reçus n'étaient pas tous à la dimension prévue sur la CAO (plus de la moitié). Nous les avons redimensionnés à l'aide d'une machine à commande numérique CM360 (figure 58.B) et les re-taraudés à l'aide d'un taraumachine. À la suite de ces usinages, nous avons assemblé les profilés en aluminium entre eux à l'aide d'équerres de maintien et d'une visserie variée et importante. À la fin, la hauteur du bâti s'élève à plus d'un mètre avec une largeur de 30 cm.

En parallèle, le corps de l'instrument (composants en raccord CF, support de membrane), ainsi que les vannes électro-pneumatiques à guillotine (VAT) et à boisseau (Swagelok) ont été assemblés entre eux et fixés sur le bâti à l'aide des plaques de maintien et d'une visserie importante également. Lorsque le corps global de l'instrument a été fixé, les différentes jauges de pression ont été disposées à l'aide de transitions (transition raccord CF vers raccord KF). Le premier prototype final est présenté sur la figure 58.C.



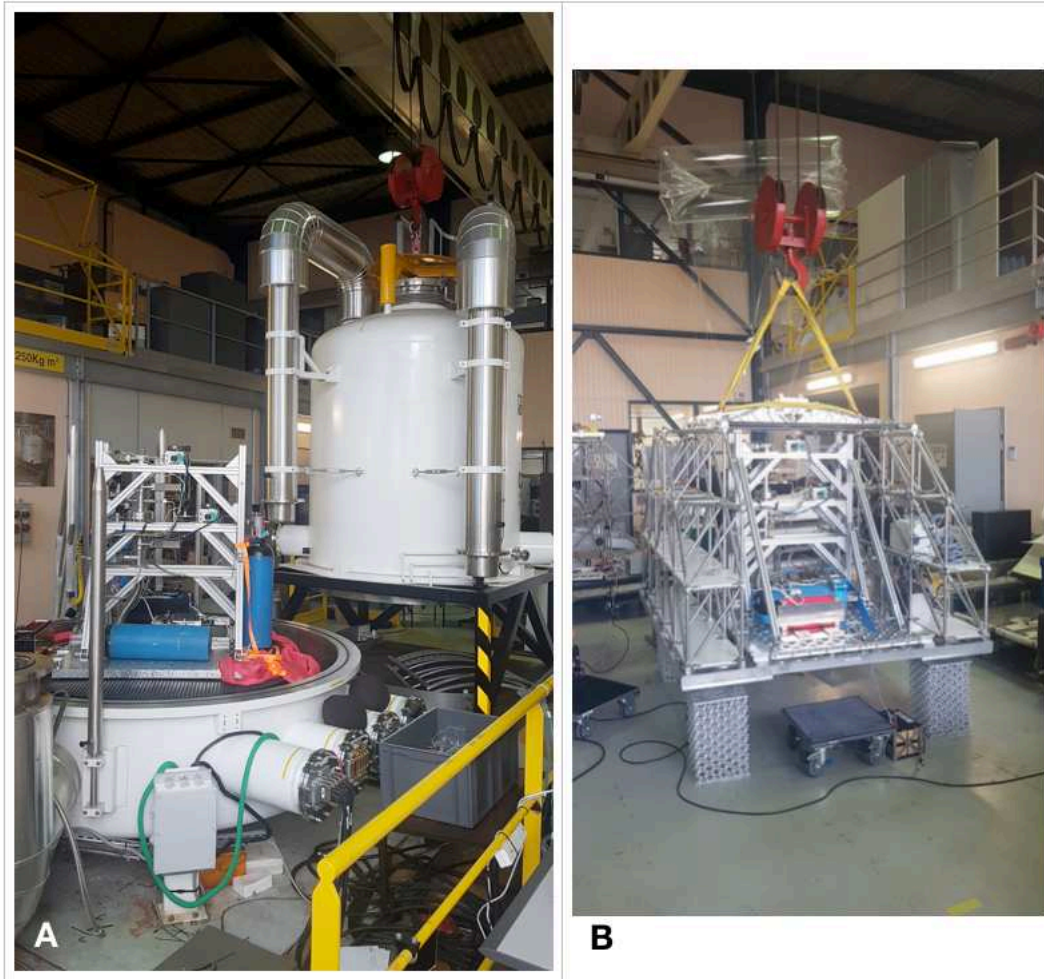
**Figure 58 - (A) :** Découpage des plaques de maintien en aluminium à l'aide d'une scie à ruban. **(B) :** Redimensionnement des plaques de maintien en aluminium à l'aide d'une machine CM360 à commande numérique. **(C) :** Première version assemblée de l'instrument Stratopart (manque le système de pompage).

## **V - CONCLUSION : PREMIER VOL TECHNIQUE DE L'INSTRUMENT STRATOPART**

Mon programme de rédaction de thèse ne m'a pas permis de participer aux dernières étapes de préparation du vol. Cependant, j'ai suivi les derniers développements à distance, que je



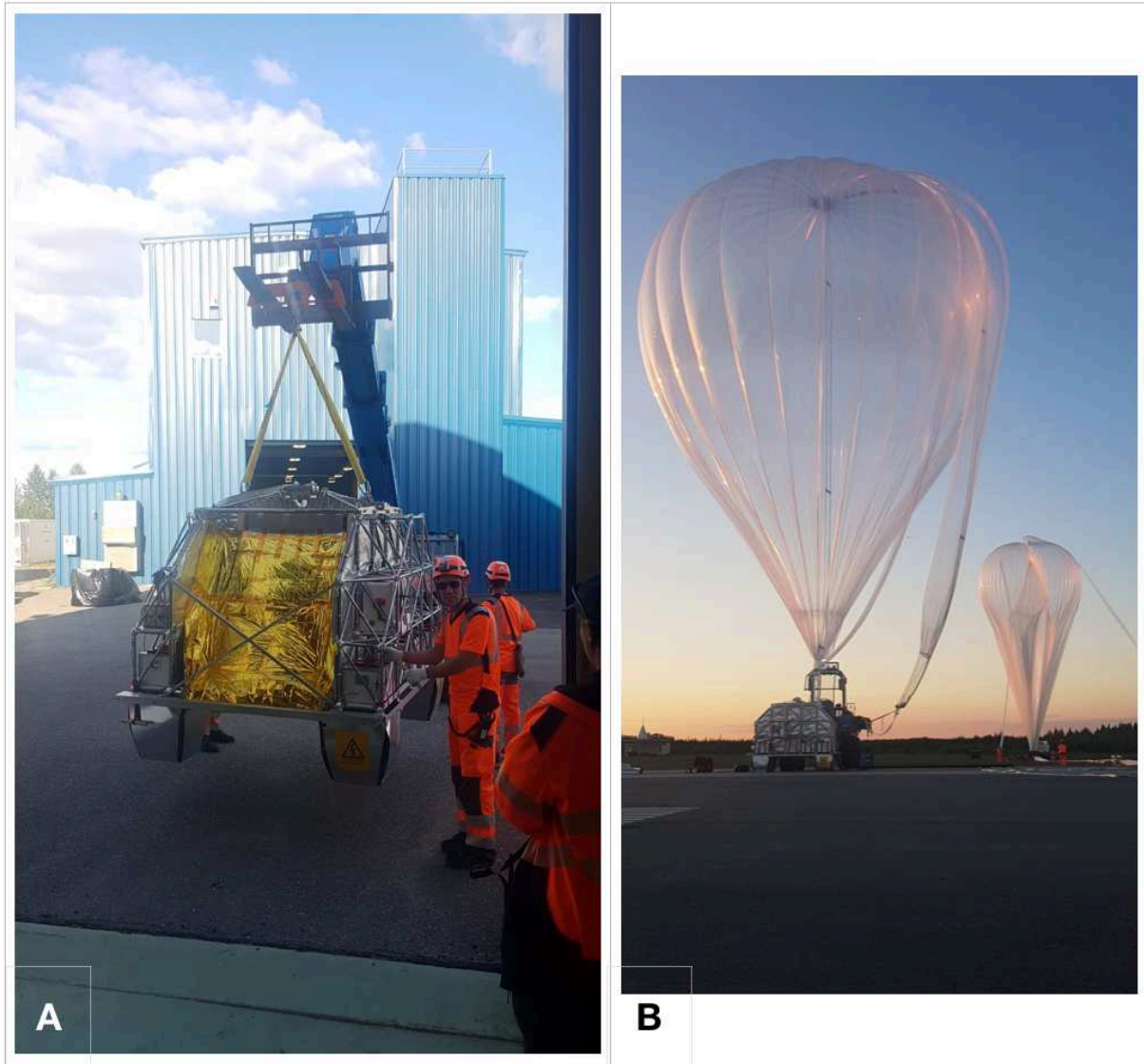
vais décrire ici. Au cours du mois d'Avril 2023, l'instrument Stratopart a réalisé des premiers tests de fonctionnement au sein de la chambre SIMEON au CNES (Toulouse, France), présenté sur la figure 59.A. Suite à la réalisation des premiers tests sur SIMEON, le CNES a pris la décision de réaliser le premier vol technique de Stratopart à bord d'une nacelle Carmen (figure 59.B) au cours du mois d'août 2023. L'instrument a été emmené à Timmins (Canada), où se situe une des bases de vol-ballon du CNES.



**Figure 59 - (A) :** Instrument Stratopart disposé au sein de la chambre de test SIMEON du CNES. **(B) :** Instrument Stratopart disposé sur une nacelle Carmen (CNES) utilisé au cours de vol par ballon-sonde.

Après son arrivée, l'équipe de Stratopart s'est occupée de régler les derniers ajustements techniques sur l'instrument. En parallèle, ils ont intégré l'instrument à la nacelle (figure 60.A), avec l'ajout de protections thermiques. L'ensemble comprenant l'instrument et la nacelle a été fixé à un ballon d'hélium (figure 60.B). Le lancement s'est déroulé le 15 août 2023 sans difficultés. Au cours de la montée atmosphérique, la pompe a été mise en fonctionnement. Cependant lorsque l'instrument a atteint une altitude de 28 km (pression d'environ la dizaine de millibars, très peu de convection d'air environnant), la pompe a surchauffé et s'est arrêtée. Pour essayer de redémarrer la pompe avec une convection d'air environnante plus importante, le ballon a été descendu à une altitude de 20 km. La pompe n'a pas redémarré, et le ballon a continué sa descendante atmosphérique. Les raisons de cette surchauffe de la pompe et le dysfonctionnement engendré restent à analyser et ne sont pas encore connus. Cette analyse sera déterminante pour comprendre la faiblesse rencontrée et envisager un nouveau vol à l'avenir.

Pour finir, l'atterrissage ne s'est pas déroulé comme prévu. L'instrument a malheureusement atterri dans un lac non répertorié dans les données du plan de vol. Après des recherches réalisées par les équipes du CNES, l'instrument a été retrouvé, puis repêché du fond du lac. Nous espérons qu'une analyse des instruments même endommagés permettra de comprendre la panne rencontrée et y remédier.



**Figure 60 - (A) :** Instrument Stratopart disposé au sein de la nacelle Carmen (CNES). **(B) :** Nacelle Carmen comprenant Stratopart fixée au ballon d'hélium, avant le lancement de l'instrument.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

En conclusion, par une approche expérimentale et le développement instrumental, ma thèse a abordé plusieurs aspects de l'étude des aérosols atmosphériques planétaires, pour caractériser l'influence de ces particules en suspension observées dans de nombreux environnements. Particulièrement, mes travaux de thèse se sont intéressés au cas d'étude du plus grand satellite de Saturne, Titan, qui possède une atmosphère où la chimie organique s'y développant produit des aérosols organiques solides en grande quantité.

De nombreuses observations réalisées au cours des missions spatiales (Voyagers I et II, Cassini-Huygens), des expériences en laboratoire reproduisant les processus chimiques menant à la formation de solides organiques considérés analogues aux aérosols présents sur Titan, et des modèles numériques ont déterminé les propriétés physiques et chimiques des aérosols atmosphériques de Titan, et révélé que ceux-ci possèdent une forte influence sur les processus atmosphériques régulant le climat mais dont la participation est complexe à comprendre.

Il a été observé que la formation de ces particules solides en suspension débute dans la haute atmosphère (Waite et al., 2007 ; Lavvas et al., 2011). À la suite, il a été montré que ces particules vont parcourir les différentes couches atmosphériques présentes sur Titan, avant de sédimenter à la surface du satellite. Entre la région atmosphérique où les particules sont formées et la surface de Titan, les conditions environnementales vont varier, et certainement produire différentes populations/classes d'aérosols organiques (Trainer et al., 2004 ; Lorentz et al., 2001), voir d'induire une croissance des solides entraînant la modification de leurs propres propriétés physico-chimiques (Lavvas et al., 2011). En effet, des variations des effets induits par ces particules solides ont été observées en fonction de l'altitude atmosphérique où elles se situent, témoignant certainement de la présence d'aérosols avec des propriétés physico-chimiques qui se différencient.

Aujourd'hui, certaines questions se posent encore, notamment dans la compréhension des mécanismes à l'origine de la formation, ainsi que sur l'évolution des propriétés des aérosols organiques atmosphériques de Titan. En effet, les observations spatiales, les expériences en laboratoire et les modèles numériques ont montré que ces mécanismes combinent un grand nombre de réactions possibles, impliquant différents acteurs environnementaux qui ont été chacun observés sous des formes variées dans l'atmosphère de Titan.

Au cours de ma thèse, trois études expérimentales présentées dans les chapitres 1, 2 et 3 ont été réalisées pour caractériser l'évolution des propriétés physiques (morphologiques et optiques) et chimiques d'aérosols analogues produits dans des environnements simulant la chimie atmosphérique de Titan, à l'aide de différentes expériences de laboratoire. Nous proposons dans cette dernière partie conclusive, une synthèse plus détaillée des processus de formation et de croissance/évolution déterminées par la communauté jusqu'à aujourd'hui pour le contexte des aérosols organiques atmosphériques du satellite Titan, en y introduisant les résultats expérimentaux observés dans les chapitres 1, 2 et 3.

Concernant la production des aérosols de Titan, celle-ci se déroule préférentiellement au sein de l'ionosphère/thermosphère à des altitudes comprises entre 1000 et 650 km (Waite et al., 2007 ; 2009 ; Lavvas et al., 2011). Cette couche atmosphérique est caractérisée par un environnement à basses pressions (inférieure à  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  mbar) et températures (inférieure à 140 K), où selon l'altitude, la latitude et/ou la longitude, différentes sources énergétiques vont s'y déposer telles que des radiations solaires dans l'ultraviolet UV (photons et photoélectrons) et des électrons magnétosphériques provenant de Saturne (Sittler et al., 2009 ; 2010 ; Lavvas et al., 2011).

Des observations réalisées côté jour sur Titan ont montré que le rayonnement solaire initie majoritairement les processus de dissociation et d'ionisation d'espèces gazeuses (Galand et al., 2006 ; 2010 ; Agren et al., 2009 ; Lavvas et al., 2011), notamment des deux composants majoritaires le diazote  $N_2$  et le méthane  $CH_4$ , et ainsi permettre de former un large panel de produits gazeux neutres, radicalaires et ioniques (Coustenis et al., 2007 ; Vuitton et al., 2007). En effet, la mission Cassini a observé à une altitude d'environ 1000 km que le flux d'énergie photonique s'y déposant est maximal aux alentours de 1 - 2 eV et 4 - 5 eV et minimal entre 15 - 30 eV, et où en parallèle la production de produits gazeux y est favorisée (Lavvas et al., 2011).

D'autres observations réalisées côté nuit sur Titan ont montré que les électrons magnétosphériques peuvent induire également de façon dominante des processus de dissociation et d'ionisation d'espèces gazeuses (Cravens et al., 2009), mais dont la contribution reste inférieure par rapport particulièrement à l'extrême ultraviolet EUV solaire (Lavvas et al., 2011).

À la suite, toujours entraîné par l'énergie déposée, la photolyse de nombreux produits gazeux détectés a le potentiel de former des précurseurs pouvant participer à des réactions de polymérisation qui mènent à la formation de polymères de plus en plus complexes. Ces réactions de polymérisation sont considérées se réaliser jusqu'à former des polymères atteignant des masses comprises entre 600 et 2000 amu, marquant la transition de la nucléation des polymères en solides, c'est-à-dire qu'il est considéré qu'un monomère/particule/aérosol solide apparaît (Lavvas et al., 2008.a).

Des modèles numériques basés sur les observations spatiales et expérimentales (Lebonnois et al., 2002 ; 2005 ; Wilson et Atreya, 2003 ; Lavvas et al., 2008.a ; 2008.b) ont reproduit des voies chimiques possibles menant à la transformation du gaz en solide dans le contexte observé de la chimie organique de Titan.

L'un des scénarios privilégié de formation de solides organiques est la polymérisation de molécules aromatiques polycycliques, impliquant comme noyau de nucléation l'hydrocarbure aromatique gazeux le plus simple détecté dès l'ionosphère de Titan qui est le benzène  $C_6H_6$  (Vuitton et al., 2007 ; Waite et al., 2007). Après plusieurs fly-by de Titan par la mission spatiale Cassini, les mesures effectuées par l'instrument INMS présentent une abondance plus importante de  $C_6H_6$  ( $10^{-6}$  -  $10^{-7}$  ; ppm) à environ 1000 km d'altitude, par rapport à celles observées au sein des plus basses couches atmosphériques (Waite et al., 2009).

Dans cette région atmosphérique où la production de  $C_6H_6$  est favorisée, la croissance de polymères sous la forme d'aromatiques polycycliques pourrait l'être également (Wilson et Atreya, 2003). Il a été montré que des hydrocarbures aromatiques polycycliques PAH peuvent se former à partir de réactions combinant le  $C_6H_6$  avec d'autres espèces carbonées détectés dans l'ionosphère de Titan, comme par exemple l'acétylène  $C_2H_2$  et le radical phényl  $C_6H_5$  (Bauschlicher et Ricca, 2000 ; Lavvas et al., 2008.a).

Il a également été dévoilé que la photolyse du  $C_6H_6$  peut former des constituants aromatiques polycycliques PAC comprenant une inclusion de l'azote, où celui a été observé dans la haute atmosphère sous ces formes atomiques (fondamentale  $N(^4S)$  et excités  $N(^2D)$ ,  $N(^2P)$ , ect) et ioniques ( $N^+$ ,  $N_2^+$ ), mais aussi incorporé dans des produits gazeux neutres tels que des nitriles comme le cyanure d'hydrogène  $HCN$  et le cyanoacétylène  $HC_3N$ , des produits radicalaires tels que des amines  $-NH_x$ , ainsi que des produits ioniques (Waite et al., 2007 ; Lavvas et al., 2008.a).

Il a été observé que ces réactions impliquant  $C_6H_6$  peuvent se réaliser dans un contexte de basses températures (Ricca et al., 2001), et que la vitesse de celles-ci présente une indépendance de la pression (Wang et Frencklach, 1994 ; Park et al., 1999). Cependant, la taille des polymères formés à partir de ces réactions dépend de la pression et de la température, en devenant de plus en plus grande lorsque la pression augmente et la température diminue (Wang et Frencklach, 1994 ; Park et al., 1999).



En parallèle de la présence du  $C_6H_6$  au sein de l'ionosphère de Titan, des espèces gazeuses plus légères et moins insaturées telles que  $C_2H_2$ , l'éthylène  $C_2H_4$ , l'éthane  $C_2H_6$  et HCN ont été détectées et considérées comme des produits gazeux primaires se formant abondamment dans cette région atmosphérique (Waite et al., 2007 ; 2009 ; Magee et al., 2009 ; Kranopolsky, 2009 ; Carrasco et al., 2008 ; Lavvas et al. 2008.a ; De La Haye et al., 2008 ; Vuitton et al., 2007 ; Vuitton et al., 2007 ; Wilson et Atreya, 2004 ; Toubanc et al., 1995 ; Lara et al., 1996 ; Yung et al., 1984). Leurs présences sont suspectées de participer à la synthèse de molécules aromatiques gazeuses telles que  $C_6H_6$ , mais également d'être impliquées directement à des réactions de polymérisation menant à la formation de polymères avec une structure plutôt linéaire ou ramifiée (aliphatique) jusqu'à produire des solides organiques (Lebonnois et al., 2002 ; Wilson et Atreya, 2003 ; Lavvas et al. 2008.a).

Allen et al. (1980) suggèrent que la photolyse de  $C_2H_2$  peut former des polymères avec des radicaux éthyles  $C_2H$ , tels que le diacétylène et des polyacétylènes/polyyynes d'ordre supérieur ( $C_6H_2$ ,  $C_8H_2$ , ect). À leur tour, ces polymères se font photolyser pour former des radicaux polyyynes, qui peuvent ensuite se polymériser pour produire des hydrocarbures constitués de 10 (ou plus) atomes de carbone C et former des solides. Une autre voie chimique similaire est proposé où les produits de photolyse de  $C_2H_2$  se combine avec le radical CN, pour former des polymères cyanopolyyynes. Il a été montré que dans des conditions de basses températures, ces réactions peuvent se produire avec des vitesses élevées (Opansky et Leone, 1996.a ; Chastaing et al., 1998 ; Vakhtin et al., 2001.a).

Thompson et Sagan (1989) suggèrent la formation de structures hétéro-polymériques, à partir de l'addition de radicaux CN ou de structures R-CN (exemple  $H_2CN$ ) sur des nitriles. Cependant, il a été montré que des réactions impliquant le radical CN sont plus rapides lorsque celui-ci s'associe à des hydrocarbures gazeux plutôt qu'à des nitriles (Seki et Arabe, 1993 ; Butterfield et al., 1993). Il est considéré également que la vitesse des réactions entre le radical CN et des nitriles gazeux est dépendant de la pression (Wang et Frenklach, 1994).

Rettig et al. (1992) proposent une voie chimique de polymérisation impliquant le HCN, pour former des polymères purs de celui-ci. En effet, les premières analyses chimiques réalisées par l'instrument ACP à bord de la sonde Huygens ont révélé la composition chimique des aérosols atmosphériques de Titan, en y dévoilant la présence de HCN. Cependant, il a été montré que les propriétés optiques des structures de poly-HCN pur ne présentent pas la dépendance correcte en longueur d'onde déduite de l'albédo géométrique de Titan (Khare et al., 1994). En remplaçant le HCN par le  $HC_3N$  comme réactif dans le processus de polymérisation, Clark et Ferry (1997) ont montré que les copolymères formés peuvent présenter la dépendance de longueur d'onde nécessaire.

Il a été montré que la régulation des processus chimiques formant les aérosols organiques de Titan sont essentiellement dépendant des effets combinés provenant des composants environnementaux suivants : la source énergétique initiant la chimie gazeuse, la composition chimique du mélange gazeux photolysé, et les grandeurs physiques (pression et température) caractérisant l'environnement de production des solides et contrôlant la cinétique des réactions s'y réalisant. Comme dévoilé par les observations réalisées aux cours des missions spatiales, chaque composant peut être caractérisé par plusieurs candidats potentiels, augmentant le nombre de combinaisons possibles.

Des études ont montré que la composition chimique des solides résultant de ces processus de polymérisation varie selon la taille et le degré d'insaturation atteint par les polymères, dépendant de l'environnement où ceux-ci nucléent (Thompson et al., 1991 ; Dimitrov et Bar-Nun, 2002 ; Richter et Howard, 2000). Il est également suspecté que la morphologie des aérosols solides soit influencée par ces processus. Les observations réalisées en haute altitude par Cassini prédisent que les premiers monomères/aérosols formés se présentent sous une forme sphérique, et caractérisent la limite inférieure considérée pour la taille des aérosols. En se basant

sur la taille la plus élevée détectée au sein des anions présents dans l'ionosphère, Coates et al. (2007) ont estimé un diamètre moyen pour ces premiers monomères sphériques, équivalent à 6 nm. Dans son modèle numérique couplant la photochimie avec la production d'aérosols pour l'atmosphère de Titan, Lavvas et al. (2008.a) ont fixé un diamètre moyen inférieur au nanomètre (0,735 nm) pour ces mêmes monomères.

Pour contraindre la contribution possible des différents candidats pouvant être attribués aux composants environnementaux initiant la formation des aérosols solides, des expériences en laboratoire ont produits des solides organiques analogues aux aérosols atmosphériques de Titan, en variant les conditions environnementales de production. En combinant les observations de l'analyse de la composition chimique gazeuse et celles des propriétés des aérosols analogues produits, les différentes études ont permis de mettre en avant comment les candidats considérés peuvent interagir entre eux et prendre part à ces processus, ainsi que la probabilité de la réalisation des différents scénarios chimiques de formation de solides selon les intervenants considérés.

En irradiant un mélange gazeux à l'aide de photons VUV possédant une gamme énergétique comprise entre 120 - 200 nm (équivalent en énergie par photon à environ 10,3 - 6,2 eV), Trainer et al. (2013) ont produit différents aérosols analogues de Titan, en ajoutant ou non du  $C_6H_6$  gazeux au mélange initial composé de  $N_2$  (99,9%) et  $CH_4$  (0,1%). Au sein de leurs expériences, la pression et la température sont régulées à environ 800 mbar et 300 K respectivement.

En analysant la composition chimique des solides, Trainer et al. (2013) ont montré que l'ajout de 10 ppm de  $C_6H_6$  dans le mélange gazeux initial favorise la formation de composés aromatiques  $C_xH_y$  (PAH) plus grands et stables au sein des aérosols. Ils remarquent également que les composés solides détectés présentent une croissance polymérique pouvant être issus de réactions réalisées entre le  $C_6H_6$  et d'autres produits gazeux comme le radical ou l'ion méthylène  $CH_2$ . Trainer et al. (2013) ont observé qu'au sein des différents aérosols analogues produits, la présence d'azote diminue de 16 à 3% lorsque du  $C_6H_6$  gazeux est ajouté au mélange initial de  $N_2$  -  $CH_4$ . Ils suspectent qu'une voie chimique impliquant la photolyse de  $C_6H_6$  et la croissance de cycles aromatiques n'initie pas nécessairement l'activation de l'azote.

Trainer et al. (2013) ont également observé que la morphologie finale des aérosols/monomères solides est quasi-sphérique avec un diamètre moyen qui peut fortement augmenter, en passant de 33 nm à 126 nm avec l'ajout d'une quantité supplémentaire de  $C_6H_6$  dans la photolyse. De plus, ils ont montré que la concentration en nombre de particules solides produites augmente d'un facteur 100 dans les conditions expérimentales où la quantité de  $C_6H_6$  gazeux photolysée est la plus importante.

Des résultats similaires ont été obtenus par Yoon et al. (2014) en produisant des solides analogues de Titan, à partir d'un mélange gazeux de  $N_2$  -  $CH_4$  (2%) comprenant ou non 1 ppm supplémentaire de  $C_6H_6$  gazeux, et irradié à l'aide de photons VUV dont l'énergie ( $\lambda$ ) est comprise entre 115 - 400 nm (environ 10,8 - 3,1 eV). Dans la même gamme de pression (800 mbar) et température (300K) que Trainer et al. (2013), les expériences de Yoon et al. (2014) ont aussi montré que l'ajout de  $C_6H_6$  dans la photolyse favorise la formation de polymères sous la forme de PAH avec une croissance s'assimilant à des réactions de polymérisation, et où l'incorporation d'azote diminue de 17 à 4 % au sein du solide.

En fixant le mélange initial gazeux de  $N_2$  -  $CH_4$  -  $C_6H_6$ , Yoon et al. (2014) ont également réalisé plusieurs productions de solides analogues, en variant la pression régnante au sein des simulations expérimentales (température toujours à 300 K). Ils ont montré que l'incorporation d'azote est également influencée, en diminuant de 4 à 1 % avec une diminution de la pression de 800 à 133 mbar respectivement. De plus, Yoon et al. (2014) ont observé que le taux de production de solides est également influencé par la pression, en augmentant dans des conditions où la

pression devient inférieure à environ 670 mbar. Ils suggèrent que la photodissociation du  $C_6H_6$  semble plus favorisée car celui-ci est moins excité vibratoirement, en étant stabilisé par des collisions avec la diminution de la pression.

Cependant, Yoon et al. (2014) suspectent également que la dépendance en pression de la production d'aérosols solides n'est pas liée seulement qu'à la photolyse du  $C_6H_6$ , mais est aussi influencée par la photolyse de d'autres espèces gazeuses produites à partir de la photodissociation du  $CH_4$  et du  $N_2$  telles que  $C_2H_2$  et  $HCN$ . En effet, ces produits gazeux sont également détectés au sein de la phase gazeuse de l'expérience, et dont il a été observé que certains mécanismes de photolyse sont dépendant de la pression (Stief et al., 1965 ; Cook et al., 2000).

La faible incorporation d'azote observée au sein des solides analogues produits par les études expérimentales de Trainer et al. (2013) et Yoon et al. (2014), a pu être influencé également par un autre produit gazeux libéré par la photodissociation du  $CH_4$  (se réalisant pour des énergies comprises entre  $115 \text{ nm} < \lambda < 400 \text{ nm}$ ) ou du  $C_6H_6$  ( $145 \text{ nm} < \lambda < 165 \text{ nm}$ ), qui est l'hydrogène atomique. En effet, d'autres études ont montré que l'hydrogène atomique possède une fixation efficace à la surface des solides organiques produits dans le contexte chimique de Titan, et peut réaliser une certaine saturation de surface sur le solide organique en formation, en empêchant l'azote de s'y fixer (Sekine et al., 2008.a ; 2008.b ; Carrasco et al., 2012 ; Sciamma O'-Brien et al., 2010). De plus, Sekine et al. (2008.a ; 2008.b) ont montré qu'à la surface des solides organiques, le processus d'hydrogénation est plus efficace que son abstraction par des réactions hétérogènes.

Dans un environnement expérimental où une pression de 800 mbar et une température de 300 K ont été fixées, Gautier et al. (2017) ont réalisé plusieurs productions d'aérosols analogues, à partir d'un mélange gazeux photolysé à l'aide de photons VUV avec une gamme en énergie de 115 - 400 nm, mais où  $N_2$  a été associé avec 100 ppm de différentes espèces gazeuses aromatiques comme le  $C_6H_6$ , la pyridine  $C_5H_5N$ , la quinoline  $C_9H_7N$  et la naphthalène  $C_{10}H_8$ . Celles-ci ont remplacé le  $CH_4$  utilisé habituellement, pour ne pas introduire l'hydrogénation initiée par la photodissociation de celui-ci au cours de la formation des solides analogues.

À partir des analyses chimiques réalisées sur les différentes productions de solides, Gautier et al. (2017) ont distingué deux voies de formation de solide influencées par le nombre d'anneau aromatique compris dans l'espèce gazeuse photolysée. En partant d'espèces avec deux anneaux telles que  $C_9H_7N$  et  $C_{10}H_8$ , les polymères se forment et se complexifient en suivant une croissance polymérique, alors que la photolyse d'espèces ne comprenant qu'un anneau telles que  $C_6H_6$  et  $C_5H_5N$  entraîne une croissance plutôt aléatoire faisant intervenir plusieurs copolymères, notamment azotés. En effet, dans les conditions expérimentales ciblant principalement la nucléation du  $C_6H_6$  gazeux, Gautier et al. (2017) ont montré qu'avec une présence moins abondante d'hydrogène, les solides analogues peuvent être constitués de polymères aromatiques avec de multiples anneaux fusionnés, où se fixent facilement des groupements azotés tels que des nitriles ( $-C\equiv N$ ) et amines ( $-NH_x$ ).

Même si l'incorporation d'azote au sein des solides organiques a l'air plus importante dans les conditions expérimentales de Gautier et al. (2017) par rapport à Trainer et al. (2013) et Yoon et al. (2014), celle-ci semble moins élevée par rapport à des analogues produits dans d'autres études expérimentales. En effet, avec une gamme énergétique comprise entre 115 et 400 nm, il a été montré qu'une faible fraction de  $N_2$  est dissociée en sa forme fondamentale  $N(^4S)$  qui est considérée comme le fragment azoté contribuant de façon majoritaire à la chimie organique sur Titan, de plus, sa forme ionique  $N_2^+$  qui est majoritairement présente dans l'ionosphère de Titan (Lavvas et al., 2011) n'est pas produite. Dans cette même gamme d'énergie, la photoionisation directe du  $CH_4$  n'est pas réalisée, celui-ci est photodissocié en radicaux méthyle  $CH_3$ , méthylène  $CH_2$  et méthylidyne C-H, pouvant être ionisés par les photoélectrons émis par photodissociation.

À des longueurs d'onde d'irradiation inférieures compris dans l'extrême ultraviolet EUV ( $\lambda < 100$  nm), il a été montré que le taux et la vitesse de dissociation du  $N_2$  augmente (Imanaka et Smith, 2010 ; Lavvas et al., 2011), ainsi que la photoionisation directe du  $CH_4$  ( $\lambda < 99$  nm) et du  $N_2$  ( $\lambda < 80$  nm) y sont permises.

En irradiant un mélange gazeux de  $N_2 - CH_4$  (5%) à l'aide de photons EUV dans un environnement avec une pression et une température fixées à environ 0,13 mbar et 300 K respectivement, Imanaka et Smith (2010) ont produits différents solides analogues de Titan. En variant le choix de la longueur d'onde d'irradiation  $\lambda$  fixée au cours des productions d'analogues, le processus de photoionisation du  $CH_4$  a été combiné, dans un cas avec la photodissociation du  $N_2$  en  $N(^4S)$  et  $N(^2D)$  en fixant  $\lambda$  à 82,5 nm (environ 15 eV), et dans un autre cas en ajoutant la photoionisation du  $N_2$  en  $N_2^+$  en plus de sa photodissociation en fixant  $\lambda$  à 60 nm (environ 20,7 eV).

Au sein des phases gazeuses photolysées, Imanaka et Smith (2007 ; 2010) ont détecté la formation d'hydrocarbures tels que  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$ ,  $C_2H_6$  et  $C_6H_6$  pour chaque longueur d'onde d'irradiation  $\lambda$ , cependant ils constatent que ceux-ci sont plus abondamment formés avec une  $\lambda$  fixée à 60 nm qu'à 82,5 nm. En effet, Keller et al. (1998) et Imanaka et Smith (2007) ont montré que la présence de l'ion  $N_2^+$  permet également de dissocier le  $CH_4$  par des réactions de transfert de charge dissociatives, et produire des ions méthyle  $CH_3^+$  et méthylène  $CH_2^+$  qui vont à leurs tours entrés dans des réactions ion-molécules et des recombinaisons dissociatives, et ainsi former efficacement des molécules insaturées lourdes telles que des hydrocarbures, mais aussi des radicaux et de l'hydrogène. Imanaka et Smith (2007 ; 2010) ont également observé une présence abondante de produits gazeux azotés, qui sont représentés majoritairement par le cyanure d'hydrogène HCN et l'acétonitrile  $H_3C_2N$ .

Imanaka et Smith (2010) ont montré que les solides analogues formés à partir de ces irradiations présentent une composition chimique fortement insaturée et azotée, où ils ont observé une incorporation distincte d'azote se réalisant par des voies chimiques impliquant plutôt des petits hydrocarbures et des espèces gazeuses azotées dont les précurseurs dominants peuvent se différencier selon la longueur d'onde d'irradiation fixée.

Avec seulement la présence des fragments  $N(^4S)$  et  $N(^2D)$  au sein de la phase gazeuse ( $\lambda = 82,5$  nm), Imanaka et Smith (2010) ont détecté que les mécanismes de production de solides impliquent plutôt le cyanure d'hydrogène HCN, en intervenant dans des réactions copolymériques avec d'autres groupements tels CN, -H,  $-NH_x$ , et  $-CH_x$ . En ajoutant la présence de l'ion  $N_2^+$  en plus des fragments  $N(^4S)$  et  $N(^2D)$  au sein de la phase gazeuse ( $\lambda = 60$  nm), les solides formés sont moins azotés, mais cependant les constituants solides sous la forme d'hydrocarbures purs sont rares voir inexistant. À partir de ces observations, Imanaka et Smith (2010) suggèrent que le précurseur gazeux dominant doit contenir de l'azote mais se trouvent plutôt sous la forme de radicaux comme HCCN, NH et CN.

De plus, Imanaka et Smith (2010) ont observé une accélération du taux de production des solides organiques dans les conditions expérimentales d'irradiation à 60 nm, qui a été mise en corrélation avec la présence plus abondante d'hydrocarbures insaturés gazeux, comme montré par les expériences de Trainer et al. (2013) et Yoon et al. (2014).

Au cours de ma thèse, j'ai réalisé des productions d'aérosols analogues de Titan, à l'aide d'un nouveau réacteur photochimique SURFACAT développé au laboratoire LATMOS. Le chapitre 3 présente les résultats expérimentaux obtenus en irradiant un mélange gazeux de  $N_2 - CH_4$  (10%), à l'aide d'une source de photons EUV dont l'énergie est fixée à une longueur d'onde

d'irradiation de 73 nm (environ 17 eV), permettant seulement la photoionisation du N<sub>2</sub> et du CH<sub>4</sub> au sein de la phase gazeuse. Comme montré par Imanaka et Smith (2007 ; 2010), nous avons observé que la photoionisation du N<sub>2</sub> en l'ion N<sub>2</sub><sup>+</sup> combinée à celle du CH<sub>4</sub> a permis la formation d'hydrocarbures gazeux insaturés comme probablement du C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> et du toluène C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CH<sub>3</sub>, et d'entraîner une production de PAH qui semble se polymériser pour produire des aérosols solides.

L'analyse de la composition chimique des aérosols montre une présence dominante de molécules carbonées très insaturées, mais également une teneur en azote très faible (inférieure à 1%) où celui-ci est incorporé quasiment que par paire au sein des constituants aromatiques. Ces observations nous font suspecter une voie sélective d'incorporation d'azote, se réalisant par l'intermédiaire de sa forme ionique N<sub>2</sub><sup>+</sup>, ou d'autres ions tels que le diazo CH<sub>2</sub>N<sub>2</sub><sup>+</sup> dont la présence a été détectée par Carrasco et al. (2022) au sein d'irradiations expérimentales similaires.

Nous avons également observé la morphologie finale des aérosols/monomères solides produits, où ceux-ci correspondent à des particules quasi-sphériques avec des diamètres compris entre 100 et 200 nm, similaire à la morphologie des aérosols analogues produits à partir d'un mélange gazeux initial de N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> - C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> par Trainer et al. (2013).

L'incorporation d'azote par la forme ionique N<sub>2</sub><sup>+</sup> observée dans le chapitre 3 est beaucoup moins efficace, par rapport à ce qui a été observé au sein de d'autres expériences où les formes dissociatives du N<sub>2</sub> sont présentes. Avec une quantité initiale de CH<sub>4</sub> non négligeable (10%) au cours de nos expériences, la limitation de l'incorporation d'azote observée peut être due aussi à une hydrogénation se réalisant à la surface du solide en formation, comme montré par Sekine et al. (2008.a ; 2008.b). Avec une pression fixée à environ 1 mbar au cours de nos productions d'aérosols analogues (et une température avoisinant 300 K), l'environnement considéré à basse pression peut influencer également la fixation de l'azote sur le solide en la restreignant, comme montré par Yoon et al. (2014).

Dans un environnement maintenu à une pression entre 826 - 853 mbar et une température de 300 K, Hörst et al. (2018) ont réalisé plusieurs productions d'aérosols analogues de Titan à partir d'un mélange gazeux de N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub>, en comparant l'utilisation d'une source énergétique de photons VUV ( $\lambda$  compris entre 115 - 400 nm) et celle d'une décharge plasma (bobine Tesla).

En effet, il a été montré qu'au sein de la chimie atmosphérique de Titan, la dissociation électronique contribue également à dissocier et ioniser le N<sub>2</sub>, le CH<sub>4</sub> et autres produits, dans des gammes d'énergie équivalentes à quelques eV (1 - 10 eV). Pour reproduire cette dissociation et ionisation électronique dans un contexte simulant la chimie atmosphérique de Titan, des expériences en laboratoire utilisent différents types de décharge plasma, allant des plasmas froids (décharge corona, RF, AC, DC, ect) à des plasmas chauds (arc, étincelle, ect).

À l'aide des deux sources énergétiques (décharge et photons VUV), Hörst et al. (2018) ont produits différents aérosols analogues de Titan, en variant la proportion initiale de CH<sub>4</sub> entre 0,01 et 10 %. En analysant les produits gazeux formés au cours de leurs différentes productions, Hörst et al. (2018) ont observé que la formation d'espèces azotées notamment dominées par la présence de HCN, H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>N et HC<sub>3</sub>N est favorisée au sein des conditions expérimentales amorcées par une décharge, plutôt qu'une source énergétique de photons VUV. Comme montré par Imanaka et al. (2004), la température plus élevée des électrons dans un plasma peut dissocier plus efficacement les liaisons N<sub>2</sub> stables.

En utilisant une décharge, Hörst et al. (2018) ont montré que la variation de la proportion initiale de CH<sub>4</sub> influence la composition chimique gazeuse globale mise en place. En effet, ils ont remarqué qu'à partir d'une proportion de CH<sub>4</sub> équivalente ou supérieure à 2%, la phase gazeuse devient dominée par la formation d'hydrocarbures tels que C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>, mais également que la formation du HC<sub>3</sub>N est favorisée dans ces mêmes conditions. D'autres études ont observé des effets similaires du CH<sub>4</sub> au cours d'expériences utilisant une décharge plasma (Trainer et al., 2004 ; Gautier et al., 2011 ; Carrasco et al., 2012). Au contraire, en utilisant une source VUV, Hörst et al.

(2018) ont montré que la formation par exemple de  $C_6H_6$  et  $HC_3N$  devient moins importante avec une proportion de  $CH_4$  égale ou supérieure à 2% (par rapport aux proportions inférieures testées).

En analysant la composition chimique des aérosols analogues produits, Hörst et al. (2018) ont observé que pour chaque proportion initiale de  $CH_4$  testée, les composés détectés possèdent un rapport N/C plus élevé au sein des solides organiques formés à l'aide d'une décharge plutôt qu'une source VUV. Ils ont montré que la teneur moyenne en azote représente  $44 \pm 6\%$  et  $23 \pm 3\%$  de la masse des aérosols produits à l'aide d'une décharge et d'une source VUV respectivement, corrélant avec la présence plus abondante observée de produits gazeux azotés à l'aide d'une décharge. Particulièrement, pour les productions de solides analogues réalisées à l'aide d'une source VUV, Hörst et al. (2018) ont observé que l'incorporation d'azote au sein du solide est optimisée, lorsque les quantités dissociées de  $CH_4$  et autres hydrocarbures diminuent et restreint donc la quantité d'hydrogène libérée (avec une proportion initiale de  $CH_4$  fixée à 0,01%), comme observé par Trainer et al. (2013) et Yoon et al. (2014).

Pour chaque concentration initiale de  $CH_4$ , Hörst et al. (2018) ont remarqué que les analogues formés à l'aide d'une décharge et d'une source VUV sont constitués de composés présentant des rapports H/C similaires et élevés (autour de 2), constatant donc que la majorité des composés détectés ont un faible degré d'insaturation. Comme souligné par Imanaka et Smith (2010), il est possible que les particules solides contiennent plus d'hydrogène (un degré de saturation plus élevé) que les gaz à partir desquels elles se sont formées, puisque Sekine et al. (2008) ont montré que l'hydrogénation est plus efficace que l'abstraction d'hydrogène à la surface des solides organiques analogues.

Hörst et Tolbert (2013) ont réalisé des productions d'aérosols analogues de Titan à l'aide des mêmes conditions expérimentales que Hörst et al. (2018), mais où ils ont focalisé leurs observations sur les propriétés physiques des aérosols solides telles que la densité, la concentration et la morphologie. Concernant la morphologie propre des aérosols analogues, Hörst et Tolbert (2013) ont observé que celle-ci est quasi-sphérique, avec un diamètre moyen variant entre 10 et 60 nm et une densité effective oscillant entre 0,4 et 1,2  $g.cm^{-3}$ . Pour les conditions expérimentales utilisant une source VUV, Hörst et Tolbert (2013) ont observé que les particules ont un diamètre moyen qui augmente et une densité effective qui diminue, lorsque la concentration initiale de  $CH_4$  diminue. Pour une proportion initiale de  $CH_4$  fixée à 0,01 %, le diamètre maximal (60 nm) et la densité effective minimale (0,5  $g.cm^{-3}$ ) ont été observés, là où également le taux de production de solides et l'incorporation d'azote au sein du solide sont optimales (Hörst et al., 2018). Pour les aérosols analogues produits à l'aide d'une décharge, Hörst et Tolbert (2013) ont observé que le diamètre moyen et la densité effective atteignent un maximum de 40 nm et 1 - 1,2  $g.cm^{-3}$  respectivement, lorsque la proportion initiale de  $CH_4$  est comprise entre 1 et 2 %. Dans ces mêmes conditions expérimentales, Hörst et al. (2018) ont observé une présence abondante de nitriles gazeux tels que HCN,  $H_3C_2N$  et  $HC_3N$ , avec des proportions au sein de la phase gazeuse à peu près équivalentes à celles des hydrocarbures gazeux.

Dans des conditions expérimentales avec une concentration initiale de  $CH_4$  identique, Hörst et Tolbert (2013) ont montré que le taux de production de solide est plus important à l'aide d'une source VUV plutôt qu'une décharge. Cependant, au cours des productions amorcées par une décharge, Hörst et Tolbert (2013) ont observé que le taux de production de solides augmente et devient similaire à celui produit à l'aide d'une source VUV, lorsque la concentration initiale de  $CH_4$  est égale ou supérieure à 2% et où Hörst et al. (2018) ont remarqué également que la formation d'hydrocarbures gazeux devient dominante sur celle des produits azotés à partir de ce pourcentage de  $CH_4$ . À l'inverse, Hörst et Tolbert (2013) ont observé que le taux de production de solides le plus élevé obtenu à l'aide d'une source VUV est réalisé avec la plus faible concentration initiale de  $CH_4$  (0,01%), concordant aux aérosols solides présentant le rapport N/C le plus élevé mesuré par Hörst et al. (2018).

Hörst et al. (2018) ont montré qu'en comparant les courbes obtenues en fonction de la concentration initiale de CH<sub>4</sub> pour le taux de production de solides (Hörst et Tolbert, 2013) et pour le rapport N/C mesuré sur les composés détectés dans les solides (Hörst et al., 2018), les allures de celles-ci sont similaires que ce soit en réalisant les expériences à l'aide d'une source VUV, ou soit à l'aide d'une décharge, permettant de suspecter que l'azote influence la production des solides organiques.

D'autres aérosols analogues produits à l'aide d'une décharge plasma présentent une composition chimique similaire, où généralement il a été identifié la présence des groupes fonctionnels suivants : des amines primaires et secondaires, des nitriles et isonitriles/isocyanures, des composés aliphatiques, et des composés aromatiques et hétéroaromatiques (Trainer et al., 2004 ; Imanaka et al., 2004 ; Gautier et al., 2012 ; Sciamma O'-Brien et al., 2010 ; 2017). Ces différentes expériences ont également mis en évidence que selon la condition simulée, l'environnement est plus propice à former des composés à caractère aliphatique ou plutôt aromatique au sein des analogues solides.

À l'aide d'une décharge plasma chaud similaire à Hörst et al. (2018), Trainer et al. (2004) ont réalisé différentes productions d'aérosols analogues de Titan, en variant la proportion initiale de CH<sub>4</sub> de 0,1 à 10 % dans un environnement où la pression est fixée à 800 mbar. Ils ont observé qu'aux alentours d'une concentration initiale de CH<sub>4</sub> d'1%, les composés détectés au sein des solides analogues présentent un changement de structure prédominante, indiquant une transition sur la voie chimique de formation suivie. En dessous d'1% les composés formés sont principalement aliphatiques, alors qu'au dessus de ce pourcentage de CH<sub>4</sub> les composés produits sont majoritairement aromatiques. L'observation d'une structure moléculaire différente entre les solides analogues produits entre Trainer et al. (2004) et Hörst et al. (2018) a été attribuée à la source d'énergie (décharge), qui n'a pas été utilisée avec la même tension (densité en énergie différente).

À l'aide d'une décharge plasma froid caractérisée par un environnement avec une température et une pression d'environ 300 K et 1 mbar respectivement, Sciamma O'-Brien et al. (2010) ; Gautier et al. (2012 ; 2014) ; Carrasco et al. (2009 ; 2012) ; Hadamcik et al. (2009) ont réalisé plusieurs productions d'aérosols analogues de Titan à partir d'un mélange gazeux de N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub>. En variant la proportion initiale de CH<sub>4</sub> de 1 à 10% pour réaliser différentes productions, ils ont montré que les compositions chimiques des solides produits et de la phase gazeuse varient également. Carrasco et al. (2012) et Gautier et al. (2011) ont observé qu'avec une proportion de CH<sub>4</sub> équivalente ou inférieure à 5%, la phase gazeuse est dominée par la formation de produits azotés notamment HCN, H<sub>3</sub>C<sub>2</sub>N, HC<sub>3</sub>N et C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> ; alors qu'en augmentant celle-ci jusqu'à 10%, la composition gazeuse devient dominée par des hydrocarbures gazeux tels que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>.

Pour les plus faibles proportions de CH<sub>4</sub> particulièrement 1%, Sciamma O'-Brien et al. (2010) ont montré que l'incorporation d'azote est plus importante au sein des analogues en représentant entre 30 et 20% de la masse des solides. Pour ces mêmes analogues formés à partir d'une quantité initiale de CH<sub>4</sub> inférieure à 5%, Gautier et al. (2012) ont également détecté que la présence d'azote dans le solide est compris préférentiellement dans des groupes fonctionnels liés à des amines avec une diminution de la présence de groupements méthyles aliphatiques, et une augmentation de la teneur en hydrocarbures non saturés observée par Derenne et al. (2012). Pour des concentrations initiales de CH<sub>4</sub> supérieures à 5%, la teneur en azote au sein du solide peut diminuer jusqu'à 10% (Sciamma O'-Brien et al., 2010), où celui-ci a été observé plutôt sous la forme de groupements nitriles saturés qu'insaturés avec une présence de méthyle aliphatique qui augmente en parallèle (Gautier et al., 2012). De plus, Sciamma O'-Brien et al. (2010) et Gautier et al. (2014) ont observé que l'azote peut se trouver dans la structure et pas seulement sous forme de groupes fonctionnels tertiaires, indiquant que la réactivité de l'azote peut influencer de manière non négligeable les processus de formation de solides, voir même de prendre un rôle équivalent à celui des espèces carbonées observées au préalable.



En piégeant cryogéniquement les produits gazeux formés au sein du plasma de l'expérience, puis en réchauffant les produits condensés, Gautier et al. (2014) ont généré des solides organiques, dont l'analyse chimique a dévoilé une structure polymérique issue plutôt d'une polymérisation directe d'espèces gazeuses neutres. Ils ont observé que les composés détectés au sein du solide sont principalement des chaînes plutôt ramifiées, avec un rapport N/C qui diminue avec la taille de la chaîne, et ainsi proposer que les solides peuvent se développer à partir de noyaux de nucléation moins insaturés que des molécules aromatiques, tels que des hydrocarbures légers comme  $C_2H_4$ ,  $C_2H_2$  et  $C_2H_6$  se combinant à des nitriles gazeux comme  $HC_3N$ ,  $HCN$  et  $H_3C_2N$ . Pour des aérosols solides produits cette fois-ci au sein du plasma réactif de l'expérience, Gautier et al. (2014) ont observé que les solides organiques contiennent encore plus d'azote, résultant certainement de la participation supplémentaire de la chimie ionique du plasma, qui a l'air de favoriser l'incorporation d'azote au cours de la formation des solides organiques.

Hadamcik et al. (2009) ont également produits des aérosols analogues de Titan à l'aide de différentes conditions expérimentales similaires à celles fixées dans les études de Sciamma O'-Brien et al. (2010) ; Carrasco et al. (2009 ; 2012) ; Gautier et al. (2011 ; 2012 ; 2014). En variant la proportion initiale de  $CH_4$  de 2 à 10 %, Hadamcik et al. (2009) ont observé la morphologie des aérosols analogues produits, et ont distingué que les monomères ont une forme quasi-sphérique comme Carrasco et al. (2009). En mesurant la gamme de diamètres, Hadamcik et al. (2009) ont observé que celle-ci varie entre plusieurs centaines de nanomètre et un micromètre (maximum de 2,5  $\mu m$  observé), où en moyenne le diamètre est compris entre 250 et 350 nm, à l'exception des aérosols produits avec une proportion initiale de 10% de  $CH_4$  qui possèdent un diamètre moyen d'environ 600 nm. Hadamcik et al. (2009) ont également remarqué que les monomères sphériques de taille micrométrique semblent représenter des agrégats grossiers et fragiles composés d'éléments solides de taille inférieur, qui ont été probablement orientés par des charges électrostatiques du plasma au cours de la croissance des monomères, leurs procurant une structure radiale.

À partir d'un mélange de  $N_2 - CH_4$  dissocié et ionisé à l'aide d'une décharge à plasma froid (température de 300 K), Imanaka et al. (2004) ont réalisé plusieurs productions de solides analogues de Titan, en variant la pression au sein des simulations de 230 à 0,1 mbar. En analysant la composition chimique des solides analogues, Imanaka et al. (2004) ont remarqué qu'en diminuant la pression, la présence de composants aliphatiques diminue, et peut être remplacée par des cycles aromatiques et hétéroaromatiques, dont les quantités observées au sein du solide augmentent avec la diminution de la pression.

Concernant l'azote au sein des solides analogues, Imanaka et al. (2004) ont observé qu'en diminuant la pression, celui-ci devient plus présent que le carbone. Notamment, dans des conditions de basses pressions (inférieure à 1 mbar), Imanaka et al. (2004) ont remarqué que l'azote est plutôt incorporé dans des réseaux de carbone, tels que  $-NH-$ ,  $-H=C=N-$  ou  $-NC$ , en se liant préférentiellement à l'hydrogène. Ils suggèrent que ces solides analogues formés à basses pressions sont composés de grappes de composés aromatiques polycycliques azotés dans une matrice de réseaux de chaînes ramifiées de carbone et d'azote, qui sont étroitement liés les uns aux autres par des liaisons hydrogène de type N-H. Avec une pression plus élevée de production (230 mbar), Imanaka et al. (2004) suspectent que les solides analogues formés sont constitués d'une structure semblable à des chaînes ramifiées avec des terminaisons telles que  $-CH_3$ ,  $-NH_2$ , et  $-CN$ . Au sein des analogues formés dans des conditions de plus hautes pressions, Imanaka et al. (2004) montrent que la présence de composés aromatiques est peu abondante, en suspectant l'hydrogène de se fixer à la place de terminaisons comme  $-CH_3$  et  $-NH_2$  et d'empêcher la croissance d'anneaux aromatiques.

Imanaka et al. (2004) suggèrent qu'en diminuant la pression, le nombre de collisions impliquant des liaisons multiples avec l'hydrogène peut diminuer également, conduisant à la

formation de structures cycliques non saturées dans le solide s'apparentant à des aromatiques avec anneaux fusionnés. De plus, ils proposent qu'à la surface des solides en formation, des collisions avec des électrons et des ions/radicaux de plus haute énergie peuvent se produire, et rompre les liaisons C-H aliphatiques en éliminant l'hydrogène de la surface des solides, permettant la formation d'anneaux aromatiques stables. Ils citent également la règle de Hückel, où la conversion structurelle d'aliphatique à chaîne ouverte en structures d'anneaux aromatiques peuvent également se produire, en raison de la plus grande stabilité des aromatiques.

En diminuant la température entre 150 et 200 K au sein de leurs simulations expérimentales grâce à une injection du gaz réalisée par un jet moléculaire, Sciamma O'-Brien et al. (2014 ; 2017) ont montré la possibilité de dissocier et d'ioniser un mélange gazeux à l'aide d'une décharge plasma froid, pour former des solides analogues de Titan. L'injection du gaz à haute vitesse pour obtenir une basse température au sein de l'environnement de production, impose un temps de résidence très restreint au mélange gazeux dans la décharge plasma, limitant le développement de la chimie gazeuse (production d'espèces lourdes). Comme Trainer et al. (2013) ; Yoon et al. (2014) ou Gautier et al. (2017), plusieurs productions de solides analogues ont été réalisées par Sciamma O'-Brien et al. (2017) à partir d'un mélange initial composé de  $N_2 - CH_4$ , et également en ajoutant une quantité supplémentaire de  $C_2H_2$  et/ou  $C_6H_6$  au mélange initial.

Sciamma O'-Brien et al. (2014) ont montré que le réseau chimique gazeux (neutre et ionique) mis en place avec l'ajout direct de  $C_2H_2$  et/ou  $C_6H_6$  dans le mélange gazeux, est similaire à ce qui a été observé au préalable par d'autres expériences simulant la chimie atmosphérique de Titan en partant d'un mélange composé de  $N_2$  et  $CH_4$ . Au cours des expériences réalisées par Sciamma O'-Brien et al. (2014 ; 2017), une variation de la pression entre 150 et 0,1 mbar est mesurée en fonction de la position sur le jet.

En analysant la composition chimique des aérosols analogues produits, Sciamma O'-Brien et al. (2017) ont observé une variation de l'abondance d'azote au sein des solides, notamment une diminution de la présence de groupements amines et nitriles avec l'ajout de  $C_2H_2$  et/ou  $C_6H_6$  dans la photolyse gazeuse initiale. Suivant la composition chimique du mélange gazeux, Sciamma O'-Brien et al. (2017) ont également constaté que l'azote peut s'incorporer au sein des aérosols solides en suivant des voies différentes. Ils ont observé que les solides produits à partir d'un mélange de  $N_2 - CH_4$  possèdent une présence abondante de liaisons isonitriles ( $-N\equiv C$ ), indiquant plutôt que l'azote s'ajoute dans le réseau de carbone existant. Alors qu'avec la présence particulièrement du  $C_6H_6$  dans le mélange gazeux, ils ont observé que les solides produits montrent une composition chimique plutôt dominée par des composés aromatiques (moins diversifiés), où l'azote est plus abondamment incorporé au sein de liaisons nitriles ( $-C\equiv N$ ), montrant plutôt que celui-ci s'intègre en tant que groupes terminaux dans les structures aromatiques ou conjuguées.

Sciamma O'-Brien et al. (2017) ont également observé la morphologie des aérosols analogues produits à l'aide de leurs différentes conditions expérimentales. Ils ont observé qu'à partir d'un mélange de  $N_2 - CH_4$ , les aérosols produits présentent deux grandes classes de structures microphysiques : des particules nanométriques dont les dimensions sont comprises entre 10 et 50 nm et des grains quasi-sphériques avec des diamètres mesurés entre 100 et 500 nm. Ils suspectent que les grains de plusieurs centaines de nanomètres soient constitués d'un amas de particules nanométriques dont certains fragments (arrachés) ont été observés individuellement. Avec l'ajout de  $C_2H_2$  et/ou  $C_6H_6$  dans la photolyse gazeuse initiale, Sciamma O'-Brien et al. (2017) ont observé la formation d'une structure microphysique supplémentaire, correspondant à plusieurs grains agrégés (formation d'agrégats) atteignant des dimensions entre 1 et 5  $\mu m$ . De plus, ils ont discerné qu'avec seulement la présence de  $C_2H_2$  les grains sphériques individuels et ceux compris dans les agrégats possèdent un diamètre similaire d'environ 500 nm, alors qu'avec la présence de  $C_6H_6$  les grains solides constituant les agrégats ont l'air d'être soumis à une croissance supplémentaire se réalisant après l'agrégation.

Au cours de ma thèse et présenté dans le chapitre 1, j'ai réalisé également différentes productions d'aérosols analogues de Titan, à l'aide de la même expérience à plasma froid utilisée au cours des études de Sciamma O'-Brien et al. (2010) ; Gautier et al. (2011 ; 2012 ; 2014) ; Carrasco et al. (2009 ; 2012) ; Hadamcik et al. (2009). Les observations réalisées par Sciamma O'-Brien et al. (2010) ; Wattieaux et al. (2015) ; et dans le chapitre 1 ont montré qu'après l'amorçage de la décharge plasma, les concentrations du CH<sub>4</sub> et de nombreux produits gazeux neutres tels que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et HCN évoluent au cours du temps, avant de se stabiliser à une durée identique au sein du plasma de l'expérience. À partir d'un mélange gazeux de N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> (20%), nous avons produits différentes populations d'aérosols analogues, en modifiant le temps de résidence des solides en formation au sein du plasma, c'est-à-dire en variant la durée temporelle où la décharge plasma est allumée. Pour chaque production d'aérosols analogues réalisée, nous avons considéré que le temps accordé à la croissance des solides est identique au temps de résidence de ceux-ci dans le plasma, et se corrèle à différents points temporels de la cinétique gazeuse observée, c'est-à-dire que la croissance des différents analogues formés se termine au sein d'une composition chimique gazeuse différente.

En augmentant la durée d'allumage de la décharge plasma de 20 jusqu'à 145s, nous avons observé la morphologie et la composition chimique des différents aérosols analogues produits, qui ont permis de dissocier différentes étapes de formation et croissance réalisées par les analogues au sein du plasma expérimental. Dans le cadre de nos expériences, nous avons considéré la production réalisée avec le plus petit temps de résidence accordé aux aérosols au sein du plasma (20s), comme celle représentant la première génération de monomères, dont les propriétés physiques et chimiques déterminées ont été fixées comme celles initialement formés à l'aide des conditions expérimentales fixées, avant d'évoluer au cours de la croissance observée des solides en augmentant le temps de la décharge.

La première génération de monomères solides correspond à des monomères quasi-sphériques avec la plus petite gamme de diamètres observée compris en moyenne entre 100 et 200 nm, et dont la composition chimique a révélé la présence dominante de composés aliphatiques contenant majoritairement au moins un atome d'azote. En corrélation avec les observations cinétiques de certains produits gazeux observés en parallèle de la formation et croissance des aérosols solides au cours de nos expériences, nous suspectons que la composition chimique des premiers monomères solides semblent indiquer que les voies chimiques de formation impliquent différents copolymères, associant préférentiellement un hydrocarbure neutre léger tel que C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (voir C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> qui n'est pas mesuré dans notre étude), et une espèce azotée telle que le neutre HC<sub>3</sub>N (plutôt que HCN). Comme montré par Gautier et al. (2014), ces couples de copolymères peuvent bien représenter les motifs copolymériques observés au sein des solides organiques analogues de Titan. Une présence abondante d'hydrogène est également suspecté au sein notre condition expérimentale produisant la première génération de monomères, dont la présence a pu également saturer la surface des aérosols en formation au sein du plasma, et maintenir le degré d'insaturation des constituants solides sous forme d'aliphatiques.

Les nombreuses études réalisées jusqu'à aujourd'hui ont mis en évidence que la formation/production des aérosols atmosphériques de Titan est issue de processus de polymérisation de produits gazeux photolysés menant à la nucléation des polymères formés en solide, dont la base est fondée sur la chimie du carbone et où l'azote peut influencer celle-ci différemment selon le contexte. En effet, il a été observé que la réactivité du CH<sub>4</sub>, N<sub>2</sub>, ainsi que des précurseurs gazeux (hydrocarbures et azotés) a l'air influencé par des combinaisons différentes de paramètres expérimentaux, entraînant la production d'aérosols analogues avec des caractéristiques physico-chimiques différentes.

Il a été montré expérimentalement que la photolyse d'un mélange gazeux impliquant particulièrement celle du C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> peut former des particules solides à partir de réactions produisant des polymères sous la forme de PAH. Il a été observé qu'une basse température n'empêche pas

ces réactions, et que celles-ci peuvent être initiées par des gammes d'énergie similaires à celle qui se déposent sur Titan (minimal à maximal). De plus, il a été observé que la présence d'azote sous sa forme ionique  $N_2^+$  peut favoriser les processus chimiques gazeux impliquant des hydrocarbures gazeux tels que la formation de  $C_6H_6$  gazeux et la polymérisation de PAH.

Cependant, il a été observé qu'une polymérisation impliquant le  $C_6H_6$  comme noyau de nucléation présente peu d'affinité avec l'azote (faible incorporation d'azote dans solide), en s'associant préférentiellement à l'hydrogène dans des conditions de basses pressions et où les fragments et produits gazeux azotés sont les moins abondants au sein de la phase gazeuse. En augmentant la présence des espèces gazeuses azotées (H restant toujours dominant), il a été montré que l'azote peut se fixer plus facilement sous la forme de groupements  $-NH_x$  et  $-CN$  dans des polymères aromatiques polycycliques. Voir même dans des conditions de basses pressions, l'azote peut participer de façon dominante comme copolymère par l'intermédiaire de radicaux ou d'espèces neutres tels que HCN,  $H_3C_2N$  ou  $HC_3N$ , mais où la présence de fragments tels que  $N(^4S)$  est essentielle avec une cinétique de production importante (énergie de photolyse élevée).

D'autres observations expérimentales ont montré que des mécanismes de formation impliquant une plus grande participation de l'azote peut se réaliser également avec des espèces gazeuses moins insaturées (non aromatiques) telles que  $C_2H_2$ ,  $C_2H_4$  et  $C_2H_6$ . Il a été observé que des conditions environnementales de basses températures n'empêche pas ces réactions, et que celles-ci peuvent se réaliser avec des énergies équivalentes à la gamme observée où le flux solaire est maximal à 1000 km dans l'atmosphère de Titan (1 et 2 eV ; 4 et 5 eV). Ces réactions impliquant des hydrocarbures légers comme  $C_2H_2$  et  $C_2H_4$ , peuvent générer des solides à partir de composés aliphatiques, où l'azote a l'air de s'incorporer plus facilement au sein d'une structure de chaînes ramifiées, par l'intermédiaire de copolymères contenant de l'azote tels que des radicaux (CN, NH, HCCN), des espèces neutres ( $HC_3N$ , HCN) ou des espèces ioniques. La présence d'hydrogène peut influencer également ces processus, en saturant la surface des solides en formation et maintenir les constituants solides sous forme d'aliphatique, ou également il a été observé que celui-ci peut se lier facilement à l'azote dans des conditions de basses pressions.

Les expériences en laboratoire ont montré que la morphologie globale des aérosols analogues résultant de processus de polymérisation de PAH (avec ou sans azote) ou d'aliphatiques (dominés souvent par l'azote) semble similaire avec une forme quasi-sphérique. Le diamètre moyen observé sur différents analogues de laboratoire peut varier de 10 à 500 nm, dont les effets suivants ont été observés à de nombreuses reprises : la quantité photolysée de  $C_6H_6$  et  $CH_4$  gazeux, c'est-à-dire la présence d'hydrocarbures gazeux, favorise l'augmentation du volume des particules sphériques ainsi que leurs taux de production.

L'observation expérimentale de monomères analogues possédant des diamètres de l'ordre de la centaine de nanomètres est supérieure à ce qui est attendu pour les premiers monomères présents dans l'ionosphère de Titan (environ 1000 km). Il est suspecté que certains de ces analogues de laboratoire représentent des aérosols ayant déjà subi une certaine croissance après leur formation au sein des simulations expérimentales. En effet, il a été montré que des monomères solides pluri-centi-nanométriques peuvent être constitués d'un amas/agrégat de fragments solides plus petits possédant une dimension d'une dizaine de nanomètres ou moins, et ainsi représenter un aérosol ayant subi une évolution morphologique par rapport aux propriétés d'origine des aérosols/particules primaires (Hadamcik et al., 2009 ; Sciamma O'Brien et al., 2017).

En effet, dès l'ionosphère/thermosphère, le modèle numérique de Lavvas et al. (2011) prédise qu'après la formation des monomères solides primaires, ceux-ci peuvent également débiter des processus de croissance, qui vont continuer au sein des plus basses couches atmosphériques. Lavvas et al. (2011) considèrent qu'au cours de l'évolution des aérosols, des mécanismes liés à des processus chimiques et microphysiques interviennent, et vont initier une

croissance morphologique différente. En fonction de l'environnement de croissance des solides considéré, l'implication d'un processus chimique peut devenir prédominant par rapport à un processus microphysique et inversement.

Dans le chapitre 1, nous avons observé une évolution temporelle morphologique et chimique au cours de la croissance d'aérosols analogues de Titan, se réalisant à l'aide d'une condition expérimentale fixée à l'expérience à plasma PAMPRE. D'après nos observations expérimentales, au cours du temps, différents mécanismes de croissance des solides ont pu se succéder, et être contrôlés par des processus chimiques ou microphysiques, apportant chacun des modifications différentes aux propriétés physico-chimiques des monomères solides.

Dans la suite, nous allons comparer les mécanismes de croissance observés expérimentalement dans le chapitre 1 sur des aérosols analogues de Titan, aux mécanismes décrits par le modèle de Lavvas et al. (2011) pour les aérosols atmosphériques de Titan.

Pour décrire les étapes de formation et de croissance physique des aérosols de Titan, Lavvas et al. (2011) ont séquencé cette évolution selon trois régions atmosphériques : la haute atmosphère comprise entre des altitudes de 1000 à 650 km (ionosphère, thermosphère), la mésosphère entre 650 et 500 km, et la basse atmosphère comprise en dessous de 500 km (stratosphère, troposphère). Au cours de nos expériences, nous pouvons également séquencer la croissance des analogues en fonction cette fois-ci de trois grandes périodes temporelles : de 20 à 50s, de 50 à 145s, et après 145s, où les mécanismes se produisant selon chaque période temporelle possèdent certaines ressemblances par rapport à ceux considérés se réaliser dans chaque région atmosphérique par Lavvas et al. (2011).

Nous prenons le temps comme paramètre expérimental comparatif pour sectionner la croissance des aérosols, car une influence temporelle est observée au sein des simulations numériques et expérimentales. En effet, que ce soit au sein d'une région atmosphérique précise ou soit au sein d'un environnement expérimental établi au cours d'une période temporelle précise, le temps de résidence des aérosols/monomères caractérise également celui de leur croissance, en limitant son développement d'une part, et en imposant indirectement les réactions contrôlant la croissance des aérosols en fonction de l'environnement où ils séjournent.

Dans la première région atmosphérique de Titan (numérique) ou la première période temporelle (expérimentale), les environnements possèdent les similitudes suivantes : la densité de produits gazeux est supérieure à celle de monomères/aérosols solides ; une présence abondante est attendue de radicaux provenant de la photolyse de produits neutres tels que  $C_2H_2$  et  $HCN$ , ainsi que de radicaux et fragments provenant de la dissociation du  $CH_4$  et  $N_2$ . De plus, nous notons que lorsque la densité (taux de production) de monomères solides est maximale au sein des deux simulations (numérique et expérimentale), celles des précurseurs gazeux considérés pour chaque scénario atteint également des abondances élevées en parallèle.

Le scénario du modèle de Lavvas et al. (2011) prédit pour la première région atmosphérique, qu'à environ 1000 km d'altitude une polymérisation du benzène gazeux avec des radicaux ( $C_2H$ ,  $CN$ ,  $HCCN$ ) produit des polymères aromatiques polycycliques (PAH, PAC contenant de l'azote). Ils considèrent qu'une faible proportion de ces aromatiques génère les premiers monomères solides, du fait de la petite taille des molécules aromatiques leur procurant une faible section efficace de collision et une faible efficacité de collage d'après Raj et al. (2009). Ces monomères solides primaires sont considérés de forme sphérique avec un diamètre de l'ordre du nanomètre.

À la suite de l'apparition des premiers monomères, Lavvas et al. (2011) ont déterminé qu'au sein de la région comprise après 1000 km et jusqu'à 650 km d'altitudes, la vitesse de sédimentation des solides est à peu près constante et la plus élevée obtenue sur toute la colonne atmosphérique où ils ont calculé celle-ci (jusqu'à 300 km). Cette sédimentation plus rapide va imposer une plus courte durée de séjour aux monomères solides en hautes altitudes, par rapport

aux temps de résidence calculés pour ceux-ci dans les régions plus basses mésosphérique et stratosphérique.

Cependant jusqu'à 650 km d'altitude, une croissance initiée par des processus chimiques peut débiter sur les monomères primaires. Celle-ci initie une complexification carbonée de la composition chimique des solides, se réalisant par une augmentation du nombre moyen d'atomes de carbone C au sein des constituants aromatiques polycycliques, atteignant environ 40 atomes à une altitude de 520 km d'après Lavvas et al. (2011). Au cours de ce mécanisme chimique de croissance, Lavvas et al. (2011) considèrent que les monomères conservent une forme sphérique, qui est caractérisée par le facteur appelé dimension fractale (équivalent à 3 pour une sphère). En effet, en parallèle à ces mêmes altitudes, il a été détecté une densité abondante de composés aromatiques contenant de l'azote, dont la présence est suspectée par Lavvas et al. (2011) d'influencer la préservation de la sphéricité des monomères présents. Cette croissance chimique induit une augmentation lente du diamètre moyen des monomères, restant inférieur à la dizaine de nanomètres à environ 650 km.

Lavvas et al. (2011) supposent que seul le phénomène de coagulation de monomères solides affecte la forme et la taille de ceux-ci, c'est-à-dire lorsque la croissance devient contrôlée par des processus microphysiques. Ils anticipent pour cela que des structures morphologiques en forme d'agrégat constituées de plusieurs monomères primaires coagulant peuvent commencer à se former, au fur et à mesure que les monomères quittent la région d'altitudes où est réalisée leurs productions (environ 1000 km). La formation d'agrégats va induire : une diminution de la dimension fractale des aérosols (les valeurs s'approchent de 2), c'est-à-dire que leur forme se différencie d'une sphère ; une augmentation de la surface moyenne représentée par les solides. Ces structures morphologiques augmentant la surface des aérosols, vont permettre également d'augmenter la probabilité (taux) que les aérosols interagissent/collisionnent, en favorisant par exemple la coagulation entre eux.

Au cours de la première période temporelle (20 à 50s) de nos simulations expérimentales, la formation des premiers monomères solides (jusqu'à 20s) se réalise par une nucléation faisant participer plusieurs copolymères tels que des neutres comme  $C_2H_2$ , HCN,  $HC_3N$ ,  $C_2H_6$ , ou des radicaux provenant de la photolyse de ces produits gazeux tels que CN et  $C_2H$ . Ces premiers monomères analogues sont constitués chimiquement de composés  $C_xH_yN_z$  possédant majoritairement 3 ou 4 atomes d'azote avec une structure aliphatique, et dont la morphologie possède une forme quasi-sphérique avec un diamètre de l'ordre de la centaine de nanomètres.

Jusqu'à 50s, nous observons une complexification azotée de la composition chimique des monomères, avec une présence devenant dominante de composés contenant 1 atome d'azote supplémentaire (5 ou 6). Au cours de cette première croissance chimique observée, les monomères analogues conservent une morphologie sphérique, avec une augmentation du diamètre moyen doublant d'un facteur 2 mais restant inférieur à une gamme de 400 - 500 nm. Nous notons que la formation de monomères pluri-centi-nanométriques peut être due à l'agrégation d'un grand nombre de fragments/monomères solides possédant une taille inférieure (dizaine de nanomètres) et pouvant s'orienter en une structure radiale, comme observé dans des études expérimentales antérieures (Hadamcik et al., 2009 ; Sciamma O'-Brien et al., 2017).

Au cours de cette première phase de croissance des aérosols analogues, nous observons en corrélation avec Lavvas et al. (2011), que les processus dominants sont chimiques. Cependant, nous observons expérimentalement que ces premiers processus chimiques de croissance ont l'air d'être régulés par la réactivité de l'azote avec des constituants solides ramifiés (aliphatiques), alors que Lavvas et al. (2011) montrent que ces processus sont régulés par la chimie du carbone avec des composés solides aromatiques. Dans les deux cas de simulation, une morphologie sphérique est conservée lorsque la croissance est contrôlée par ces processus chimiques, cependant une augmentation en volume (diamètre sphère) plus importante est observée dans la simulation expérimentale.

Après cette première région de hautes altitudes sur Titan, les aérosols vont ensuite parcourir la couche atmosphérique inférieure qui est la mésosphère. Celle-ci est considérée par Lavvas et al. (2011) comme une seconde région d'altitudes, où une transition s'opère dans les mécanismes de croissance prédominant entre 650 et 500 km, semblable à ce que nous observons au cours de la seconde période temporelle pour la croissance de nos aérosols analogues expérimentaux.

Tout d'abord, dans les deux cas de simulations (numérique et expérimentale) pour cette seconde région ou période temporelle, l'environnement commence à devenir dominé par la présence des monomères solides, que ce soit par une augmentation du nombre de monomères produits au sein des expériences, ou soit par une accumulation d'aérosols atmosphériques par diminution de leurs vitesses de sédimentation dans la mésosphère de Titan (Lavvas et al., 2009 ; 2011). Concernant la croissance morphologique des aérosols/monomères solides, celle-ci présente dans les deux cas d'étude que les monomères sphériques évolués y subissent une croissance devenant contrôlée plutôt par des processus microphysiques, où un changement de structures morphologiques dominantes est observé avec la formation d'agrégats constitués de plusieurs monomères.

En calculant une vitesse de sédimentation qui peut diminuer jusqu'à deux ordres de grandeur dans cette plage étroite d'altitudes (entre 650 - 500 km), Lavvas et al. (2011) ont montré que les monomères solides vont ainsi y résider une durée temporelle plus longue et s'y accumuler, provoquant une augmentation de leur densité (nombre de monomères). Lavvas et al. (2011) suggèrent que ces conditions vont encore plus favoriser le processus de coagulation des aérosols entre eux, et entraîner une croissance rapide de la surface des monomères par une augmentation du taux de coagulation produisant des agrégats. De plus, ils suspectent également que la présence abondante de composés aromatiques à environ 650 km peut participer à optimiser la coagulation des monomères.

Jusqu'à 500 km, Lavvas et al. (2011) montrent que le nombre de monomères au sein d'un agrégat peut atteindre une centaine, induisant une diminution du nombre de monomères sphériques présents en parallèle (densité). En simultanément, les composés aromatiques vont se déposer à la surface des agrégats de plus en plus volumineux, provoquant une diminution de leur densité. Ainsi ces effets vont se répercuter sur le taux de coagulation qui diminue également.

En parallèle, Lavvas et al. (2011) montrent qu'un autre processus de croissance peut se mettre en place. En effet, ils présentent qu'au sein des agrégats, les monomères subissent une augmentation de leur propre diamètre induite par une croissance de surface des solides supplémentaire. Lavvas et al. (2011) prennent en compte que l'agrégation microphysique de monomères s'accompagne d'une croissance chimique de surface, se réalisant par réaction directe avec les radicaux gazeux.

En effet, au sein de la mésosphère de Titan, Lavvas et al. (2008.a) ont montré que l'abondance des radicaux gazeux diminue, voire devient négligeable à une altitude d'environ 500 km, notamment les radicaux provenant de la photolyse de polymères produits par des réactions impliquant  $C_2H_2$  ou HCN ( $C_4H$ ,  $C_2H$ , CN,  $C_3N$ ,  $C_2N$ ). Une exception est observée pour le radical HCCN dont l'abondance devient négligeable à des altitudes inférieures comprises dans la stratosphère (Lavvas et al., 2008.a). Dans cette même région atmosphérique, Lavvas et al. (2011) ont calculé que le taux de réaction à la surface solide des aérosols avec des radicaux augmente, pouvant induire la consommation observée de radicaux par Lavvas et al. (2008.a).

De plus, Lavvas et al. (2011) prédisent que l'augmentation du taux de réaction se réalisant en parallèle de la diminution du taux de coagulation, peut permettre de marquer une autre transition dans les mécanismes prédominants la croissance des aérosols de Titan, en dessous d'une altitude d'environ 500 km.

Au sein de notre simulation expérimentale, particulièrement au cours de la seconde période temporelle comprise entre 50 et 145s, l'apparition d'agrégats de monomères analogues



évolués est observée, dont la structure ne représente plus une sphère. Nous constatons que ces structures microphysiques contiennent un nombre de monomères limité à moins d'une dizaine, par rapport à des agrégats observés plus tardivement au cours des expériences (après 145s). Concernant la gamme de diamètres mesurés sur des monomères compris dans des agrégats ou non, nous observons que celle-ci augmente lentement, avec un diamètre moyen stagnant aux alentours de 400 - 500 nm.

En parallèle, les monomères analogues présentent une évolution chimique, où des constituants plus lourds avec une structure aromatique se forment et remplacent les constituants aliphatiques initiaux. Jusqu'à 145s, l'incorporation d'azote continue au sein des aérosols solides, en formant des composés comprenant majoritairement 6 ou plus atomes d'azote. Nous suspectons que la participation de la chimie ionique est à l'initiative de cette incorporation efficace d'azote, voir même influence le changement de structure en aromatique des composés solides. En effet, d'après les observations cinétiques de la phase gazeuse, au cours de cette seconde période temporelle, la production d'espèces ioniques est favorisée ainsi que la composition chimique gazeuse devient dominée par la présence de produits plutôt azotés tels que HCN.

Comme montré par Bakes et al. (2002) et Imanaka et al. (2004), la formation de constituants solides aromatiques peut affecter l'état de charge des aérosols analogues, et ainsi fortement influencer le processus de coagulation de monomères en contrôlant leur distribution en taille. D'après nos observations expérimentales réalisées entre 50 et 145s, les monomères solides ayant subi une évolution chimique (présence de composés aromatiques azotés) sont ceux coagulant pour former des agrégats. Nous observons qu'au cours de cette seconde période temporelle, le processus de coagulation se réalise jusqu'à ce que les monomères coagulent ensemble pour reformer un unique monomère lisse de nouveau sphérique avec un diamètre plus important mais dont l'augmentation reste lente (centaines de nanomètres).

Nous suspectons également qu'une chimie de surface (chimie hétérogène) par interactions avec différentes espèces gazeuses débute en parallèle, influençant peut être la coagulation, et favorisant peut être également la croissance de surface observée sur nos monomères analogues produits après 145s dans nos expériences.

En revenant au contexte de Titan, Lavvas et al. (2011) considèrent qu'en dessous de 500 km d'altitude, une autre transition est marquée dans la croissance morphologique des aérosols. Dans la région la plus enrichie en aérosols solides observée sur Titan (stratosphère), Lavvas et al. (2011) prédisent que la diminution supplémentaire de la vitesse de sédimentation des aérosols entraîne une augmentation du temps de résidence de ceux-ci dans la stratosphère par rapport à celui dans la mésosphère, ainsi qu'une augmentation locale (en dessous de 500 km) de la densité du nombre de monomères présents.

Cette abondance élevée de solides s'accompagne également d'une augmentation du taux de coagulation, amenant à augmenter la surface représentée par les aérosols agrégés. D'après Lavvas et al. (2011), l'augmentation de la surface des solides favorise la chimie à la surface, qui devient dominante avec des taux de réactions augmentant en simultané avec la surface. Au cours de ce processus chimique de surface, une croissance en volume (diamètre) des monomères agrégés est induite, mais également Lavvas et al. (2011) montrent que cette chimie de surface peut influencer la forme des agrégats. En effet, ils suspectent que les nombreuses réactions directes qui se réalisent à la surface des solides avec des radicaux gazeux dans leur modèle, peuvent entraîner une coagulation des monomères à reformer de nouveau une sphère pouvant atteindre des volumes de l'ordre du micrométrique (effet de lissage de la surface).

Ces réactions chimiques de surface (également appelées réactions hétérogènes) peuvent être définies simplement comme l'efficacité de collage d'un composant gazeux sur une surface solide, et être caractérisées par un coefficient décrivant la probabilité de cette interaction pour une espèce gazeuse et une surface solide précises. Pour ce processus chimique de croissance,

Lavvas et al. (2011) prennent en compte particulièrement la participation du radical HCCN, en attribuant la valeur maximale possible au coefficient de collage (égal à 1). En effet, des expériences en laboratoire ont montré que le HCCN peut être à l'initiative de la croissance de surface observée sur des aérosols analogues de Titan (Imanaka et Smith, 2010), ainsi qu'une abondance élevée entre 300 et 400 km d'altitudes (stratosphère) a été détectée de HCCN par la mission spatiale Cassini.

Au sein de nos expériences, jusqu'à une durée inconnue (supérieure à 145s), nous avons observé la formation de monomères sphériques avec des diamètres pluri-micrométriques, allant de quelques  $\mu\text{m}$  à environ 15  $\mu\text{m}$ . Nous avons également constaté la formation de nouvelles structures d'agrégats comprenant plus d'une dizaine de monomères sphériques, mais dont le diamètre moyen est d'environ 2  $\mu\text{m}$ . Des monomères compris dans un agrégat présentent également des mécanismes de croissance par coagulation. Ces monomères analogues les plus évolués de nos expériences présentent une composition chimique, où les composés aromatiques comprennent une incorporation d'azote supplémentaire, par rapport aux analogues produits jusqu'à une durée de 145s.

Ces observations morphologiques expérimentales corrélient avec la participation d'une chimie hétérogène à la surface des analogues de Titan, comme décrit par Lavvas et al. (2011). Nous avons estimé des valeurs de coefficients de collage pour certains produits gazeux neutres. En effet, au cours de nos expériences, la cinétique observée pour certains gaz neutres présente une pente pouvant être qualifiée comme une consommation nette (perte). À différentes durées de l'expérience, le nombre calculé de monomères présents et les dimensions mesurées des monomères ont permis de déterminer la surface totale représentée par les solides présents, et ainsi être mis en relation avec le taux de perte des gaz pour déterminer un coefficient de collage. Dans le chapitre 1, nous présentons les valeurs calculées du coefficient de collage considérées comme une limite supérieure, oscillant entre  $10^{-4}$  -  $10^{-5}$  pour les gaz neutres considérés tels que  $\text{C}_2\text{H}_2$  et HCN, et la surface solide de nos aérosols analogues de Titan.

Ainsi, si ces processus chimiques hétérogènes prennent un contrôle prédominant dans la croissance des aérosols, un nouveau rôle peut être attribué aux solides, en tant que puits potentiels de gaz au sein de la stratosphère de Titan, et au sein de l'environnement expérimental de notre étude.

Entre des altitudes comprises de la mésosphère à la troposphère (700 - 1000 km), les observations CIRS/Cassini sondant les différentes latitudes polaires (hémisphères nord et sud), ont permis de calculer les rapports de mélange (en volume) de nombreux produits gazeux notamment  $\text{C}_2\text{H}_2$ , HCN,  $\text{HC}_3\text{N}$  et  $\text{C}_2\text{H}_6$ . D'après Mathé et al. (2020), ces rapports de mélange varient en fonction de l'altitude, où particulièrement les profils calculés pour le  $\text{C}_2\text{H}_2$  et HCN présentent des variations avec une allure similaire au niveau de la zone polaire située dans l'hémisphère nord, là où notamment une présence encore plus abondante d'aérosols est attendue dû à des phénomènes convectifs de la circulation atmosphérique (Rannou et al., 2010).

Au cours de nos expériences, l'allure de la pente ainsi que la valeur des coefficients cinétiques expérimentaux caractérisant la perte des produits gazeux sont également similaires pour le  $\text{C}_2\text{H}_2$  et HCN par exemple. En prenant en compte une perte liée à une consommation réalisée par des interactions avec les aérosols solides analogues, les coefficients de collage déterminées pour ces deux produits gazeux neutres sont similaires, et peuvent prendre part à la perte observée sur la cinétique des gaz au sein des expériences.

Au sein de la stratosphère de Titan, la mission spatiale Voyager-Pioneer suspectait également que les aérosols/monomères présents sont non-sphériques avec une distribution en taille estimée entre 200 - 500 nm (Rages, Pollack et Smith, 1983). Au cours de la traversée atmosphérique de la sonde Huygens, les observations témoignent également d'un changement morphologique se réalisant en dessous d'une altitude de 500 km, avec la formation d'agrégats

constitués de monomères sphériques, dont le nombre de monomères présents au sein d'un agrégat et le diamètre moyen d'un monomère ont été estimés à environ 3000 et 100 nm respectivement (Tomasko et al., 2005 ; 2008 ; 2009).

Au cours de nos expériences, la morphologie observée au cours des différentes étapes de formation et de croissance des aérosols analogues de Titan atteint une gamme de diamètre supérieure à ce qui est attendue pour les aérosols atmosphériques de Titan. Ces structures microphysiques plus volumineuses peuvent témoigner d'une implication encore plus importante du processus microphysique de croissance par coagulation/agrégation de monomères solides, au sein des expériences par rapport à l'atmosphère de Titan.

Les processus de croissance peuvent être favorisés par d'autres paramètres expérimentaux fixés, dont les valeurs concordant dans l'atmosphère de Titan sont différentes. En effet, le taux de collision/coagulation entre monomères solides (processus microphysique de croissance) et les interactions gaz-solide (processus chimique de croissance) peuvent être favorisés par : le volume du plasma confinant les monomères solides en croissance qui est nettement inférieur aux réservoirs atmosphériques de Titan ; la pression expérimentale d'environ 1 mbar est bien supérieure à celles mesurées entre la thermosphère et la basse stratosphère de Titan qui varient de  $10^{-5}$  à  $10^{-2}$  mbar ; la température de 300 K approximée au sein de nos expériences est bien plus élevée que celles régnantes dans l'atmosphère de Titan (< 200 K).

De plus, au cours de nos expériences, ces deux grandeurs (pression et température) ainsi que la source d'énergie sont stables au cours du temps, c'est-à-dire le long de la croissance de nos aérosols analogues, ce qui n'est pas le cas pour les aérosols de Titan où celles-ci varient en fonction de la couche atmosphérique où ils sont situés.

La pression de nos expériences est plus représentative de celle observée dans la haute troposphère (en dessous de 300 km d'altitudes), où nous avons observé la possibilité de former des structures microphysiques très imposantes (micrométrique) dans ces conditions de pression, corrélant avec les observations spatiales qui prédisent la présence de structures d'agrégats plus volumineuses en dessous de 30 km, par rapport à ceux présents dans la stratosphère (Tomasko et al., 2005).

Il a également été mis en évidence que la taille des monomères possède une certaine influence dans l'ajustement de nombreuses contraintes optiques existantes (Rannou et al., 2003). En effet, une des propriétés physiques des aérosols solides importante à connaître pour contraindre leurs influences dans les processus climatiques, sont les propriétés optiques, qui sont dépendantes des propriétés chimiques et morphologiques des aérosols.

Dans le chapitre 2, nous nous sommes intéressés aux propriétés optiques des aérosols de Titan. Dans la gamme de l'infrarouge moyen allant de 2 à 12,5  $\mu\text{m}$ , nous avons réalisé des mesures de réflectance à la surface de solides analogues de Titan produits par l'expérience à plasma PAMPRE, et conditionnés sous deux formes différentes : des films organiques déposés sur des substrats (communément utilisés pour ce type de mesure) et des poudres en volume compressées sous forme de pastilles. À partir de ces mesures, nous avons déterminé le coefficient d'extinction  $k$  et l'indice de réfraction  $n$ , en observant particulièrement si la morphologie de l'échantillon analogue a une influence sur les valeurs déterminées pour  $n$  et  $k$ .

En comparant nos valeurs calculées de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  à celles déterminées par d'autres études expérimentales, celles-ci présentent de grandes similitudes avec une signature spectrale globale similaire et dominée par les composés azotés dans le MIR. Malgré que la mesure optique soit réalisée sur un échantillon avec une forme différente, les signatures spectrales restent similaires également dans le MIR. J'ai ainsi montré qu'il y avait peu d'effet de l'aspect film vs poudre sur les propriétés optiques d'un matériau synthétisé avec PAMPRE et simulant la composition chimique d'aérosols de Titan. En revanche, j'ai confirmé expérimentalement le fort effet de la porosité sur les propriétés optiques du matériau,

d'après des observations réalisées sur des pastilles compressées comprenant différentes proportions d'air et d'aérosols analogues de Titan.

De plus, les analogues de Titan produits pour l'étude expérimentale optique présentée dans le chapitre 2 présentent une composition chimique très azotée avec la présence de composés aliphatiques et aromatiques, qui est différente de celles observées sur d'autres analogues de Titan produits dans les chapitres 1 et 3. En effet, les aérosols analogues considérés primaires dans le chapitre 1 montrent une composition chimique azotée mais largement dominée par des constituants aliphatiques. Dans le chapitre 3, les aérosols analogues produits à l'aide d'une irradiation EUV présentent une composition chimique très carbonée et largement dominée par des constituants aromatiques.

Cette différence de composition chimique pourrait impacter les valeurs de  $n$  et  $k$ , ainsi que l'allure des spectres dans la gamme spectrale de l'infrarouge moyen, où selon l'analogue de Titan considéré certaines bandes d'absorptions peuvent être disparaître ou se dissocier, notamment les bandes d'absorption positionnées à des longueurs d'onde centrales d'environ 7 et 6  $\mu\text{m}$ , correspondant à la présence de composés aromatiques, hétéroaromatiques, aliphatiques saturés, difficile à dissocier sur les spectres.

Un autre effet lié à la morphologie observée sur des aérosols analogues de Titan du chapitre 1 pourrait également impacter les propriétés optiques, qui est la formation de structures d'agrégats micrométriques.

Pour finir, le quatrième chapitre se consacre à la description de ma contribution au développement d'un nouvel instrument pour collecter des aérosols naturels dans la stratosphère terrestre, en conditions de basse température et de basse pression. J'ai eu la chance en fin de thèse de voir le projet aboutir et l'instrument effectuer son premier vol d'essais. Les résultats du vol n'ont malheureusement pas encore été probant et des difficultés de point de chauffe de la pompe en milieu de très faible pression sont encore à résoudre. Cependant ma participation scientifique à ce nouveau projet s'est faite dès le tout début du projet et j'ai ainsi participé à la rédaction de deux rapport d'avancement du projet auprès du CNES (2021, 2022).

## RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- Ågren, K., Wahlund, J.-E., Garnier, P., Modolo, R., Cui, J., Galand, M., Müller-Wodarg, I., 2009. On the ionospheric structure of Titan. *J. Geophys. Res.* 114, A05307. <https://doi.org/10.1016/j.jps.2009.04.012>
- Alcouffe, G., M. Cavarroc, G. Cernogora, F. Ouni, A. Jolly, L. Boufendi, et C. Szopa. « Capacitively Coupled Plasma Used to Simulate Titan's Atmospheric Chemistry ». *Plasma Sources Science and Technology* 19, n° 1 (1 janvier 2010): 015008. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/19/1/015008>.
- Alcouffe, G., M. Cavarroc, G. Cernogora, C. Szopa, F. Ouni, J. J. Correia, L. Boufendi, José Tito Mendonça, David P. Resendes, et Padma K. Shukla. « Study of a CCP RF Dusty Plasma for the Production of Titan's Aerosols Analogues. » In *AIP Conference Proceedings*, 1041:167-68. Ponta Degada, Azores (Portugal): AIP, 2008. <https://doi.org/10.1063/1.2996810>.
- Allen, M., Yung, Y.L., Pinto, J.P., 1980. Titan - Aerosol photochemistry and variations related to the sunspot cycle. *ApJ* 242, L125. <https://doi.org/10.1086/183416>
- Alves, L. L., L. Marques, C. D. Pintassilgo, G. Wattiaux, Et Es-sebbar, J. Berndt, E. Kovacević, N. Carrasco, L. Boufendi, et G. Cernogora. « Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharges in Nitrogen at Low Pressures ». *Plasma Sources Science and Technology* 21, n° 4 (1 août 2012): 045008. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/21/4/045008>.
- Atkinson, R., et al. "IUPAC Subcommittee for gas kinetic data evaluation." *Evaluated kinetic data*: <http://www.iupac-kinetic.ch.cam.ac.uk> (2007).
- Azzam, R. M. A. « Polarization Orthogonalization Properties of Optical Systems ». *Applied Physics* 13, n° 3 (juillet 1977): 281-85. <https://doi.org/10.1007/BF00882893>.
- Azzam, R. M. A. and N. M. Bashara, *Ellipsometry and Polarized Light*. North Holland, Amsterdam, 1987 (ISBN 0-444-87016-4). xvii + 539 pp. Price Dfl. 75.00.
- Baines, Kevin H., Pierre Drossart, Miguel A. Lopez-Valverde, Sushil K. Atreya, Christophe Sotin, Thomas W. Momary, Robert H. Brown, Bonnie J. Buratti, Roger N. Clark, et Philip D. Nicholson. « On the Discovery of CO Nighttime Emissions on Titan by Cassini/VIMS: Derived Stratospheric Abundances and Geological Implications ». *Planetary and Space Science* 54, n° 15 (décembre 2006): 1552-62. <https://doi.org/10.1016/j.jps.2006.06.020>.
- Bakes, E. L. O., Sebastien Lebonnois, Charles W. Bauschlicher, et Christopher P. McKay. « The Role of Submicrometer Aerosols and Macromolecules in H<sub>2</sub> Formation in the Titan Haze », s. d.
- Barrère, Caroline, Florian Maire, Carlos Afonso, et Pierre Giusti. « Atmospheric Solid Analysis Probe-Ion Mobility Mass Spectrometry of Polypropylene ». *Analytical Chemistry* 84, n° 21 (6 novembre 2012): 9349-54. <https://doi.org/10.1021/ac302109g>.
- Bauschlicher, Jr., Charles W., Ricca, A., 2000. Mechanisms for polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) growth. *Chemical Physics Letters* 326, 283-287. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(00\)00798-3](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(00)00798-3)
- Bellucci, A., B. Sicardy, P. Drossart, P. Rannou, P.D. Nicholson, M. Hedman, K.H. Baines, et B. Burrati. « Titan Solar Occultation Observed by Cassini/VIMS: Gas Absorption and Constraints on Aerosol Composition ». *Icarus* 201, n° 1 (mai 2009): 198-216. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.12.024>.
- Berry, R. Stephen, Stuart Alan Rice, et John Ross. *Physical Chemistry*. Second edition. Topics in Physical Chemistry. New York Oxford: Oxford University Press, 2000.
- Bézar, Bruno, Sandrine Vinatier, et Richard K. Achterberg. « Seasonal Radiative Modeling of Titan's Stratospheric Temperatures at Low Latitudes ». *Icarus* 302 (mars 2018): 437-50. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.11.034>.
- Bonnefoy, Léa E., Alexander G. Hayes, Paul O. Hayne, Michael J. Malaska, Alice Le Gall, Anezina Solomonidou, et Antoine Lucas. « Compositional and Spatial Variations in Titan Dune and Interdune Regions from Cassini VIMS and RADAR ». *Icarus* 270 (mai 2016): 222-37. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.09.014>.
- Bonnet, Jean-Yves, Roland Thissen, Maëliiss Frisari, Véronique Vuitton, Éric Quirico, François-Régis Orthous-Daunay, Odile Dutuit, et al. « Compositional and Structural Investigation of

- HCN Polymer through High Resolution Mass Spectrometry ». *International Journal of Mass Spectrometry* 354-355 (novembre 2013): 193-203. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2013.06.015>.
- Boufendi, L., J. Gaudin, S. Huet, G. Viera, et M. Dudemaine. « Detection of Particles of Less than 5 Nm in Diameter Formed in an Argon–Silane Capacitively Coupled Radio-Frequency Discharge ». *Applied Physics Letters* 79, n° 26 (24 décembre 2001): 4301-3. <https://doi.org/10.1063/1.1425431>.
- Bourgalais, Jérémy, Nathalie Carrasco, Ludovic Vettier, Antoine Comby, Dominique Descamps, Stéphane Petit, Valérie Blanchet, Jérôme Gaudin, Yann Mairesse, et Bernard Marty. « Aromatic Formation Promoted by Ion-Driven Radical Pathways in EUV Photochemical Experiments Simulating Titan's Atmospheric Chemistry ». *The Journal of Physical Chemistry A* 125, n° 15 (22 avril 2021): 3159-68. <https://doi.org/10.1021/acs.jpca.1c00324>.
- Brassé, Coralie, Olga Muñoz, Patrice Coll, et François Raulin. « Optical Constants of Titan Aerosols and Their Tholins Analogs: Experimental Results and Modeling/Observational Data ». *Planetary and Space Science* 109-110 (mai 2015): 159-74. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2015.02.012>.
- Broadfoot, A. L., B. R. Sandel, D. E. Shemansky, J. B. Holberg, G. R. Smith, D. F. Strobel, J. C. McConnell, et al. « Extreme Ultraviolet Observations from Voyager 1 Encounter with Saturn ». *Science* 212, n° 4491 (10 avril 1981): 206-11. <https://doi.org/10.1126/science.212.4491.206>.
- Brouet, Yann, NEVES, Luisa, SABOUROUX, Pierre, et al. Characterization of the permittivity of controlled porous water ice-dust mixtures to support the radar exploration of icy bodies. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2016, vol. 121, no 12, p. 2426-2443.
- Brownlee, Donald E. "Cosmic dust: Collection and research." *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 13.1 (1985): 147-173.
- Butterfield, M.T., Yu, T., Lin, M.C., 1993. Kinetics of CN reactions with allene, butadiene, propylene and acrylonitrile. *Chemical Physics* 169, 129–134. [https://doi.org/10.1016/0301-0104\(93\)80047-D](https://doi.org/10.1016/0301-0104(93)80047-D)
- Carrasco, N., Alcaraz, C., Dutuit, O., Plessis, S., Thissen, R., Vuitton, V., Yelle, R., Pernot, P., 2008. Sensitivity of a Titan ionospheric model to the ion-molecule reaction parameters. *Planetary and Space Science* 56, 1644–1657. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2008.04.007>
- Carrasco, N., J. Bourgalais, L. Vettier, P. Pernot, E. Giner, et R. Spezia. « A Missing Link in the Nitrogen-Rich Organic Chain on Titan ». *Astronomy & Astrophysics* 663 (juillet 2022): A165. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202141025>.
- Carrasco, N., I. Schmitz-Afonso, J-Y. Bonnet, E. Quirico, R. Thissen, Odile Dutuit, A. Bagag, et al. « Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited ». *The Journal of Physical Chemistry A* 113, n° 42 (22 octobre 2009): 11195-203. <https://doi.org/10.1021/jp904735q>.
- Carrasco, Nathalie, Thomas Gautier, Et-touhami Es-sebbar, Pascal Pernot, et Guy Cernogora. « Volatile Products Controlling Titan's Tholins Production ». *Icarus* 219, n° 1 (mai 2012): 230-40. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.02.034>.
- Carrasco, Nathalie, François Jomard, Jackie Vigneron, Arnaud Etcheberry, et Guy Cernogora. « Laboratory Analogues Simulating Titan's Atmospheric Aerosols: Compared Chemical Compositions of Grains and Thin Films ». *Planetary and Space Science* 128 (septembre 2016): 52-57. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.05.006>.
- Chastaing, D., James, P.L., Sims, I.R., Smith, I.W.M., 1998. Neutral-neutral reactions at the temperatures of interstellar clouds. Rate coefficients for reactions of C<sub>2</sub>H radicals with O<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> down to 15 K. *Faraday Discussions* 109, 165. <https://doi.org/10.1039/a800495a>
- Chatain, Audrey, Nathalie Carrasco, Ludovic Vettier, et Olivier Guaitella. « Interaction Dust–Plasma in Titan's Ionosphere: Feedbacks on the Gas Phase Composition ». *Icarus* 396 (mai 2023): 115502. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2023.115502>.
- Cho, Yunju, Young Hwan Kim, et Sunghwan Kim. « Planar Limit-Assisted Structural Interpretation of Saturates/Aromatics/Resins/Asphaltenes Fractionated Crude Oil Compounds Observed

- by Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance Mass Spectrometry ». *Analytical Chemistry* 83, n° 15 (1 août 2011): 6068-73. <https://doi.org/10.1021/ac2011685>.
- Clark, Roger N., John M. Curchin, Jason W. Barnes, Ralf Jaumann, Larry Soderblom, Dale P. Cruikshank, Robert H. Brown, et al. « Detection and Mapping of Hydrocarbon Deposits on Titan ». *Journal of Geophysical Research* 115, n° E10 (13 octobre 2010): E10005. <https://doi.org/10.1029/2009JE003369>.
- Clark, R.N., Curchin, J.M., Barnes, J.W., Jaumann, R., Soderblom, L., Cruikshank, D.P., Brown, R.H., Rodriguez, S., Lunine, J., Stephan, K., Hoefen, T.M., Le Mouélic, S., Sotin, C., Baines, K.H., Buratti, B.J., Nicholson, P.D., 2010. Detection and mapping of hydrocarbon deposits on Titan. *J. Geophys. Res.* 115, E10005. <https://doi.org/10.1029/2009JE003369>
- Clarke, David W., et James P. Ferris. « Titan Haze: Structure and Properties of Cyanoacetylene and Cyanoacetylene–Acetylene Photopolymers ». *Icarus* 127, n° 1 (mai 1997): 158-72. <https://doi.org/10.1006/icar.1996.5667>.
- Coates, A. J., F. J. Crary, G. R. Lewis, D. T. Young, J. H. Waite, et E. C. Sittler. « Discovery of Heavy Negative Ions in Titan's Ionosphere ». *Geophysical Research Letters* 34, n° 22 (28 novembre 2007): L22103. <https://doi.org/10.1029/2007GL030978>.
- Coll, P., R. Navarro-González, C. Szopa, O. Poch, S.I. Ramírez, D. Coscia, F. Raulin, M. Cabane, A. Buch, et G. Israël. « Can Laboratory Tholins Mimic the Chemistry Producing Titan's Aerosols? A Review in Light of ACP Experimental Results ». *Planetary and Space Science* 77 (mars 2013): 91-103. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2012.07.006>.
- Corte, Vincenzo Della, Franciscus J. M. Rietmeijer, Alessandra Rotundi, Marco Ferrari, et Pasquale Palumbo. « Meteoric CaO and Carbon Smoke Particles Collected in the Upper Stratosphere from an Unanticipated Source ». *Tellus B: Chemical and Physical Meteorology* 65, n° 1 (1 janvier 2013): 20174. <https://doi.org/10.3402/tellusb.v65i0.20174>.
- Courtin, Régis, et al. "UV spectroscopy of Titan's atmosphere, planetary organic chemistry and prebiological synthesis: II. Interpretation of new IUE observations in the 220–335 nm Range." *Icarus* 90.1 (1991): 43-56.
- Coustenis, A., B. Bezard, and D. Gautier. "Titan's atmosphere from Voyager infrared observations: I. The gas composition of Titan's equatorial region." *Icarus* 80.1 (1989): 54-76.
- Coustenis, A. « Titan's Atmosphere and Surface: Parallels and Differences with the Primitive Earth », s. d.
- Coustenis, A., D.E. Jennings, C.A. Nixon, R.K. Achterberg, P. Lavvas, S. Vinatier, N.A. Teanby, et al. « Titan Trace Gaseous Composition from CIRS at the End of the Cassini–Huygens Prime Mission ». *Icarus* 207, n° 1 (mai 2010): 461-76. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.11.027>.
- Coustenis, A., Jennings, D.E., Nixon, C.A., Achterberg, R.K., Lavvas, P., Vinatier, S., Teanby, N.A., Bjoraker, G.L., Carlson, R.C., Piani, L., Bampasidis, G., Flasar, F.M., Romani, P.N., 2010. Titan trace gaseous composition from CIRS at the end of the Cassini–Huygens prime mission. *Icarus* 207, 461–476. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.11.027>
- Cravens, T., Robertson, I., Waitejr, J., Yelle, R., Vuitton, V., Coates, A., Wahlund, J., Agren, K., Richard, M., Delahaye, V., 2009. Model-data comparisons for Titan's nightside ionosphere. *Icarus* 199, 174–188. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.09.005>
- Cravens, T.E., Robertson, I.P., Waite, J.H., Yelle, R.V., Kasprzak, W.T., Keller, C.N., Ledvina, S.A., Niemann, H.B., Luhmann, J.G., McNutt, R.L., Ip, W.-H., De La Haye, V., Mueller-Wodarg, I., Wahlund, J.-E., Anicich, V.G., Vuitton, V., 2006. Composition of Titan's ionosphere. *JGR* 33, L07105. <https://doi.org/10.1029/2005GL025575>
- Crespin, A., S. Lebonnois, S. Vinatier, B. Bézard, A. Coustenis, N.A. Teanby, R.K. Achterberg, P. Rannou, et F. Hourdin. « Diagnostics of Titan's Stratospheric Dynamics Using Cassini/ CIRS Data and the 2-Dimensional IPSL Circulation Model ». *Icarus* 197, n° 2 (octobre 2008): 556-71. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.05.010>.
- Crowley, J. N., M. Ammann, R. A. Cox, R. G. Hynes, M. E. Jenkin, A. Mellouki, M. J. Rossi, J. Troe, et T. J. Wallington. « Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Volume V – Heterogeneous Reactions on Solid Substrates ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 10, n° 18 (30 septembre 2010): 9059-9223. <https://doi.org/10.5194/acp-10-9059-2010>.



- Delahaye, V., Waitejr, J., Cravens, T., Robertson, I., Lebonnois, S., 2008. Coupled ion and neutral rotating model of Titan's upper atmosphere. *Icarus* 197, 110–136. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.03.022>
- Della Corte, Vincenzo, Pasquale Palumbo, Alessandra Rotundi, Simone De Angelis, Frans J. M. Rietmeijer, Ezio Bussoletti, Alessandra Ciucci, Marco Ferrari, Valentina Galluzzi, et Ernesto Zona. « In Situ Collection of Refractory Dust in the Upper Stratosphere: The DUSTER Facility ». *Space Science Reviews* 169, n° 1-4 (septembre 2012): 159-80. <https://doi.org/10.1007/s11214-012-9918-9>.
- Derenne, S., C. Coelho, C. Anquetil, C. Szopa, A.S. Rahman, P.F. McMillan, F. Corà, C.J. Pickard, E. Quirico, et C. Bonhomme. « New Insights into the Structure and Chemistry of Titan's Tholins via <sup>13</sup>C and <sup>15</sup>N Solid State Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy ». *Icarus* 221, n° 2 (novembre 2012): 844-53. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.03.003>.
- Dimitrov, V., Bar-Nun, A., 2002. Aging of Titan's Aerosols. *icarus* 156, 530–538. <https://doi.org/10.1006/icar.2001.6802>
- Dobrijevic, M., J.C. Loison, K.M. Hickson, et G. Gronoff. « 1D-Coupled Photochemical Model of Neutrals, Cations and Anions in the Atmosphere of Titan ». *Icarus* 268 (avril 2016): 313-39. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.12.045>.
- Dubois, David, Nathalie Carrasco, Marie Petrucciani, Ludovic Vettier, Sarah Tigrine, et Pascal Pernot. « In Situ Investigation of Neutrals Involved in the Formation of Titan Tholins ». *Icarus* 317 (janvier 2019): 182-96. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2018.07.006>.
- Ebert, Martin, Ralf Weigel, Konrad Kandler, Gebhard Günther, Sergej Molleker, Jens-Uwe Groöß, Bärbel Vogel, Stephan Weinbruch, et Stephan Borrmann. « Chemical Analysis of Refractory Stratospheric Aerosol Particles Collected within the Arctic Vortex and inside Polar Stratospheric Clouds ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 16, n° 13 (12 juillet 2016): 8405-21. <https://doi.org/10.5194/acp-16-8405-2016>.
- Engrand, C. « Meteorites and Cosmic Dust: Interstellar Heritage and Nebular Processes in the Early Solar System ». *EPJ Web of Conferences* 18 (2011): 05001. <https://doi.org/10.1051/epjconf/20111805001>.
- Fayolle, M., E. Quirico, B. Schmitt, L. Jovanovic, T. Gautier, N. Carrasco, W. Grundy, et al. « Testing Tholins as Analogues of the Dark Reddish Material Covering Pluto's Cthulhu Region ». *Icarus* 367 (octobre 2021): 114574. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2021.114574>.
- Fichthorn, Kristen A. « Principles of Adsorption and Reaction on Solid Surfaces. Richard I. Masel ». *Journal of Catalysis* 170, n° 1 (août 1997): 214-15. <https://doi.org/10.1006/jcat.1997.1791>.
- Finlayson-Pitts, Barbara J., et James N. Pitts. *Chemistry of the upper and lower atmosphere : theory, experiments, and applications*. 2000. Copyright © 2000 Elsevier Inc. All rights reserved, s. d.
- Fox, Jane L., Marina I. Galand, et Robert E. Johnson. « Energy Deposition in Planetary Atmospheres by Charged Particles and Solar Photons ». *Space Science Reviews* 139, n° 1-4 (août 2008): 3-62. <https://doi.org/10.1007/s11214-008-9403-7>.
- Fromm, Michael, Jerome Alfred, Karl Hoppel, John Hornstein, Richard Bevilacqua, Eric Shettle, René Servranckx, Zhanqing Li, et Brian Stocks. « Observations of Boreal Forest Fire Smoke in the Stratosphere by POAM III, SAGE II, and Lidar in 1998 ». *Geophysical Research Letters* 27, n° 9 (1 mai 2000): 1407-10. <https://doi.org/10.1029/1999GL011200>.
- Fujiwara, Hiroyuki. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*. 1<sup>re</sup> éd. Wiley, 2007. <https://doi.org/10.1002/9780470060193>.
- Fuller, Edward N., Keith Ensley, et J. Calvin Giddings. « Diffusion of Halogenated Hydrocarbons in Helium. The Effect of Structure on Collision Cross Sections ». *The Journal of Physical Chemistry* 73, n° 11 (novembre 1969): 3679-85. <https://doi.org/10.1021/j100845a020>.
- Fuller, Edward N, Paul D Schettler, et J Calvin Giddings. « NEW METHOD FOR PREDICTION OF BINARY GAS-PHASE DIFFUSION COEFFICIENTS », s. d.
- Gao, R. S., H. Telg, R. J. McLaughlin, S. J. Ciciora, L. A. Watts, M. S. Richardson, J. P. Schwarz, et al. « A Light-Weight, High-Sensitivity Particle Spectrometer for PM<sub>2.5</sub> Aerosol

- Measurements ». *Aerosol Science and Technology* 50, n° 1 (2 janvier 2016): 88-99. <https://doi.org/10.1080/02786826.2015.1131809>.
- Galand, M., Yelle, R.V., Coates, A.J., Backes, H., Wahlund, J. -E., 2006. Electron temperature of Titan's sunlit ionosphere. *Geophysical Research Letters* 33, 2006GL027488. <https://doi.org/10.1029/2006GL027488>
- Garcia-Caurel, E., A. Lizana, G. Ndong, B. Al-Bugami, C. Bernon, E. Al-Qahtani, F. Rengnez, et A. De Martino. « Mid-Infrared Mueller Ellipsometer with Pseudo-Achromatic Optical Elements ». *Applied Optics* 54, n° 10 (1 avril 2015): 2776. <https://doi.org/10.1364/AO.54.002776>.
- Garcia-Caurel, Enric, Antonello De Martino, Jean-Paul Gaston, et Li Yan. « Application of Spectroscopic Ellipsometry and Mueller Ellipsometry to Optical Characterization ». *Applied Spectroscopy* 67, n° 1 (janvier 2013): 1-21. <https://doi.org/10.1366/12-06883>.
- Gautier, Thomas, Nathalie Carrasco, Arnaud Buch, Cyril Szopa, Ella Sciamma-O'Brien, et Guy Cernogora. « Nitrile Gas Chemistry in Titan's Atmosphere ». *Icarus* 213, n° 2 (juin 2011): 625-35. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.04.005>.
- Gautier, Thomas, Nathalie Carrasco, Ahmed Mahjoub, Sandrine Vinatier, Alexandre Giuliani, Cyril Szopa, Carrie M. Anderson, Jean-Jacques Correia, Paul Dumas, et Guy Cernogora. « Mid- and Far-Infrared Absorption Spectroscopy of Titan's Aerosols Analogues ». *Icarus* 221, n° 1 (septembre 2012): 320-27. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.07.025>.
- Gautier, T., Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Touboul, D., Szopa, C., Buch, A., Pernot, P., 2014. Nitrogen incorporation in Titan's tholins inferred by high resolution orbitrap mass spectrometry and gas chromatography-mass spectrometry. *Earth and Planetary Science Letters* 404, 33-42. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2014.07.011>
- Gautier, Thomas, Joshua A. Sebree, Xiang Li, Veronica T. Pinnick, Andrej Grubisic, Mark J. Loeffler, Stephanie A. Getty, Melissa G. Trainer, et William B. Brinckerhoff. « Influence of Trace Aromatics on the Chemical Growth Mechanisms of Titan Aerosol Analogues ». *Planetary and Space Science* 140 (juin 2017): 27-34. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2017.03.012>.
- Gautier, Thomas, Joseph Serigano, Jérémy Bourgalais, Sarah M Hörst, et Melissa G Trainer. « Using a Monte-Carlo Approach », s. d.
- Gavilan, Lisseth, Laurent Broch, Nathalie Carrasco, Benjamin Fleury, et Ludovic Vettier. « Organic Aerosols in the Presence of CO<sub>2</sub> in the Early Earth and Exoplanets: UV-Vis Refractive Indices of Oxidized Tholins ». *The Astrophysical Journal* 848, n° 1 (3 octobre 2017): L5. <https://doi.org/10.3847/2041-8213/aa8cc4>.
- Hadamcik, E., J.-B. Renard, G. Alcouffe, G. Cernogora, A.C. Lévasseur-Regourd, et C. Szopa. « Laboratory Light-Scattering Measurements with Titan's Aerosols Analogues Produced by a Dusty Plasma ». *Planetary and Space Science* 57, n° 13 (novembre 2009): 1631-41. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2009.06.013>.
- Hanel, Rudolf A. « The Voyager Infrared Investigation of the Jovian and Saturnian Systems ». *Origins of Life* 12, n° 3 (septembre 1982): 241-241. <https://doi.org/10.1007/BF00926889>.
- Hanson, David R. « Surface-Specific Reactions on Liquids ». *The Journal of Physical Chemistry B* 101, n° 25 (1 juin 1997): 4998-5001. <https://doi.org/10.1021/jp970461f>.
- He, Chao, Sarah M. Hörst, Michael Radke, et Marcella Yant. « Optical Constants of a Titan Haze Analog from 0.4 to 3.5 Mm Determined Using Vacuum Spectroscopy ». *The Planetary Science Journal* 3, n° 1 (1 janvier 2022): 25. <https://doi.org/10.3847/PSJ/ac4793>.
- Hidayat, T., A. Marten, B. Bézard, D. Gautier, T. Owen, H.E. Matthews, et G. Paubert. « Millimeter and Submillimeter Heterodyne Observations of Titan: The Vertical Profile of Carbon Monoxide in Its Stratosphere ». *Icarus* 133, n° 1 (mai 1998): 109-33. <https://doi.org/10.1006/icar.1998.5908>.
- Horst, Sarah M., et Margaret A. Tolbert. « In Situ Measurements of the Size and Density of Titan Aerosol Analogues ». *The Astrophysical Journal* 770, n° 1 (24 mai 2013): L10. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/770/1/L10>.
- Hörst, Sarah M., Y. Heidi Yoon, Melissa S. Ugelow, Alex H. Parker, Rui Li, Joost A. De Gouw, et Margaret A. Tolbert. « Laboratory Investigations of Titan Haze Formation: In Situ

- Measurement of Gas and Particle Composition ». *Icarus* 301 (février 2018): 136-51. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.09.039>.
- Idel'cik, I. E., and M. Meury. *Memento des pertes de charge: coefficients de pertes de charge singulières et de pertes de charge par frottement*. Paris: Eyrolles, 1986.
- Imanaka, Hiroshi, Dale P. Cruikshank, Bishun N. Khare, et Christopher P. McKay. « Optical Constants of Titan Tholins at Mid-Infrared Wavelengths (2.5–25µm) and the Possible Chemical Nature of Titan's Haze Particles ». *Icarus* 218, n° 1 (mars 2012): 247-61. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.11.018>.
- Imanaka, Hiroshi, Bishun N. Khare, Jamie E. Elsila, Emma L.O. Bakes, Christopher P. McKay, Dale P. Cruikshank, Seiji Sugita, Takafumi Matsui, et Richard N. Zare. « Laboratory Experiments of Titan Tholin Formed in Cold Plasma at Various Pressures: Implications for Nitrogen-Containing Polycyclic Aromatic Compounds in Titan Haze ». *Icarus* 168, n° 2 (avril 2004): 344-66. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2003.12.014>.
- Imanaka, Hiroshi, et Mark A. Smith. « EUV Photochemical Production of Unsaturated Hydrocarbons: Implications to EUV Photochemistry in Titan and Jovian Planets ». *The Journal of Physical Chemistry A* 113, n° 42 (22 octobre 2009): 11187-94. <https://doi.org/10.1021/jp9041952>.
- Imanaka, Hiroshi, et Mark A. Smith « Formation of Nitrogenated Organic Aerosols in the Titan Upper Atmosphere ». *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, n° 28 (13 juillet 2010): 12423-28. <https://doi.org/10.1073/pnas.0913353107>.
- Imanaka, Hiroshi, et Mark A. Smith « Role of Photoionization in the Formation of Complex Organic Molecules in Titan's Upper Atmosphere ». *Geophysical Research Letters* 34, n° 2 (23 janvier 2007): L02204. <https://doi.org/10.1029/2006GL028317>.
- Israël, G., C. Szopa, F. Raulin, M. Cabane, H. B. Niemann, S. K. Atreya, S. J. Bauer, et al. « Complex Organic Matter in Titan's Atmospheric Aerosols from in Situ Pyrolysis and Analysis ». *Nature* 438, n° 7069 (décembre 2005): 796-99. <https://doi.org/10.1038/nature04349>.
- IUPAC Subcommittee for gas kinetic data evaluation, n.d.
- Jovanović, Lora, Thomas Gautier, Laurent Broch, Silvia Protopapa, Tanguy Bertrand, Pascal Rannou, Marie Fayolle, et al. « Optical Constants of Pluto Aerosol Analogues from UV to Near-IR ». *Icarus* 362 (juillet 2021): 114398. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2021.114398>.
- Khare, B. « Analysis of the Time-Dependent Chemical Evolution of Titan Haze Tholin ». *Icarus* 160, n° 1 (novembre 2002): 172-82. <https://doi.org/10.1006/icar.2002.6899>.
- Khare, B.N., C. Sagan, W.R. Thompson, E.T. Arakawa, F. Suits, T.A. Callcott, M.W. Williams, et al. « The Organic Aerosols of Titan ». *Advances in Space Research* 4, n° 12 (janvier 1984): 59-68. [https://doi.org/10.1016/0273-1177\(84\)90545-3](https://doi.org/10.1016/0273-1177(84)90545-3).
- Khare, B.N., Carl Sagan, E.T. Arakawa, F. Suits, T.A. Callcott, et M.W. Williams. « Optical Constants of Organic Tholins Produced in a Simulated Titanian Atmosphere: From Soft x-Ray to Microwave Frequencies ». *Icarus* 60, n° 1 (octobre 1984): 127-37. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(84\)90142-8](https://doi.org/10.1016/0019-1035(84)90142-8).
- Khaykin, Sergey, Bernard Legras, Silvia Bucci, Pasquale Sellitto, Lars Isaksen, Florent Tencé, Slimane Bekki, et al. « The 2019/20 Australian Wildfires Generated a Persistent Smoke-Charged Vortex Rising up to 35 Km Altitude ». *Communications Earth & Environment* 1, n° 1 (21 septembre 2020): 22. <https://doi.org/10.1038/s43247-020-00022-5>.
- Kloss, Corinna, Pasquale Sellitto, Bernard Legras, Jean-Paul Vernier, Fabrice Jégou, M. Venkat Ratnam, B. Suneel Kumar, B. Lakshmi Madhavan, et Gwenaël Berthet. « Impact of the 2018 Ambae Eruption on the Global Stratospheric Aerosol Layer and Climate ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 125, n° 14 (27 juillet 2020): e2020JD032410. <https://doi.org/10.1029/2020JD032410>.
- Knowland, K. E., C. A. Keller, P. A. Wales, K. Wargan, L. Coy, M. S. Johnson, J. Liu, et al. « NASA GEOS Composition Forecast Modeling System GEOS-CF v1.0: Stratospheric Composition ». *Journal of Advances in Modeling Earth Systems* 14, n° 6 (juin 2022): e2021MS002852. <https://doi.org/10.1029/2021MS002852>.
- Krasnopolsky, Vladimir A. « A Photochemical Model of Titan's Atmosphere and Ionosphere ». *Icarus* 201, n° 1 (mai 2009): 226-56. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2008.12.038>.

- Krasnopolsky, Vladimir A. « Chemical Composition of Titan's Atmosphere and Ionosphere: Observations and the Photochemical Model ». *Icarus* 236 (juillet 2014): 83-91. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.03.041>.
- Lara, L-M., E. Lellouch, and V. Shematovich. "Titan's atmospheric haze: the case for HCN incorporation." *Astronomy and Astrophysics* 341 (1999): 312-317.
- Lavvas, P., M. Galand, R.V. Yelle, A.N. Heays, B.R. Lewis, G.R. Lewis, et A.J. Coates. « Energy Deposition and Primary Chemical Products in Titan's Upper Atmosphere ». *Icarus* 213, n° 1 (mai 2011): 233-51. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.03.001>.
- Lavvas, P., M. Sander, M. Kraft, et H. Imanaka. « SURFACE CHEMISTRY AND PARTICLE SHAPE: PROCESSES FOR THE EVOLUTION OF AEROSOLS IN TITAN'S ATMOSPHERE ». *The Astrophysical Journal* 728, n° 2 (20 février 2011): 80. <https://doi.org/10.1088/0004-637X/728/2/80>.
- Lavvas, P., R.V. Yelle, et C.A. Griffith. « Titan's Vertical Aerosol Structure at the Huygens Landing Site: Constraints on Particle Size, Density, Charge, and Refractive Index ». *Icarus* 210, n° 2 (décembre 2010): 832-42. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.07.025>.
- Lavvas, Panayotis, Roger V. Yelle, et Véronique Vuitton. « The Detached Haze Layer in Titan's Mesosphere ». *Icarus* 201, n° 2 (juin 2009): 626-33. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.01.004>.
- Lavvas, P.P., A. Coustenis, et I.M. Vardavas. « Coupling Photochemistry with Haze Formation in Titan's Atmosphere, Part I: Model Description ». *Planetary and Space Science* 56, n° 1 (janvier 2008): 27-66. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2007.05.026>.
- Lavvas, P.P., A. Coustenis, et I.M. Vardavas. « Coupling Photochemistry with Haze Formation in Titan's Atmosphere, Part II: Results and Validation with Cassini/Huygens Data ». *Planetary and Space Science* 56, n° 1 (janvier 2008): 67-99. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2007.05.027>.
- Lebonnois, Sébastien, E.L.O. Bakes, et Christopher P. McKay. « Transition from Gaseous Compounds to Aerosols in Titan's Atmosphere ». *Icarus* 159, n° 2 (octobre 2002): 505-17. <https://doi.org/10.1006/icar.2002.6943>.
- Lebonnois, Sébastien, E.L.O. Bakes, et Christopher P. McKay. « Transition from Gaseous Compounds to Aerosols in Titan's Atmosphere ». *Icarus* 159, n° 2 (octobre 2002): 505-17. <https://doi.org/10.1006/icar.2002.6943>.
- Lethuillier, A., A. Le Gall, M. Hamelin, S. Caujolle-Bert, F. Schreiber, N. Carrasco, G. Cernogora, et al. « Electrical Properties of Tholins and Derived Constraints on the Huygens Landing Site Composition at the Surface of Titan ». *Journal of Geophysical Research: Planets* 123, n° 4 (avril 2018): 807-22. <https://doi.org/10.1002/2017JE005416>.
- Liang, Mao-Chang, Yuk L. Yung, et Donald E. Shemansky. « Photolytically Generated Aerosols in the Mesosphere and Thermosphere of Titan ». *The Astrophysical Journal* 661, n° 2 (1 juin 2007): L199-202. <https://doi.org/10.1086/518785>.
- Lindal, G.F., G.E. Wood, H.B. Hotz, D.N. Sweetnam, V.R. Eshleman, et G.L. Tyler. « The Atmosphere of Titan: An Analysis of the Voyager 1 Radio Occultation Measurements ». *Icarus* 53, n° 2 (février 1983): 348-63. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(83\)90155-0](https://doi.org/10.1016/0019-1035(83)90155-0).
- Mahjoub, A., N. Carrasco, P.-R. Dahoo, T. Gautier, C. Szopa, et G. Cernogora. « Influence of Methane Concentration on the Optical Indices of Titan's Aerosols Analogues ». *Icarus* 221, n° 2 (novembre 2012): 670-77. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.08.015>.
- Mahjoub, Ahmed, Martin Schwell, Nathalie Carrasco, Yves Benilan, Guy Cernogora, Cyril Szopa, et Marie-Claire Gazeau. « Characterization of Aromaticity in Analogues of Titan's Atmospheric Aerosols with Two-Step Laser Desorption Ionization Mass Spectrometry ». *Planetary and Space Science* 131 (octobre 2016): 1-13. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2016.05.003>.
- Maillard, Julien, Nathalie Carrasco, Isabelle Schmitz-Afonso, Thomas Gautier, et Carlos Afonso. « Comparison of Soluble and Insoluble Organic Matter in Analogues of Titan's Aerosols ». *Earth and Planetary Science Letters* 495 (août 2018): 185-91. <https://doi.org/10.1016/j.epsl.2018.05.014>.

- Marten, A. « New Millimeter Heterodyne Observations of Titan: Vertical Distributions of Nitriles HCN, HC<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, and the Isotopic Ratio <sup>15</sup>N/<sup>14</sup>N in Its Atmosphere ». *Icarus* 158, n° 2 (août 2002): 532-44. <https://doi.org/10.1006/icar.2002.6897>.
- Martinsson, Bengt G., Johan Friberg, Oscar S. Sandvik, Markus Hermann, Peter F. J. Van Velthoven, et Andreas Zahn. « Formation and Composition of the UTLS Aerosol ». *Npj Climate and Atmospheric Science* 2, n° 1 (6 novembre 2019): 40. <https://doi.org/10.1038/s41612-019-0097-1>.
- Mathé, Christophe, Sandrine Vinatier, Bruno Bézard, Sébastien Lebonnois, Nicolas Gorius, Donald E. Jennings, Andrei Mamoutkine, Ever Guandique, et Jan Vatant d'Ollone. « Seasonal Changes in the Middle Atmosphere of Titan from Cassini/CIRS Observations: Temperature and Trace Species Abundance Profiles from 2004 to 2017 ». *Icarus* 344 (juillet 2020): 113547. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2019.113547>.
- McCord, T.B., G.B. Hansen, B.J. Buratti, R.N. Clark, D.P. Cruikshank, E. D'Aversa, C.A. Griffith, et al. « Composition of Titan's Surface from Cassini VIMS ». *Planetary and Space Science* 54, n° 15 (décembre 2006): 1524-39. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.06.007>.
- McKay, Christopher P. « Elemental Composition, Solubility, and Optical Properties of Titan's Organic Haze ». *Planetary and Space Science* 44, n° 8 (août 1996): 741-47. [https://doi.org/10.1016/0032-0633\(96\)00009-8](https://doi.org/10.1016/0032-0633(96)00009-8).
- McKay, C.P, A Coustenis, R.E Samuelson, M.T Lemmon, R.D Lorenz, M Cabane, P Rannou, et P Drossart. « Physical Properties of the Organic Aerosols and Clouds on Titan ». *Planetary and Space Science* 49, n° 1 (janvier 2001): 79-99. [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(00\)00051-9](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(00)00051-9).
- Morisson, Marietta, Cyril Szopa, Nathalie Carrasco, Arnaud Buch, et Thomas Gautier. « Titan's Organic Aerosols: Molecular Composition and Structure of Laboratory Analogues Inferred from Pyrolysis Gas Chromatography Mass Spectrometry Analysis ». *Icarus* 277 (octobre 2016): 442-54. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2016.05.038>.
- Murphy, D. M., D. J. Cziczo, P. K. Hudson, et D. S. Thomson. « Carbonaceous Material in Aerosol Particles in the Lower Stratosphere and Tropopause Region ». *Journal of Geophysical Research* 112, n° D4 (20 février 2007): D04203. <https://doi.org/10.1029/2006JD007297>.
- Murphy, D. M., K. D. Froyd, J. P. Schwarz, et J. C. Wilson. « Observations of the Chemical Composition of Stratospheric Aerosol Particles ». *Quarterly Journal of the Royal Meteorological Society* 140, n° 681 (avril 2014): 1269-78. <https://doi.org/10.1002/qj.2213>.
- Niklasson, G. A., C. G. Granqvist, et O. Hunderi. « Effective Medium Models for the Optical Properties of Inhomogeneous Materials ». *Applied Optics* 20, n° 1 (1 janvier 1981): 26. <https://doi.org/10.1364/AO.20.000026>.
- Paillou, Philippe, Jonathan Lunine, Gilles Ruffié, Pierre Encrenaz, Stephen Wall, Ralph Lorenz, et Michael Janssen. « Microwave Dielectric Constant of Titan-Relevant Materials ». *Geophysical Research Letters* 35, n° 18 (24 septembre 2008): L18202. <https://doi.org/10.1029/2008GL035216>.
- Park, J., Burova, S., Rodgers, A.S., Lin, M.C., 1999. Experimental and Theoretical Studies of the C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> + C<sub>6</sub>H<sub>6</sub> Reaction. *J. Phys. Chem. A* 103, 9036–9041. <https://doi.org/10.1021/jp9920592>
- Pernot, Pascal, Nathalie Carrasco, Roland Thissen, et Isabelle Schmitz-Afonso. « Tholinomics— Chemical Analysis of Nitrogen-Rich Polymers ». *Analytical Chemistry* 82, n° 4 (15 février 2010): 1371-80. <https://doi.org/10.1021/ac902458q>.
- Perrin, Zoé, Nathalie Carrasco, Audrey Chatain, Lora Jovanovic, Ludovic Vettier, Nathalie Ruscassier, et Guy Cernogora. « An Atmospheric Origin for HCN-Derived Polymers on Titan ». *Processes* 9, n° 6 (29 mai 2021): 965. <https://doi.org/10.3390/pr9060965>.
- Plane, John M. C. « Cosmic Dust in the Earth's Atmosphere ». *Chemical Society Reviews* 41, n° 19 (2012): 6507. <https://doi.org/10.1039/c2cs35132c>.
- Pöschl, U, Y Rudich, et M Ammann. « Kinetic Model Framework for Aerosol and Cloud Surface Chemistry and Gas-Particle Interactions – Part 1: General Equations, Parameters, and Terminology ». *Atmos. Chem. Phys.*, 2007.

- Pöschl, Ulrich. « Atmospheric Aerosols: Composition, Transformation, Climate and Health Effects ». *Angewandte Chemie International Edition* 44, n° 46 (25 novembre 2005): 7520-40. <https://doi.org/10.1002/anie.200501122>.
- Pöschl, Ulrich, Thomas Letzel, Christian Schauer, et Reinhard Niessner. « Interaction of Ozone and Water Vapor with Spark Discharge Soot Aerosol Particles Coated with Benzo[ a ]Pyrene: O<sub>3</sub> and H<sub>2</sub> O Adsorption, Benzo[ a ]Pyrene Degradation, and Atmospheric Implications ». *The Journal of Physical Chemistry A* 105, n° 16 (1 avril 2001): 4029-41. <https://doi.org/10.1021/jp004137n>.
- Rages, K., J. B. Pollack, et P. H. Smith. « Size Estimates of Titan's Aerosols Based on Voyager High-phase-angle Images ». *Journal of Geophysical Research: Space Physics* 88, n° A11 (novembre 1983): 8721-28. <https://doi.org/10.1029/JA088iA11p08721>.
- Ramirez, S. « Complex Refractive Index of Titan's Aerosol Analogues in the 200–900 Nm Domain ». *Icarus* 156, n° 2 (avril 2002): 515-29. <https://doi.org/10.1006/icar.2001.6783>.
- Rannou, P., T. Cours, S. Le Mouélic, S. Rodriguez, C. Sotin, P. Drossart, et R. Brown. « Titan Haze Distribution and Optical Properties Retrieved from Recent Observations ». *Icarus* 208, n° 2 (août 2010): 850-67. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.03.016>.
- Rannou, P., M. Coutelier, M. Rey, et S. Vinatier. « Analysis of Four Solar Occultations by Titan's Atmosphere with the Infrared Channel of the VIMS Instrument: Haze, CH<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub> D, and CO Vertical Profiles ». *Astronomy & Astrophysics* 666 (octobre 2022): A140. <https://doi.org/10.1051/0004-6361/202243045>.
- Rannou, P., F. Hourdin, C.P. McKay, et D. Luz. « A Coupled Dynamics-Microphysics Model of Titan's Atmosphere ». *Icarus* 170, n° 2 (août 2004): 443-62. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2004.03.007>.
- Reid Robert, C., M. Prausnitz John, and E. Poling Bruce. "The properties of gases and liquids." *Journal of Women s Health* (1987).
- Renard, J.-B., F. Dulac, G. Berthet, T. Lurton, D. Vignelles, F. Jégou, T. Tonnelier, et al. « LOAC: A Small Aerosol Optical Counter/Sizer for Ground-Based and Balloon Measurements of the Size Distribution and Nature of Atmospheric Particles – Part 2: First Results from Balloon and Unmanned Aerial Vehicle Flights ». Preprint. *Aerosols/In Situ Measurement/ Instruments and Platforms*, 28 septembre 2015. <https://doi.org/10.5194/amtd-8-10057-2015>.
- Renard, Jean-Baptiste, François Dulac, Gwenaël Berthet, Thibaut Lurton, Damien Vignelles, Fabrice Jégou, Thierry Tonnelier, et al. « LOAC: A Small Aerosol Optical Counter/Sizer for Ground-Based and Balloon Measurements of the Size Distribution and Nature of Atmospheric Particles – Part 1: Principle of Measurements and Instrument Evaluation ». *Atmospheric Measurement Techniques* 9, n° 4 (20 avril 2016): 1721-42. <https://doi.org/10.5194/amt-9-1721-2016>.
- Rettig, T.W., Tegler, S.C., Pasto, D.J., Mumma, M.J., 1992. Comet Outbursts and Polymers of HCN. *\apj* 398, 293. <https://doi.org/10.1086/171857>
- Ricca, A., Bauschlicher, C.W., Bakes, E.L.O., 2001. A Computational Study of the Mechanisms for the Incorporation of a Nitrogen Atom into Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Titan Haze. *icarus* 154, 516–521. <https://doi.org/10.1006/icar.2001.6694>
- Richter, H., Howard, J.B., 2000. Formation of polycyclic aromatic hydrocarbons and their growth to soot—a review of chemical reaction pathways. *Progress in Energy and Combustion Science* 26, 565–608. [https://doi.org/10.1016/S0360-1285\(00\)00009-5](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(00)00009-5)
- Rietmeijer, F.J.M., V. Della Corte, M. Ferrari, A. Rotundi, et R. Brunetto. « Laboratory Analyses of Meteoric Debris in the Upper Stratosphere from Settling Bolide Dust Clouds ». *Icarus* 266 (mars 2016): 217-34. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2015.11.003>.
- Rodriguez, S., A. Garcia, A. Lucas, T. Appéré, A. Le Gall, E. Reffet, L. Le Corre, et al. « Global Mapping and Characterization of Titan's Dune Fields with Cassini: Correlation between RADAR and VIMS Observations ». *Icarus* 230 (février 2014): 168-79. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2013.11.017>.
- Rodriguez, S., S. Le Mouélic, C. Sotin, H. Clénet, R.N. Clark, B. Buratti, R.H. Brown, T.B. McCord, P.D. Nicholson, et K.H. Baines. « Cassini/VIMS Hyperspectral Observations of the

- HUYGENS Landing Site on Titan ». *Planetary and Space Science* 54, n° 15 (décembre 2006): 1510-23. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2006.06.016>.
- Roux, S., Herrmann, H., Hansen, A., & Guyon, E. (1987). Relation entre différents types de comportements non linéaires de réseaux désordonnés. *CR Acad. Sci. Série II*, 305(11), 943-948.
- Sagan, Carl, B. N. Khare, W. R. Thompson, G. D. McDonald, Michael R. Wing, Jeffrey L. Bada, Tuan Vo-Dinh, et E. T. Arakawa. « Polycyclic Aromatic Hydrocarbons in the Atmospheres of Titan and Jupiter ». *The Astrophysical Journal* 414 (septembre 1993): 399. <https://doi.org/10.1086/173086>.
- Salama, Farid, Ella Sciamma-O'Brien, Cesar S. Contreras, et Salma Bejaoui. « Recent Progress in Laboratory Astrophysics Achieved with NASA Ames' COSMIC Facility ». *Proceedings of the International Astronomical Union* 13, n° S332 (mars 2017): 364-69. <https://doi.org/10.1017/S1743921317011619>.
- Samson, James A. R., T. Masuoka, P. N. Pareek, et G. C. Angel. « Total and Dissociative Photoionization Cross Sections of N<sub>2</sub> from Threshold to 107 eV ». *The Journal of Chemical Physics* 86, n° 11 (1 juin 1987): 6128-32. <https://doi.org/10.1063/1.452452>.
- Samuelson, Robert E., Nitya R. Nath, et Aleksandra Borysow. « Gaseous Abundances and Methane Supersaturation in Titan's Troposphere ». *Planetary and Space Science* 45, n° 8 (août 1997): 959-80. [https://doi.org/10.1016/S0032-0633\(97\)00090-1](https://doi.org/10.1016/S0032-0633(97)00090-1).
- Sander, Markus, Robert I. A. Patterson, Abhijeet Raj, et Markus Kraft. « Comment on "Low Fractal Dimension Cluster-Dilute Soot Aggregates from a Premixed Flame" ». *Physical Review Letters* 104, n° 11 (19 mars 2010): 119601. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.104.119601>.
- Sander, Markus, Robert I.A. Patterson, Andreas Braumann, Abhijeet Raj, et Markus Kraft. « Developing the PAH-PP Soot Particle Model Using Process Informatics and Uncertainty Propagation ». *Proceedings of the Combustion Institute* 33, n° 1 (2011): 675-83. <https://doi.org/10.1016/j.proci.2010.06.156>.
- Sander, Markus, Abhijeet Raj, Oliver Inderwildi, Markus Kraft, Sven Kureti, et Henning Bockhorn. « The Simultaneous Reduction of Nitric Oxide and Soot in Emissions from Diesel Engines ». *Carbon* 47, n° 3 (mars 2009): 866-75. <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2008.11.043>.
- Sander, Markus, Richard H. West, Matthew S. Celnik, et Markus Kraft. « A Detailed Model for the Sintering of Polydispersed Nanoparticle Agglomerates ». *Aerosol Science and Technology* 43, n° 10 (21 septembre 2009): 978-89. <https://doi.org/10.1080/02786820903092416>.
- Saunders, R. W., S. Dhomse, W. S. Tian, M. P. Chipperfield, et J. M. C. Plane. « Interactions of Meteoric Smoke Particles with Sulphuric Acid in the Earth's Stratosphere ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 12, n° 10 (16 mai 2012): 4387-98. <https://doi.org/10.5194/acp-12-4387-2012>.
- Schneider, Johannes, Ralf Weigel, Thomas Klimach, Antonis Dragoneas, Oliver Appel, Andreas Hünic, Sergej Mollenker, et al. « Aircraft-Based Observation of Meteoric Material in Lower-Stratospheric Aerosol Particles between 15 and 68° N ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 21, n° 2 (26 janvier 2021): 989-1013. <https://doi.org/10.5194/acp-21-989-2021>.
- Sciamma-O'Brien, E., N. Carrasco, C. Szopa, A. Buch, et G. Cernogora. « Titan's Atmosphere: An Optimal Gas Mixture for Aerosol Production? ». *Icarus* 209, n° 2 (octobre 2010): 704-14. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.04.009>.
- Sciamma-O'Brien, E., P.-R. Dahoo, E. Hadamcik, N. Carrasco, E. Quirico, C. Szopa, et G. Cernogora. « Optical Constants from 370nm to 900nm of Titan Tholins Produced in a Low Pressure RF Plasma Discharge ». *Icarus* 218, n° 1 (mars 2012): 356-63. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2011.12.014>.
- Sciamma-O'Brien, Ella, Claire L. Ricketts, et Farid Salama. « The Titan Haze Simulation Experiment on COSMIC: Probing Titan's Atmospheric Chemistry at Low Temperature ». *Icarus* 243 (novembre 2014): 325-36. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.08.004>.
- Sciamma-O'Brien, Ella, Kathleen T. Upton, et Farid Salama. « The Titan Haze Simulation (THS) Experiment on COSMIC. Part II. Ex-Situ Analysis of Aerosols Produced at Low



- Temperature ». *Icarus* 289 (juin 2017): 214-26. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.02.004>.
- Sebree, Joshua A., Melissa G. Trainer, Mark J. Loeffler, et Carrie M. Anderson. « Titan Aerosol Analog Absorption Features Produced from Aromatics in the Far Infrared ». *Icarus* 236 (juillet 2014): 146-52. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.03.039>.
- Seignovert, Benoît, Pascal Rannou, Panayotis Lavvas, Thibaud Cours, et Robert A. West. « Aerosols Optical Properties in Titan's Detached Haze Layer before the Equinox ». *Icarus* 292 (août 2017): 13-21. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2017.03.026>.
- Seinfeld, John H, et Spyros N Pandis. « From Air Pollution to Climate Change », s. d.
- Sekine, Yasuhito, Hiroshi Imanaka, Takafumi Matsui, Bishun N. Khare, Emma L.O. Bakes, Christopher P. McKay, et Seiji Sugita. « The Role of Organic Haze in Titan's Atmospheric Chemistry ». *Icarus* 194, n° 1 (mars 2008): 186-200. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.08.031>.
- Sekine, Yasuhito, Sébastien Lebonnois, Hiroshi Imanaka, Takafumi Matsui, Emma L.O. Bakes, Christopher P. McKay, Bishun N. Khare, et Seiji Sugita. « The Role of Organic Haze in Titan's Atmospheric Chemistry ». *Icarus* 194, n° 1 (mars 2008): 201-11. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.08.030>.
- Sittler, E.C., Hartle, R.E., Johnson, R.E., Cooper, J.F., Lipatov, A.S., Bertucci, C., Coates, A.J., Szego, K., Shappirio, M., Simpson, D.G., Wahlund, J.-E., 2010. Saturn's magnetospheric interaction with Titan as defined by Cassini encounters T9 and T18: New results. *Planetary and Space Science* 58, 327–350. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2009.09.017>
- Socrates, G., et G. Socrates. *Infrared and Raman Characteristic Group Frequencies: Tables and Charts*. 3rd ed. Chichester; New York: Wiley, 2001.
- Somogyi, Árpád, Mark A. Smith, Véronique Vuitton, Roland Thissen, et István Komáromi. « Chemical Ionization in the Atmosphere? A Model Study on Negatively Charged “Exotic” Ions Generated from Titan's Tholins by Ultrahigh Resolution MS and MS/MS ». *International Journal of Mass Spectrometry* 316-318 (avril 2012): 157-63. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2012.02.026>.
- Strawa, A. W., K. Drdla, G. V. Ferry, S. Verma, R. F. Pueschel, M. Yasuda, R. J. Salawitch, et al. « Carbonaceous Aerosol (Soot) Measured in the Lower Stratosphere during POLARIS and Its Role in Stratospheric Photochemistry ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 104, n° D21 (20 novembre 1999): 26753-66. <https://doi.org/10.1029/1999JD900453>.
- Strobel, Darrell F., Sushil K. Atreya, Bruno Bézard, Francesca Ferri, F. Michael Flasar, Marcello Fulchignoni, Emmanuel Lellouch, et Ingo Müller-Wodarg. « Atmospheric Structure and Composition ». In *Titan from Cassini-Huygens*, édité par Robert H. Brown, Jean-Pierre Lebreton, et J. Hunter Waite, 235-57. Dordrecht: Springer Netherlands, 2009. [https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9215-2\\_10](https://doi.org/10.1007/978-1-4020-9215-2_10).
- Sueur, Maxime, Julien F. Maillard, Oscar Lacroix-Andrivet, Christopher P. Rüger, Pierre Giusti, Hélène Lavanant, et Carlos Afonso. « PyC2MC: An Open-Source Software Solution for Visualization and Treatment of High-Resolution Mass Spectrometry Data ». *Journal of the American Society for Mass Spectrometry* 34, n° 4 (5 avril 2023): 617-26. <https://doi.org/10.1021/jasms.2c00323>.
- Swaraj, Sufal, Umut Oran, Andreas Lippitz, Jörg F. Friedrich, et Wolfgang E. S. Unger. « Aging of Plasma-Deposited Films Prepared from Organic Monomers ». *Plasma Processes and Polymers* 4, n° S1 (avril 2007): S784-89. <https://doi.org/10.1002/ppap.200731905>.
- Szopa, Cyril, Guy Cernogora, Laifa Boufendi, Jean J. Correia, et Patrice Coll. « PAMPRE: A Dusty Plasma Experiment for Titan's Tholins Production and Study ». *Planetary and Space Science* 54, n° 4 (avril 2006): 394-404. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2005.12.012>.
- Tang, M. J., R. A. Cox, et M. Kalberer. « Compilation and Evaluation of Gas Phase Diffusion Coefficients of Reactive Trace Gases in the Atmosphere: Volume 1. Inorganic Compounds ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 14, n° 17 (8 septembre 2014): 9233-47. <https://doi.org/10.5194/acp-14-9233-2014>.
- Tang, M. J., M. Shiraiwa, U. Pöschl, R. A. Cox, et M. Kalberer. « Compilation and Evaluation of Gas Phase Diffusion Coefficients of Reactive Trace Gases in the Atmosphere: Volume 2.

- Diffusivities of Organic Compounds, Pressure-Normalised Mean Free Paths, and Average Knudsen Numbers for Gas Uptake Calculations ». *Atmospheric Chemistry and Physics* 15, n° 10 (21 mai 2015): 5585-98. <https://doi.org/10.5194/acp-15-5585-2015>.
- Tanguy, Loïc, Bruno Bézard, André Marten, Daniel Gautier, Eric Gérard, Gabriel Paubert, et Alain Lecacheux. « Stratospheric Profile of HCN on Titan from Millimeter Observations ». *Icarus* 85, n° 1 (mai 1990): 43-57. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(90\)90102-F](https://doi.org/10.1016/0019-1035(90)90102-F).
- Teanby, N. A., R. De Kok, P. G. J. Irwin, S. Osprey, S. Vinatier, P. J. Gierasch, P. L. Read, et al. « Titan's Winter Polar Vortex Structure Revealed by Chemical Tracers ». *Journal of Geophysical Research* 113, n° E12 (2 décembre 2008): E12003. <https://doi.org/10.1029/2008JE003218>.
- Teanby, N.A., P.G.J. Irwin, R. De Kok, S. Vinatier, B. Bézard, C.A. Nixon, F.M. Flasar, et al. « Vertical Profiles of HCN, HC3N, and C2H2 in Titan's Atmosphere Derived from Cassini/CIRS Data ». *Icarus* 186, n° 2 (février 2007): 364-84. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.09.024>.
- Teanby, Nicholas A, Patrick G.J Irwin, Remco De Kok, et Conor A Nixon. « Dynamical Implications of Seasonal and Spatial Variations in Titan's Stratospheric Composition ». *Philosophical Transactions of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367, n° 1889 (28 février 2009): 697-711. <https://doi.org/10.1098/rsta.2008.0164>.
- Thompson, W. R., T. Henry, J. Schwartz, B. N. Khare, et C. Sagan. « Production and Fate of Hydrocarbons, Nitriles, and Heteropolymers on Titan ». *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 19, n° 3-5 (mai 1989): 475-76. <https://doi.org/10.1007/BF02388958>.
- Thompson, W. Reid, et Carl Sagan. « Atmospheric Formation of Organic Heteropolymers from N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>: Structural Suggestions for Amino Acid and Oligomer Precursors ». *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* 19, n° 3-5 (mai 1989): 503-4. <https://doi.org/10.1007/BF02388973>.
- Tigrine, S, N Carrasco, L Vettier, et G Cernogora. « A Microwave Plasma Source for VUV Atmospheric Photochemistry ». *Journal of Physics D: Applied Physics* 49, n° 39 (5 octobre 2016): 395202. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/49/39/395202>.
- Tomasko, M. G., B. Archinal, T. Becker, B. Bézard, M. Bushroe, M. Combes, D. Cook, et al. « Rain, Winds and Haze during the Huygens Probe's Descent to Titan's Surface ». *Nature* 438, n° 7069 (décembre 2005): 765-78. <https://doi.org/10.1038/nature04126>.
- Tomasko, Martin G, et Robert A West. « Aerosols in Titan's Atmosphere », s. d.
- Tomasko, M.G., L. Doose, S. Engel, L.E. Dafoe, R. West, M. Lemmon, E. Karkoschka, et C. See. « A Model of Titan's Aerosols Based on Measurements Made inside the Atmosphere ». *Planetary and Space Science* 56, n° 5 (avril 2008): 669-707. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2007.11.019>.
- Tomasko, M.G., L.R. Doose, L.E. Dafoe, et C. See. « Limits on the Size of Aerosols from Measurements of Linear Polarization in Titan's Atmosphere ». *Icarus* 204, n° 1 (novembre 2009): 271-83. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.05.034>.
- Tomasko, M.G., West, R.A., n.d. Aerosols in Titan's Atmosphere.
- Toublanc, D., Parisot, J. P., Brillet, J., Gautier, D., Raulin, F., & McKay, C. P. (1995). Photochemical modeling of Titan's atmosphere. *Icarus*, 113(1), 2-26.
- Trainer, Melissa. « Atmospheric Prebiotic Chemistry and Organic Hazes ». *Current Organic Chemistry* 17, n° 16 (1 juillet 2013): 1710-23. <https://doi.org/10.2174/13852728113179990078>.
- Trainer, Melissa G., Alexander A. Pavlov, Jose L. Jimenez, Christopher P. McKay, Douglas R. Worsnop, Owen B. Toon, et Margaret A. Tolbert. « Chemical Composition of Titan's Haze: Are PAHs Present? » *Geophysical Research Letters* 31, n° 17 (septembre 2004): 2004GL019859. <https://doi.org/10.1029/2004GL019859>.
- Trainer, Melissa G., Joshua A. Sebree, Y. Heidi Yoon, et Margaret A. Tolbert. « THE INFLUENCE OF BENZENE AS A TRACE REACTANT IN TITAN AEROSOL ANALOGS ». *The Astrophysical Journal* 766, n° 1 (28 février 2013): L4. <https://doi.org/10.1088/2041-8205/766/1/L4>.

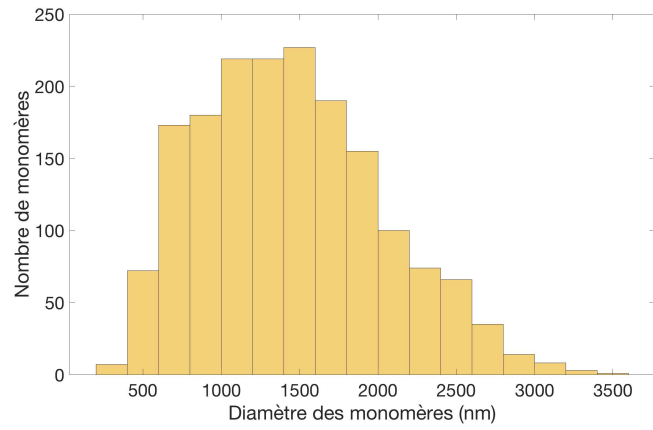
- Tran, Buu N., Jeffrey C. Joseph, James P. Ferris, Peter D. Persans, et John J. Chera. « Simulation of Titan Haze Formation Using a Photochemical Flow Reactor ». *Icarus* 165, n° 2 (octobre 2003): 379-90. [https://doi.org/10.1016/S0019-1035\(03\)00209-4](https://doi.org/10.1016/S0019-1035(03)00209-4).
- Trasatti, Sergio. « [No Title Found] ». *Electrochimica Acta* 52, n° 7 (février 2007): 2729-30. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2006.09.003>.
- Travers, T., M. Ammi, D. Bideau, A. Gervois, J. Lemaitre, J.C. Messenger, et J.P. Troadec. « Compression de milieux granulaires modèles à deux dimensions ». *Revue Française de Géotechnique*, n° 43 (1988): 21-34. <https://doi.org/10.1051/geotech/1988043021>.
- Vakhtin, A.B., Heard, D.E., Smith, I.W.M., Leone, S.R., 2001. Kinetics of reactions of C<sub>2</sub>H radical with acetylene, O<sub>2</sub>, methylacetylene, and allene in a pulsed Laval nozzle apparatus at T=103 K. *Chemical Physics Letters* 344, 317–324. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00681-9](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00681-9)
- Vernier, J.-P., T. D. Fairlie, T. Deshler, M. Venkat Ratnam, H. Gadhavi, B. S. Kumar, M. Natarajan, et al. « BATAL: The Balloon Measurement Campaigns of the Asian Tropopause Aerosol Layer ». *Bulletin of the American Meteorological Society* 99, n° 5 (mai 2018): 955-73. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-17-0014.1>.
- Vernier, J.-P., L. Kalnajs, J. A. Diaz, T. Reese, E. Corrales, A. Alan, H. Vernier, et al. « VolKilauea: Volcano Rapid Response Balloon Campaign during the 2018 Kilauea Eruption ». *Bulletin of the American Meteorological Society* 101, n° 10 (1 octobre 2020): E1602-18. <https://doi.org/10.1175/BAMS-D-19-0011.1>.
- Vinatier, S, B Bezard, T Fouchet, N Teanby, R Dekok, P Irwin, B Conrath, C Nixon, P Romani, et F Flasar. « Vertical Abundance Profiles of Hydrocarbons in Titan’s Atmosphere at 15° S and 80° N Retrieved from Cassini/CIRS Spectra ». *Icarus* 188, n° 1 (mai 2007): 120-38. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.10.031>.
- Vinatier, Sandrine, Bruno Bézard, Remco De Kok, Carrie M. Anderson, Robert E. Samuelson, Conor A. Nixon, Andrei Mamoutkine, et al. « Analysis of Cassini/CIRS Limb Spectra of Titan Acquired during the Nominal Mission II: Aerosol Extinction Profiles in the 600–1420 Cm<sup>-1</sup> Spectral Range ». *Icarus* 210, n° 2 (décembre 2010): 852-66. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2010.06.024>.
- Vinatier, Sandrine, Bruno Bézard, Conor A. Nixon, Andrei Mamoutkine, Ronald C. Carlson, Donald E. Jennings, Ever A. Guandique, et al. « Analysis of Cassini/CIRS Limb Spectra of Titan Acquired during the Nominal Mission ». *Icarus* 205, n° 2 (février 2010): 559-70. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2009.08.013>.
- Vinatier, Sandrine, Pascal Rannou, Carrie M. Anderson, Bruno Bézard, Remco De Kok, et Robert E. Samuelson. « Optical Constants of Titan’s Stratospheric Aerosols in the 70–1500cm<sup>-1</sup> Spectral Range Constrained by Cassini/CIRS Observations ». *Icarus* 219, n° 1 (mai 2012): 5-12. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2012.02.009>.
- Vuitton, V., Bonnet, J.-Y., Frisari, M., Thissen, R., Quirico, E., Dutuit, O., Schmitt, B., Le Roy, L., Fray, N., Cottin, H., Sciamma-O’Brien, E., Carrasco, N., Szopa, C., 2010. Very high resolution mass spectrometry of HCN polymers and tholins. *Faraday Discuss.* 147, 495. <https://doi.org/10.1039/c003758c>
- Vuitton, V., Lavvas, P., Yelle, R.V., Galand, M., Wellbrock, A., Lewis, G.R., Coates, A.J., Wahlund, J.-E., 2009. Negative ion chemistry in Titan’s upper atmosphere. *Planetary and Space Science* 57, 1558–1572. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2009.04.004>
- Vuitton, V., Yelle, R.V., Cui, J., 2008. Formation and distribution of benzene on Titan. *J. Geophys. Res.* 113, E05007. <https://doi.org/10.1029/2007JE002997>
- Vuitton, V., Yelle, R.V., McEwan, M.J., 2007. Ion chemistry and N-containing molecules in Titan’s upper atmosphere. *Icarus* 191, 722–742. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2007.06.023>
- Waite, J. H., D. T. Young, T. E. Cravens, A. J. Coates, F. J. Crary, B. Magee, et J. Westlake. « The Process of Tholin Formation in Titan’s Upper Atmosphere ». *Science* 316, n° 5826 (11 mai 2007): 870-75. <https://doi.org/10.1126/science.1139727>.
- Wang, H., Frenklach, M., 1994. Calculations of Rate Coefficients for the Chemically Activated Reactions of Acetylene with Vinylic and Aromatic Radicals. *The Journal of Physical Chemistry* 98, 11465–11489. <https://doi.org/10.1021/j100095a033>

- Wattieaux, G, N Carrasco, M Henault, L Boufendi, et G Cernogora. « Transient Phenomena during Dust Formation in a  $N_2$ – $CH_4$  Capacitively Coupled Plasma ». *Plasma Sources Science and Technology* 24, n° 1 (8 janvier 2015): 015028. <https://doi.org/10.1088/0963-0252/24/1/015028>.
- Wilson, E. H. « Current State of Modeling the Photochemistry of Titan's Mutually Dependent Atmosphere and Ionosphere ». *Journal of Geophysical Research* 109, n° E6 (2004): E06002. <https://doi.org/10.1029/2003JE002181>.
- Wilson, E.H., et S.K. Atreya. « Chemical Sources of Haze Formation in Titan's Atmosphere ». *Planetary and Space Science* 51, n° 14-15 (décembre 2003): 1017-33. <https://doi.org/10.1016/j.pss.2003.06.003>.
- Wye, Lauren C., Howard A. Zebker, Steven J. Ostro, Richard D. West, Yonggyu Gim, Ralph D. Lorenz, et The Cassini Radar Team. « Electrical Properties of Titan's Surface from Cassini RADAR Scatterometer Measurements ». *Icarus* 188, n° 2 (juin 2007): 367-85. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2006.12.008>.
- Yoon, Y. Heidi, Sarah M. Hörst, Raea K. Hicks, Rui Li, Joost A. De Gouw, et Margaret A. Tolbert. « The Role of Benzene Photolysis in Titan Haze Formation ». *Icarus* 233 (mai 2014): 233-41. <https://doi.org/10.1016/j.icarus.2014.02.006>.
- Yu, Pengfei, Owen B. Toon, Charles G. Bardeen, Yunqian Zhu, Karen H. Rosenlof, Robert W. Portmann, Troy D. Thornberry, et al. « Black Carbon Lofts Wildfire Smoke High into the Stratosphere to Form a Persistent Plume ». *Science* 365, n° 6453 (9 août 2019): 587-90. <https://doi.org/10.1126/science.aax1748>.
- Yung, Y. L., M. Allen, et J. P. Pinto. « Photochemistry of the Atmosphere of Titan - Comparison between Model and Observations ». *The Astrophysical Journal Supplement Series* 55 (juillet 1984): 465. <https://doi.org/10.1086/190963>.
- Yung, Yuk L. « An Update of Nitrile Photochemistry on Titan ». *Icarus* 72, n° 2 (novembre 1987): 468-72. [https://doi.org/10.1016/0019-1035\(87\)90186-2](https://doi.org/10.1016/0019-1035(87)90186-2).
- Zhu, Fan. « Effect of Ozone Treatment on the Quality of Grain Products ». *Food Chemistry* 264 (octobre 2018): 358-66. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.047>.
- Zolensky, Michael E., David S. McKay, et Laurel A. Kaczor. « A Tenfold Increase in the Abundance of Large Solid Particles in the Stratosphere, as Measured over the Period 1976–1984 ». *Journal of Geophysical Research: Atmospheres* 94, n° D1 (20 janvier 1989): 1047-56. <https://doi.org/10.1029/JD094iD01p01047>.

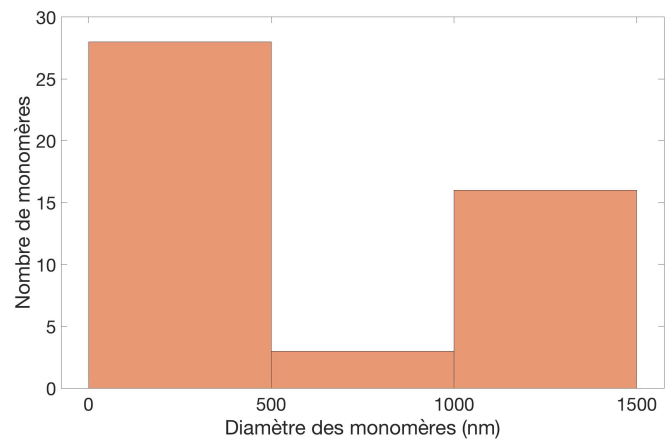
**ANNEXE A1 - DISTRIBUTIONS EN TAILLE DES MONOMÈRES CORRESPONDANT AUX 11 PRODUCTIONS D'ANALOGUES RÉALISÉES POUR L'ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DU CHAPITRE 1**

N° Condtions Expérimentales	Distributions des diamètres mesurés sur les monomères sphériques observés par MEB
2	<p>Detailed description: This histogram displays the size distribution of spherical monomers for experimental condition 2. The x-axis represents the diameter in nanometers (nm), ranging from 1000 to 8000 with major ticks every 1000 units. The y-axis represents the number of monomers, ranging from 0 to 120 with major ticks every 20 units. The distribution is unimodal and slightly right-skewed, with a primary peak at approximately 2500 nm (count ~110) and a secondary peak at approximately 2800 nm (count ~100). There are very low counts for diameters below 1000 nm and above 6000 nm.</p>
3	<p>Detailed description: This histogram shows the size distribution of spherical monomers for experimental condition 3. The x-axis represents the diameter in nanometers (nm), ranging from 500 to 5000 with major ticks every 500 units. The y-axis represents the number of monomers, ranging from 0 to 90 with major ticks every 10 units. The distribution is unimodal and right-skewed, with a primary peak at approximately 1500 nm (count ~85) and a secondary peak at approximately 1800 nm (count ~52). There are very low counts for diameters below 500 nm and above 4500 nm.</p>
4	<p>Detailed description: This histogram illustrates the size distribution of spherical monomers for experimental condition 4. The x-axis represents the diameter in nanometers (nm), ranging from 1000 to 8000 with major ticks every 1000 units. The y-axis represents the number of monomers, ranging from 0 to 70 with major ticks every 10 units. The distribution is unimodal and right-skewed, with a primary peak at approximately 2500 nm (count ~70) and a secondary peak at approximately 3000 nm (count ~58). There are very low counts for diameters below 1000 nm and above 8000 nm.</p>

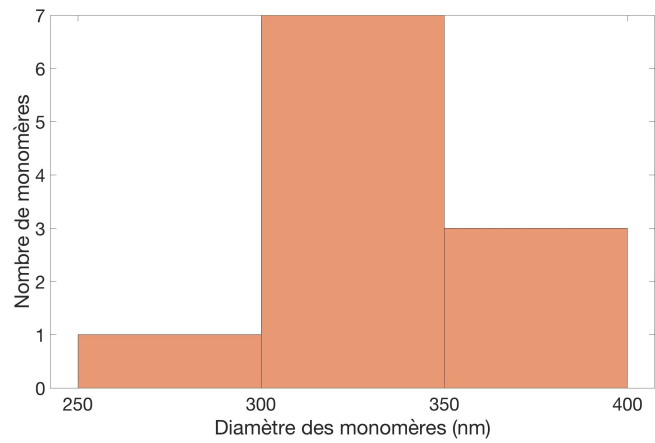
**5**



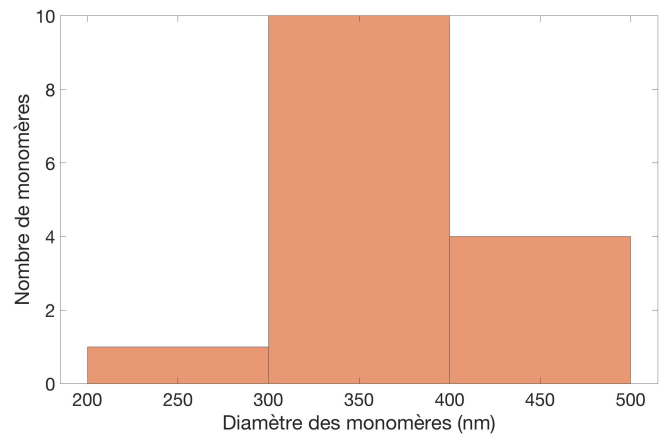
**1 : Pul20s**



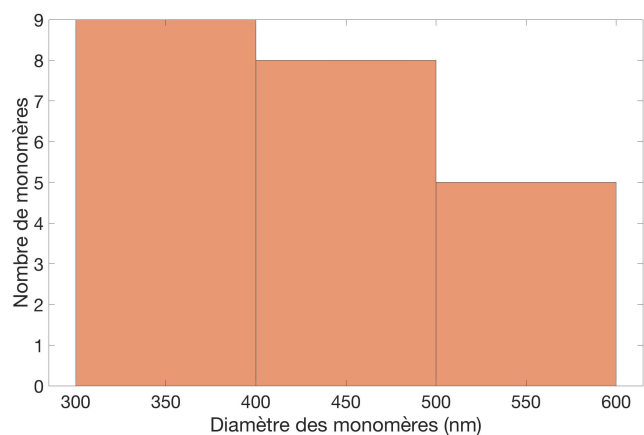
**1 : Pul35s**



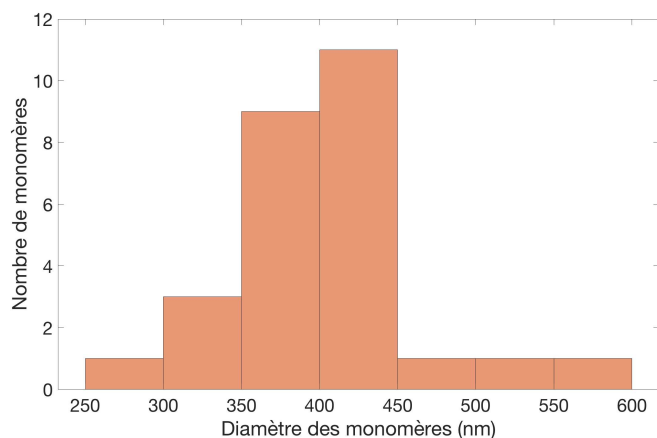
**1 : Pul50s**



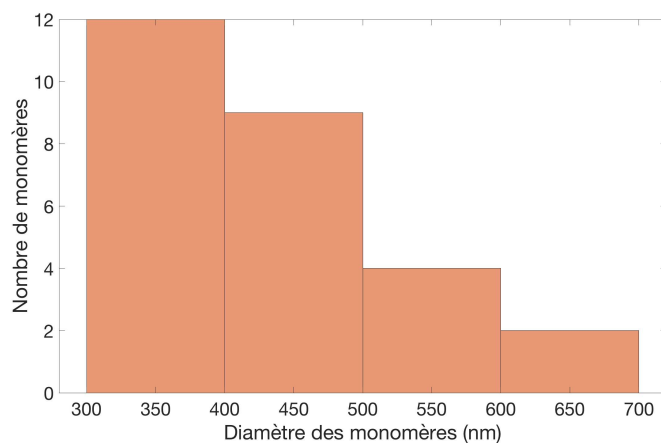
**1 : Pul75s**



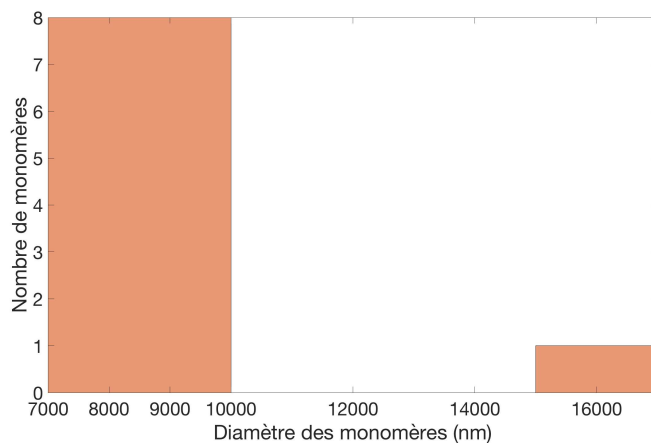
**1 : Pul100s**



**1 : Pul145s**



**1 : Continue**





## **ANNEXE A2 - DESCRIPTION MODÈLE NUMÉRIQUE D'INTERACTIONS HÉTÉROGÈNES (CHAPITRE 1)**

La chimie hétérogène permet l'étude d'un mélange chimique composé de plusieurs phases (gazeux, solides, liquides) interagissant entre-elles à travers différents types d'interactions. Après les observations expérimentales réalisées au cours du chapitre 1, nous suspectons que des réactions hétérogènes avec des produits gazeux neutres se produisent au cours de certaines étapes de croissance des aérosols organiques solides.

### **A2.1 - INTRODUCTION**

Les aérosols atmosphériques sont des systèmes multiphasiques complexes avec une grande variété de composés chimiques, résultant de processus de formation faisant intervenir des centaines de précurseurs.

Une des particularités du satellite Titan est caractérisée par sa chimie atmosphérique allant jusqu'à la formation d'aérosols organiques complexes. Les observations spatiales et expérimentales de Titan suspectent qu'un grand nombre d'acteurs gazeux participe à la production de ces solides, sous des formes variées comme des espèces neutres, ioniques et radicalaires.

Au cours de l'étude expérimentale décrite dans le chapitre 1, nous avons pu observé des mécanismes de formation et de croissance d'aérosols analogues de Titan, corrélant avec l'évolution cinétique de produits gazeux neutres et dévoilant une participation de certains dans ces mécanismes. Au sein de l'expérience à plasma utilisée pour simuler cette chimie, nous notons que ces gaz neutres ne sont seuls à contribuer à la formation et croissance des aérosols solides, et ont certainement une participation minoritaires par rapport à d'autres acteurs ioniques.

Cependant, nous nous sommes particulièrement intéressés à contraindre la contribution des interactions chimiques hétérogènes de certains produits neutres au cours d'étapes de croissance observées sur les aérosols, pour en extraire des valeurs de la limite supérieure des coefficients de collage  $\gamma$  (autrement appelé coefficient d'absorption) entre des neutres comme HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> et les aérosols organiques.

Pour encore mieux contraindre les valeurs de collage entre les gaz et les aérosols solides (limite inférieure), d'autres interactions et des réactions chimiques se produisant en parallèle à la fois à la surface et dans la masse des solides, ainsi que les propriétés physicochimiques et les effets des aérosols influencent le phénomène d'absorption, et se caractérisent par des corrections appliquées dans le calcul du coefficient de collage. En effet, de nombreuses études ont constaté que l'absorption d'un gaz à l'état de trace par les surfaces mène à une saturation de la surface, généralement observable sous la forme d'une augmentation du coefficient de collage expérimental (Crowley et al., 2010). La saturation marque un degré de recouvrement d'une surface par une espèce chimique, au-delà de laquelle la concentration de celle-ci n'a plus d'effet.

Comme décrit par Crowley et al. (2010), l'étude et la description efficace de ces processus multiphasés et multicomposants en laboratoire, sur le terrain et dans les études de modèles nécessitent des terminologies cohérentes et des formalismes mathématiques universellement applicables. Pöschl et al. (2007) ont développé un cadre de modèle complet pour la chimie des aérosols et les interactions gaz-particules. Par analogie avec les formalismes bien établis de la chimie en phase gazeuse, ce cadre permet l'établissement et l'évaluation de collections complètes et auto-consistantes de paramètres de vitesse, le développement de mécanismes principaux détaillés et de modèles de processus, et la dérivation de mécanismes et de paramétrisations simplifiés mais réalistes pour les modèles atmosphériques et climatiques à grande échelle.

Le modèle de Pöschl et al. (2007) est fondé sur les théories cinétiques de base des gaz, des phases condensées et des interfaces, et combine des concepts, des équations de taux et des paramètres de taux développés et appliqués en chimie physique, en science des surfaces et en recherche sur les aérosols (Masel, 1996 ; Seinfeld et Pandis, 1998 ; Berry et al., 2000 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Le modèle se veut suffisamment général et souple pour permettre une description efficace des systèmes simples et complexes, en décrivant les équations à partir de variables correspondant à des propriétés macroscopiques observables (et mesurables) du système étudié. En complément à l'étude expérimentale présentée dans le chapitre 1, nous nous sommes basés sur un des modèles cinétiques de Pöschl et al. (2007) pour extrapoler/contraindre les autres processus hétérogènes et prendre en compte leurs possibles contributions dans le calcul de  $\gamma$ .

La description des interactions gaz-particules prend en compte deux transports de masse : un transport de masse d'espèces présentes en phase gazeuse vers la surface de la particule solide, et un transport de masse de ces mêmes espèces gazeuses de la surface vers la masse (communément appelée « bulk ») de la particule.

Chaque transport comprend différents processus d'interactions possibles, qui sont formalisés par des taux de transfert correspondant soit à un flux de masse  $J$  (processus de transfert ou permettant un transfert ultérieur), ou soit à une production  $P$  ou une perte  $L$  d'éléments chimiques (processus par réactions chimiques).

Les taux et l'efficacité de ces processus sont contrôlés par des coefficients de vitesse (et de diffusion), qui sont dépendants de différentes propriétés physico-chimiques du système comme la morphologie et la composition chimique des aérosols, ainsi que la composition de la phase gazeuse.

Dans notre cas, nous quantifions les processus de transfert correspondant à l'adsorption et à la désorption se réalisant à la surface, ainsi que la diffusion en phase gazeuse, et des pertes se réalisant à la surface de la particule par des réactions chimiques de Langmuir-Hinshelwood (décrits plus en détails dans les sections suivantes).

Les processus réversibles comme l'adsorption et la désorption vont dépendre de la capacité de la surface solide et de la concentration de l'espèce en phase gazeuse. Quant aux processus réactifs tels que les réactions chimiques dépendent du nombre de sites réactifs ou du taux de distribution d'un réactif de surface, ainsi que de la cinétique et la concentration en phase gazeuse du ou des gaz traceurs (Pöschl et al., 2007). Ces propriétés physico-chimiques extraites des expériences du chapitre 1 sont récapitulées dans la section suivante.

## **A2.II - CARACTÉRISATION DU SYSTÈME EXPÉRIMENTAL**

Nous nous focaliserons sur trois productions d'aérosols analogues décrites dans le chapitre 1. Celles-ci correspondent à la condition expérimentale n°1 où un mélange gazeux de 80% de  $N_2$  et 20% de  $CH_4$  est injecté avec un bas débit (2,5 sccm), et particulièrement celles réalisées avec une décharge plasma contrôlée en limitant la durée à 75, 100 et 145s. En effet, pour rappel les aérosols produits dans ces conditions ont fini leur croissance au cours du sous-régime cinétique transitoire de la phase gazeuse où les produits neutres sont consommés en parallèle. Pour la suite des calculs, la composition de la phase gazeuse, la morphologie et la composition chimique des aérosols observées expérimentalement ont été utilisées.

### **A2.II.a - Composition de la phase gazeuse**

Au cours de la condition expérimentale n°1 du chapitre 1, après que le régime transitoire de la cinétique gazeuse se soit stabilisé, la composition de la phase gazeuse constante/stabilisée a été mesurée par spectrométrie de masse in-situ. Pour quantifier la concentration des produits

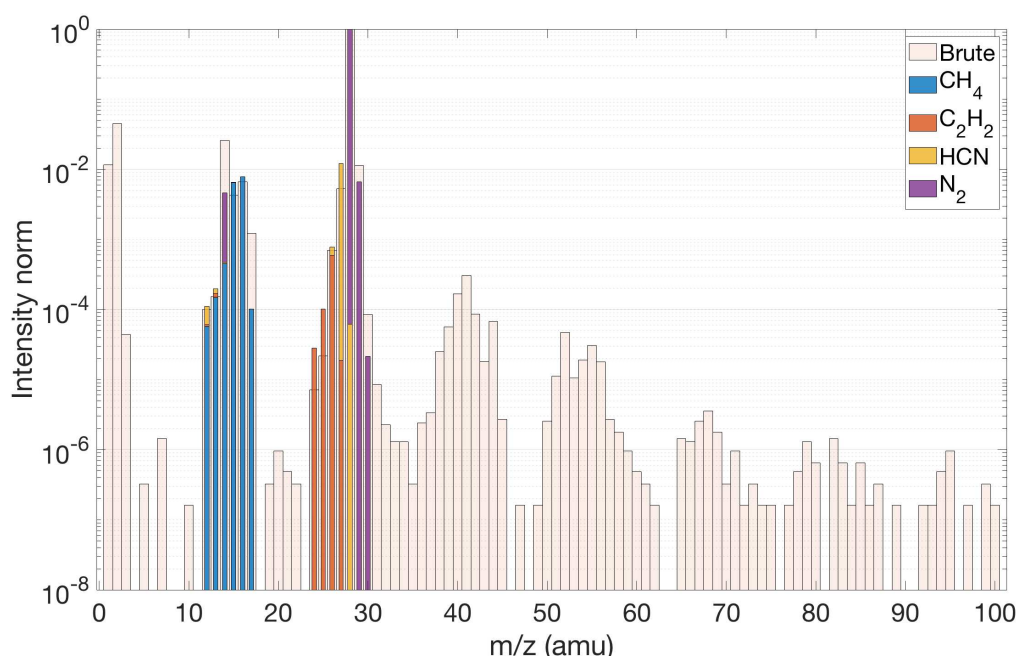
gazeux après leur phase cinétique de consommation, le spectre acquis en mode RGA (graphique en barre appelé RGA ON pour la phase gazeuse stable et ionisée) a été déconvolué par une méthode Monte-Carlo (Gautier et al., 2020), comme décrite dans la section IV du chapitre 3.

Malgré la détection d'une trentaine de produits neutres au sein de la phase gazeuse ionisée du réacteur PAMPRE (Gautier et al., 2011), nous n'avons pris en compte que la présence du méthane  $\text{CH}_4$ , de l'acétylène  $\text{C}_2\text{H}_2$ , du cyanure d'hydrogène HCN et du diazote  $\text{N}_2$  dans la déconvolution, induisant des dégénérescences dans les proportions calculées du HCN et  $\text{C}_2\text{H}_2$  en ne comptabilisant pas la contribution des autres produits (surestimation de celles-ci).

Dans le modèle de fragmentation regroupant les schémas de fragmentation des espèces gazeuses à déconvoluer, les schémas du  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$  ont été acquis avec le même spectromètre de masse que celui utilisé au cours des mesures de nos expériences. Pour les produits HCN et  $\text{C}_2\text{H}_2$ , les schémas inclus proviennent de la base de données du NIST.

La décomposition du spectre est réalisée 10 000 fois, où à chaque tirage Monte-Carlo il n'y a que les intensités relatives des pics qui y varient (pas la position des pics). Une variation de  $\pm 15\%$  a été admise pour l'intensité de chaque fragment autour de sa valeur nominale, lorsque le schéma de fragmentation a été réalisé à l'aide de notre instrument, et une variation de  $\pm 30\%$  pour les molécules dont le schéma de fragmentation provient d'une base de données extérieure comme le NIST (Gautier et al., 2020).

Le résultat de la déconvolution est présenté sur la figure A2.1, où le spectre de masse mesuré, moyenné et normalisé est représenté en fond (bordure noire), avec la contribution relative calculée de chaque espèce déconvoluée en couleurs. Le résultat de la déconvolution semble correcte avec des incertitudes considérées convenables. Les rapports de mélange déduits pour le HCN ( $0,93 \pm 0,34 \%$ ) et le  $\text{C}_2\text{H}_2$  ( $3,82 \cdot 10^{-2} \pm 1,23 \cdot 10^{-2} \%$ ) sont du même ordre de grandeur que ceux déterminés par spectrométrie infrarouge-rouge de la phase gazeuse ionisée de PAMPRE par Dubois et al. (2018).



**Figure A2.1** - Spectre de masse réalisé in-situ par spectrométrie de masse, au cours de la condition expérimentale n°1 (chapitre 1), où un mélange gazeux de  $\text{N}_2$  -  $\text{CH}_4$  y est ionisé et stable au sein du plasma de l'expérience à plasma PAMPRE. Une déconvolution par une approche Monte-Carlo (Gautier et al., 2020) est représentée, où la contribution relative calculée de chaque espèce déconvoluée est représentée en couleurs.

Pour caractériser les proportions de HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> présentes à différentes durées de leur phase cinétique de consommation, les intensités mesurées sur les suivis MID par spectrométrie de masse in-situ ont été relevées à 75, 100 et 145s pour ces deux espèces (figures 9 et 10 du chapitre 1), correspondant à la durée de croissance accordée aux particules solides au cours des productions Pul75s, Pul100s et Pul145s respectivement (tableau 3 du chapitre 1). Les rapports de mélange du HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> au cours de leur cinétique transitoire de consommation ont été déterminés, en rapportant les intensités relevées sur les suivis MID aux rapports déduits au préalable, et les intensités mesurées concordantes sur le spectre RGA ON.

Pour exprimer ces rapports de mélange en une concentration correspondant à un nombre de molécules gazeuses présentes par cm<sup>-3</sup>, la quantité de matière totale de gaz contenue dans le volume de la cage confinant le plasma à une pression de 0,9 mbar et une température de 300 K a été calculé à partir de la loi des gaz parfaits ( $n_{\text{tot}} \sim 1,41629 \cdot 10^{-5}$  mol). La quantité de matière correspondant à la proportion individuelle du HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> présentes a été déterminée, en multipliant la quantité total aux rapports déduits pour ces deux espèces. Le nombre de molécules gazeuses concordant a été obtenu en multipliant la quantité par le nombre d'Avogadro, puis ensuite divisé par le volume total de la phase gazeuse (cage plasma d'un volume de 392,5 cm<sup>3</sup>) pour obtenir un nombre de molécules de HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> présentes par cm<sup>-3</sup> (concentrations). Les concentrations de [HCN]<sub>g</sub> et [C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sub>g</sub> présentes à différentes durées au cours de leur cinétique de consommation sont récapitulées dans le tableau A2.1.

**Tableau A2.1** - Rapports de mélange et concentrations (cm<sup>-3</sup>) déterminés pour le HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> à partir de la déconvolution des spectres de masse (Gautier et al., 2020).

Productions	Pul75s	Pul100s	Pul145s
r <sub>HCN</sub>	$(2,86 \pm 1,63) \cdot 10^{-2}$	$(1,75 \pm 1,00) \cdot 10^{-2}$	$(6,91 \pm 3,39) \cdot 10^{-3}$
[HCN] <sub>g</sub> (cm <sup>-3</sup> )	$(6,2 \pm 3,5) \cdot 10^{+14}$	$(3,82 \pm 2,17) \cdot 10^{+14}$	$(1,50 \pm 0,86) \cdot 10^{+14}$
r <sub>C2H2</sub>	$(1,57 \pm 1,58) \cdot 10^{-3}$	$(7,86 \pm 2,54) \cdot 10^{-4}$	$(3,57 \pm 3,57) \cdot 10^{-4}$
[C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ] <sub>g</sub> (cm <sup>-3</sup> )	$(4,43 \pm 1,11) \cdot 10^{+13}$	$(1,71 \pm 0,55) \cdot 10^{+13}$	$(7,75 \pm 2,50) \cdot 10^{+12}$

## A2.II.b - Caractéristiques physiques et chimiques des aérosols solides

La morphologie des aérosols des productions Pul75s, Pul100s et Pul145s a été observée par microscope électronique à balayage (section V du chapitre 1). Les aérosols se présentent sous la forme de monomère quasi-sphérique avec une structure poreuse et un diamètre moyen compris entre 300 - 500 nm.

Pour la suite des calculs, la surface moyenne des aérosols (pouvant interagir avec les gaz) a été définie comme le facteur de proportionnalité entre le nombre moyen de particules présentes déterminé au cours des 3 productions et la concentration de surface représentée par un monomère sphérique avec son diamètre moyen. Nous ne prenons pas en compte que les aérosols sont poreux, donnant une incertitude de  $\pm 30\%$ . En effet, la porosité de surface peut induire une probabilité qu'une molécule gazeuse arrivant à la surface soit directement diffusée dans la masse du solide, sans interagir avec la surface (autrement appelé absorption réactive).

La composition chimique de ces aérosols organiques a été analysée par spectrométrie de masse haute résolution (section V.I du chapitre 1). Les particules solides produites au cours des 4 productions ciblées ont montré la présence de milliers de composés chimiques azotés, sous une forme majoritairement aromatique (similaire à des PAH).

Pour la suite des calculs, la concentration superficielle en composés solides présents à la surface des aérosols C<sub>CxHyNz</sub> est décrite comme le nombre de sites actifs (molécules composant le solide) disponibles à la surface pour réaliser des interactions hétérogènes avec les molécules

gazeuses. Une grosse approximation est réalisée en prenant en compte le nombre de molécules détectées par spectrométrie de masse haute résolution rapporté à la surface sphérique d'un aérosol. En effet, nous tenons compte qu'une sélection dans les données et dans les mesures par spectrométrie de masse haute résolution a été réalisée pour déterminer le nombre moyen de molécules composant les aérosols, donnant une incertitude de  $\pm 30\%$ .

Les valeurs des propriétés physico-chimiques déduites expérimentalement et caractérisant les aérosols solides dans la suite sont récapitulées dans le tableau A2.2. Le calcul des paramètres de transfert quantifiant les différents processus d'interactions hétérogènes considérés est détaillé dans la section suivante. Tout d'abord, les effets liés à la diffusion en phase gazeuse sont contraints, pour déterminer l'influence de celle-ci sur les autres processus hétérogènes.

**Tableau A2.2** - Propriétés physico-chimiques caractérisant les aérosols analogues. Les incertitudes sont données relatives en prenant en compte 30%.

Productions	Pul75s	Pul100s	Pul145s
Surface moyenne des aérosols ( $\text{cm}^{-2}$ )	$5,54 \pm 1,66$	$14,99 \pm 4,49$	$30,27 \pm 9,08$
Diamètre moyen (cm)	$4,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-5}$	$4,3 \cdot 10^{-5}$
Nombre de constituants chimiques composant les aérosols	3727	3309	3442
Concentration superficielle $\text{C}_{\text{C}_x\text{H}_y\text{N}_z}$ ( $\text{cm}^{-2}$ )	$(6,42 \pm 1,92) \cdot 10^{+11}$	$(6,62 \pm 1,98) \cdot 10^{+11}$	$(5,95 \pm 1,78) \cdot 10^{+11}$

## A2.III - DESCRIPTION DES INTERACTIONS HÉTÉROGÈNES

### A2.III.a - Processus de diffusion en phase gazeuse

La diffusion en phase gazeuse définit la probabilité que les molécules gazeuses n'interagissent pas avec la surface des aérosols solides, c'est-à-dire qu'elles rebondissent dessus. Une molécule entrant en collision avec la surface d'une matière condensée peut subir des processus de diffusion élastique ou inélastique qui impliquent des collisions avec un ou quelques atomes ou molécules de surface sur des échelles de temps allant jusqu'à  $10^{-12}$  s. Les diffusions élastiques et inélastiques vont aboutir à une réflexion vers la phase gazeuse, et peuvent donc influencer le transport de masse gaz-particule et les réactions chimiques à la surface de la particule, ainsi que le processus d'absorption notamment. À l'aide des équations de la théorie de la cinétique des gaz, l'effet potentiel de la diffusion a été caractérisée.

L'effet de la diffusion moléculaire au sein de la phase gazeuse dépend du régime d'écoulement, qui sera représenté par le nombre sans dimension de Knudsen  $\text{Kn}$ . Celui-ci est défini comme la probabilité que les molécules gazeuses rentrent en collision avec les particules solides.

Au cours de la simulation expérimentale, la phase gazeuse est composée majoritairement de  $\text{N}_2$  et  $\text{CH}_4$  dans des conditions de basse pression (0,9 mbar). Les espèces gazeuses telles que  $\text{HCN}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  sont considérées diluées dans ce mélange gazeux binaire, et donc à l'état de traces.

Pour ces deux espèces  $X_i$  (HCN et  $C_2H_2$ ), nous avons défini leur diffusion à l'aide du coefficient de diffusion  $D(X_i, N_2, CH_4)$  ( $m^2.s^{-1}$ ) décrit par la relation (A2.1) de Reid et al. en 1987 :

$$D(X_i, N_2, CH_4) = \frac{\left( \frac{D(X_i, N_2)}{x(N_2)} + \frac{D(X_i, CH_4)}{x(CH_4)} \right)}{P} \quad (A2.1)$$

où  $x(N_2)$  et  $x(CH_4)$  sont les fractions molaires de  $N_2$  et  $CH_4$  (Eq. ).  $D(X_i, N_2)$  et  $D(X_i, CH_4)$  représente la diffusivité ( $Pa.m^2.s^{-1}$ ) d'une espèce en trace  $X_i$  diluée dans  $N_2$  ou  $CH_4$  individuellement (Eq.12).  $P$  correspond à la pression au sein des simulations expérimentales, considérée faible (90 Pa).

En considérant les espèces gazeuses comme des gaz parfaits, les fractions molaires  $x_{gaz}$  de  $N_2$  ou  $CH_4$  sont calculées (Eq. A2.2) avec les proportions du mélange gazeux initial injecté au cours de la condition expérimentale 1 (80%  $N_2$  et 20%  $CH_4$ ).

$$x_{gaz} = \frac{n_{gaz}}{n_{tot}} \quad (A2.2)$$

où  $n_{tot}$  correspond à la quantité de matière totale de gaz présent, correspondant à la somme de celle du  $N_2$  et du  $CH_4$  (mol).

Quant-à la diffusivité de  $X_i$  (HCN ou  $C_2H_2$ ) dans  $N_2$  ou  $CH_4$  appelée  $D(X_i, N_2)$  ou  $D(X_i, CH_4)$  respectivement, nous l'avons décrite avec l'équation (A2.3) d'après la méthode de Fuller et al. en 1966, 1969 :

$$D(X_i, gaz) = \frac{1.0868 \times T^{1.75}}{(m_{X_i, gaz})^{1/2} \times ((V_{Diff, X_i})^{3/2} + (V_{Diff, gaz})^{3/2})^2} \quad (A2.3)$$

où  $T$  est la température lors des simulations expérimentales (300 K).  $m_{X_i, gaz}$  correspond à la masse réduite ( $kg.mol^{-1}$ ) pour une paire moléculaire  $X_i - gaz$  (Eq. A2.4).  $V_{Diff}$  est le volume de diffusion (sans dimension) d'après Fuller et al. (1966), et défini par la relation (A2.5).

$$m_{X_i, gaz} = \frac{2}{\frac{1}{M_{X_i}} + \frac{1}{M_{gaz}}} \quad (A2.4)$$

$$V_{Diff, X_i, gaz} = \sum n \times V_{Diff} \quad (A2.5)$$

où pour l'équation (A2.4),  $M_{X_i}$  et  $M_{gaz}$  sont les masses molaires ( $kg.mol^{-1}$ ). Pour l'équation (A2.5),  $n$  est le nombre d'atomes (C, H ou N) composant l'espèce gazeuse  $X_i$  (HCN,  $C_2H_2$ ,  $CH_4$  ou  $N_2$ ).  $V_{Diff}$  est le volume de diffusion atomique du carbone, de l'hydrogène ou de l'azote, décrit par Reid et al. (1987).

Le nombre de Knudsen (Eq. A2.6 d'après Tang et al., 2015) pour chaque espèce gazeuse  $Kn_{X_i}$  (HCN et  $C_2H_2$ ) est calculé pour chaque rayon  $r_{Part}$  (m) déterminés sur les sept productions d'aérosols analogues réalisées à l'aide de la condition expérimentale n°1.

$$Kn_{X_i} = \frac{\lambda_{X_i}}{r_{Part}} \quad (A2.6)$$

$$\lambda_{X_i} = \frac{3 \times D(X_i, N_2, CH_4)}{\omega_{X_i}} \quad (A2.7)$$

où  $\lambda_{X_i}$  est le libre parcours moyen d'une espèce gazeuse  $X_i$  (m) (d'après Eq. A2.7) et  $\omega_{X_i}$  est la vitesse moléculaire/thermique moyenne ( $m.s^{-1}$ ) d'après la distribution des vitesses de Maxwell-Boltzmann (Tang et al., 2014 ; 2015).

Le tableau A2.3 récapitule les coefficients de diffusion  $D(X_i, N_2, CH_4)$  et le libre parcours de moyen pour HCN et  $C_2H_2$ , ainsi que les nombres Knudsen calculées pour ces deux produits neutres. Le diamètre moyen des particules solides reste très inférieur au libre parcours moyen calculé pour les deux espèces gazeuses ( $d_{Part} \ll \lambda_{X_i}$ ). Avec un nombre de Knudsen déterminé très supérieur à 1 ( $Kn_{X_i} \gg 1$ ), cela revient-à-dire que le flux de HCN et  $C_2H_2$  en phase gazeuse vers la surface d'un aérosol solide n'est pas influencé par la diffusion en phase gazeuse. On peut considérer le régime moléculaire (molécules gazeuses libres), c'est-à-dire que la trajectoire des particules solides est fortement influencée par des collisions avec les molécules gazeuses provoquant un mouvement aléatoire (mouvement brownien).

**Tableau A2.3** - Récapitulatif des valeurs calculées des différents paramètres caractérisant le régime d'écoulement pour les deux espèces gazeuses en trace (HCN,  $C_2H_2$ ) au cours de la condition expérimentale n°1 (Partie 1, section). Le coefficient de diffusion et le libre parcours moyen ont été calculés en considérant que HCN et  $C_2H_2$  sont dilués dans un mélange binaire gazeux composé de  $N_2$  et  $CH_4$ .

Espèces gazeuses en trace (Xi)	Coefficient de diffusion $D(X_i, N_2, CH_4)$ ( $m^2.s^{-1}$ )		Libre parcours moyen $\lambda_{X_i}$ (m)
HCN	0.5451		0.0034
$C_2H_2$	0.3451		0.0021

Productions	Pul75s	Pul100s	Pul145s
$Kn_{HCN}$	157	169	157
$Kn_{C_2H_2}$	97	105	98

Au sein de la simulation expérimentale, le flux de HCN ou  $C_2H_2$  en phase gazeuse vers l'aérosol solide est limité uniquement par la cinétique de surface et indépendant du coefficient de diffusion  $D(X_i, N_2, CH_4)$ . On néglige donc l'apport d'une correction correspondant à la diffusion en phase gazeuse dans le calcul des autres processus.

### **A2.III.b - Processus d'adsorption et de désorption**

Le processus d'adsorption est défini comme l'accommodation de molécules gazeuses rentrant en collision avec une surface condensée, c'est-à-dire que les molécules de gaz se placent dans un état de liaisons faibles (interactions intermoléculaires) telles que des liaisons hydrogènes, des transferts de charge et des interactions de Van der Waals. Celles-ci entrent en collision avec la surface des aérosols, et ne réagit ou ne rebondissent pas immédiatement, tout en restant à une distance de l'ordre d'une liaison chimique ( $\sim 10^{-10}$  m) au cours d'une durée supérieure à la durée d'une collision (quasi-)élastique entre un gaz et surface solide.

Le processus de désorption prend en compte que les molécules gazeuses adsorbées ont la possibilité de quitter la surface de l'aérosols par une action thermique.



Comme réalisé dans plusieurs études d'interaction gaz-particules solides (Pöschl et al., 2001 ; Crowley et al., 2010 ; IUPAC, 2007), les processus réversibles d'adsorption et de désorption seront basés sur le concept de Langmuir et la théorie de la cinétique des gaz, qui suppose que les molécules gazeuses ne peuvent s'adsorber que sur des sites de surface libre. Ces interactions vont donc dépendre de la capacité de la surface solide et de la concentration de la phase gazeuse. Nous notons qu'au vu de la réversibilité de ces processus, la production des espèces gazeuses  $X_i$  à la surface d'un aérosol solide est négligée.

Le taux d'adsorption devrait être proportionnel au taux de collision des molécules en phase gazeuse avec la surface ( $\frac{[X_i]_g \omega_{X_i}}{4}$ ), en prenant en compte que la probabilité d'adhérence du HCN et  $C_2H_2$  lorsque la surface est dite propre c'est-à-dire sans site d'adsorption occupé (Pöschl et al., 2001 ; Pöschl et al., 2007). La probabilité d'adhérence est définie et mise en relative avec une grande variété de termes similaires tels que le coefficient de collage (Atkins, 1982 ; Hanson, 1997 ; Finlayson-Pitts et Pitts, 2000). Dans le chapitre 1, des coefficients de collage expérimentaux  $\gamma_{exp,X_i}$  ont été déterminés entre le HCN et  $C_2H_2$  et les aérosols organiques (tableau 12), et seront utilisés comme approximation pour définir la probabilité d'adhérence de ces deux produits gazeux à la surface des aérosols.

Le taux de désorption doit lui être proportionnel à la concentration en surface des molécules gazeuses adsorbées ( $[X_i]_s = S_{C_xH_yN_z} \times \theta_{X_i}$ ), et à l'inverse de leur temps de séjour moyen à la surface  $\tau_{X_i}$  (Pöschl et al., 2001).

D'après IUPAC (2007), la cinétique de l'adsorption représente rarement une étape limitant le taux de perte des espèces en phase gazeuse dans les conditions atmosphériques. Dans ce cas, l'équilibre d'adsorption peut être utilisé pour estimer le partage des gaz en surface ou définir la concentration des espèces en surface disponibles pour une réaction de surface ou pour un transfert vers la masse sous la surface. En prenant compte de l'équilibre, le coefficient caractérisant la désorption ( $k_{Des}$ ,  $s^{-1}$ ) n'est plus que dépendant de l'inverse du temps de résidence.

L'équilibre d'adsorption est établi lorsque le flux de transfert d'adsorption est égal à celui de la désorption ( $J_{ads} = J_{des}$ ), et peut être décrit par la constante d'équilibre d'adsorption effective de Langmuir  $K_{X_i}$  ( $cm^3$ ) de l'équation (A2.8).

$$K_{X_i} = \frac{\gamma_{exp,X_i} \times \omega_{X_i}}{4 \times S_{C_xH_yN_z}} \times \tau_{X_i} \quad (A2.8)$$

où  $\omega_{X_i}$  est la vitesse thermique moyenne des molécules gazeuses ( $m \cdot s^{-1}$ ).  $S_{C_xH_yN_z}$  ( $cm^{-2}$ ) est la concentration superficielle en composés solides présents à la surface des aérosols déterminée au préalable.  $\tau_{X_i}$  (s) sera considéré identique à la durée où la décharge est allumée au cours des expériences (différentes entre les 3 productions d'aérosols).

En supposant une isotherme de Langmuir, la couverture de la surface par les espèces gazeuses est donnée par la formule suivante (A2.9), d'après Pöschl et al. (2001). Celle-ci peut prendre en compte que les espèces gazeuses  $X_i$  (en équilibre d'adsorption) sont adsorbées de manière compétitive par les différents sites d'adsorption (adsorbours) de la couche de surface de l'aérosol solide.

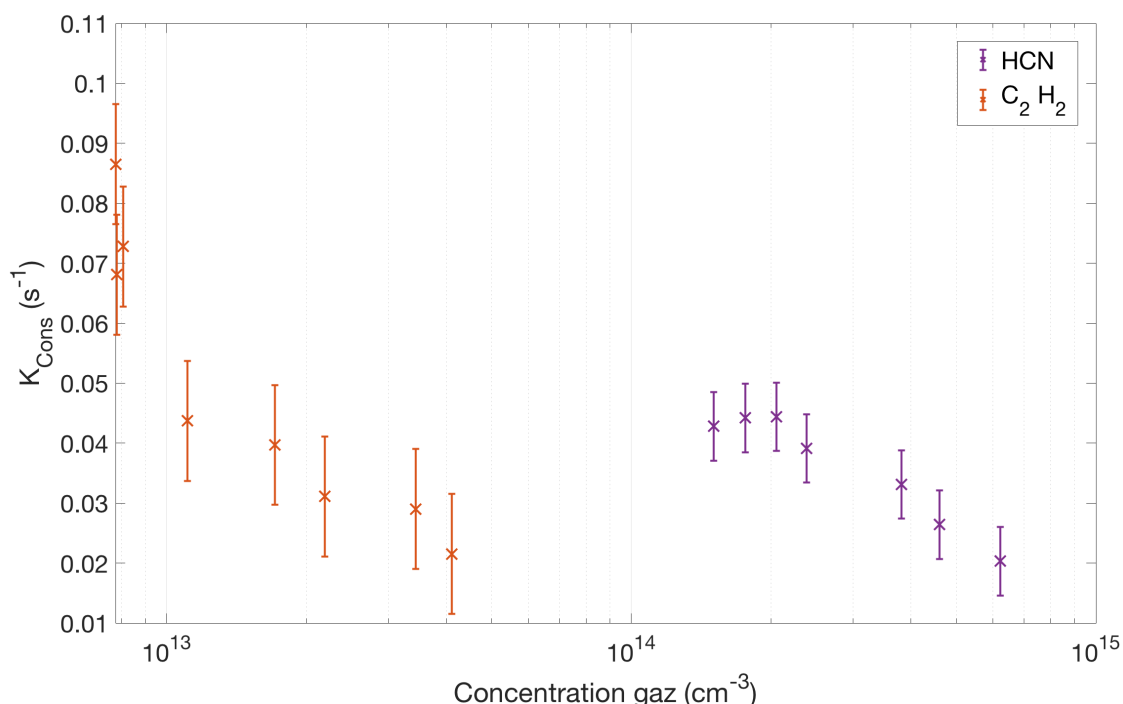
$$\theta_{Xi} = \frac{K_{Xi} \times [Xi]_g}{1 + K_{Xi} [Xi]_g} \quad (A2.9)$$

où  $[Xi]_g$  est la concentration ( $\text{cm}^{-3}$ ) des molécules en phase gazeuse déterminée expérimentalement au préalable.

### A2.III.c - Processus de réactions chimiques à la surface

D'après Pöschl et al. (2007), l'interprétation mécaniste la plus simple possible de la réaction hétérogène est une réaction chimique/de collision élémentaire bimoléculaire, dans laquelle l'un des réactifs est une espèce gazeuse  $Xi$  adsorbée à la surface ( $\text{HCN}$  ou  $\text{C}_2\text{H}_2$ ), et l'autre est un site actif  $Y$  constituant la surface de l'aérosol (molécules composant le solide), appelé également le mécanisme de Langmuir-Hinshelwood. Une réaction chimique de type Langmuir comprend une étape d'accommodation des molécules gazeuses sur la surface, avant que les réactions chimiques se produisent. Les réactions peuvent se décrire par des étapes quasi-élémentaires suivant une cinétique du 1er ordre.

Dans le chapitre 1, à partir des suivis MID réalisés pour le  $\text{HCN}$  et le  $\text{C}_2\text{H}_2$ , des constantes de vitesse de réaction expérimentales ont été déterminées, notamment pour décrire la cinétique de consommation de ces deux produits ( $k_{\text{Cons}}$ ). Les constantes  $k_{\text{Cons}}$  peuvent exprimer une perte de l'espèce gazeuse du 1er ordre par les molécules constituant le solide organique. La figure A2.2 présente l'évolution des constantes  $k_{\text{Cons}}$  du  $\text{HCN}$  et du  $\text{C}_2\text{H}_2$  en fonction des concentrations présentes des produits gazeux déterminées au préalable.



**Figure A2.2** - Constantes de vitesse de réaction expérimentales déterminées lors de la phase cinétique de consommation ( $k_{\text{Cons}}$ ) du  $\text{HCN}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  en fonction des concentrations de gaz ( $\text{cm}^{-3}$ ).

Les constantes de vitesse expérimentales varient/diminuent avec l'augmentation de la concentration des produits gazeux mais pas de manière linéaire, ce qui revient à dire que la réaction hétérogène entre le  $\text{HCN}$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  et les composés solides ne représente pas un

processus de collision bimoléculaire élémentaire avec une probabilité de réaction indépendante de la concentration (Pöschl et al., 2001). D'après Pöschl et al. (2001), les probabilités de réaction apparentes, qui ne sont que des facteurs de proportionnalité entre les taux de réactions hétérogènes et les flux de collision de surface cinétique du gaz plutôt que des paramètres physicochimiques de base, sont illustratives et fréquemment utilisées dans la recherche atmosphérique. Sur la base de la théorie cinétique des gaz, le coefficient de transfert global de pseudo 1er ordre appelé  $k_{s,Xi}$  ( $s^{-1}$ ) peut être relié à une probabilité de réaction, qui est défini comme la fraction des collisions entre les molécules de gaz (HCN ou  $C_2H_2$ ) et les molécules de surface solide par la relation (A2.10) :

$$k_{s,Xi} = \frac{k_{Cons,Xi} \times [X_i]_s}{S_{C_xH_yN_z}} \quad (A2.10)$$

Les mécanismes de Langmuir peuvent impliquer une compétition entre plusieurs molécules gazeuses considérées réactives pour les sites de surface disponible, que nous n'avons pas pris en compte.

### **A2.III.d - Processus d'absorption global du gaz**

Dans la littérature, le processus d'absorption d'une espèce gazeuse  $X_i$  par un aérosol solide est souvent décrit par un coefficient d'absorption  $\gamma_{Xi}$  (sans dimension). Simplement,  $\gamma_{Xi}$  peut être caractérisé par le rapport de deux flux moléculaires. L'un dépend du nombre de molécules gazeuses absorbées par la particule, l'autre du nombre de molécules gazeuses arrivant à la surface de la particule. Le nombre de molécules gazeuses absorbées peut être considéré égal au flux des molécules qui entrent en collision avec la surface de l'aérosol solide, et décrit par la théorie de la cinétique des gaz.

Cependant comme décrit dans les sections précédentes, d'autres processus d'interactions se réalisent en parallèle. D'après Pöschl et al. en 2007, le coefficient d'absorption  $\gamma_{Xi}$  peut donc être calculé en prenant en compte les autres processus d'interactions à l'aide de leurs paramètres de transfert (Eq. A2.11).  $\alpha_{s,Xi}$  est le coefficient d'accommodation (SD) d'une espèce gazeuse  $X_i$  à la surface de l'aérosol solide, caractérisant l'adsorption (Eq. A2.12).

$$\gamma_{Xi} = \alpha_{s,Xi} \times \frac{k_{s,Xi}}{k_{s,Xi} + k_{Des}} \quad (A2.11)$$

$$\alpha_{s,Xi} = \gamma_{exp,Xi} \times (1 - \theta_{Xi}) \quad (A2.12)$$





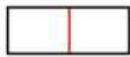



## A2.IV - RÉSULTATS

**Tableau A2.4** - Paramètres obtenus pour les trois productions d'aérosols analogues et le HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en phase gazeuse.

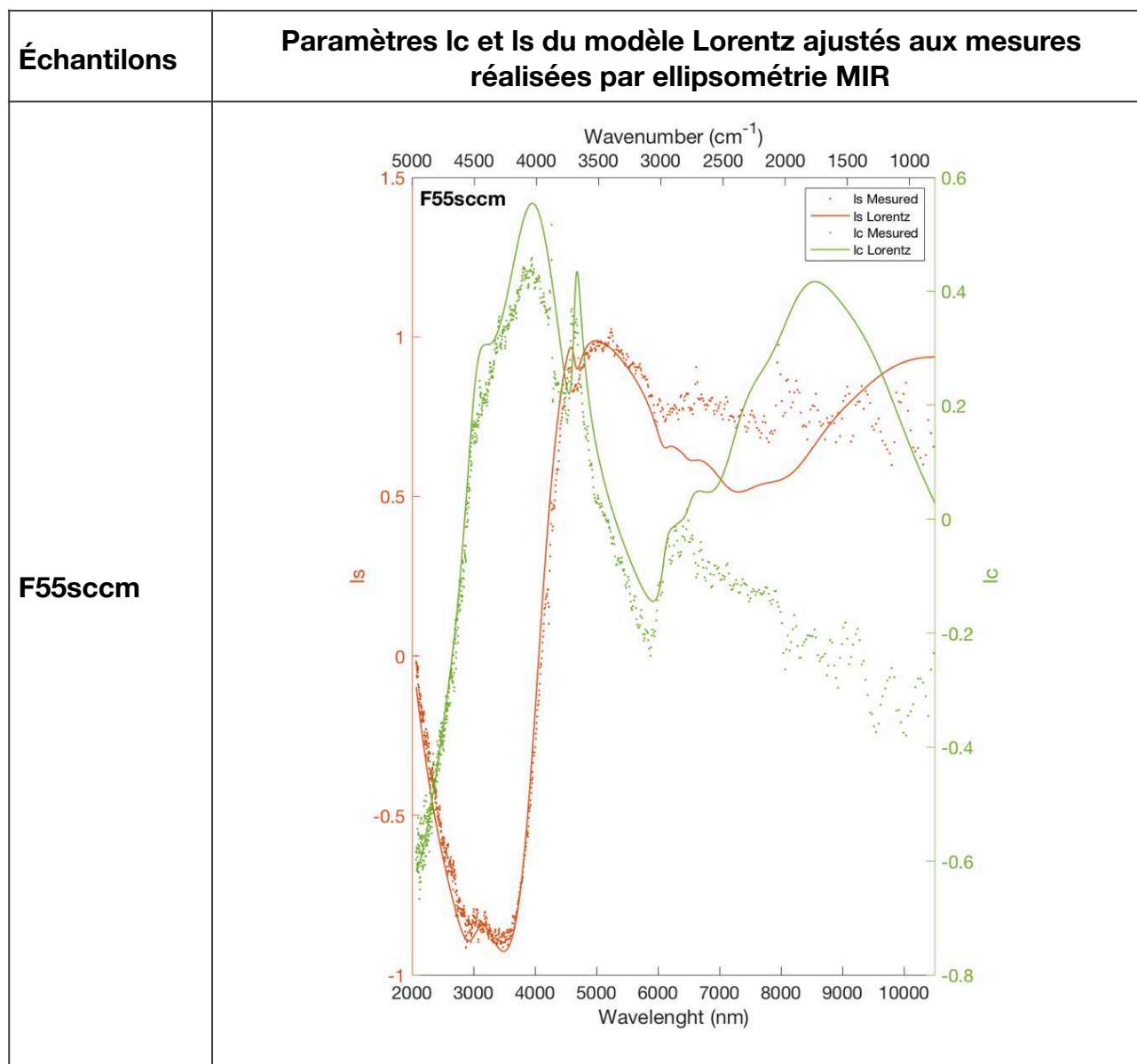
Productions	Pul75s	Pul100s	Pul145s
<b>K<sub>HCN</sub> (cm<sup>3</sup>)</b>	$(3,5 \pm 2,9).10^{-12}$	$(1,6 \pm 1,4).10^{-12}$	$(1,3 \pm 1,1).10^{-12}$
<b>K<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> (cm<sup>3</sup>)</b>	$(3,5 \pm 3,3).10^{-12}$	$(1,7 \pm 1,4).10^{-12}$	$(1,3 \pm 1,3).10^{-12}$
<b>θ<sub>HCN</sub></b>	$0,9995 \pm 1,4282$	$0,9984 \pm 1,2129$	$0,9950 \pm 1,4238$
<b>θ<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub></b>	$0,9917 \pm 1,2729$	$0,9659 \pm 1,2399$	$0,9112 \pm 1,1677$
<b>[HCN]<sub>s</sub> (cm<sup>-2</sup>)</b>	$(6,4 \pm 9,2).10^{+11}$	$(6,6 \pm 9,4).10^{+11}$	$(5,9 \pm 8,5).10^{+11}$
<b>[C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>]<sub>s</sub> (cm<sup>-2</sup>)</b>	$(6,4 \pm 8,1).10^{+11}$	$(6,4 \pm 8,2).10^{+11}$	$(5,2 \pm 6,9).10^{+11}$
<b>k<sub>s,HCN</sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	$(2,03 \pm 3,47).10^{-2}$	$(3,30 \pm 5,29).10^{-2}$	$(4,90 \pm 7,57).10^{-2}$
<b>k<sub>s,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> (s<sup>-1</sup>)</b>	$(2,88 \pm 4,68).10^{-2}$	$(3,83 \pm 5,89).10^{-2}$	$(7,88 \pm 1,10).10^{-1}$
<b>γ<sub>HCN</sub></b>	$(0,7 \pm 2,7).10^{-7}$	$(1,1 \pm 4,3).10^{-7}$	$(2 \pm 7,5).10^{-7}$
<b>γ<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub></b>	$(1,4 \pm 5,3).10^{-6}$	$(2,4 \pm 1,3).10^{-6}$	$(0,4 \pm 1,3).10^{-5}$
<b>α<sub>HCN</sub></b>	$(1,1 \pm 2,6).10^{-7}$	$(1,4 \pm 3,3).10^{-7}$	$(3,9 \pm 0,9).10^{-6}$
<b>α<sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub></b>	$(1,1 \pm 4,45).10^{-6}$	$(3,0 \pm 6,8).10^{-6}$	$(3,9 \pm 8,8).10^{-6}$

## ANNEXE A3 - MESURES INTERFÉROMÉTRIQUES (CHAPITRE 2)

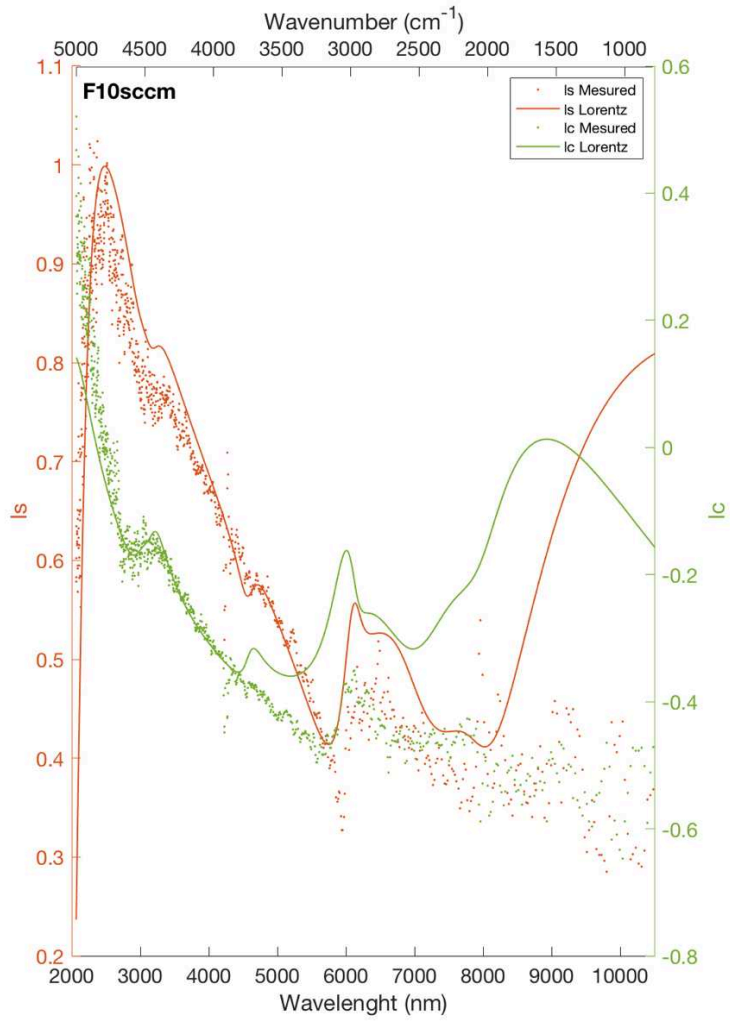
**Table A3.1** - Résumé des valeurs moyennes de rugosité calculées le long des différentes longueurs d'évaluation mesurées lors de l'analyse interférométrique. La position de la mesure sur la surface du film est indiquée par un diagramme dans la colonne. La position de la longueur d'évaluation sur la surface mesurée est indiquée par le diagramme dans la colonne. Les valeurs rouges correspondent au film produit dans des conditions expérimentales avec un taux d'injection de 10 sccm (F10sccm). Les valeurs bleues correspondent à celles déterminées sur le film produit dans des conditions expérimentales avec un taux d'injection de 55 sccm (F55sccm).

Échantillons	Mesures interférométriques		
	Positions de mesure sur la surface du film	Profils d'évaluation mesurés sur la position	Valeurs moyennes de rugosité calculées le long du profil d'évaluation
F10sccm F55sccm	<p style="text-align: center;">1</p> 	1 	2.853 ± 0.1 nm 8.776 ± 0.1 nm
		2 	5.561 ± 0.1 nm 4.734 ± 0.1 nm
		3 	2.587 ± 0.1 nm 4.09 ± 0.1 nm
		4 	3.987 ± 0.1 nm 3.945 ± 0.1 nm
	<p style="text-align: center;">2</p> 	1	2.106 ± 0.1 nm 1.934 ± 0.1 nm
		2	3.253 ± 0.1 nm 1.827 ± 0.1 nm
		3	1.623 ± 0.1 nm 2.187 ± 0.1 nm
		4	3.526 ± 0.1 nm 2.499 ± 0.1 nm
	<p style="text-align: center;">3</p> 	1	2.131 ± 0.1 nm 6.709 ± 0.1 nm
		2	4.691 ± 0.1 nm 5.122 ± 0.1 nm
		3	2.126 ± 0.1 nm 8.526 ± 0.1 nm
		4	2.517 ± 0.1 nm 2.081 ± 0.1 nm
	<p style="text-align: center;">4</p> 	1	1.811 ± 0.1 nm 2.97 ± 0.1 nm
		2	4.3 ± 0.1 nm 6.151 ± 0.1 nm
		3	2.479 ± 0.1 nm 6.898 ± 0.1 nm
		4	2.997 ± 0.1 nm 3.132 ± 0.1 nm

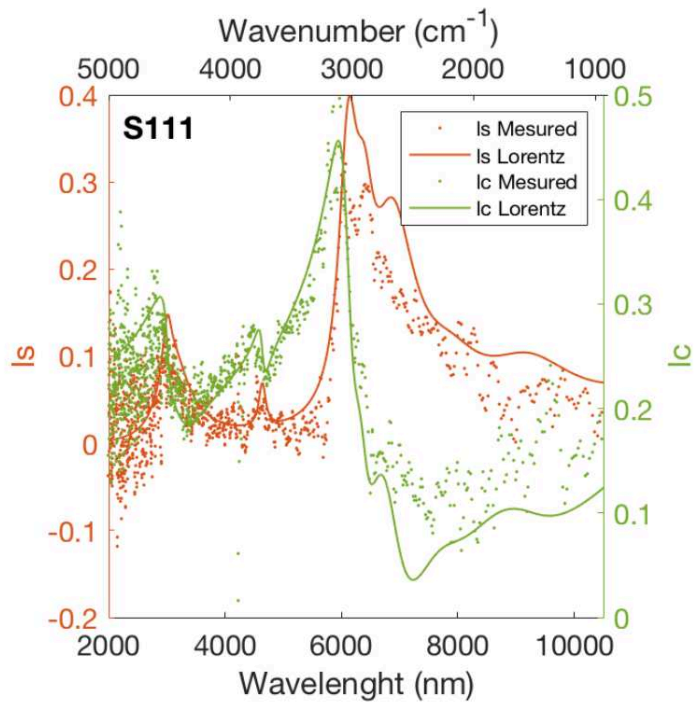
**ANNEXE A4 - PARAMÈTRES AJUSTÉS  $I_s$  et  $I_c$  (MODÈLE DE LORENTZ) DE TOUS LES ÉCHANTILLONS ANALOGUES DE TITAN ANALYSÉS PAR ELLIPSOMÉTRIE DE MUELLER DANS LA GAMME SPECTRALE DU MOYEN INFRAROUGE (MIR) DU CHAPITRE 2**



F10scm

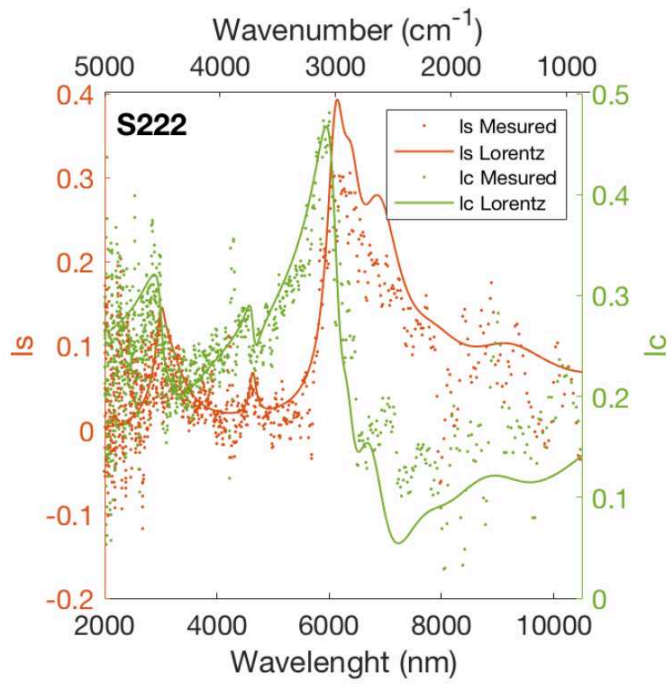


PASTILLE S1

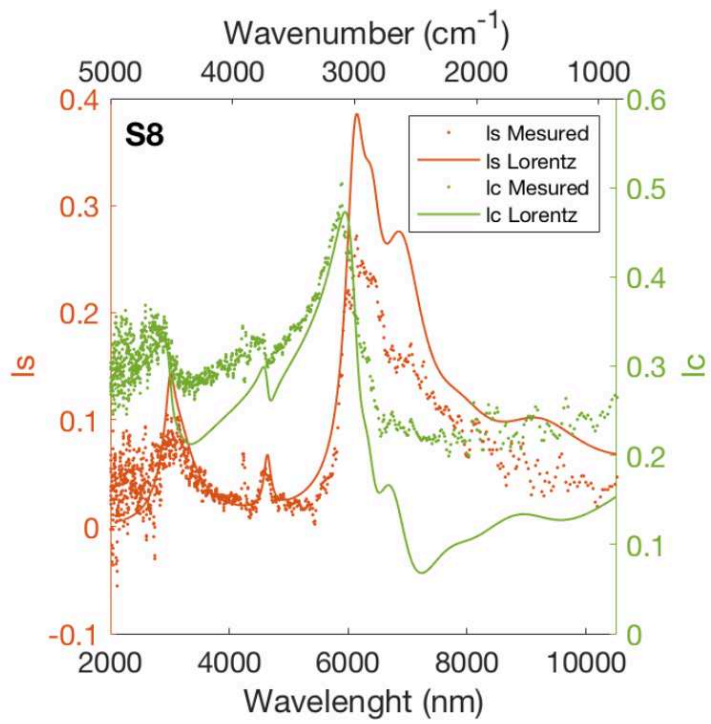




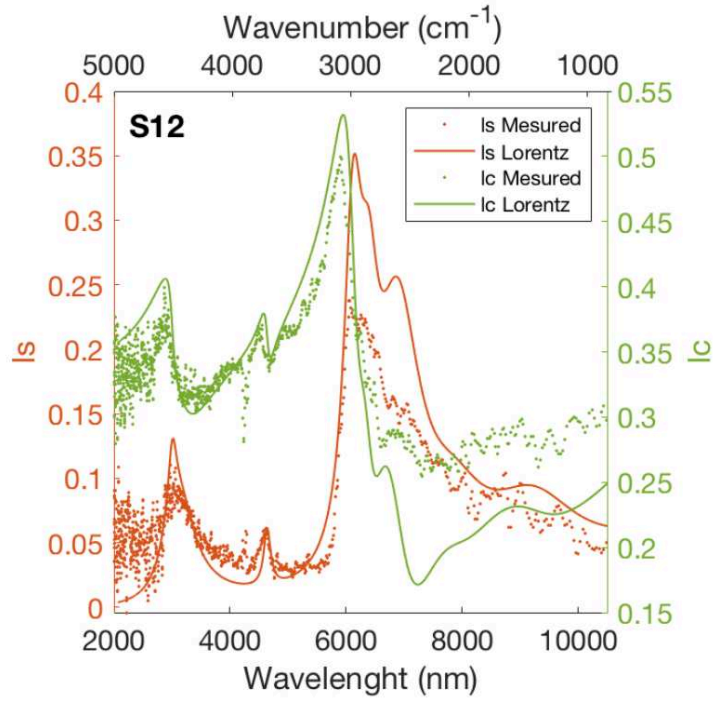
PASTILLE S2



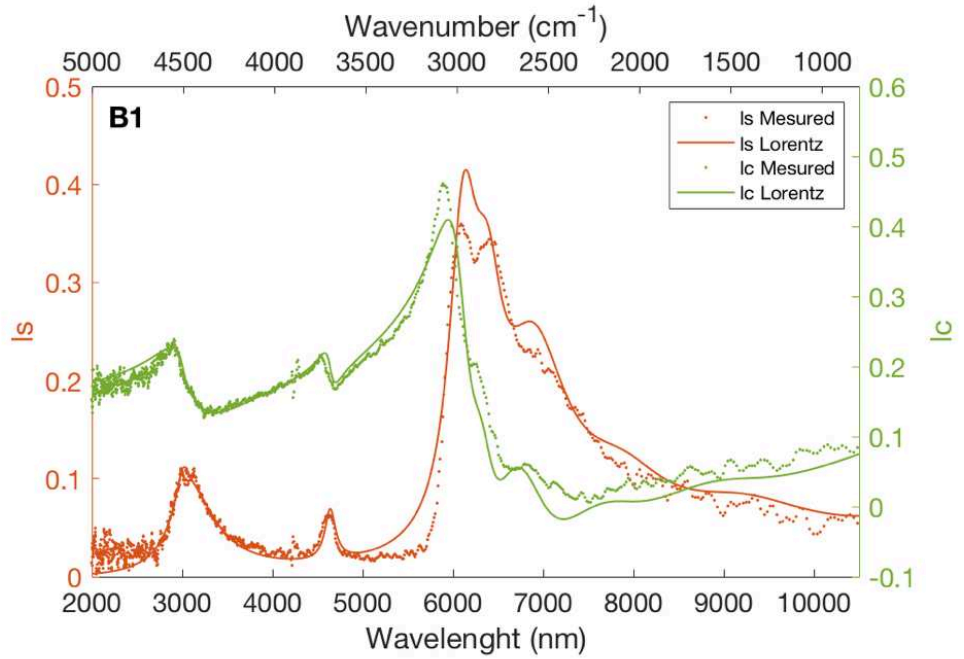
PASTILLE S3



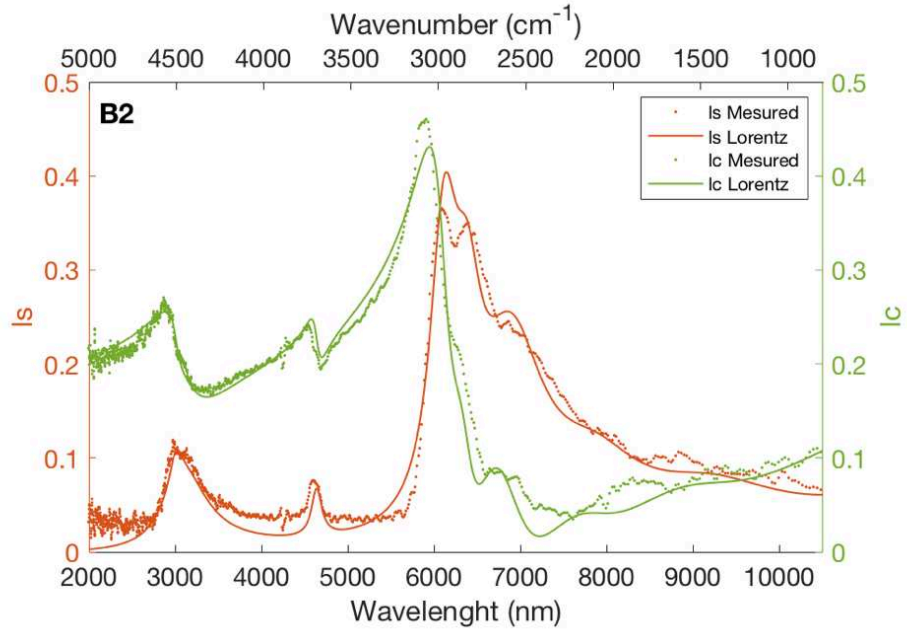
PASTILLE S4



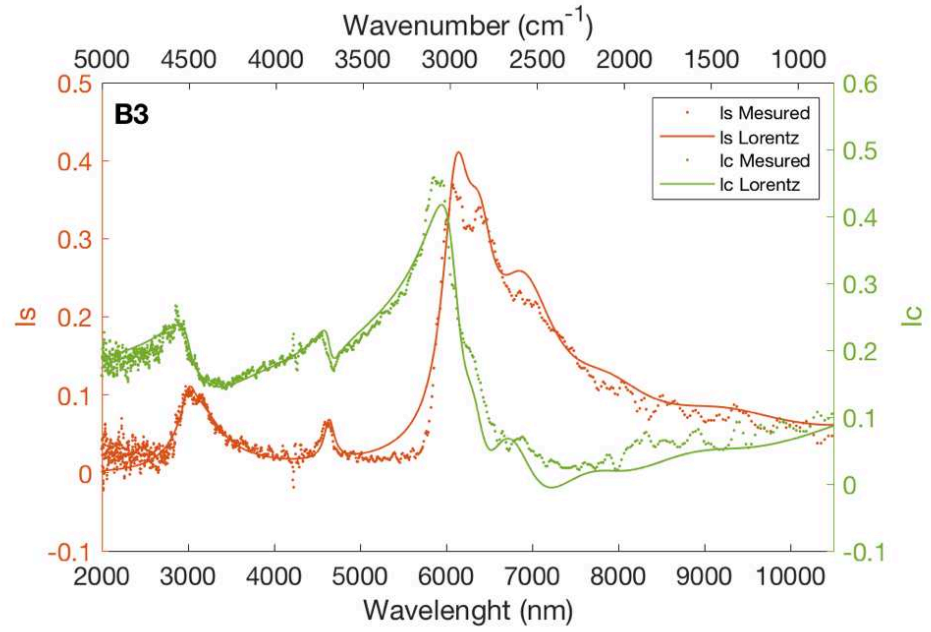
PASTILLE B1



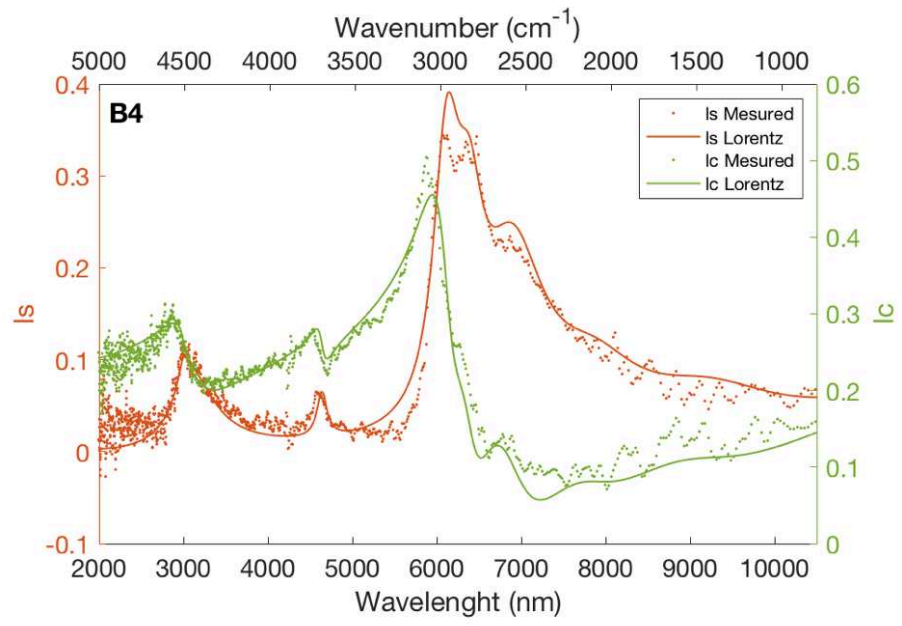
PASTILLE B2



PASTILLE B3



PASTILLE B4



## **ANNEXE A5 - PROPOSITIONS DE PROJET DÉPOSÉS AU COMPLEXE SYNCHROTRON SOLEIL**

Deux propositions ont été soumis au complexe Synchrotron Soleil (Saclay, France) pour y demander du temps de faisceau sur la ligne de lumière DESIRS. Une a été déposée en automne 2021 et l'autre au printemps 2022.

### **A5.1 - PROJET DÉPOSÉ en 2021**

#### **A5.1.a - Background**

Titan, Saturn's largest satellite, is a surprising body in the outer solar system. Its thick atmosphere (1.5 bars at the surface), composed mainly of N<sub>2</sub> (95-90%) and CH<sub>4</sub> (5-10%), is the site of a complex atmospheric chemistry (1). EUV and VUV photons deposited at high altitude initiate the photolysis of N<sub>2</sub>-CH<sub>4</sub> and lead to the formation of complex organic molecules and solid aerosols in the ionosphere (2). The pyrolyzer of the ACP instrument on the Huygens probe revealed a nitrogen inclusion in these aerosols (3). Other observations during the Cassini-Huygens mission (4), as well as photochemical models (5), and laboratory experiments (6) strongly indicate that these aerosols are a major atmospheric sink for nitrogen via heterogeneous chemistry. Despite a good understanding of the complex atmospheric gas-phase chemistry derived from the photolysis of N<sub>2</sub> and CH<sub>4</sub> in Titan's atmosphere (7), the heterogeneous chemistry related to the formation of these solid organic particles and the exact incorporation pathways of nitrogen remain poorly understood.

#### **A5.1.b - Objectives**

The aim of this project is to study the formation and composition of aerosols in the laboratory under irradiation conditions similar to those on Titan, using the VUV beamline DESIRS. Previous studies at ALS (8) led to the formation of thin films deposited on the entrance copper plate coupling the synchrotron source with the photoreactor at different wavelengths. Chemical analysis of the films showed different incorporation of nitrogen with wavelength. However, other studies on haze analogues showed that their chemical composition varies when produced as a thin film on a substrate or as nanoparticles (NP) (9). Previous photochemical experiments conducted by Carrasco et al. on DESIRS in 2017 were carried out at two irradiation wavelengths (See **Exp. Report 20160877**). NP cumulated during the whole irradiation campaign were collected in the entrance of the pumping system at the end of the experiment. They were analyzed using high resolution mass spectrometry. The results showed a highly nitrogenous poly-aromatic hydrocarbon signature with a bimodal DBE distribution (Double Bond Equivalent) (figure A5.1). This distribution is explained by the formation of two distinct nitrogenous aerosol populations, each corresponding to one wavelength during the irradiation campaign. The cumulated use of the two wavelengths prevented to distinguish which nitrogen incorporation mechanism (dissociation or ionization) was favored according to the wavelength. The proposed project aims thus at producing separately NP populations to elucidate their formation mechanisms.

#### **A5.1.c - Experimental method**

The configuration used on DESIRS in the 2017 experiments with APSIS reactor was shown to be effective in producing solid aerosols, but its use in gas flow mode brought the NP towards the pumping system. To facilitate the collect of solids aerosols, we propose the use of a new experiment, designed to operate in static mode: the SURFACAT photochemical reactor. It consists of a transportable stainless steel main ionisation chamber, fully enclosed with minimal air contamination. Its coupling with VUV radiation sources is ensured through a window made of a

submicronic metallic membrane (Aluminium or Indium) and was validated on the BlastBeat laser system at CELIA in Bordeaux in 2019. The reactor has shown its efficiency in producing complex organic molecules by photochemistry (10, 11, 12). During the experiments carried out at SOLEIL DESIRS in 2017, NP were cumulated at 2 wavelengths during 72 hours. In order to synthesize a detectable amount of NP at 3 different wavelengths in the 75-100 nm range (photodissociation of N<sub>2</sub> into N(<sup>2</sup>D, <sup>4</sup>S) nitrogen atoms, and photoionization into N<sub>2</sub><sup>+</sup> ions), we propose 3 synthesis of 48 hrs duration each. At the end of each synthesis, gas-phase composition will be analyzed in situ by mass spectrometry, and NP will be collected and preserved from air for further analysis (see expected results).

#### **A5.1.d - Expected results**

We plan to characterize this new type of laboratory analogues of Titan aerosols via: 1/ High-resolution mass spectrometry to compare their composition (Figure 1); 2/ SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis to characterize the morphology and size of these aerosols. The expected results will allow to answer key questions regarding Titan's nitrogen cycle by better characterizing the pattern of nitrogen incorporation during the formation of organic aerosols caused by a nitrogen dissociating wavelength and to compare these results to aerosols formed by a nitrogen ionizing wavelength.

#### **A5.1.e - Beam time requested justification**

The whole reactor will be aligned prior to the beamtime.

Reactive nitrogen form	Wavelength	Duration
N(4S) + N(2D)	95 nm (13eV)	6 shifts
N(2D) + N(2D)	82 nm (15 eV)	6 shifts
N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	77 nm (16 eV)	6 shifts

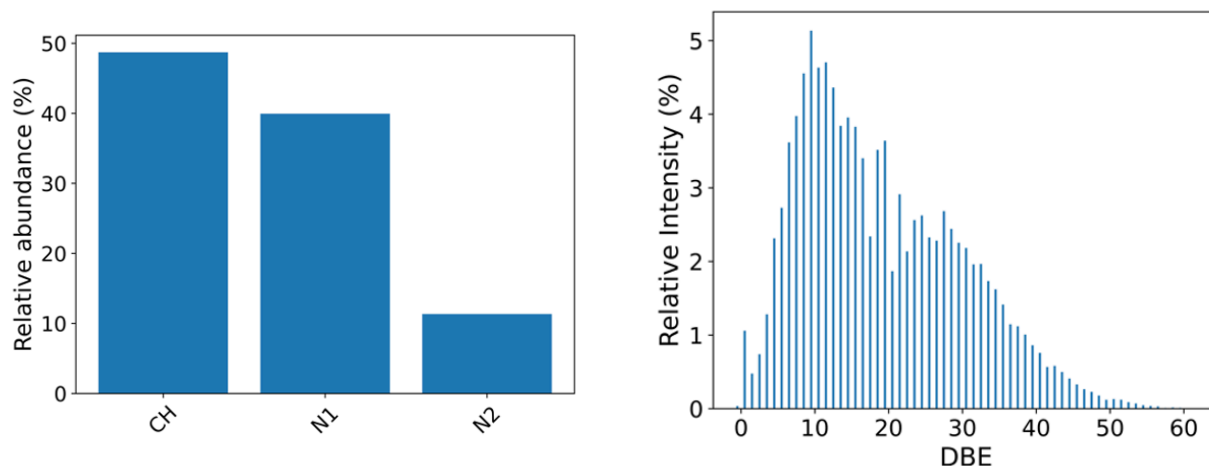
#### **A5.1.f - References**

##### **A5.1.f.1 - Your publication(s) on the subject**

- 6 - N. Carrasco, T. Gautier, E. Essebbar, P. Pernot, G. Cernogora, *Icarus* 219, 230 (2012).
- 9 - N. Carrasco, F. Jomard, J. Vigneron, A. Etcheberry, G. Cernogora, *PSS* 128, 52 (2016).
- 10- J. Bourgalais, N. Carrasco, L. Vettier, et al. *JPCA* 125 (15), 3159 (2021)
- 11 - T. Gautier *et al.*, *Earth and Planetary Science Letters* 404, 33-42 (2014).
- 12 – T. Gautier, N. Carrasco, et al, *Icarus*, Volume 213, Issue 2, 625-635 (2011).

##### **A5.1.f.2 - Others**

- 1 - Yung, Y.L.; Allen, M.; Pinto, J.P. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 55, 465–506 (1984).
- 2 - Waite, J.H., Jr.; Young, D.T.; Cravens, T.E.; et al. *Science* 316, 870–875 (2007).
- 3 - Israël, G.; Szopa, C.; Raulin, F. et al. *Nature* 438, 796–799 (2005).
- 4 - Tomasko, M.; Doose, L.; et al. *Planetary and Space Science* 56, 669–707 (2008).
- 5 - Lavvas, P.; Sander, M.; Kraft, M.; Imanaka, H. *Astrophys. J.* 728, 80 (2011).
- 7 - M. Dobrijevic, J. C. Loison, K. M. Hickson, G. Gronoff, *Icarus* 268, 313-339 (2016).
- 8 - H. Imanaka, M. A. Smith, *Proceedings of the National Academy of Sciences* 107, 12423 (2010).



**Figure A5.1** - Ultra-high mass resolution LDI-FTICR-MS analyses of Titan haze analogues (VUV irradiations at 15 eV and 18 eV), produced during project n°20160877 on DESIRS. (Left): Histograms representing the distribution of the different  $N_x$  classes ( $x=0, 1, 2$ ) of all detected molecules: Nitrogenous molecules represent 51% of the sample. (Right): Distribution of the DBE number as a function of the relative intensity (%) of the molecules detected in the aerosols: a bimodal distribution is observed.

## A5.2 - PROJET DÉPOSÉ en 2022

### A5.2.a - Background

VUV/EUV irradiation of simple gas mixtures is applied in different astrophysical domains (interstellar systems (1), planetary/satellite atmospheres, protosolar nebula (2)), to constrain complex mechanisms forming larger organic molecules, at the origin of the building blocks of life for example. Our study focuses on Saturn's largest satellite, Titan, which is a unique body in the outer solar system. A thick atmosphere mainly made of  $N_2$  (95-90%) and  $CH_4$  (5-10%) surrounds the satellite and is the site of a complex endogenous photochemistry (3). This photochemistry initiated at high altitude by the deposited EUV and VUV solar photons, leads to the formation of complex organic molecules, and the formation of solid organic aerosols (4). These aerosols are present in large quantities throughout the atmosphere up to the surface. The chemical composition of the aerosols remains mostly unknown even after the amazing success of the Cassini-Huygens space mission (2004-2017). The pyrolyser of the ACP instrument of the Huygens probe revealed a nitrogen inclusion in these aerosols (5). These aerosols therefore constitute a major atmospheric sink for nitrogen, with a high potential for prebiotic chemistry. However, the heterogeneous chemistry related to the formation of these solid organic particles and the exact pathways of nitrogen incorporation remain poorly understood.

Understanding their formation and deciphering their chemical and physical properties are therefore key scientific objectives of the next selected space mission to Titan, NASA- Dragonfly (launch in 2027). LATMOS laboratory is the only French space lab involved in the international consortium-preparing Dragonfly. The preparation of the instruments onboard Dragonfly relies on the expertise of our group in simulating experimentally the formation of aerosols in condition approaching Titan's conditions. We developed complementary experiments to produce analogues of Titan aerosols: the PAMPRE dusty plasma reactor (6,10,11) and the APSIS and SURFACAT photochemical reactors (12). The plasma experiment interestingly produces aerosols by exposing the gas mixture to a continuous energy distribution roughly comparable to the effect of the whole solar UV spectrum. But the absence of selectivity in this experiment prevents identifying the processes responsible for nitrogen incorporation in the organic solid matter. The two photochemical reactors were therefore more recently developed to tackle this issue.



A preliminary campaign led at LATMOS with a EUV lamp providing photons at 73 nm (13) showed a formation of aerosols with a selective nitrogen incorporation pathway: a chemical analysis by high resolution mass spectrometry highlighted that only an even number of nitrogen atom is incorporated in the molecules composing the aerosols. This result is in agreement with the recent identification of the diazo-cation  $\text{CH}_2\text{N}_2^+$  in the gas phase (14) and seems to confirm the unexpected role of  $\text{N}_2^+$  ions in the organic chemistry on Titan.

### **A5.2.b - Objectives**

The goal of this project is to complete this preliminary work led at 73 nm at LATMOS with consistent gas phase irradiation experiments using the DESIRS VUV beamline and producing photochemical aerosols at key wavelengths triggering  $\text{N}_2$  reactivity. With these experiments, we want to produce analogs aerosols under single-wavelength irradiation conditions, in order to identify and constrain the nitrogen incorporation mechanisms involved in the formation and growth of these atmospheric particles. The different analyses on the experimentally synthesized aerosols will allow to deduce data that can be incorporated in a heterogeneous chemistry model (developed at LATMOS), and even more, to help in the preparation of instruments for Dragonfly space mission. The understanding of the heterogeneous chemistry that takes place on Titan might be extended later to other bodies (Jupiter, Saturn, Asteroid, Comet, Meteorite), where we can find interactions between gas and organic matter.

### **A5.2.c - Experimental method**

The configuration used on DESIRS during the experiments carried out in June 2022 with the SURFACAT reactor proved to be efficient, for the formation of complex organic molecules by photochemistry in  $\text{H}_2\text{-N}_2\text{-CO}$  gas mixtures (see experimental report of proposal 20211292). To produce solid aerosols, this very same reactor will be used with increased irradiation times and in a gas mixture composed of  $\text{N}_2\text{-CH}_4$ . By using 3 different wavelengths in the range 75- 100 nm (photodissociation of  $\text{N}_2$  into  $\text{N}(2D, 4S)$  nitrogen atoms, and photoionization into  $\text{N}_2^+$  ions), we propose 3 syntheses of 40h duration each. Irradiation will be done with the high flux of the undispersed undulator radiation (zero<sup>th</sup> order light). At the end of each synthesis, the composition of the gas phase will be analyzed in situ by mass spectrometry, and the analogues will be collected and preserved from air for further analysis (see expected results).

### **A5.2.d - Expected results**

We plan to characterize this new type of laboratory analogues of Titan aerosols via: 1/ High-resolution mass spectrometry to analyze their composition; 2/ SEM (Scanning Electron Microscopy) analysis to characterize the morphology and size of these aerosols. The expected results will allow to answer key questions regarding Titan's nitrogen cycle by better characterizing the pattern of nitrogen incorporation during the formation of organic aerosols caused by a nitrogen dissociating wavelength and to compare these results to aerosols formed by a nitrogen ionizing wavelength.

### **A5.2.e - Beam time requested justification**

The whole reactor will be aligned prior to the beamtime. For each synthesis (6 shifts), we include 40 h of irradiation and 8 h of aerosol collect, as well as drying/cleaning of the reactor. A total of 18 shifts are requested :

Pressure	Gaseous Mixture initial	Reactive nitrogen form	Wavelength	Duration
1 mbar	90% N <sub>2</sub> – 10% CH <sub>4</sub>	N(4S) + N(2D)	95 nm (13eV)	6 shifts
		N(2D) + N(2D)	82 nm (15 eV)	6 shifts
		N <sub>2</sub> <sup>+</sup>	77 nm (16 eV)	6 shifts

## **A5.2.f - References**

### **A5.2.f.1 - Your publication(s) on the subject**

- 8 - N. Carrasco, T. Gautier, E. Essebbar, P. Pernot, G. Cernogora, *Icarus* 219, 230 (2012).  
12 - J. Bourgalais, N. Carrasco, L. Vettier, et al. *JPCA* 125 (15), 3159 (2021)  
10 - T. Gautier et al., *Earth and Planetary Science Letters* 404, 33-42 (2014).  
11 - T. Gautier, N. Carrasco, et al, *Icarus*, Volume 213, Issue 2, 625-635 (2011).  
13 - S.Tigrine, N.Carrasco, L.Vettier, G.Cernogora, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 49 395202 (2016)  
14 - N.Carrasco, J.Bourgalais, L.Vettier, P.Pernot, E.Giner, R.Spezia, *A&A* 663, A165 (2022)

### **A5.2.f.2 - Others**

- 1- Butscher T. et al 2015.  
2 - Walsh C. et al. 2012. *ApJ* 747, 114.  
3 - Yung, Y.L.; Allen, M.; Pinto, J.P. *Astrophys. J. Suppl. Ser.* 55, 465–506 (1984).  
4 - Waite, J.H., Jr.; Young, D.T.; Cravens, T.E.; et al. *Science* 316, 870–875 (2007).  
5 - Israël, G.; Szopa, C.; Raulin, F. et al. *Nature* 438, 796–799 (2005).  
6 - Tomasko, M.; Doose, L.; et al. *Planetary and Space Science* 56, 669–707 (2008).  
7 - Lavvas, P.; Sander, M.; Kraft, M.; Imanaka, H. *Astrophys. J.* 728, 80 (2011).  
9 - M. Dobrijevic, J. C. Loison, K. M. Hickson, G. Gronoff, *Icarus* 268, 313-339 (2016).

## **ANNEXE A6 - PARTICIPATION à UN PROJET SYNCHROTRON SOLEIL RÉALISÉ EN COLLABORATION AVEC LE LABORATOIRE CRPG**

En Juin 2022, nous avons couplé l'expérience SURFACAT décrite dans le chapitre 3 à une autre source de lumière, qui est la ligne de faisceau DESIR (EUV-VUV) présente au complexe Synchrotron Soleil (Saclay, France). Ce projet s'est réalisé en collaboration avec le laboratoire CRPG qui ont déposé un projet pour étudier le fractionnement isotopique de l'azote  $N^{15}$  au sein d'environnement tel que la nébuleuse protoplanétaire. L'équipe du CRPG avait déjà réalisé des premières expériences sur la ligne DESIR au préalable, nous avons participé à leur second projet décrit ci-dessous. L'experimental report déposé à la suite des expériences est présenté à la suite.

### **A6.1 - PROJET DÉPOSÉ PAR LE LABORATOIRE CRPG**

#### **A6.1.a - Background**

Organic matter in meteorites presents high enrichments of light element heavy isotopes. As a striking example, the nitrogen isotopic composition quantified by  $\delta^{15}N$  values relative to Earth atmosphere  $^{15}N/^{14}N$  ( $\delta^{15}N = 0\%$ ), is found to range from  $\delta^{15}N = -400\%$  for the Solar Wind [a1] to  $+4500\%$  in the so-called organic 'hotspots' of the Isheyevo meteorite [b1]. The physicochemical mechanisms leading to these isotopic variations are debated since no numerical model can explain such enrichments in primitive meteorites [b2]. Photochemistry is known to play a major role in the processes leading to the formation of molecules in the parent molecular cloud or in the nascent Solar System [b3]. It might also induce isotopic fractionation of light elements [b4]. Notably, photon-gas interactions are presumed to induce large nitrogen isotope fractionation [b5]. In 2014, Chakraborty et al. [b6] irradiated a mixture of  $N_2 - H_2$  by a 90-nm photon beam producing  $NH_3$  enriched in  $^{15}N$  by  $12,000\%$  ( $^{14}N/^{15}N = 21$ ). To which extent such high  $^{15}N$ -enrichments can be found in organic compounds (gaseous and/or solid) remains to be determined.

Our team at CRPG has a long experience in experimental cosmochemistry and in isotopic characterization of gases and solids in natural samples. In order to better understand the origin of organics in primitive meteorites, we have developed experiments aiming at synthesizing organic matter under conditions relevant to the protosolar nebula, and the origin of isotopic anomalies. The so-called Nebulotron device allows us to form organic compounds through electronic ionizations of gas mixtures such as  $N_2 - H_2$  and  $N_2 - CO - H_2$  [a2]. For  $N_2 - H_2$  mixtures, the  $NH_3$  molecule produced and collected by a cold trap exhibits only slight  $^{15}N$ -enrichments relative to the initial composition of the  $N_2$  bottle ( $+5$  to  $+8\%$ ; CRPG, unpublished data), far from the high enrichments observed in meteorites or by [b6]. For  $N_2 - CO - H_2$  mixtures, the abundant solid products were shown to have a chemical structure and composition similar to the organic matter in meteorites [a3] but with an isotopic composition slightly depleted in  $^{15}N$  ( $-25\%$ , [a4]). Although electronic ionization in the protoplanetary disk is a promising mechanism for the formation of extraterrestrial organics, experiments involving electrons fail at reproducing their high  $^{15}N$ -enrichments.

A recent collaboration with G. Danger from the PIIM laboratory, allowed us to test the isotopic fractionation in organics derived from ices irradiated with VUV light from a  $H_2$  flow lamp (120 to 170 nm) [b7]. The products exhibits limited isotopic  $^{15}N$ -enrichments close to those observed during electronic ionization processes ( $+15\%$ ; work in progress). Extreme UV photon energy thus appears to be a determining criterion for the production of  $^{15}N$ -enrichments in synthesized organics.

### **A6.1.b - Objectives**

With this proposal we aim at carrying out experiments on the DESIRS beamline with photons of 13.8 eV (90 nm), an energy for which predissociation of  $^{14}\text{N}$   $^{15}\text{N}$  is more efficient than that of  $^{14}\text{N}_2$  as proposed by Chakraborty et al. [b6]. While the authors measured  $^{15}\text{N}$  enrichments in gaseous  $\text{NH}_3$ , we aim at producing complex organic compounds, in an attempt to understand the characteristics of primitive organic matter and unlock the long-lasting problem of organic synthesis in the solar system.

### **A6.1.c - Experimental method**

The SURFACAT VUV photochemical cell has already been successfully coupled with the DESIRS-6.65m monochromator in 2018. Nonetheless, air contamination was found to be an important limitation for the interpretation of the isotopic data (See Experimental Report of proposal 20171013) and we thus have re-designed the cell to minimize contamination and enhance the collection efficiency. Coupled with the BlastBeat laser system at CELIA in Bordeaux in 2019 (at 85.6 and 89.2 nm), the cell revealed its efficiency in producing complex organic molecules by photochemistry with minimal contamination [a5, a6]. The cell is now ready and much more efficient to synthesize condensable products for isotopic investigations. Moreover, recent analytical improvements, e.g., development of static mass spectrometry, at the CRPG Noble Gas Lab allow us to characterize the nitrogen isotopic composition of the experimental products on  $\text{N}_2$  quantities as small as a few 10-11 moles [a7] with precision better than ~5 ‰. This analytical method applied in 2021 to the products collected during the first run at SOLEIL (2018) shows moderate  $^{15}\text{N}$  enrichments (~15‰) relative to the starting gas (See Experimental Report). Such a low N fractionation relative to [b6] have to be confirmed using the new APSIS cell before further interpretations.

For the present proposal, our first shifts will be dedicated to optimize the experimental conditions in order to collect a maximal amount of products. Irradiation will be done with the high flux of the undispersed undulator radiation (zeroth order light). Using the in situ quadrupole mass spectrometer (QMS), we will determine the most efficient irradiation duration (synthesis without photolysis of the products). Also, we will test the influence of the  $\text{H}_2$  proportion in the  $\text{N}_2$  - CO -  $\text{H}_2$  mixtures on the production yield [a3] and select two relevant gas compositions. The following shifts will allow us to synthesize organics by sequential irradiations, i.e. series of repeated irradiation on fresh gas mixtures with accumulation of the condensable products in a single cold trap for under different conditions: two selected compositions at three gas pressures (section 5) using durations and gas proportions determined during the first shifts. The complex organic molecules formed by photochemical reactions and collected on the cold trap will be analyzed a posteriori at CRPG. The N isotopic compositions (and possibly the hydrogen and carbon ones) of the recovered compounds will be measured using state-of-the-art mass spectrometers.

### **A6.1.d - Expected results**

We expect to quantify the production efficiency and isotopic variations according to gas mixture compositions and gas pressures in the cell to discuss the nature of the possible formation environments for the organics found in meteorites. The presence of heavy isotope enrichments in molecules identified as precursors of organic matter (such as HCN) would be a strong argument for the importance of photochemistry in the formation of the extraterrestrial organics. This experiment is an important part of the ERC PHOTONIS project (grant agreement No. 695618 to B.M.), which aims at understanding the isotopic fractionation of solar system volatiles during ionization of gaseous mixtures by photons.

### **A6.1.e - Beam time requested justification**

We prioritize our experiments as so, for a total of 15 shifts:

<b>Experiment</b>	<b>Number of shifts</b>
Determination of the most efficient gas proportions and duration	3
Sequential irradiations of Gas Mixture 1 and 2 at 0.1 mbar	4
Sequential irradiations of Gas Mixture 1 and 2 at 0.01 mbar	4
Sequential irradiations of Gas Mixture 1 and 2 at 1 mbar	4

### **A6.1.f - References**

#### **A6.1.f.1 - Your publication(s) on the subject**

- [a1] Marty et al. 2011, Science, 332, 1533.
- [a2] Kuga M. et al. 2015. PNAS 112, 7129.
- [a3] Bekaert D.V. et al. 2018. APJ 859, 142.
- [a4] Kuga M. et al. 2014. EPSL 393, 2.
- [a5] Bourgalais et al. 2020 Scientific Reports 10, 1.
- [a6] Bourgalais et al. 2021 JPC 125(15), 3159.
- [a7] Zimmermann L. et al. 2009 GGR 33, 183.

#### **A6.1.f.2 - Others**

- [b1] Briani G. et al. 2009. PNAS, 106, 10522.
- [b2] Loison J.-C. et al. 2019. MNRAS, 484, 2747.
- [b3] Walsh C. et al. 2012. ApJ 747, 114.
- [b4] van Dishoeck E.F. 2006. PNAS 103, 12249.
- [b5] Clayton R.N. et al. 2002. Nature 415, 860.
- [b6] Chakraborty S. et al. 2014. PNAS 111, 1.
- [b7] Danger G. et al. 2016, GCA 189, 184.

## **A6.2 - EXPERIMENTAL REPORT**

### **Standard Experimental Report (All fields are mandatory)**

**Proposal title:** Synthesis of complex organics by photon irradiation of gas mixtures II: production of organic condensable molecules and characterization of nitrogen isotopic anomalies

**Proposal number:** 20211292

**Beamline:** DESIRS

**Shifts:** 15

**Date(s) of experiment:** from: 15/07/2022 to: 20/07/2022

**Date of report:** 05/09/2022

**- Objective & expected results (less than 10 lines): -**

The objective was to investigate the effects of photo-irradiation on the isotope composition of organic compounds formed in the protoplanetary disk. Building on our previous work at SOLEIL (proposal 20171013), a new experimental device was developed at LATMOS to reduce the external contamination in the reaction chamber during the photo-irradiation of H<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub> gases mimicking the composition of the disk gases. The H<sub>2</sub>-CO-N<sub>2</sub> gases were irradiated through a 100-nm thick indium membrane, with photons of 13.8 eV (~90 nm), an energy for which predissociation of <sup>15</sup>N<sup>14</sup>N is more efficient than that of <sup>14</sup>N<sup>14</sup>N. Condensable products collected on a cold trap were either analyzed in situ with a quadrupole mass spectrometer (QMS) or collected for precise chemical and isotopic analyses at CRPG. The N isotopic composition will be compared to isotope variations observed in meteorites.

### **- Results and the conclusions of the study (main part): -**

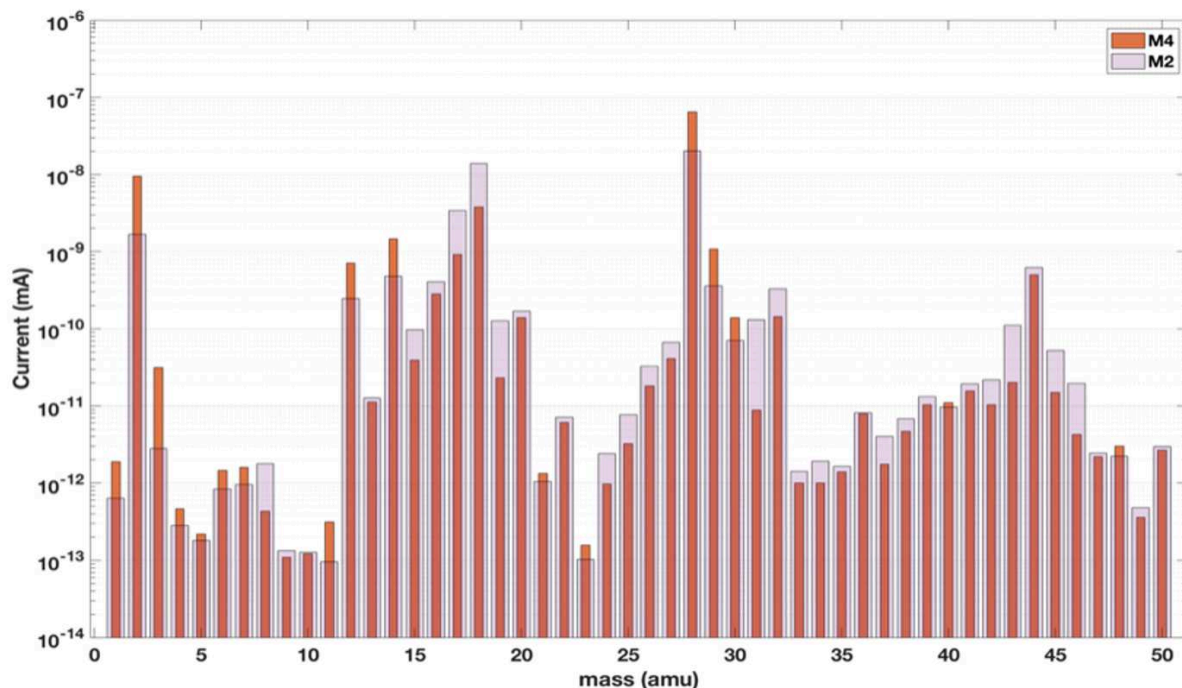
Thirteen experiments were performed on the DESIRS beamline in June 2022. The experimental conditions are summarized in Table 1 below.

Experiences	Starting gases	Proportion	Pressure (mbar)	Irradiation (13.8 eV)	Duration	Analysis
<b>M1</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	50:50:0	0.25	yes	3h20	in situ QMS
<b>M2</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	40:30:30	0.25	yes	3 x 3h20	in situ QMS
<b>M3-blank 1</b>	empty	-	-	yes	3h20	isotopes at CRPG
<b>M4-blank 2</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	40:30:30	0.25	no	3h20	in situ QMS
<b>M5-blank 2</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	40:30:30	0.25	no	4h	isotopes at CRPG
<b>M6</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	40:30:30	0.25	yes	3 x 3h20	isotopes at CRPG
<b>M7-blank 1</b>	empty	-	-	yes	3h20	in situ QMS
<b>M8</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	50:50:0	0.25	yes	3 x 3h20	isotopes at CRPG
<b>M9 (replicate)</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	40:30:30	0.25	yes	3 x 3h20	isotopes at CRPG
<b>M10</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	40:30:30	1	yes	3 x 3h20	isotopes at CRPG
<b>M11</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	40:30:30	1	yes	2x3h	in situ QMS
<b>M12</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	10:45:45	0.25	yes	3 x 3h20	isotopes at CRPG
<b>M13</b>	H <sub>2</sub> :N <sub>2</sub> :CO	10:45:45	0.25	yes	3 x 3h20	in situ QMS

**Table A6.1.** Summary of the experimental conditions.

Condensable gas products were collected with a cold trap connected to the reaction chamber during the whole duration of a given experiment. To maximize the amount of gas products recovered for isotope analyses, experiments M6, M8, M9, M12 and M13 were repeated successively 3 times (3 x 3h20), with the photochemical products being accumulated in the cold trap for the entire duration of irradiation. Products from two blank experiments (i.e., with either no gas but irradiation, or with no irradiation but gas) were also collected for comparison. One experiment with H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:CO=40:30:30 at 0.25 mbar was duplicated for testing the experimental reproducibility.

After experiments M1, M2, M4, M11 and M13, condensable gases were released in the reaction chamber for in situ analysis using the QMS. The presence of characteristic peaks (for example at mass 27 for HCN) was used as a diagnostic for the efficiency of photodissociation reactions (Fig. 1). Mass spectra were obtained in the  $m/z$  range from 1 to 50 amu, with 10 cycles of measurements.

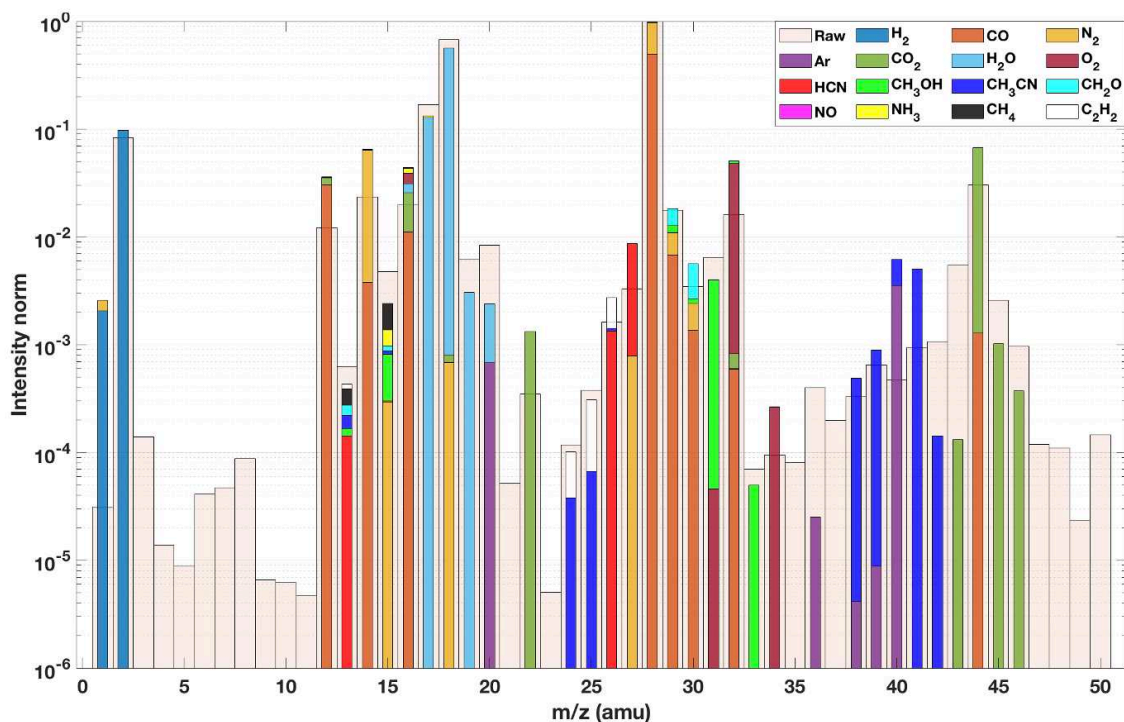


**Fig. A6.1.** Mass spectra showing the content of the cold trap after experiments M2 ( $\text{H}_2:\text{N}_2:\text{CO} = 40:30:30$  with photoirradiation) in grey and the blank M4 (same gases without irradiation) in red. This first comparison confirms the presence of photoproducts, with for example an increase of the relative contribution at  $m/z$  27 from about  $4 \times 10^{-11}$  to  $7 \times 10^{-11}$  mA.

After the experiments, the average QMS spectrum of the 10 cycles was normalized and decomposed using a Monte Carlo approach (Gautier et al. EPSSL 2019). The decomposition allows for the identification and quantification of the gaseous species present in our experiments. The best fit to the experimental mass spectrum is obtained by combining the calibrated contribution of individual species. Fragmentation patterns were obtained at the laboratory using the same mass spectrometer for  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , and Ar. For the other species, the fragmentation patterns were taken from the NIST database. The decomposition of the mass spectrum from experiment M2 shows the presence of products generated by the photolysis of both  $\text{N}_2$  and  $\text{CO}$ , at 13.8 eV. The main species formed are  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  and HCN, with significant addition of minor species such as  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_4$  and  $\text{C}_2\text{H}_2$  (Fig. 2). The deconvolution of the spectra for experiment M2 and blank M4 allows for the direct quantification of the different gaseous products.

A preliminary numerical simulation of the kinetics of the experiment (Bourgalais et al. Sci. Rep. 2020; JPCA 2021) has been performed using the experimental parameters of experiment M2 (e.g., irradiation wavelength, pressure, initial gas mixture). The molar fractions obtained by the simulation appear in good agreement with the major ( $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$ , HCN) and minor ( $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_3\text{CN}$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{NH}_3$ , NO) photochemical products found in our experiments (Table 2), hence making it possible to track down the formation pathways of the photochemical products identified in our experiment.





**Fig. A6.2.** Deconvoluted mass spectrum of experiment M2. The light pink color represents the normalized average of the experimental mass spectra. The colored fragments represent the mixing ratio of each detected species, using Monte Carlo randomization of the fragmentation pattern intensities of each compound and the generation of 100,000 mass spectrum decompositions.

Nitrogen isotopic are currently analyzed at CRPG using a static mass spectrometer optimized to analyze small amounts of nitrogen (Helix MC+ mass spectrometer; Thermo@). The analytical precision is of the order of  $\sim 1\%$  on the N isotopic ratios for quantities as small as a few  $10^{-11}$  moles. The isotope composition of the  $N_2$  reactants remaining at the end of experiments M6 and M8 were measured and found to be depleted in  $^{15}N$  by a few permil compared to the M5 blank, suggesting trapping of isotopically fractionated N species.

Condensable products are currently being separated into two fractions: one condensing above  $-90^\circ C$  and containing HCN, and the other condensing below  $-90^\circ C$  and containing  $NH_3$ . The N isotopic compositions of these two fractions will be measured separately to investigate the carrier phase(s) of potential  $^{15}N$  anomalies, and to identify the nature of the reactions leading to the large isotopic fractionation observed in extraterrestrial samples.

**- Justification and comments about the use of beam time (5 lines max.):**

The 5 days on DESIRS have been used to perform 13 closed-system experiments, including analytical blanks. Based on the presence of organic products visible on the QMS, we have collected condensable products to be analyzed at CRPG for 3 different starting compositions, two different pressures, one replicate and two experimental blanks. For each experiments, aliquots of the initial (bottles) and remaining reaction gases have also been taken.

Gas species (m/z)	Molar fraction	Gas species (m/z)	Molar fraction
H <sub>2</sub> (2.015)	0.40	NH <sub>3</sub> (17.031)	5.17e <sup>-12</sup>
CH (13.019)	7.11e <sup>-10</sup>	H <sub>2</sub> O (18.015)	2.3e <sup>-4</sup>
N <sub>4</sub> S (14.0067)	9.5e <sup>-6</sup>	CN (26.0177)	2.99e <sup>-8</sup>
N <sub>2</sub> D (14.0067)	4.95e <sup>-10</sup>	C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> (26.038)	3.91e <sup>-8</sup>
N <sub>2</sub> P (14.0067)	9.15e <sup>-24</sup>	HCN (27.026)	5.3e <sup>-3</sup>
3CH <sub>2</sub> (14.02688)	2.73e <sup>-8</sup>	CO (28.0104)	0.28
1CH <sub>2</sub> (14.02688)	5.56e <sup>-13</sup>	N <sub>2</sub> (28.0134)	0.29
NH (15.01464)	4.14e <sup>-8</sup>	NO (30.006)	8.2e <sup>-7</sup>
CH <sub>3</sub> (15.0348)	4.73e <sup>-9</sup>	CH <sub>2</sub> O (30.026)	2.21e <sup>-22</sup>
O <sub>1</sub> D (15.9994)	2.69e <sup>-13</sup>	O <sub>2</sub> (31.998)	5.95e <sup>-5</sup>
O <sub>3</sub> P (15.9994)	1.55e <sup>-4</sup>	CH <sub>3</sub> OH (32.042)	1.65e <sup>-10</sup>
O <sub>1</sub> S (15.9994)	3.27e <sup>-15</sup>	CH <sub>3</sub> CN (41.05)	2.57e <sup>-7</sup>
CH <sub>4</sub> (16.043)	4.46e <sup>-5</sup>	CO <sub>2</sub> (44.009)	0.01
OH (17.007)	5.26e <sup>-9</sup>		

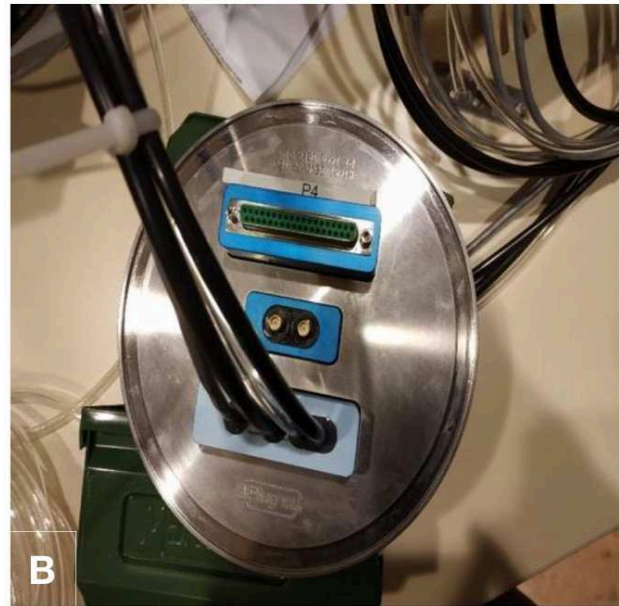
**Table A6.2.** Molar fractions obtained from the simulation of the kinetics using the experimental parameters (irradiation wavelength, pressure, initial gas mixture) of experiment (M2).

## **ANNEXE A7 - TESTS DU FONCTIONNEMENT NOMINAL DES POMPES À TRANSFERT VOLUMÉTRIQUES DANS DES CONDITIONS ENVIRONNANTES SIMILAIRES À LA STRATOSPHERE TERRESTRE (SECTION III.a DU CHAPITRE 3)**

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à une pompe de technologie Multi-Roots possédant un débit d'aspiration nominal de  $90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$  (Fournisseur Edwards-vacuum ; tableau 3 du chapitre 3). En conditions nominales (à pression et température atmosphériques environnantes, 1000 mbar et 293 K), le « haut » débit (vitesse de rotation nominale des rotors d'environ 15000 rpm) de la pompe Multi-Roots induit une température des éléments considérée élevée (environ  $+40^\circ\text{C}$ ), émanant une dissipation thermique importante avec un fonctionnement optimal du système de refroidissement à air.

Pour tester le fonctionnement de cette pompe dans des conditions environnantes similaires à la stratosphère terrestre, celle-ci a été disposée au sein de chambres climatique et thermique situées à la Plateforme d'intégration PIT (Guyancourt, France). Au sein de la chambre climatique (figure A7.1), les premiers tests se sont déroulés avec une pression environnante fixée à 45 mbar, et une descente par pallier de la température jusqu'à 193 K (fixée sur une certaine durée). La pompe est mise en route à une température de 293 K et une pression d'amorçage de 45 mbar. Au cours du pompage, la pression est maintenue à 45 mbar par un flux d'air ambiant au sein de la chambre. Les températures de fonctionnement des différents éléments chauffants constituant la pompe tels que le moteur électrique et le corps (carter) de la pompe sont mesurées à l'aide de thermocouples (de type J).

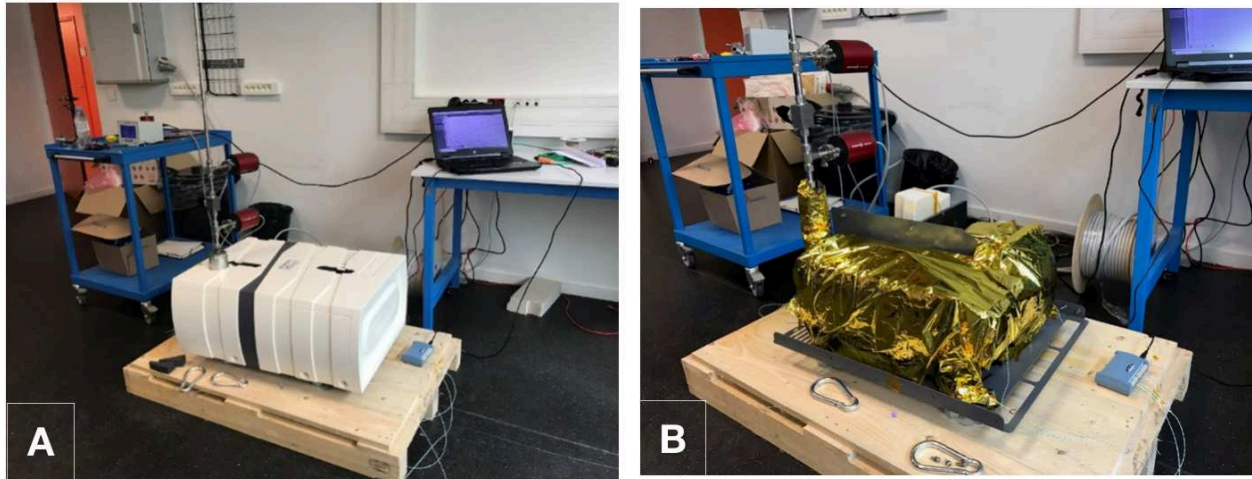
Ces premiers tests n'ont pas été concluants. Dans les conditions stratosphériques, le fonctionnement du système de refroidissement est dégradé (très peu de convection d'air environnant avec une pression de 45 mbar au lieu de 1000 habituellement). Au cours d'une durée rapide (environ 25 minutes), les températures de fonctionnement atteintes des différents éléments (mécanismes d'aspiration et de compression) sont proches des maximales données par le fabricant (environ  $+34^\circ\text{C}$ ), provoquant une coupure nette de la pompe. Dans les technologies des pompes roots (et multi-roots), le jeu entre les rotors et la paroi du stator ainsi qu'entre les rotors eux-mêmes (systèmes d'aspiration et de compression) ne s'élève qu'à quelques millimètres. Au cours du test, la différence entre la température montante des rotors (surchauffe inhabituelle) et la température environnante de plus en plus froide a induit une dilatation thermique des rotors, rendant le mécanisme complètement défectueux (serrage des rotors entre eux). La pompe Multi-Root s'est montrée très peu résistante en fonctionnant dans des conditions environnementales stratosphériques.



**Figure A7.1 - (A) :** Montage des essais de la pompe multi-roots (Edwards-vacuum) dans une des enceintes climatiques de la PIT. Le montage comprend une jauge de pression (vérifiant le régime de pompage de la pompe au cours des tests), un système comprenant une membrane filtrante (en quartz) et d'une vanne à guillotine électro-pneumatique (fournisseur VAT). **(B) :** Bride à vide avec plug-in usinés et soudés pour les parties contrôle et commande de différents éléments du montage.

Pour garder un débit de collecte proche de  $100 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ , nous nous sommes tournés sur une technologie de pompe à vis (Fournisseur Leybold) utilisée habituellement dans les industries. Cette technologie est beaucoup plus massive et résistante avec un débit nominal d'aspiration de  $65 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ . Les premiers tests (figure A7.2.A) de cette pompe ont été réalisés dans des conditions de fonctionnement nominal (pression et température environnantes,  $1000 \text{ mbar}$  et  $293\text{K}$ ). La pression d'entrée, d'amorçage de la pompe, est fixée à  $10 \text{ mbar}$  à l'aide d'une vanne étranglant le pompage afin de simuler les pressions stratosphériques des altitudes les plus élevées ciblées. Des thermocouples sont placés à différents points en surface de la pompe et reliés à des boîtiers d'acquisition pour pouvoir suivre en temps réel l'évolution des températures des différents éléments chauffants. Avec une efficacité d'aspiration également importante, la pompe à vis émet une dissipation thermique proche du double comparé à la pompe multi-roots (températures de fonctionnement des éléments d'environ  $60^\circ\text{C}$ ). Pour initier des vitesses de pompage importantes (entre  $65$  et  $90 \text{ m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ ), les deux pompes volumétriques (multi-roots et à vis) possèdent des moteurs électriques fournissant des puissances d'entraînement élevées, avec des températures de fonctionnement élevées. Ce qui nécessite un refroidissement par convection à l'aide de gros ventilateurs qui seraient inefficaces aux pressions stratosphériques.

Nous nous sommes donc intéressés directement à optimiser le système de refroidissement, en ajoutant un système de dissipation thermique aidant celui déjà en place sur la pompe à vis (par convection d'air, ventilateur). Tout d'abord pour connaître l'élévation maximale en température de la pompe dans un environnement sans convection (sans refroidissement des éléments chauffants), des tests de fonctionnement ont été réalisés en bloquant la convection environnante de façon à dimensionner le système de dissipation thermique complémentaire. Pour cela, nous avons recouvert la pompe d'une couverture de survie en réalisant le même protocole que le test en condition nominale (figure A7.2.B). Il a fallu arrêter la manipulation après seulement 35 minutes de fonctionnement puisque la pompe avait atteint sa température maximum conseillée de fonctionnement (d'environ  $+90^\circ\text{C}$ ).



**Figure A7.2 - (A) :** Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à vis dans des conditions environnementales de fonctionnement nominales, avec un système de refroidissement par convection d'air en fonctionnement optimal à pression et température ambiantes (1000 mbar et 293K). **(B) :** Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à vis dans des conditions environnementales sans convection (ventilateur retiré, et mise en place d'une couverture de survie).

Pour aider le système de refroidissement déjà en place de la pompe à vis à savoir un ventilateur et le carter permettant de guider le flux d'air, nous avons proposé l'idée d'enfermer la pompe dans un caisson « étanche » permettant de simuler un milieu de surface terrestre autour de celle-ci et d'injecter en continu un gaz provenant d'une bouteille de  $N_2$  au sein du caisson de façon à obtenir une pression d'environ 1000 mbar tout en refroidissement en amont le gaz injecté à une température d'environ 240 K à 90 K. L'objectif était de vérifier si l'on peut contrôler la température de fonctionnement de la pompe en recyclant le gaz du milieu dans lequel elle fonctionne.

La pompe est disposée dans une enceinte hermétique convective faite de panneaux de polystyrène (figure A7.3). L'air ambiant aspiré (pression d'amorçage) par celle-ci est toujours étranglé à 10 mbar. La sortie de la pompe est située à l'extérieur de la boîte, et éjecte l'air aspiré dans la pièce (1000 mbar). La boîte, quant à elle, était équipée d'une entrée d'azote et d'une sortie fermée par un clapet, qui s'ouvre sur activation d'une VMC. Ce test nous a montré que l'on peut maîtriser la température de la pompe dans une enceinte hermétique convective mais avec une quantité de fluide « cryogénique » inenvisageable pour le vol ballon. Au sein du caisson fermé, la dissipation de chaleur de la pompe reste importante, le rayonnement thermique émis par la pompe est absorbé par un volume de gaz limité à celui du caisson malgré qu'il soit maintenu à une pression de 1000 mbar et froid, demandant un renouvellement rapide du gaz au sein de l'enceinte. Afin de diminuer la quantité de fluide « cryogénique », il aurait fallu avoir une enceinte étanche permettant de faire le vide pour recycler parfaitement tout le milieu avant de réinjecter l'azote à basse température. Malgré tout, cela n'aurait certainement pas suffi à atteindre des débits raisonnables. De plus le système intégral (caisson + pompe + bouteilles de gaz cryogénique comme  $N_2$ ) est très imposant en masse et en volume, ce qui peut compliquer par la suite l'intégration d'un tel système sur une nacelle utilisée au cours des vols ballons.



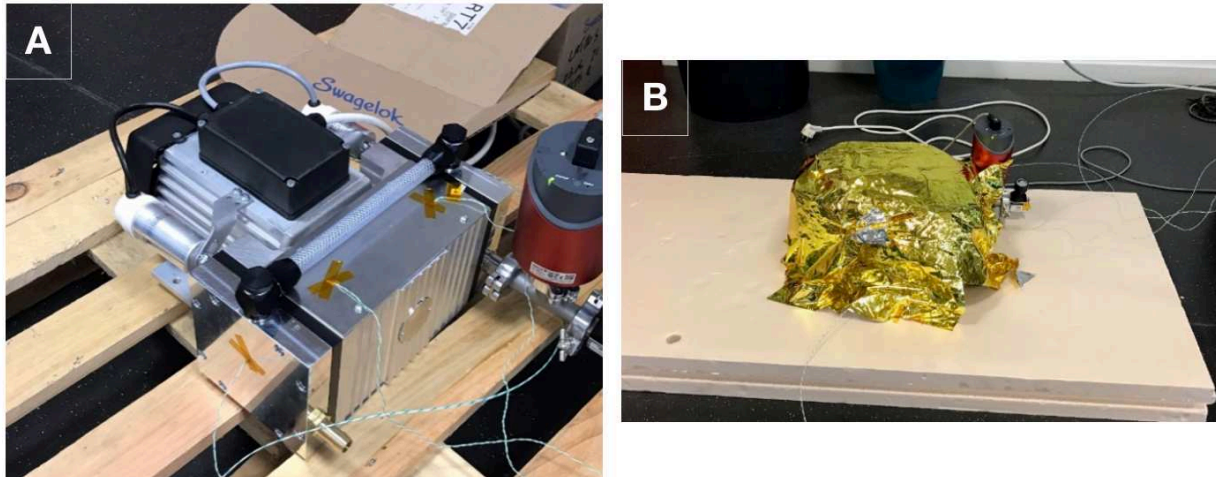


**Figure A7.3** - Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à vis disposée dans une enceinte hermétique convective faite de panneaux de polystyrène. L'enceinte est remplie à une pression d'un bar régulièrement, par l'injection de N<sub>2</sub> cryogénique (liquide) et vidangée via une VMC.

En parallèle des tests des pompes multi-roots et à vis, nous avons également testé une autre technologie de pompe mais cette fois-ci à membrane (mécanismes d'aspiration et de compression à oscillations). Ce type de pompe est habituellement utilisé pour réaliser et maintenir un vide primaire (vide grossier de quelques millibars) au sein d'expériences en laboratoire, ou en sortie de pompes de type secondaire. Les pompes à membrane possèdent un débit d'aspiration très inférieur aux deux pompes précédentes (d'environ 5 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>), en raison de la déformabilité élastique limitée de la membrane des systèmes d'aspiration et de compression (membrane fragile). Ces pompes sont donc caractérisées par des taux de compression inférieur par rapport aux pompes volumétriques rotatives. La masse totale de la pompe est également plus raisonnable par rapport aux deux autres (environ 18 kg par rapport à 30 kg et 90 kg).

Comme pour les autres pompes volumétriques, les premiers tests ont été d'observer son comportement thermique en conditions nominales de fonctionnement à savoir à 20°C et à pression atmosphérique (figure A7.4.A). La pression d'entrée (de la pompe) est fixée à 10 mbar à l'aide d'une vanne étranglant le pompage (similaire aux pressions stratosphériques des altitudes les plus élevées ciblées). Après un fonctionnement continu de 24h, la pompe est montée à une température de fonctionnement constante de +35 °C. Les capteurs de température nous ont montré que c'est le corps (carter) du moteur qui s'échauffe le plus mais que le différentiel de température entre les différentes parties de cette pompe est moins important que sur la pompe à vis ce qui permettra une régulation en température moins contraignante. Comme précédemment, nous avons ensuite également réalisé des tests de fonctionnement en limitant la convection

ambiante de fonctionnement, où la pompe est recouverte d'une couverture de survie et le ventilateur retiré (figure A7.4.B). Sans convection ambiante, la pompe à membrane atteint sa température maximale recommandée de fonctionnement (d'environ +42°C) au bout de 57 minutes. En comparaison avec la pompe à vis, elle met plus de temps à chauffer et monte moins haut en température. La dissipation thermique émise par les différents constituants est beaucoup plus faible que les pompes à haut débit, et sera sûrement plus facile à contrôler. Au cours de tests similaires au sein de la chambre climatique, la pompe à membrane s'est montrée plus résistante en fonctionnant dans des conditions environnantes stratosphériques que la pompe multi-Roots. Cependant au cours d'une durée plus longue, le système de déphasage du moteur (condensateur) n'a pas résisté et s'est détérioré en surchauffant.



**Figure A7.4 - (A) :** Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à membrane dans des conditions environnantes de fonctionnement nominales, avec un système de refroidissement par convection d'air en fonctionnement optimal à pression et température ambiantes (1000 mbar et 293K). **(B) :** Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à membrane dans des conditions environnantes sans convection (sans système de refroidissement par convection d'air, et recouverte d'une couverture de survie).



## **ANNEXE A8 - CARACTÉRISTIQUES TECHNIQUES DE L'ENSEMBLE DE POMPAGE DE LA POMPE TURBOMOLÉCULAIRE HIPACE 300 / PFEIFFER VACUUM (SECTION III.b DU CHAPITRE 3)**

<b>Caractéristiques techniques</b>	<b>Pompe turbomoléculaire-drag HPACE 300</b>
<b>Mécanismes d'aspiration et de compression</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Pour les vides élevés : Paliers à aimant permanent</li> <li>- Pour les vides primaires : Paliers avec roulement à billes en céramique (hybride)</li> </ul>
<b>Pression d'amorçage maximale (mbar)</b>	15
<b>Vide limite (mbar)</b>	$< 5 \cdot 10^{-10}$
<b>Débit à <math>P_{\text{entrée pompe}} = 10^{-5}</math> mbar</b>	260 l.s <sup>-1</sup> (936 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
<b>Débit à <math>P_{\text{entrée pompe}} = 0.8</math> mbar</b>	60 l.s <sup>-1</sup> (216 m <sup>3</sup> .h <sup>-1</sup> )
<b>Taux de compression maximal (Partie moléculaire)</b>	$> 1 \cdot 10^{11}$
<b>Plage de température de fonctionnement (°C)</b>	+5°C à +40°C (maximum +90°C admissible au niveau du rotor)
<b>Masse (kg)</b>	8,2
<b>Vitesse nominale de rotation du rotor (rpm)</b>	60 000
<b>Fréquence nominale de rotation du rotor (Hz)</b>	1000
<b>Variabilité vitesse / fréquence de rotation</b>	35 - 100 %
<b>Puissance absorbée maximale du moteur électrique</b>	180 W
<b>Masse totale de la pompe turbomoléculaire</b>	8,2 kg
<b>Système de refroidissement</b>	par convection d'air (ventilateur)
<b>Commande électronique d'entraînement (TC)</b>	TC 110
<b>Unité d'affichage et de contrôle (DCU) /Bloc d'alimentation (TPS)</b>	DCU 180
<b>Fournisseur</b>	Pfeiffer-Vacuum

## **ANNEXE A9 - PARAMÈTRES DE CONTRÔLE DE LA POMPE TURBOMOLÉCULAIRE FIXÉS LORS DES TESTS DE FONCTIONNEMENT EN PRESSION (SECTION III.b.2.b DU CHAPITRE 3)**

**Tableau A9.1** - Paramètres contrôlables avec l'affichage en mode expert (paramètre P794 =1) de l'unité de contrôle DCU (Modèle 180, fournisseur Pfeiffer-Vacuum) pour faire fonctionner une pompe turbomoléculaire HIPACE 300 avec un régime de fonctionnement variable (Pfeiffer Vacuum).

Type de paramètres	Noms du paramètre	Codes du paramètre	Valeurs	Significations
Réglages	RuTimeCtrl	P004	1 (ON)	Sécurité de coupure : surveillance du temps d'accélération au rotor pour atteindre la vitesse nominale de rotation imposée
	SpdSetMode	P026	1 (ON)	Mode d'exploitation de la vitesse de rotation en régime variable. La pompe ne s'arrête pas, si la vitesse du rotor se situe dans une gamme de vitesse prédéfinie comme acceptable pour la pompe (à partir de pt de commutation), même si elle n'a pas atteint sa vitesse nominale de rotation définie.
	CfgSpdSwPt	P017	1	Configuration du nombre de points de commutation de la vitesse de rotation du rotor, ici il y aura deux points de commutation appelés 1 et 2.
	PumpgStatn	P010	0 (OFF) 1 (ON)	Groupe de pompage : lorsque la station de pompage est en marche, les points de commutation sont les générateurs de signaux.
	Gasmode	P027	1 (GAZ LÉGERS)	Le taux de compression appliqué au niveau du rotor est adapté pour des gaz avec une masse moléculaire inférieure à 39, (adaptant également la puissance absorbée maximale du moteur électrique.
	RuTimeSVal	P700	120 min	Valeur de consigne du temps accordé à l'accélération du rotor pour atteindre une valeur de rotation acceptable.
	NominalSpd	P315	max 350 Hz	Valeur de la fréquence de consigne appliquée à la vitesse nominale (maximale) du rotor de la pompe turbomoléculaire (maximum possible étant de 1000 Hz).
	SetRotSpd	P397	max 21 000 rpm	Valeur de la vitesse de consigne appliquée à la vitesse nominale de rotation du rotor (en concordance avec la valeur de fréquence du paramètre P315)

Valeurs de consignes prédéfinies	SpdSVal	P707	35 %	Valeur prédéfinie en mode d'exploration à régime variable (pouvant varier de 35 à 100 %), dépendant de la valeur de la vitesse nominale fixée au paramètre (P315).
	SpdSwPt1	P701	80 %	Valeur de consigne du point de commutation de rotation 1 (pouvant varier de 50 à 97%).
	SpdSwPt2	P719	20 %	Valeur de consigne du point de commutation de rotation 2 (pouvant varier de 5 à 97%).
	PwrSVal	P708	100 %	Valeur prédéfinie de la puissance absorbée maximale que le moteur électrique peut appliqué à l'arbre d'entraînement du rotor et du compresseur (peut varier entre 10 et 100%).

## Liste des publications liées à cette thèse de doctorat

- An Atmospheric Origin for HCN-Derived Polymers on Titan. Perrin Z., Carrasco N., Chatain A., Jovanovic L., Vettier L., Ruscassier N., Cernogora G. Processes, 2021, 9, pp.965. [⟨10.3390/pr9060965⟩](#) - [insu-03250687](#)
- Evidence for auroral influence on Jupiter's nitrogen and oxygen chemistry revealed by ALMA » Cavalié T., Rezac L., Moreno R., Lellouch E., Fouchet T., Benmahi B., Greathouse T., Sinclair J., Hue V., Hartogh P., Dobrijevic M., N. Carrasco and Z. Perrin. Nature Astronomy, 2023, 06 July, [⟨10.1038/s41550-023-02016-7⟩](#)
- Organic detection in the near-infrared spectral Phobos regolith laboratory analogue in preparation for the Martian Moon eXploration mission Wagnier A., Gautier T., Poch O., Beck P., Quirico E., Buch A., Drant T., Perrin Z., Doressoundiram A. Astronomy and Astrophysics - A&A, 2023, 669 (January), A146 (11p.). [⟨10.1051/0004-6361/202245294⟩](#) - [insu-03894063](#)
- Optical constants of exoplanet haze analogs from 0.3 to 30 microns : comparative sensitivity of spectrophotometry and ellipsometry. Drant T., Garcia-Caurel E., Perrin Z. Sciamma O'-Brien E., Carrasco N., Vettier L., Gautier T., Brubach J-B., Roy P., Kitzmann D. and Heng K. Astronomy and Astrophysics - A&A, 2023

## TABLE DES MATIÈRES DES FIGURES

Figure 1 - Morphologies of Titan's tholins obtained with a FEG SEM for the images a, b, c, d; as well as a environment SEM for the images e, f; at different magnifications. (a) and (b) show primary monomers. (c) and (d) present aggregated monomers. (e) and (f) show agglomerates of spherical grains and aggregates. 12

Figure 2 - Size distributions of Titan's tholins made from images captured with SEM, then processing these images using a semi-automatic Matlab program, determining the diameter of spherical particles (manual verification). Distribution (a) accounts for 6692 monomers in total. The distribution (b) takes into account 90 agglomerates. 13

Figure 3 - Absorption Spectrum in the range of mid-IR (1000  $\text{cm}^{-1}$  - 4000  $\text{cm}^{-1}$ ) corresponding to Titan's tholins, realized with Infrared transmission spectroscopy. The analysed tholin sample is pressed into a pellet with a KBr matrix. 14

Figure 4 - Time evolution of the masses  $m/z$  16 ( $\text{CH}_4$ ), 27 ( $\text{HCN}$ ), obtained with a mass spectrometer. These species are formed from an initial gas mixture of  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$  injected in the PAMPRE reactor. (1): From one minute, a plasma discharge is triggered and ionizes the injected gas mixture and dissociates in particular the methane (first slope of decrease  $\text{CH}_4$ ). (2): Apparition of primary monomers in the plasma (second decay slope of  $\text{CH}_4$ ). Between (2) and (3), the primary monomers grow spherically down to a few hundred nanometers. (3): Formation of aggregates of primary monomers (third decay slope of  $\text{CH}_4$ ). Between (3) and (4): The aggregates evolve into micrometric monomers. After (4), the formed tholins exit the plasma and sediment at the bottom of the reactor. 15

Figure 5 - Appearance of tholins in the  $\text{N}_2$ - $\text{CH}_4$  plasma diffusing the light of a laser of wavelength 532 nm, during experiments carried out with the PAMPRE reactor. 16

Figure 6 - Spectres de masse correspondant à la contamination présente au sein de l'instrument et du réacteur Pampre en vide secondaire (avant le lancement des expériences). Les spectres proviennent de la moyenne de 10 cycles de mesures. (A) : Blanc avant la condition expérimentale n°1. (B) : Blanc avant les conditions expérimentales n°2, 3 et 4. (C) : Blanc avant la condition expérimentale n°5. 24

Figure 7 - Spectres de masse RGA correspondant au mélange gazeux  $\text{N}_2$  -  $\text{CH}_4$  initial (OFF en rose poupre) et à celui ionisé lorsque la chimie gazeuse est stable dans le plasma (ON en vieux rose). Les spectres proviennent de la moyenne de 10 cycles de mesures, puis normalisés à l'intensité maximale mesurée à  $m/z$  28 (présence  $\text{N}_2$ ). (A) : Condition expérimentale n°1. (B) : Condition expérimentale n°2. (C) : Condition expérimentale n°3. (D) : Condition expérimentale n°4. (E) : Condition expérimentale n°5. 25

Figure 8 - Suivis temporels des intensités correspondant au rapport  $m/z$  16 fixé comme le pic principal du  $\text{CH}_4$ . À  $t=0$ , la décharge plasma est déclenchée au sein de la simulation expérimentale. La courbe noire correspond au suivi des intensités brutes mesurées. Les courbes jaune et verte correspondent aux intensités calculées à partir des relations (1) et (2) en y fixant les valeurs moyennes calculées des constantes de vitesse de réaction expérimentale  $k_{1,\text{CH}_4}$  et  $k_{2,\text{CH}_4}$  (tableau 5). 28

Figure 9 - Suivis temporels des intensités correspondant au rapport  $m/z$  principal du  $\text{HCN}$  fixé à  $m/z$  27. À  $t=0$ , la décharge plasma est déclenchée au sein de la simulation expérimentale. La courbe noire correspond au suivi des intensités brutes mesurées. Les courbes jaune et verte correspondent aux intensités calculées à partir des relations (3) et (2) en y fixant les valeurs moyennes calculées des constantes de vitesse de réaction expérimentale  $k_{\text{Prod},\text{HCN}}$  et  $k_{\text{Cons},\text{HCN}}$  (tableau 5). 30

Figure 10 - Suivis temporels des intensités correspondant au rapport  $m/z$  principal du  $\text{C}_2\text{H}_2$  fixé à  $m/z$  26. À  $t=0$ , la décharge plasma est déclenchée au sein de la simulation expérimentale. La courbe noire correspond au suivi des intensités brutes mesurées. Les courbes jaune et verte 232

correspondent aux intensités calculées à partir des relations (3) et (2) en y fixant les valeurs moyennes calculées des constantes de vitesse de réaction expérimentale  $k_{Prod,C2H2}$  et  $k_{Cons,C2H2}$  (tableau 5). 31

Figure 11 - Suivis temporels MID bruts mesurés en parallèle pour le cyanure d'hydrogène HCN (m/z 27), l'acétylène C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (m/z 26), l'éthane C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> (m/z 30), l'acétonitrile C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>N (m/z 41), le cyanoacétylène HC<sub>3</sub>N (m/z 51) et le cyanogène C<sub>2</sub>N<sub>2</sub> (m/z 52), au cours de la condition expérimentale n°1 (80% N<sub>2</sub> - 20 % CH<sub>4</sub> injecté à 2,5 sccm). 35

Figure 12 - Traitement d'une image MEB pour déterminer la distribution des diamètres des onze productions d'aérosols analogues de Titan. (A) - Image originale. (B) - Image avec augmentation du contraste d'intensité (fonction true), et avec la présence d'une échelle amovible (fonction indistline) permettant des mesures (en pixels) directement sur l'image. (C) - Image où l'arrière plan est segmenté du premier plan (fonctions stdfilt et rexales). (D) - Image où les contours des objets détectés sont amplifiés par une augmentation du contraste de luminosité (fonction edge). (E) - Image recontrastée avec les premiers résultats des cercles détectés par la transformée de Hought (fonction imfindcircles). On peut observer que cette première détection comporte des erreurs (attribution de cercles sur des structures ne correspondant pas à des aérosols, et non détection de certains aérosols présents). (F) - Résultat final après retraitement à la main. 39

Figure 13 - Clichés MEB obtenus pour les productions d'aérosols analogues produits avec une décharge plasma continue (tableau 2). Les clichés sont représentés en fonction des deux paramètres expérimentaux modifiés : le débit d'injection du mélange gazeux (en sccm) et la proportion de CH<sub>4</sub> initialement injectée (%). 40

Figure 14 - Clichés MEB représentant les monomères produits avec une décharge plasma limitée temporellement (Pul20s, Pul35s, Pul50s, Pul75s, Pul100s, Pul145s) et avec une décharge continue dans le temps (continu) avec les paramètres expérimentaux de la condition n°1 (20 % de CH<sub>4</sub> initial injecté à 2,5 sccm). Pour toutes les productions, le temps de croissance des monomères est considéré équivalent au temps de résidence de ceux-ci au sein du plasma (durée décharge plasma). 43

Figure 15 - (A) : Évolution temporelle de la croissance sphérique en taille/volume des aérosols analogues de Titan produits avec un temps de résidence différent au sein du plasma de l'expérience PAMPRE, caractérisée par la gamme de diamètres (minimal, moyen et maximal) mesurés au cours des analyses MEB. (B) : Nombre total d'aérosols récoltés  $N_{Part,tot}$  déterminé par la relation (6) en fonction de la variation de la masse volumique, pour chaque production d'aérosols analogues réalisée. (C) : Nombre moyen d'aérosols solides présents au sein du plasma au cours de chaque production déterminé par la relation (7). La masse volumique a été fixée à 1,44 g.cm<sup>-3</sup> avec le  $N_{Part,tot}$  concordant. 47

Figure 16 - Morphologies particulières des poudres produites avec un temps de résidence de 20 secondes, en injectant 20% de CH<sub>4</sub> initial à un débit de 2,5 sccm (Productions Pul20s). 49

Figure 17 - Clichés MEB représentant des morphologies particulières et répétitives observées. Clichés A et B : Coagulation de monomères formés avec un temps de résidence au sein du plasma égale à 100s et 145s respectivement, en fixant la condition expérimentale n°1. Clichés C : Coagulation de monomères formés au cours de la condition expérimentale n°2 (décharge continue). Cliché D : Agrégat de monomères individuels formés au cours de la condition expérimentale n°5 (décharge continue). Cliché E : Agrégat de monomères individuels formés au cours de la condition expérimentale n°1 (décharge continue). Cliché F : Structure interne d'un monomère sphérique formé au cours de la condition expérimentale n°1 (décharge continue). Cliché G : Structure interne d'un monomère sphérique formé au cours de la condition expérimentale n°4 (décharge continu). Cliché H : Structure interne d'un monomère sphérique formée au cours de la condition expérimentale n°2 (décharge continue). 50

Figure 18 - Erreurs relatives (en ppm) des formules moléculaires attribuées à chaque rapport m/z détecté au sein des aérosols analogues de Titan (productions Pul20s et Continue, à gauche et à droite respectivement). 52

Figure 19 - Spectres de masse obtenus pour les aérosols analogues de Titan. (A) : Production Pul20s (durée de décharge de 20s). (B) : Production Pul50s (durée de décharge de 50s). (C) : Production continue (décharge en continue). 54

Figure 20 - Évolution temporelle de la distribution des classes d'hétéroatomes comprenant Nx détectées au sein de chaque production d' aérosols analogues de Titan réalisée à l'aide de la condition expérimentale n°1. Les formules moléculaires prises en compte ont une valeur d'intensité supérieure à 0,5% par rapport à la plus intense mesurée. 56

Figure 21 - Diagrammes de Van Krevelen représentant les rapports N/C en fonction du rapport H/C déterminés à partir des formules moléculaires attribuées aux composés détectés au sein des productions d'aérosols analogues de Titan réalisées à l'aide de la condition expérimentale n°1. (A) : Production Pul20s (durée de la décharge limitée à 20 secondes). (B) : Production Pul35s (durée de la décharge limitée à 35 secondes). (C) : Production Pul50s (durée de la décharge limitée à 50 secondes). (D) : Production Continue (décharge en continue). 58

Figure 22 - Cartographies Double bond equivalent (DBE) en fonction du nombre d'atome C déterminées à partir des formules moléculaires attribués aux composés détectés au sein des différentes productions d'aérosols analogues de Titan réalisées à l'aide de la condition expérimentale n°1. (A) : Production Pul20s (durée de la décharge limitée à 20 secondes). (B) : Production Pul35s (durée de la décharge limitée à 35 secondes). (C) : Production Pul50s (durée de la décharge limitée à 50 secondes). (D) : Production continue (décharge en continue). 60

Figure 23 - Schéma récapitulant les évolutions temporelles microphysiques et chimiques observées sur des aérosols analogues de Titan, ainsi que l'évolution cinétique des produits gazeux neutres se réalisant en parallèle au sein du réacteur à plasma poudreux PAMPRE. 63

Figure 24 - Topographies 2D et 3D obtenues par interférométrie sur les deux films organiques de type Titan : F10sccm (A) et F55sccm (B). Le dégradé de couleur correspond au défaut de hauteur de la surface du film mesuré par rapport à une référence 0 fixée sur l'échantillon. Sur les topographie 2D, un exemple de longueur d'évaluation est tracé (sur la diagonale), à partir de laquelle la rugosité moyenne de la surface est calculée. Sur la topographie 3D, on note que certains pics de hauteur mesurés sont des artefacts liés à la face arrière rugueuse du substrat qui n'est pas plan avec la platine de l'interféromètre sur laquelle cette face est disposée. 72

Figure 25 - Les images MEB ont été obtenues avec un grandissement x15k ou x20k et une distance de travail de 8,8 mm. La tension d'accélération fixée aux électrons est de 2 kV (voir descendue à 1 kV). Pour chaque population de poudres, la distribution représente les diamètres moyens mesurés sur les clichés, à l'aide d'un code de traitement. (A) : Poudres en volume de type B, produites dans les conditions expérimentales à 10 sccm. Les poudres sont principalement des monomères sphériques, avec un diamètre moyen de 1500 nm. (B) : Poudres de type S produites dans les conditions expérimentales à 55 sccm (sans variation de CH4). Les poudres sont principalement des monomères sphériques, avec un diamètre moyen de 500 nm. (C) : Poudres E.T de type S produites dans les conditions expérimentales à 55 sccm avec une variation de CH4 injectée. Les monomères sphériques ont une distribution bimodale du leur diamètre moyen, un fixée aux alentours de 250 nm, et un autre avoisinant les 400 nm. 74

Figure 26 - Les images SEM ont été obtenues à l'aide du FEG LEO1530 SEM, avec une distance de travail de 3 mm et une tension d'accélération des électrons fixée à 1 kV. Chaque ligne correspond à un type de pastille, présentés par 3 clichés avec des grandissements différents. Chaque figure/colonne correspond à un grandissement d'observation. (A) : le grandissement est fixé à x1k pour les pastilles de type B et x10k pour les pastilles de type S. Les zones très claires (quasi-blanche) sur les clichés B1 et B4 et très sombre (noire) sur les clichés B2 et B3 correspondent à du vide formant un réseau de fissures dans la couche de surface des pastilles compressées. (B) : le grandissement est fixé à x5k pour les pastilles de type B et de type S. (C) : le grandissement est fixé à x30k pour les pastilles de type B et de type S. 78

Figure 27 - Fraction de vide détectée sur les clichés MEB en fonction de la surface analysée (fixée par la résolution / grandissement) par rapport à la surface totale de la pastille observée. (A) :



Pastilles constituées des poudres de type B avec quatre taux de compression différents (6,5 tons pour B1, 5 tons pour B2, 3,5 pour B3 et 2 tons pour B4). (B) : Pastilles constituées des poudres de type S avec les quatre même taux de compression que les pastilles B. 79

Figure 28 - Clichés MEB de la tranche polie des pastilles compressées où l'on peut y distinguer la couche de surface constituée des poudres analogues (couche la plus sombre) et le socle en KBr anhydre (couche plus claire). Sur certains clichés, on peut y distinguer un interstice composé de vide (noir) entre les deux couches (décrochement de la couche de surface du socle de KBr lors de la mise sous vide). (A) : Poudres de type B avec les pastilles B1 (6,5 tons) et B4 (2 tons). (B) : Poudres de type S avec les pastilles S1 (6,5 tons) et S4 (2 tons). 81

Figure 29 - Distribution de réflectance bidirectionnelle (BRDF) de la pastille contenant les poudres (bleu) comparée à un miroir de référence (rouge), pour une longueur d'onde de mesure fixée à 1500 nm. L'angle d'incidence est fixé à 60.5°. La résolution angulaire est de 0,5°. Les points de mesure sont ajustés à une distribution gaussienne. L'intensité de la réflectance représentée (%) correspond juste aux points de mesures passés à travers la fente (d'1 mm de largeur) disposée devant le détecteur (atténuation du signal récupéré).  $\mu$  et  $\sigma$  correspondent aux valeurs moyennes de l'intensité de réflectance et de l'angle d'émergence (°), correspondant à la position du pic gaussien.  $\sigma$  est la valeur de la divergence naturelle du faisceau (°) déterminée pour chaque échantillon mesuré. 83

Figure 30 – Données brutes (symbole de x) et la reproduction des données par le modèle de Cauchy Absorbant (courbe pleine) sont représentées par les paramètres  $l_s$  (en orange) et  $l_c$  (en vert) correspondant à  $\cos(2\psi)\sin(\Delta)$  et  $\cos(2\psi)\cos(\Delta)$  respectivement. Dans la gamme du visible (450-830 nm), les deux films (F10sccm et F55sccm) présentent des franges d'interférences, montrant la transparence des films organiques analogues de Titan dans cette gamme spectrale. Un début d'absorption est observé à partir de 450 nm et des longueurs d'onde inférieures (diminution de l'amplitude des franges) pour les deux films. Pour le film F10sccm, on observe un léger décalage entre les valeurs  $l_s$  et  $l_c$  simulées et mesurées dans la gamme spectrale UV (300-400 nm). 87

Figure 31 – Représentation des valeurs calculées à l'aide du modèle de Cauchy Absorbant de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction des deux films (F10sccm et F55sccm) dans la gamme spectrale UV-Vis jusqu'au proche IR (300-1200). 88

Figure 32 – (A) : Principe général de nos mesures (Drant et al., 2023). (1) et (5) sont les polariseurs linéaires du générateur d'état de polarisation (PSG) et de l'analyseur d'état de polarisation (PSA) respectivement. (2) et (4) sont les modulateurs du générateur d'état de polarisation et de l'analyseur d'état de polarisation respectivement. (3) est l'échantillon correspondant soit aux films organiques déposés sur des substrats Si ou aux pastilles compressées contenant les poudres en volume. (B) : Alignement de la pastille compressée contenant les poudres analogues de Titan disposé sur le porte échantillon, au sein de l'ellipsomètre de Mueller MIR développé au Synchrotron Soleil (ligne de faisceau SMIS). 89

Figure 33 – Données brutes (symbole .) et la reproduction des données par le modèle de Lorentz MIR (courbe pleine) sont représentées par le paramètre  $l_c$  correspondant à  $\cos(2\psi)\cos(\Delta)$ . Ces données représentent celles de la couche de surface des pastilles compressées de type B. La pastille B1 représentée en violet correspond à la couche de surface ne contenant quasiment pas de porosité. La pastille B4 représentée en rouge correspond à la couche de surface contenant le plus grand taux de porosité. La dégénérescence des mesures brutes et simulées sur les pastilles de moins en moins comprimées, peut s'expliquer par la présence d'une porosité de plus en plus importante entre B1, B2, B3 et B4. 93

Figure 34 – Représentation des valeurs calculées de l'indice de réfraction  $n$  et du coefficient d'extinction  $k$  des différents solides organiques analogues de Titan. Les couleurs dans les tons clairs représentent les échantillons sous forme de films. Les couleurs dans les tons foncés représentent les échantillons sous de forme de pastilles compressées contenant les poudres organiques. Les couleurs dans les nuances de bleu représentent la condition expérimentale avec

un débit d'injection de 55 sccm. Les couleurs dans les nuances orangées représentent la condition expérimentale avec un débit d'injection de 10 sccm. 94

Figure 35 – Représentation des baisses des valeurs de  $n$  et  $k$  calculées pour les bandes d'absorption situées à  $\lambda = 4.64 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 6.42 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 7.2 \mu\text{m}$ . (A) : pour  $n$  et  $k$ , les baisses correspondant aux rapports des valeurs calculées sur F55sccm et S3. Pour chaque longueur d'onde, les valeurs de  $n$  et  $k$  calculées pour S3 (références) sont supérieures à celles de F55sccm. (B) : pour  $n$  et  $k$ , les baisses correspondant aux rapports des valeurs calculées sur B1 et S1. Pour chaque longueur d'onde à part  $\lambda = 6.42 \mu\text{m}$ , les valeurs de  $n$  et  $k$  calculées pour S1 (références) sont supérieures à celles de B1. 97

Figure 36 – Valeurs calculées de l'indice de réfraction effectif  $n$  et du coefficient d'extinction effectif  $k$  des couches de surface contenant les poudres analogues de Titan pour les différentes pastilles de type B. La pastille B1 est celle dont la couche de surface ne contient aucune porosité. La pastille B4 est celle dont la couche de surface contient le plus de porosité déterminée (~12%). 100

Figure 37 – Valeurs calculées de l'indice de réfraction effectif  $n$  et du coefficient d'extinction effectif  $k$  des couches de surface contenant les poudres analogues de Titan pour les différentes pastilles de type S. La pastille S1 est celle dont la couche de surface contient le moins de porosité (~3%). La pastille S4 est celle dont la couche de surface contient le plus de porosité (~22%). 100

Figure 38 – Baisses (en %) des valeurs calculées de  $n$  effectif des pastilles B2 (vert), B3 (bleu) et B4 (violet) par rapport aux valeurs de  $n$  intrinsèque déterminées sur la pastille B1 (référence sans porosité), pour les bandes d'absorption centrées à  $\lambda = 4,64 \mu\text{m}$ ,  $\lambda = 6,42 \mu\text{m}$  et  $\lambda = 7,2 \mu\text{m}$ . Chaque baisse de  $n$  effectif (en %) est représentée en fonction de la porosité déterminé dans la couche de surface des pastilles avec : B2 = 5,1 % ; B3 = 2,1% ; B4 = 12%. Pour une même longueur d'onde, la baisse des valeurs de  $n$  effectif avec l'augmentation de la porosité peut être représentée par une fonction affine de degré 1 (droites en pointillée). 101

Figure 39 – Comparaison des valeurs de  $n$  et  $k$  calculées sur des solides analogues de Titan produits par des expériences différentes, et celles calculées dans cette étude sur l'échantillon sous forme de pastille comprimée contenant les poudres avec un diamètre d'environ 1500 nm (B1). Les courbes vertes représentent les valeurs calculées dans notre étude. Les courbes violettes représentent les valeurs sur des films analogues de Titan (90%N<sub>2</sub> – 10%CH<sub>4</sub>) produits par l'étude de Khare et al. en 1989. Les courbes orange représentent les valeurs sur des films analogues de Titan (90%N<sub>2</sub> – 10%CH<sub>4</sub>) produits avec la plus basse pression dans l'étude de Imanaka et al. en 2012. La courbe rouge représente les valeurs de  $k$  calculées par la relation de Kramers-Kronig à partir des données de transmittance réalisées par l'étude de Gautier et al., en 2012 sur des échantillons similaires à notre étude produits par l'expérience PAMPRE. 103

Figure 40 - Réacteur photochimique SURFACAT couplé à une source EUV constituée d'une décharge micro-ondes de type surfatron. 109

Figure 41 - Clichés MEB dévoilant les premiers aérosols analogues produits par le réacteur photochimique SURFACAT. Ceux-ci sont formés par l'irradiation d'un mélange gazeux de N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> (90 - 10 %) irradié à une longueur d'onde d'environ 73 nm. 111

Figure 42 - Analyses chimiques des aérosols analogues photochimiques produits par l'expérience SURFACAT, en irradiant un mélange gazeux N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> à une longueur d'onde fixé à 73 nm. (A) : Spectre de masse dans une gamme de  $m/z$  restreinte entre 100 et 600. (B) : Distributions des classes d'hétéroatomes détectés au sein des constituants solides. (C) : Cartographie des DBE (Double bond équivalent) en fonction du nombre de carbone C détectés au sein des composés détectés. 112

Figure 43 - Spectres de masse réalisés in-situ par spectrométrie de masse, au cours de l'irradiation à 73 nm d'un mélange gazeux de N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> réalisée à l'aide du réacteur Surfocat, et

déconvolués par une approche Monte-Carlo (Gautier et al., 2020). La contribution relative calculée de chaque espèce déconvoluée est représentée en couleurs. (A) : Déconvolution du spectre de masse du mélange gazeux initial N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> non ionisé. (B) : Déconvolution du spectre de masse des produits gazeux formés après 30h d'irradiation. Ces espèces ont été piégées/condensés à l'aide d'un piège cryogénique N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> en amont de l'analyse. 117

Figure 44 - (A) : Représentation de l'ensemble des éléments nécessaire à une campagne de mesures scientifiques atmosphériques par ballon-sonde (CNES). L'instrument de collecte d'aérosols (appelé Stratopart) sera situé au niveau de la nacelle scientifique. (B) : Description de l'environnement des vols sous ballons stratosphériques ouverts (CNES). 124

Figure 45 - (A) : Montage expérimental utilisé pour déterminer les pertes de charge induites par les différentes membranes du commerce pour des débits volumiques initiaux allant de 1,5 slm à 250 slm (slm : litre standard par minute). (B) : Schéma des éléments constituant les bancs de tests. 129

Figure 46 - Schéma du système de filtration ou autrement appelé support de membrane. Les dimensions de section (en bleu) et de longueur (en magenta) sont indiquées en millimètre. Les différentes géométries internes de la conduite ayant la possibilité d'impacter l'écoulement du gaz sont indiquées (en noir). 130

Figure 47 - Différentiels de pressions absolues mesurés entre les jauges J1 et J2 en fonction du débit volumique fixé au gaz (N<sub>2</sub>), en disposant les différentes singularités au sein du banc de test de la figure 2. 132

Figure 48 - Coefficients de pertes de charges singulières K calculés pour les différentes singularités présentes au sein du banc de test où se réalise l'écoulement du gaz. 133

Figure 49 - (A) : Dispositif contenant un filtre en quartz et couplé au réacteur à plasma poudreux Pampre pour collecter des aérosols en production au sein du plasma. (B) : Filtre en quartz après la réalisation d'une récolte d'aérosols analogues de Titan (poudre orangée) produits par l'expérience Pampre. Les observations sont réalisées à l'aide d'une loupe binoculaire. (C) : Distribution en taille d'aérosols analogues récoltés à l'aide de plusieurs filtres en quartz, et au cours de différentes productions (nommées I) réalisées sur le réacteur Pampre. La distribution a été déterminée à l'aide d'observations par microscopie électronique à balayage (MEB). 134

Figure 50 - (A) : Vue coupée d'une pompe à transfert par entrainement de type turbomoléculaire (Pfeiffer Vacuum). (B) : Schéma du groupe de pompage comprenant le système de commande (DCU) et d'alimentation (TPS), le système de commande numérique (TC), la pompe constituée d'une pompe turbomoléculaire et d'un compresseur (avec les deux brides de raccordement pour l'entrée (admission) et la sortie (refoulement) des gaz pompés. 138

Figure 51 - Courbes de variation du régime de pompage (S en l.s-1) en fonction de la pression d'admission (p en hPa) fournies par le constructeur Pfeiffer-Vacuum avec les paramètres de contrôle/commande en mode standard du contrôleur TC Modèle 110, du modèle de pompe turbomoléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum). Les courbes sont données pour différents types de gaz pompés, car le taux de compression fixé à la pompe turbomoléculaire est différent en fonction de la masse moléculaire du gaz. 140

Figure 52 - (A) : Montage expérimental utilisé pour qualifier le fonctionnement de la pompe turbomoléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum), à l'exposition en entrée à des pressions stratosphériques entre 10 et 50 mbar (pressions d'admission très supérieures à celles lors du fonctionnement nominal de ce type de pompe, où les pressions se situent entre 10<sup>-6</sup> et 10<sup>-12</sup> mbar). (B) : Schéma du montage comprenant les quatre grands ensembles (encadrés). 143

Figure 53 - (A) : Courbes de la fréquence (en hertz) de rotation du rotor de la pompe turbomoléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum) en fonction du temps (en seconde), pour chaque pression d'admission testée (10, 20, 30, 40, et 50 mbar). (B) : Courbe du débit volumique relative (m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>) induit par le régime de pompage de la turbo, pour chaque pression d'admission testée. (C) : Courbes des températures de fonctionnement (en °C) mesurées de la commande

électronique (courbe bleue), du compresseur (partie inférieure de la pompe ; courbe rouge), des paliers (courbe orange) et du moteur électrique (courbe violette) en fonction de la durée (en s) au cours des qualification en pression de la pompe à 10, 20, 40 et 50 mbar. 145

Figure 54 - (A) : Courbes de la fréquence (en hertz) de rotation du rotor de la pompe turbomoléculaire HiPace 300 (Pfeiffer-Vacuum), ainsi que le courant (A) et la puissance absorbée (W) d'entraînement du moteur électrique en fonction du temps (en minutes), pour une pression au sein de la chambre stratosphérique de 10 mbar. (B) : Courbes des températures de fonctionnement (en °C) mesurées de la commande électronique (courbe bleue), du compresseur (partie inférieure de la pompe ; courbe rouge), des paliers (courbe orange) et du moteur électrique (courbe violette) en fonction de la durée (min) du tests de qualification en pression de la pompe sans convection environnante (sans refroidissement des éléments mécaniques chauffants). 147

Figure 55 - Cartographies infra-rouges de la pompe turbomoléculaire HIPACE 300 (fournisseur Pfeiffer-Vacuum), après la réalisation d'un test de fonctionnement en pression sans système de refroidissement. 148

Figure 56 - Schéma fonctionnel du corps (conduite principale) correspondant au système de collecte de l'instrument Stratopart. 150

Figure 57 - Conception Assistée par Ordinateur de l'instrument Stratopart comprenant le corps et le bâti de maintien, fixés sur une nacelle Carmen du CNES. 152

Figure 58 - (A) : Découpage des plaques de maintien en aluminium à l'aide d'une scie à ruban. (B) : Redimensionnement des plaques de maintien en aluminium à l'aide d'une machine CM360 à commande numérique. (C) : Première version assemblée de l'instrument Stratopart (manque le système de pompage). 153

Figure 59 - (A) : Instrument Stratopart disposé au sein de la chambre de test SIMEON du CNES. (B) : Instrument Stratopart disposé sur une nacelle Carmen (CNES) utilisé au cours de vol par ballon-sonde. 154

Figure 60 - (A) : Instrument Stratopart disposé au sein de la nacelle Carmen (CNES). (B) : Nacelle Carmen comprenant Stratopart fixée au ballon d'hélium, avant le lancement de l'instrument. 155

Figure A2.1 - Spectre de masse réalisé in-situ par spectrométrie de masse, au cours de la condition expérimentale n°1 (chapitre 1), où un mélange gazeux de N<sub>2</sub> - CH<sub>4</sub> y est ionisé et stable au sein du plasma de l'expérience à plasma PAMPRE. Une déconvolution par une approche Monte-Carlo (Gautier et al., 2020) est représentée, où la contribution relative calculée de chaque espèce déconvoluée est représentée en couleurs. 195

Figure A2.2 - Constantes de vitesse de réaction expérimentales déterminées lors de la phase cinétique de consommation (kCons) du HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> en fonction des concentrations de gaz (cm<sup>-3</sup>). 201

Figure A5.1 - Ultra-high mass resolution LDI-FTICR-MS analyses of Titan haze analogues (VUV irradiations at 15 eV and 18 eV), produced during project n°20160877 on DESIRS. (Left): Histograms representing the distribution of the different N<sub>x</sub> classes (x=0, 1, 2) of all detected molecules: Nitrogenous molecules represent 51% of the sample. (Right): Distribution of the DBE number as a function of the relative intensity (%) of the molecules detected in the aerosols: a bimodal distribution is observed. 213

Fig. A6.1. Mass spectra showing the content of the cold trap after experiments M2 (H<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>:CO = 40:30:30 with photoirradiation) in grey and the blank M4 (same gases without irradiation) in red. This first comparison confirms the presence of photoproducts, with for example an increase of the relative contribution at m/z 27 from about 4x10<sup>-11</sup> to 7x10<sup>-11</sup> mA. 220

Fig. A6.2. Deconvoluted mass spectrum of experiment M2. The light pink color represents the normalized average of the experimental mass spectra. The colored fragments represent the mixing ratio of each detected species, using Monte Carlo randomization of the fragmentation pattern intensities of each compound and the generation of 100,000 mass spectrum decompositions. 221

Figure A7.1 - (A) : Montage des essais de la pompe multi-roots (Edwards-vacuum) dans une des enceintes climatiques de la PIT. Le montage comprend une jauge de pression (vérifiant le régime de pompage de la pompe au cours des tests), un système comprenant une membrane filtrante (en quartz) et d'une vanne à guillotine électro-pneumatique (fournisseur VAT). (B) : Bride à vide avec plug-in usinés et soudés pour les parties contrôle et commande de différents éléments du montage. 224

Figure A7.2 - (A) : Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à vis dans des conditions environnantes de fonctionnement nominales, avec un système de refroidissement par convection d'air en fonctionnement optimal à pression et température ambiantes (1000 mbar et 293K). (B) : Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à vis dans des conditions environnantes sans convection (ventilateur retiré, et mise en place d'une couverture de survie). 225

Figure A7.3 - Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à vis disposée dans une enceinte hermétique convective faite de panneaux de polystyrène. L'enceinte est remplie à une pression d'un bar régulièrement, par l'injection de N2 cryogénique (liquide) et vidangée via une VMC. 226

Figure A7.4 - (A) : Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à membrane dans des conditions environnantes de fonctionnement nominales, avec un système de refroidissement par convection d'air en fonctionnement optimal à pression et température ambiantes (1000 mbar et 293K). (B) : Tests de fonctionnement de la pompe à transfert volumétrique à membrane dans des conditions environnantes sans convection (sans système de refroidissement par convection d'air, et recouverte d'une couverture de survie). 227

## TABLE DES MATIÈRES DES TABLEAUX

Table 1 - Comparison of the environmental conditions encountered in our experiment and in

T i t a n ' s

ionosphère. \*with an incident power of 30 W, then after loss of charge, the power is about 12 W coupled to the plasma. 18

Tableau 2 - Paramètres expérimentaux fixés pour les cinq productions d'aérosols analogues de Titan avec une décharge plasma fonctionnant en continu. Le temps de résidence des gaz correspond à la durée qu'il faut pour transporter le gaz de l'entrée d'injection à la sortie de pompage au sein de la chambre (avec la vitesse d'advection fixée au gaz par le débit d'injection). 21

Tableau 3 - Paramètres expérimentaux des six productions d'aérosols analogues de Titan, où la durée de l'allumage de la décharge plasma RF a été limitée en fixant la condition expérimentale n°1 (tableau 2). 22

Tableau 4 - (A) : Proportions de CH<sub>4</sub> déterminées à partir des spectres de masse RGA OFF et ON, caractérisant la réactivité de celui-ci dans le plasma au cours des cinq conditions expérimentales (tableau 1). Les incertitudes sont données relatives, et calculées à partir de l'écart-type de la moyenne des intensités mesurées à m/z 16 (pic principal du CH<sub>4</sub>) sur chaque cycle de mesure pris en compte dans la moyenne et la normalisation d'un spectre de masse acquis en mode RGA (Spectres RGA OFF et ON). (B) : Proportions de CH<sub>4</sub> déterminées pour d'autres conditions expérimentales réalisées dans une étude antérieure par Sciamma O'-Brien et al. (2010). 26

Tableau 5 - k<sub>1,CH<sub>4</sub></sub> correspond à la constante moyenne de vitesse de réaction expérimentale (1) au cours de la durée entre l'amorçage de la décharge plasma (t=0) et le point d'inflexion présent sur les suivis MID du CH<sub>4</sub>. k<sub>2,CH<sub>4</sub></sub> correspond à la constante moyenne de vitesse de réaction expérimentale (2) au cours de la durée après le point d'inflexion et jusqu'à la stabilisation de la chimie gazeuse. k<sub>Prod,H<sub>2</sub>CN</sub> et k<sub>Prod,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> sont les constantes moyennes de vitesse de réaction expérimentale (3) caractérisant le sous régime cinétique de production (avant point d'inflexion). k<sub>Cons,H<sub>2</sub>CN</sub> et k<sub>Cons,C<sub>2</sub>H<sub>2</sub></sub> sont les constantes moyennes de vitesse de réaction expérimentale (2) caractérisant le sous régime cinétique de consommation jusqu'à la stabilisation de la phase gazeuse (après le point d'inflexion). Les incertitudes des constantes sont données par la somme quadratique des incertitudes associées aux mesures servant au calcul, en prenant l'écart-type de la moyenne des intensités QMS mesurées comprises dans chaque sous-phase cinétique (fluctuation des mesures par acquisition MID du QMS) et une précision de 0,2s pour la mesure temporelle du QMS. 32

Tableau 6 - Δt 1ère sous-phase de consommation du CH<sub>4</sub> correspond à la durée où le CH<sub>4</sub> est consommé avec la constante de vitesse k<sub>1,CH<sub>4</sub></sub> (avant le point d'inflexion). Le pourcentage de CH<sub>4</sub> calculé est celui consommé au cours de cette même période temporelle. Δt 2ème sous-phase de consommation du CH<sub>4</sub> correspond à la durée où le CH<sub>4</sub> est consommé plus rapidement avec la constante de vitesse moyenne k<sub>2,CH<sub>4</sub></sub> (après le point d'inflexion ; accélération de la consommation du CH<sub>4</sub>). Δt Production des produits gazeux HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> correspondent à la durée où les deux produits présentent une augmentation des intensités mesurées en parallèle de la consommation du CH<sub>4</sub> (sous-phase cinétique de production). Δt Consommation des produits gazeux HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> correspondent à la durée où les deux produits présentent une diminution des intensités mesurées en parallèle de la consommation du CH<sub>4</sub> (sous-phase cinétique de consommation). Les proportions consommées de HCN et C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> au cours de la période Δt Consommation sont calculées à partir de la différence entre l'intensité maximale mesurée (pic de production) et celle stabilisée au cours du temps sur les suivis MID (figures 9 et 10). Les incertitudes sur les proportions consommées d'espèces sont données relatives, et calculées par la somme quadratique des incertitudes associées aux mesures servant au calcul, en prenant l'écart-type de la moyenne des intensités QMS mesurées comprises dans chaque sous-phase cinétique (fluctuation des mesures QMS). 33

Tableau 7 - Constantes moyennes de vitesse de réactions expérimentales, caractérisant la sous-phase cinétique de « production » des produits gazeux k<sub>Prod</sub> (Eq. 3), et la sous-phase cinétique de « consommation » des produits gazeux k<sub>Cons</sub> (Eq. 2), calculées à partir des suivis MID réalisés

au cours de la condition expérimentale n°1, par spectrométrie de masse QMS. Les incertitudes des constantes de vitesse expérimentale sont données par la somme quadratique des incertitudes associées aux mesures servant au calcul, en prenant l'écart-type de la moyenne des intensités QMS mesurées comprises dans chaque sous-phase cinétique (fluctuation des mesures QMS) et une précision de 0,2 s pour la mesure temporelle du QMS. 36

Tableau 8 - (A) : Gammes de diamètres mesurés sur les clichés MEB des particules solides produits à l'aide des cinq conditions expérimentales avec une décharge plasma continue. Les incertitudes sur les diamètres moyens retenus sont données par l'écart-type de la moyenne de l'ensemble des mesures de diamètres réalisées pour chaque production d'aérosols analogues (comptabilisant au minimum 200 particules par distribution, à l'exception de la condition expérimentale n°1 où il y en a qu'une dizaine de comptabiliser). Les proportions de CH<sub>4</sub> initiale, consommée et constante ont été déterminées dans la section IV.a (tableau 4). (B) : Distributions de diamètres obtenues sur des productions d'aérosols analogues de Titan réalisées par Hadamcik et al. (2009), ainsi que les proportions de CH<sub>4</sub> déterminées pour les mêmes conditions expérimentales par Sciamma O'-Brien et al. (2010). 41

\*Diamètres minimaux et maximaux 41

Tableau 9 - Gammes de diamètres mesurés sur les clichés MEB des aérosols analogues de Titan produits avec une durée de décharge limitée et continue, en fixant les paramètres expérimentaux de la condition n°1 (20 % de CH<sub>4</sub> initial injecté à 2,5 sccm). Les incertitudes sur les diamètres moyens retenus sont données par l'écart-type de la moyenne de l'ensemble des mesures de diamètres réalisées pour chaque production d'aérosols. 44

\*par rapport à % CH<sub>4</sub> initial fixé à 20% dans la condition n°1, \*\* Diamètres minimaux et maximaux 44

Tableau 10 - Valeurs de densité effective déterminées sur des analogues solides de Titan formés à l'aide d'expériences plasma par Hörst et Tolbert (2013 ) et Imanaka et al. (2012), et de l'expérience PAMPRE (Brouet al., 2016). 46

Tableau 11 - Nombre de composés détectés au sein des différents aérosols analogues de Titan produits avec un temps de résidence différent au sein du plasma, ainsi que le Pourcentage (%) dans ces composés détectés contenant au moins un atome d'azote dans sa formule brute assignée. Les données sont filtrées, où tous les composés contenant de l'oxygène ou un m/z supérieur à 600 ne sont pas pris en compte. 55

À titre indicatif, le nombre de composés détectés (sans oxygène) est donné avec le nombre de composés carbonés supplémentaires détectées avec au moins un atome d'oxygène (\*Ox) et celui des composés oxygénés comprenant en plus de l'azote (\*\*NxOx) qui ont été retirées dans les traitements présentés dans la suite. 55

Tableau 12 - Coefficients de collage  $\gamma$  expérimentaux déterminés entre des aérosols analogues et différentes espèces gazeuses neutres, réalisés à l'aide de l'expérience Pampre (conditions expérimentales n°1 ; tableau 2).  $\gamma$  est calculé à partir de la relation (8), et des caractéristiques physiques déterminées expérimentalement (kCons du tableau 5 ; diamètres moyens du tableau 9 ; NPart,moy de la figure 15.C). Les incertitudes sur [SS]g sont données par une somme quadratique, prenant en compte l'incertitude moyenne déterminée sur la valeur du diamètre moyen retenue pour les monomères et l'incertitude déterminée sur le nombre calculé moyen de monomères présents NPart,moy. Les incertitudes sur  $\gamma$  sont données par la somme des incertitudes obtenues pour [SS]g et kCons. 67

Tableau 13 - Résumé des paramètres expérimentaux utilisés pour produire les différents échantillons d'analogues de Titan analysés pour déterminer les valeurs de l'indice de réfraction n et de l'extinction k. 71

Tableau 14 - Résumé des paramètres du protocole de confection de pastilles comprimées constituées des poudres analogues de Titan. 76



Tableau 15 - Récapitulatif des grandeurs moyennes déterminées par les analyses MEB, caractérisant la morphologie des pastilles compressées analysées : le taux de porosité moyen déterminés à partir de la moyenne des fractions de vide détectées sur plusieurs clichés MEB réalisés à différents grandissements (9 clichés MEB par pastille), l'épaisseur verticale de la couche de surface constituée de poudre déterminée sur plusieurs clichés MEB et à différents endroits par cliché (4 clichés par pastille). Les mesures d'épaisseurs des couches de surface des pastilles S2 et S3 n'ont pas pu être réalisées.	82
Tableau 16 - Récapitulatif des valeurs des paramètres ajustés du modèle Cauchy Absorbant utilisé pour reproduire les données mesurées par ellipsométrie UV-Vis sur les deux films organiques analogues de Titan (F55sccm et F10ccm).	87
Tableau 17 - Paramètres ajustés des oscillateurs décrivant le modèle de Lorentz MIR pour les échantillons sous forme de films (F55sccm et F10sccm) et des pastilles (type B et S).	92
Tableau 18 - Récapitulatif des valeurs des paramètres ajustés du modèle de Lorentz utilisé pour reproduire les données mesurées par ellipsométrie MIR sur 5 échantillons analogues de Titan sous forme de films (F55sccm et F10ccm) ou de poudres en volumes compressées (B1, S1, S3). Les caractéristiques morphologiques des échantillons déduites dans la section II sont récapitulées.	95
Tableau 19 - Récapitulatif des valeurs des paramètres ajustés du modèle de Lorentz utilisé pour reproduire les données mesurées par ellipsométrie MIR sur les 8 pastilles compressées constituées des poudres analogues de Titan.	99
Tableau 20 - Rapports de mélange obtenus pour chaque espèce gazeuse individuelle déconvoluée à partir du spectre de masse représentant le mélange gazeux initial N <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub> non ionisé (incertitudes comprises entre 10 <sup>-5</sup> et 10 <sup>-7</sup> ).	118
Tableau 21 - Rapports de mélange de chaque espèce individuelle obtenus à partir de la déconvolution du spectre de masse représentant les espèces gazeuses piégées après une irradiation de 30 heures du mélange N <sub>2</sub> - CH <sub>4</sub> à une longueur d'onde EUV de 73 nm.	119
Tableau 22 - Types de mesure isotopiques réalisés en fonction du dimensionnement des pompes et de la charge en aérosols pour 10 heures de vol (égale à la durée de collecte). Types de mesures pouvant être réalisées en fonction du volume d'air filtré : CC (mesures détaillées de la composition chimique), 2S (mesures des isotopes 32 et 34 du soufre), 3S (2S + mesures de l'isotope 33), 2O (mesures des isotopes 18 et 16 de l'oxygène), et 3O (2O + mesures de l'isotope 17).	126
Tableau 24 - Propriétés du diazote N <sub>2</sub> utilisé comme gaz (fluide) au sein des écoulements au cours des tests de pertes de charge singulières des membranes pré-sélectionnées du commerce.	132
Tableau A2.1 - Rapports de mélange et concentrations (cm <sup>-3</sup> ) déterminés pour le HCN et C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> à partir de la déconvolution des spectres de masse (Gautier et al., 2020).	196
Tableau A2.2 - Propriétés physico-chimiques caractérisant les aérosols analogues. Les incertitudes sont données relatives en prenant en compte 30%.	197
Tableau A2.3 - Récapitulatif des valeurs calculées des différents paramètres caractérisant le régime d'écoulement pour les deux espèces gazeuses en trace (HCN, C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> ) au cours de la condition expérimentale n°1 (Partie 1, section). Le coefficient de diffusion et le libre parcours moyen ont été calculés en considérant que HCN et C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> sont dilués dans un mélange binaire gazeux composé de N <sub>2</sub> et CH <sub>4</sub> .	199
Tableau A2.4 - Paramètres obtenus pour les trois productions d'aérosols analogues et le HCN et C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> en phase gazeuse.	203
Table A6.1. Summary of the experimental conditions.	219
Table A6.2. Molar fractions obtained from the simulation of the kinetics using the experimental parameters (irradiation wavelength, pressure, initial gas mixture) of experiment (M2).	222
	242

Tableau A9.1 - Paramètres contrôlables avec l'affichage en mode expert (paramètre P794 =1) de l'unité de contrôle DCU (Modèle 180, fournisseur Pfeiffer-Vacuum) pour faire fonctionner une pompe turbomoléculaire HiPACE 300 avec un régime de fonctionnement variable (Pfeiffer Vacuum). 229